

**Universität
Rostock**



Traditio et Innovatio

**Assoziationsverhalten Ionischer Flüssigkeiten und
dessen Einfluss auf die Modellierung komplexer
Phasengleichgewichte**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEUR (Dr.-Ing.)

am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik

der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik

der Universität Rostock

vorgelegt von

Peter Hausmann

aus Gunzenhausen

Coburg 2022

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Karsten Müller, Universität Rostock, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik

Prof. Dr. Ralf Ludwig, Universität Rostock, Institut für Chemie

Jahr der Einreichung: 2022

Jahr der Verteidigung: 2023

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg zwischen April 2013 und Oktober 2016.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Professor Karsten Müller für die Möglichkeit zur Promotion sowie die vielen Anregungen und Diskussionen, welche einen wesentlichen Beitrag zu meiner Arbeit geleistet haben.

Herrn Professor Ralf Ludwig danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens. Für die Bereitschaft als weitere Gutachter meiner Arbeit zu fungieren, möchte ich mich bei Herrn Professor Björn Corzilius sowie Herrn Professor Florian Sprenger bedanken. Herrn Professor Bert Buchholz danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Mein ganz herzlicher Dank gilt darüber hinaus meiner damaligen Gruppenleiterin Liudmila Mokrushina. Nicht nur während meiner aktiven Zeit am Lehrstuhl, sondern auch bis zu meiner letztendlichen Promotionsverteidigung, hat sie sich immer Zeit genommen, wenn ich ihre Unterstützung gebraucht habe und ist mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden.

Danken möchte ich zudem dem damaligem Lehrstuhlleiter Professor Wolfgang Arlt, der mir es ermöglichte, meine Forschungen an seinem Lehrstuhl durchzuführen. Das Vertrauen in meine Arbeitsweise und die Ermöglichungen der Teilnahmen an nationalen und internationalen Fachkonferenzen haben mich sowohl wissenschaftlich als auch persönlich sehr geprägt.

Für die stets sehr angenehme Arbeitsatmosphäre möchte ich mich bei allen Mitarbeitern und Kollegen des TVTs bedanken. Insbesondere möchte ich meinen ehemaligen Kollegen Michael Beck, Hannes und Irma Goll, Axel Haupt, Matthias Kick, Kiara Kochendörfer, Jonas Obermeier und Sebastian Schug danken, die die Zeit an der Universität mit ihrer Freundschaft unvergesslich gemacht haben.

Zum Schluss gilt mein ganz besonderer Dank meiner Familie. Meinen Eltern danke ich für die immerwährende und bedingungslose Unterstützung in allen Lebenslagen, ohne die ich nie so weit gekommen wäre. Meiner Freundin Nici danke ich besonders für die fortwährende Motivation beim Verfassen meiner Arbeit, die Unterstützung bei der Vorbereitung meiner Promotionsverteidigung sowie dafür, dass sie jederzeit für mich da ist.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	IV
Abstract.....	V
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	VI
1 Einleitung und Motivation	1
2 Zielsetzung der Arbeit	3
3 Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung	5
3.1 Ionische Flüssigkeiten	5
3.1.1 Allgemeine Grundlagen von ILs	5
3.1.2 Experimentelle Untersuchungen der Aggregation von ILs	10
3.1.3 Molekulare Modellierung von ILs	14
3.2 Grundlagen der chemischen Thermodynamik	18
3.2.1 Phasengleichgewichte in kondensierten Systemen	19
3.2.2 Thermodynamik von Elektrolytlösungen	21
3.3 QSAR / QSPR – Gruppenbeitragsmethoden	22
3.4 Quantenchemie.....	23
3.4.1 Konformeranalyse und Aggregatsbildung.....	23
3.4.2 Dichtefunktionaltheorie (DFT).....	25
3.4.3 Conductor-like Screening Model for Realistic Solvation (COSMO-RS).....	27
4 Material und Methoden.....	30
4.1 Verwendete Materialien / Chemikalien	30
4.2 Massenspektrometrie	30
4.3 Entwicklung von Gruppenbeitragsmethoden	33
4.3.1 Schmelzeigenschaften ionischer Flüssigkeiten	34
4.3.2 Validierung der Gruppenbeitragsmethode mittels Fehlerrechnung	36
4.4 Molekulardynamik-Simulation.....	37
4.5 Modellierung von Aktivitätskoeffizienten	41
4.6 Ermittlung der Solvatationsenergie.....	46

4.7	Ermittlung von Phasengleichgewichten	46
4.7.1	Methodik zur iterativen Ermittlung von LLEs und SLEs	46
4.7.2	Beschreibung der IL in der Flüssigphase.....	49
5	Ergebnisse und Diskussion	55
5.1	Assoziation Ionischer Flüssigkeiten.....	55
5.1.1	Experimentelle Studie am Massenspektrometer.....	55
5.1.2	Molekulardynamische Untersuchungen.....	67
5.1.3	Kontaktwahrscheinlichkeiten mittels COSMO-RS.....	82
5.1.4	Aktivitätskoeffizienten und Solvatationsenergien	89
5.1.5	Zusammenfassung des Assoziationsverhaltens Ionischer Flüssigkeiten	95
5.2	Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichte	96
5.2.1	Vorhersage binärer Phasengleichgewichte IL-Alkanol.....	96
5.2.2	Zusammenfassung zu Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichten	112
5.3	Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte	114
5.3.1	Einfluss von Schmelztemperatur und –enthalpie auf das SLE.....	114
5.3.2	Gruppenbeitragsmethode zur Ermittlung der Schmelztemperatur	116
5.3.3	Vorhersage binärer Phasengleichgewichte IL-Alkanol.....	120
5.3.4	Zusammenfassung zu Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten.....	123
6	Zusammenfassung.....	125
	Literaturverzeichnis	127
	Abbildungsverzeichnis.....	134
	Tabellenverzeichnis.....	140
A.	Anhang.....	141

Kurzfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit dem Assoziationsverhalten Ionischer Flüssigkeiten (ILs) und dessen Einfluss auf die Vorhersage von Flüssig-Flüssig- (LLE, *engl. liquid-liquid equilibrium*) sowie Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten (SLE, *engl. solid-liquid equilibrium*) binärer, IL-haltiger Systeme. Hierfür werden Systeme bestehend aus Imidazolium-basierten ILs ($[\text{C}_n\text{mim}]^+$ mit $n = 2, 4, 6, 8$) mit den Anionen Chlorid (Cl^-), Tetrafluorborat ($[\text{BF}_4]^-$), Hexafluorophosphat ($[\text{PF}_6]^-$) oder Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ($[\text{NTf}_2]^-$) in Kombination mit der homologen Reihe der Alkohole von Methanol bis Dodekanol verwendet. Ziel dieser Arbeit ist, ein tieferes Verständnis über die Natur von ILs und deren Verhalten in Lösung zu erlangen, um damit die Modellierung komplexer Phasengleichgewichte mit ILs zu ermöglichen. Dazu ist es unerlässlich, die richtige molekulare Struktur einer IL zu kennen und in der Simulation zu verwenden. Diese bildet den wichtigsten Eingangsparameter für die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften mit Hilfe des COSMO-RS Modells.

Das Assoziationsverhalten von ILs wurde experimentell mit Hilfe von Massenspektrometrie und theoretisch basierend auf Molekulardynamik-Simulation, Kontaktwahrscheinlichkeiten, Aktivitätskoeffizienten von ILs in Lösung sowie deren Solvatationsenergien analysiert. Dabei wurde die Bildung neutraler Ionenpaare wie geladener Clusterstrukturen beobachtet und deren räumliche Anordnung und geometrische Ausdehnung in Form ihrer Größe untersucht. Die verwendeten experimentellen und theoretischen Untersuchungen zeigten die Abhängigkeiten der IL-Clusterbildung vom Kation und Anion der IL, vom Lösungsmittel sowie von der IL-Konzentration in Lösung. Dabei verhält sich die Neigung einer IL zu assoziieren und Aggregate bestehend aus ihren Ionen zu bilden in Abhängigkeit ihres Kations bzw. Anions analog der damit verbundenen Ionizität der IL. Je kleiner die Ionizität einer IL ist, desto stärker ist die Ausbildung von Clusterstrukturen zu beobachten. Hinsichtlich der Erkenntnisse zur Vorhersage von Phasengleichgewichten IL-haltiger Systeme lässt sich festhalten, dass die Verwendung von IL-Aggregationen zu einer qualitativen Verbesserung der Vorhersagequalität in Abhängigkeit des betrachteten Systems führen kann. Der Einsatz von IL-Clusterstrukturen für die Ermittlung von Phasengleichgewichten kann daher auf Basis der Ergebnisse dieser Arbeit belegt werden.

Die vorliegende Arbeit legt damit den Grundstein für die Vorhersage von LLEs und SLEs IL-haltiger Systeme unter Einbeziehung von IL-Clusterstrukturen auf Basis der untersuchten Systeme. Durch die aufgezeigten Ergebnisse wurden die Existenz assoziierter IL-Strukturen bestärkt sowie die Sinnhaftigkeit, diese für die Vorhersage von Phasengleichgewichten mit einzubeziehen, dargestellt.

Abstract

This dissertation deals with the association behavior of ionic liquids (ILs) and its influence on the prediction of liquid-liquid (LLE) and solid-liquid phase equilibria (SLE) in binary, IL-containing systems. For this purpose, systems consisting of imidazolium-based ILs ($[C_n\text{mim}]^+$ with $n = 2, 4, 6, 8$) with the anions chloride (Cl^-), tetrafluoroborate ($[\text{BF}_4]^-$), hexafluorophosphate ($[\text{PF}_6]^-$), Bis(trifluoromethylsulphonyl)imide ($[\text{NTf}_2]^-$) are used in combination with the homologous series of alcohols from methanol to dodecanol. The aim of this work is to gain a deeper understanding of the nature of ILs and their behavior in solution in order to model complex phase equilibria with ILs. This requires knowing of the correct molecular structure of an IL and using that in the simulation. This is the most important input parameter for the calculation of thermodynamic properties using the COSMO-RS model.

The association behavior of ILs was studied experimentally using mass spectrometry and theoretically based on molecular dynamics simulations, contact probabilities, activity coefficients of ILs in solution and their solvation energies. The formation of neutral ion pairs as well as charged cluster structures was observed and their spatial arrangement and geometric expansion in terms of their size was studied. The applied experimental and theoretical investigations have shown that the formation of IL-clusters depends on the cation and anion of the IL, the solvent as well as on the IL-concentration in solution. Here, the tendency of an IL to associate and to form an aggregate consisting of its ions depends on its cation or anion and is analogous to the associated ionicity of the IL. The smaller the ionicity of an IL, the stronger the formation of cluster structures can be observed. With regard to the findings on the prediction of phase equilibria of IL-containing systems, it can be stated that the use of IL aggregations leads to a qualitative improvement in the predictive quality depending on the system under consideration. The use of IL cluster structures for the determination of phase equilibria is thus proven to be effective.

On the basis of the investigated systems, the present work thus lays the foundation for the prediction of LLEs and SLEs in IL-containing systems including IL cluster structures. The results shown confirmed the existence of associated IL structures and the usefulness of including them in the prediction of phase equilibria.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
$[(n-C_4H_9)(CH_3)_3N]$	N-butyl-N,N,N-trimethylammonium
$[BF_4]^-$	Tetrafluorborat (Anion)
$[bmim]^+$	1-Butyl-3-methylimidazolium (Kation)
$[bmpro]^+$	N-butyl-N-methylpyrrolidinium (Kation)
$[bpy]^+$	1-butylpyridinium
$[C_nmim]^+$	1-n-tyl-3-methylimidazolium (Kation), Seitenkettenlänge am C1-Atom mit n Kohlenstoffatomen
$[emim]^+$	1-Ethyl-3-methylimidazolium (Kation)
$[hmim]^+$	1-Hexyl-3-methylimidazolium (Kation)
$[NTf_2]^-$	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (Anion)
$[omim]^+$	1-Octyl-3-methylimidazolium (Kation)
$[PF_6]^-$	Hexafluorphosphat (Anion)
A	Anion
BP86	Becke-Perdow Funktional von 1986
BuOH	Butanol (n-Butanol)
CEPU	combined experimental and predictive uncertainty
CL	Positiver und negativer Cluster als Pseudokomponente der IL
Cl bzw. Cl^-	Chlor bzw. Chlorid-Ion
C_nOH	Alkohol mit n Kohlenstoffen
COSMO-RS	Conductor-like Screening Model for Realistic Solvation
DeOH	Dekanol (n-Dekanol)
DIS	Vollständig dissoziierte Form (Kation und Anion) als Pseudokomponente der IL
DodeOH	Dodekanol (n-Dodekanol)
ESI	Elektrospray-Ionisation, engl. <i>electrospray ionization</i>
EtOH	Ethanol
exp	experimentell
GBM	Gruppenbeitragsmethode
HepOH	Heptanol (n-Heptanol)
HexOH	Hexanol (n-Hexanol)
IL	Ionische Flüssigkeit, engl. <i>ionic liquid</i>
Imp	Impedanzmessung
IP	Ionenpaar

IR	Infrarot
K	Kation
LLE	Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht, engl. <i>liquid-liquid equilibrium</i>
LM	Lösungsmittel
MAE	mittlerer absoluter Fehler, engl. <i>mean absolute error</i>
MAPE	mittlerer absoluter prozentualer Fehler, engl. <i>mean absolute percentage error</i>
MD	Molekulardynamik
MeOH	Methanol
NCL	Negativer Cluster und einfaches Kation als Pseudokomponente der IL
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie, engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
OkOH	Oktanol (n-Oktanol)
PCL	Positiver Cluster und einfaches Anion als Pseudokomponente der IL
PeOH	Pentanol (n-Pentanol)
PrOH	Propanol (n-Propanol)
PS	Pseudochemische Größe
SLE	Fest-Flüssig-Gleichgewicht, engl. <i>solid-liquid equilibrium</i>
SP	Single Point Geometrieoptimierung
TZVP	Triple-Zeta-Valence Potential
XRD	Röntgenbeugung, engl. <i>X-ray diffraction</i>

Symbol	Bedeutung	Einheit
a_i	Aktivität der Komponente i	-
c_i	Konzentration der Komponente i	mol l ⁻¹
D^+ bzw. D^-	Diffusionskoeffizient des Kations bzw. des Anions	m ² s ⁻¹
e	Elementarladung	C
f_i	Fugazität der Komponente i	Pa
g_i^{solv}	Molare Solvatationsenergie der Komponente i	J mol ⁻¹
k	Boltzmann-Konstante	J K ⁻¹
m	Masse	g
M	Molare Masse	g mol ⁻¹
N_A	Avogadro-Konstante	mol ⁻¹
n_i	Stoffmenge der Komponente i	mol
P	Druck	Pa = N m ⁻²
P_{AB}	Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen zwei Molekülen A und B	-
R	Universelle Gaskonstante	J mol ⁻¹ K ⁻¹

T	Temperatur	K
x_i	Molenbruch der Komponente i	-
α	Dissoziationskonstante für den IL-Anteil der Pseudokomponente DIS	-
β_A	Dissoziationskonstante für den IL-Anteil der Pseudokomponente NCL	-
β_K	Dissoziationskonstante für den IL-Anteil der Pseudokomponente PCL	-
β_{KA}	Dissoziationskonstante für den IL-Anteil der Pseudokomponente CL	-
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i	-
Λ	Elektrische Leitfähigkeit	S m ⁻¹
μ_{0i}	Chemisches Potential des Reinstoffes i	J mol ⁻¹
μ_i	chemisches Potential der Komponente i	J mol ⁻¹
ν_i	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	-
σ	Ladungsdichte auf einer Segmentoberfläche	e Å ⁻²
Φ	biologische Aktivität eines Moleküls	-
φ	Dissoziationskonstante für den IL-Anteil der Pseudokomponente IP	-

1 Einleitung und Motivation

Der Anfang Ionischer Flüssigkeiten (IL, *engl. ionic liquid*) reicht bereits weit zurück. Im Jahr 1914 zeigte WALDEN in einer Studie über die elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Salze mit Ethylammoniumnitrat ein Beispiel für eine IL auf ^[1]. Dieses Salz besitzt einen Schmelzpunkt von 12 °C ^[2] und liegt somit bei Raumtemperatur flüssig vor. Mit der Entdeckung und dem Wissen über bei Raumtemperatur flüssige Salze war jedoch noch nicht das Interesse an ihnen geweckt, wie die Anzahl der Veröffentlichung zu Ionischen Flüssigkeiten in Abbildung 1-1 verdeutlicht. Erst ab dem Jahr 2000 ist ein großer Zuwachs an Publikationen zur Thematik der ILs zu verzeichnen.

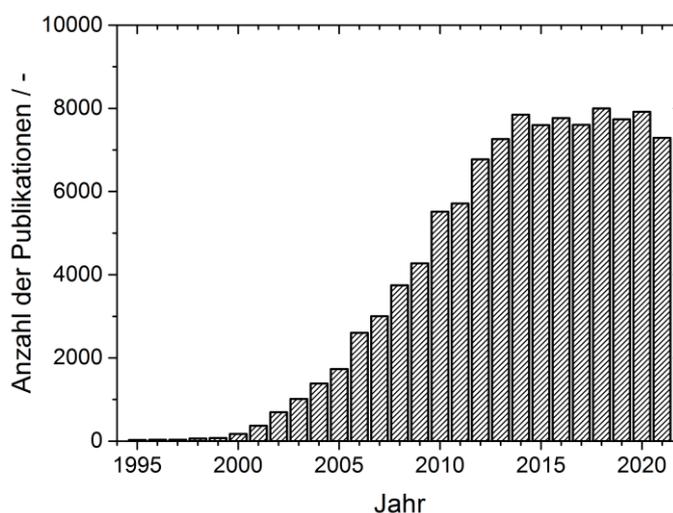


ABBILDUNG 1-1: ANZAHL GEFUNDENER VERÖFFENTLICHUNGEN ZUM SUCHBEGRIFF "IONIC LIQUID", QUELLE: SCIFINDER®, STAND: 01.03.2022

Das große Interesse an ILs erklärt sich in ihrem Potential, auf spezifische Probleme anpassbar zu sein. Basierend auf der hohen Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten diverser Kationen und Anionen und der dadurch möglichen Stoffeigenschaften gelten ILs als sogenannte „designer solvents“ ^[3]. Dadurch sind sie in einem breiten Applikationsbereich, wie Anwendungen in der Synthese, Katalyse, analytischer Chemie, Elektrochemie oder in Trennverfahren, einsetzbar. ILs können in diesen Bereichen als Alternative zu organischen Lösungsmitteln, Katalysator, Schmiermittel, Extraktionsmittel, Schleppmittel oder beispielsweise Säurefänger genutzt werden.^[4] Ein Beispiel für das Potential von ILs ist das im Jahr 2002 erste etablierte technische Verfahren (BASILTM-Verfahren zur Herstellung von Aloxypyhenylphosphinen), welches mit dem Einsatz einer Ionischen Flüssigkeit betrieben wird. Dabei gelang es mit Hilfe von 1-Methylimidazol als Hilfsbase und zeitgleich nukleophilen Katalysator die Raum-Zeit-Ausbeute des Reaktors um einen Faktor von 80.000 zu steigern^[5].

Jedoch werden aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher ILs Vorhersagemethoden benötigt, welche ein a-priori-Screening denkbarer Kombinationen und die Bestimmung deren Eigenschaften realisieren können. Dadurch könnte der sehr kosten- und zeitintensive experimen-

telle Aufwand hinsichtlich der Messung komplexer Systeme minimiert werden. Für die Vorhersage von Phasengleichgewichten hat sich dabei das Conductor-like Screening-Model for Realistic Solvation (COSMO-RS) ^[6-10] als eine der gängigsten Methoden bewiesen. Basierend auf der effizienten Kombination von Quantenmechanik und statistischer Thermodynamik ermöglicht das COSMO-RS Modell die Berechnung von Phasengleichgewichten lediglich aufgrund der chemischen Struktur der beteiligten System-Komponenten. Entscheidend für ein gutes Vorhersageergebnis ist daher die richtige Wahl der chemischen Strukturen der Komponenten, welche für die Berechnung mit Hilfe des COSMO-RS Modells verwendet werden. Dies kann sich im Fall von ILs allerdings als schwierig herausstellen, da die IL als separate Ionen (vollständig dissoziiert in Kation und Anion), als neutrales Ionenpaar, gebildet aus ihrem Kation und Anion, oder als größeres Aggregat (Cluster) aus mehreren Ionen vorliegen kann.

In einer vorherigen Arbeit wurde von SPONSEL-LORENZ ^[11] die Modellierung von Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichten IL-haltiger Systeme mittels COSMO-RS bereits untersucht. Dabei wurde zur Verbesserung der Vorhersagequalität für die IL eine Mischung aus dissoziierten Ionen und dem neutralen Molekül verwendet, um die Abweichung zwischen Experiment und Vorhersage zu reduzieren. Darauf aufbauend soll in dieser Arbeit zudem auch die Bildung von Clustern und deren Einfluss auf die Vorhersage von Phasengleichgewichten IL-haltiger Systeme betrachtet werden, um einen weiteren Fortschritt in der Vorhersagequalität zu erzielen sowie ein besseres Verständnis bzgl. Ionischer Flüssigkeiten zu erhalten. Dieses Verständnis über das Verhalten von ILs sowie eine gute und verwertbare Vorhersagequalität bzgl. von Phasengleichgewichten in Systemen mit IL könnten gerade auch im Bereich der Trenntechnik angewendet werden, um geeignete Systeme für die Aufreinigung von Produkten diverser chemischer Prozesse zu finden.

2 Zielsetzung der Arbeit

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit liegt in der Vorhersage komplexer Phasengleichgewichte binärer Systeme, welche aus einer Ionischen Flüssigkeit und einem Lösungsmittel bestehen. Hierzu wird die Beschaffenheit der IL hinsichtlich ihrer existierenden bzw. auftretenden Formen und deren Auswirkungen auf die Vorhersage des Phasengleichgewichtes untersucht. Im Fokus der Arbeit stehen dabei insbesondere Flüssig-Flüssig- (LLE) sowie Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte (SLE) binärer Systeme bestehend aus IL und einwertigen Alkanolen als Solvent. Dabei konzentriert sich diese Arbeit auf ILs bestehend aus einem Imidazolium-basierten Kation ($[C_n\text{mim}]^+$) kombiniert mit einem der folgenden Anionen: Chlorid (Cl^-), Tetrafluorborat ($[\text{BF}_4]^-$), Hexafluorphosphat ($[\text{PF}_6]^-$) oder Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ($[\text{NTf}_2]^-$). Diese repräsentieren einerseits ein breites Spektrum unterschiedlicher IL-Stärken bzw. Ionizitäten und liefern andererseits zudem ausreichend vorhandene Messdaten für einen Abgleich zwischen theoretischer Betrachtung und experimentellen Ergebnissen. Da die bisherige Vorhersage von Phasengleichgewichten in Systemen mit ILs noch nicht die benötigte Aussagequalität liefert, gilt es zu untersuchen, welche Beschreibungsform bzw. Kombination der unterschiedlichen Beschreibungsformen die IL in einem System bestmöglich repräsentiert und somit die qualitativ und quantitativ genaueste Vorhersage liefert. Die Beschreibungsform einer IL definiert sich über die IL-Struktur, in welcher die IL innerhalb der Simulation abgebildet wird. Dies kann eine IL gebildet aus separaten Ionen, Ionenpaaren sowie positiv oder negativ geladenen Clustern sein. Die Vorhersage erfolgt auf Basis des COSMO-RS Modells. Da die auf dem COSMO-RS Modell basierende Software aktuell noch keine integrierte Möglichkeit bietet, Cluster-Strukturen von ILs in die Simulation von Phasengleichgewichten miteinzubeziehen, wird das Modell hierbei direkt auf seine Anwendbarkeit hinsichtlich der Vorhersage von komplexen Phasengleichgewichten geprüft.

Im Rahmen der Vorhersage thermodynamischer Phasengleichgewichte ist die korrekte molekulare Struktur der Komponenten als Eingangsparameter von entscheidender Bedeutung für eine hohe Genauigkeit hinsichtlich des zu erhaltenden Ergebnisses. Daher soll eine Studie über das Assoziationsverhalten von ILs durchgeführt werden, um herauszufinden welche Spezies bzw. Strukturen einer IL in Lösung vorliegen. Dies soll anhand von experimentellen Untersuchungen mit Hilfe eines Massenspektrometers (MS), Molekulardynamik-Simulationen (MD, *engl. molecular dynamics*), der Berechnung von Kontaktwahrscheinlichkeiten zwischen Kation und Anion sowie Solvatationsenergien und Aktivitätskoeffizienten mittels COSMO-RS evaluiert werden. Dabei werden der Einfluss unterschiedlicher Anionen, Seitenkettenlänge im Kation der IL sowie die Kohlenstoffkettenlänge im Lösungsmittel eruiert.

Des Weiteren werden zur Vorhersage eines SLEs bestimmte IL-spezifische Reinstoffparameter, wie der Schmelzpunkt sowie die Schmelzenthalpie einer IL, benötigt. Hierfür wird im

Zuge dieser Arbeit der Einfluss der IL-spezifischen Reinstoffparameter auf die Vorhersage von SLEs untersucht. Zudem soll für die Schmelztemperatur einer IL eine Vorhersagemethode auf Basis der Gruppenbeitragsmethode entwickelt werden, um mit Hilfe dieser fehlende experimentelle Daten für ILs ermitteln zu können und dadurch eine Vorhersage von SLEs noch nicht experimentell untersuchter ILs zu ermöglichen.

3 Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung

Im folgenden Kapitel soll auf theoretische Grundlagen sowie für diese Arbeit bereits vorhandene, relevante Forschung eingegangen werden.

3.1 Ionische Flüssigkeiten

Der folgende Abschnitt soll einen Überblick über Ionische Flüssigkeiten im Allgemeinen, deren molekularer Modellierung sowie spezifische Einblicke hinsichtlich ihrer Ionizität und Fähigkeit zur Bildung von Aggregaten geben. Zur experimentellen Untersuchung des Assoziationsverhaltens eignet sich beispielsweise die Massenspektrometrie, welche unter anderen Messmethoden in diesem Unterpunkt behandelt wird.

3.1.1 Allgemeine Grundlagen von ILs

Per Definition sind Ionische Flüssigkeiten Salze, bestehend aus organischem Kation und organischem oder anorganischem Anion, welche einen Schmelzpunkt von unter 100 °C aufweisen ^[12-15]. Teilweise werden ILs auch als sogenannte „room temperature ionic liquids“ (RTIL) ^[16, 17] eingestuft, um der geringen Schmelztemperatur dieser Gruppe von ILs Ausdruck zu verleihen. Der verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkt kann auf sterische Hinderungen der komplex aufgebauten, organischen Bestandteile der IL zurückgeführt werden. Die vorhandene Asymmetrie in den Ionen verhindert eine regelmäßige Anordnung dieser, sodass die Ausbildung einer geordneten Struktur unterbunden wird ^[18]. Zudem besitzen ILs einen sehr geringen Dampfdruck ^[19]. SEDDON bezeichnete ILs als nicht flüchtig und postulierte, dass diese keine Dampfphase ausbilden ^[3]. Diese These konnte inzwischen jedoch bereits widerlegt werden, wie Arbeiten von EARLE ET AL. und ZAITSAU ET AL. zeigen, welche experimentell den Dampfdruck unterschiedlicher ILs, wie bspw. die Reihe von 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide ($[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$) mit $n = 2, 4, 6$ und 8 , bestimmt haben. Der Dampfdruck liegt dabei für die untersuchten ILs in einem Temperaturbereich von 437 - 517 K zwischen 0,0036 und 0,515 Pa. ^[20, 21] Abbildung 3-1 zeigt exemplarisch eine Auswahl typischer Kationen und Anionen, welche für die Bildung von ILs verwendet werden. Hierbei wird die bereits erwähnte Komplexität der für ILs eingesetzten, organischen Kationen deutlich.

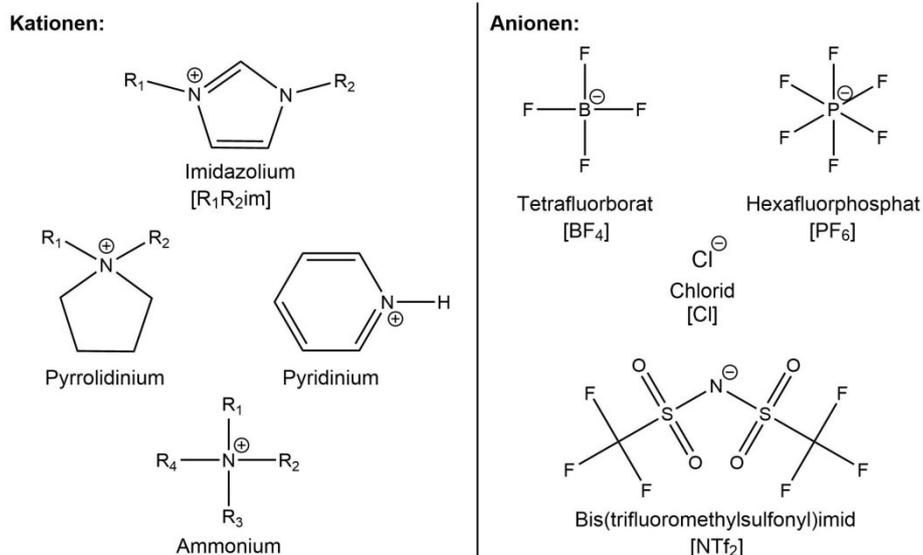


ABBILDUNG 3-1: ÜBERSICHT TYPISCHER KATIONEN UND ANIONEN FÜR IONISCHE FLÜSSIGKEITEN (FÜR DIESE ARBEIT RELEVANTE IONEN SIND MIT IHRER ABKÜRZUNG VERSEHEN)

Interessant sind bei ILs zudem deren elektrische Leitfähigkeit sowie die Erforschung, wie sich diese zusammensetzt bzw. wie diese von der Struktur der IL abhängt. Als Maß für das Verhältnis aus dissoziierten und zu neutralen Molekülen assoziierten Ionen kann die Ionizität (Formel 3.1) einer IL herangezogen werden. Diese bildet den Quotienten aus der mit Hilfe von Impedanz-Messungen experimentell ermittelten, elektrischen Leitfähigkeit Λ_{Imp} und der auf Basis von NMR-Messungen und der Nernst-Einstein-Gleichung (Formel 3.2) theoretisch berechneten, elektrischen Leitfähigkeit Λ_{NMR} einer IL. Ihr maximaler Wert ist folglich 1, da in diesem Fall alle geladenen Teilchen (= Ionen) zur Leitfähigkeit der IL beitragen würden und somit die theoretische, maximale elektrische Leitfähigkeit der IL auch experimentell erreicht werden würde. Für den Fall, dass bei einer IL nicht alle Ionen zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen, wird die Ionizität mit einem Wert kleiner 1 abgebildet. Dabei wird davon ausgegangen, dass Ionen assoziieren und als neutrales Molekül vorliegen, welche keinen Beitrag zur Leitfähigkeit leisten können.^[22-26]

$$\text{Ionizität} = \frac{\Lambda_{\text{Imp}}}{\Lambda_{\text{NMR}}} \quad 3.1$$

$$\Lambda_{\text{NMR}} = \frac{N_A e^2}{kT} (D^+ + D^-) \quad 3.2$$

Für die Berechnung von Λ_{NMR} werden neben den Konstanten, wie der Avogadro-Konstanten N_A , der elektrischen Elementarladung e und der Boltzmann-Konstanten k , sowohl die Systemtemperatur T als auch die Selbstdiffusionskoeffizienten des entsprechenden Kations (D^+) und Anions (D^-) der betrachteten IL benötigt.

Hierzu haben Arbeiten von TOKUDA ET AL. das Assoziationsverhalten von RTILs anhand der Ionizität in Abhängigkeit des Anions, der Seitenkettenlänge innerhalb des Kations und des Kations an sich untersucht ^[22-24]. Für eine Studie hinsichtlich des Einflusses unterschiedlicher Anionen haben TOKUDA ET AL. ILs mit dem Kation 1-Butyl-3-methylimidazolium ($[\text{C}_4\text{mim}]^+$) in Kombination mit $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ und $[\text{NTf}_2]^-$ als Anion betrachtet. Dabei stellten sie fest, dass die Ionizität der ILs in folgender Reihenfolge der Anionen $[\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{NTf}_2]^-$ abnimmt und somit die Assoziation innerhalb der IL in dieser Richtung zunimmt. ^[22, 27] Für verschiedene Seitenkettenlängen im Kation für ILs des Typs $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ wurde gezeigt, dass die Ionizität der IL mit steigender Kettenlänge im Kation von $n = 2$ bis 8 abnimmt. ^[23, 27] Zur Vergleich verschiedener Kationen wurden ILs, bestehend aus 1-Butyl-3-methylimidazolium ($[\text{bmim}]^+$), 1-Butylpyridinium ($[\text{bpy}]^+$), N-Butyl-N-methylpyrrolidinium ($[\text{bmpro}]^+$) oder N-Butyl-N,N,N-trimethylammonium ($[(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+$) und dem Anion $[\text{NTf}_2]^-$ bei einer Temperatur von 30 °C untersucht. Dabei ergab sich folgende Reihe der Kationen für die Abnahme der Ionizität bzw. Zunahme der Assoziation innerhalb der IL: $[\text{bmpro}]^+ > [(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+ > [\text{bpy}]^+ > [\text{bmim}]^+$. Es zeigt sich, dass die aromatischen ILs hierbei eine geringere Ionizität im Vergleich zu den beiden aliphatischen ILs aufweisen. ^[24, 27]

Auf Basis der Ergebnisse von TOKUDA führte UENO ET AL. ^[25] die Studien weiter und betrachtete die Korrelation der Ionizität einer IL mit ihrer ionischen Struktur und ihren physikochemischen Eigenschaften. Er teilt ILs dabei auf Basis der Stärke des Lewis-Säure-Charakters des Kations und Stärke des Lewis-Basen-Charakters des Anions in vier verschiedene Typen von Salzen ein. Typ I besteht aus einem starken Anion wie Kation hinsichtlich ihrer Lewis-Base- bzw. Lewis-Säure-Stärke, was zu starken Wechselwirkungen zwischen beiden und der Ausbildung von ionischen Kristallstrukturen führt. Salze des Typs II werden von einer schwachen Lewis-Säure als Kation und einer starken Lewis-Base als Anion gebildet, wohingegen sich die Ionen beim Typ III exakt in umgekehrter Weise verhalten. Der vierte und letzte Typ stellt die Kombination aus einer schwachen Lewis-Säure sowie einer schwachen Lewis-Base dar. Salze des Typs I weisen starke Kation-Anion-Wechselwirkungen auf und sind daher schwerer solvatisierbar. Im Gegensatz dazu sind ILs tendenziell vermehrt in den Typen II bis IV einzuordnen, welche eine schwächere Wechselwirkung zwischen Kation und Anion besitzen, daher schwächer zueinander koordinieren und somit leichter solvatisierbar sind. ^[25] Die Einordnung der ILs in die von UENO ET AL. aufgeführten Gruppen ermöglicht eine Einschätzung über die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb des Salzes und damit einhergehend eine Tendenz, inwieweit eine IL zur Bildung von Aggregaten oder zur Dissoziation ihrer Ionen in Lösung neigt. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend untersuchten UENO ET AL. die Abhängigkeit der Ionizität sowohl auf Basis der Verdampfungsenthalpie, der Viskosität sowie der Oberflächenspannung der IL als auch den Einfluss der Polarität des Lösungsmittels bei einem binären System aus IL und Solvent ^[25].

SIMONI ^[28] beschäftigte sich in seiner Dissertation mit der Vorhersage ternärer Flüssig-Flüssig- sowie binärer Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte von Systemen mit Ionischen Flüssigkeiten. Hierzu führte er zur Verbesserung der Vorhersagequalität einen Dissoziationsgrad für die Zusammensetzung der IL ein und beschrieb diese als vollständig dissoziierte Ionen, als neutrales Ionenpaar oder als Mischung beider Beschreibungsformen. Bezugnehmend auf die Ergebnisse aus der Arbeitsgruppe von WATANABE ^[25] untersuchte SIMONI die molare Leitfähigkeit diverser reiner ILs sowie in Abhängigkeit ihres Wassergehalts, um folglich auf deren Ionizität sowie die partielle Dissoziation der jeweiligen IL zu schließen. Der Vergleich der Ionizitäten von $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ mit $n=2, 4, 6$ und 8 von SIMONI und TOKUDA ^[27] zeigt eine gute Übereinstimmung der Werte und bestätigt somit die Messungen von TOKUDA. Dabei ist der Trend der abnehmenden Ionizität mit steigender Kohlenstoffkettenlänge im Kation der IL in beiden Studien identisch. Teilweise im Gegensatz zu diesen Studien stehen die Ergebnisse von RUPP ET AL. ^[29] hinsichtlich der ermittelten Ionizitäten, da hier kein kontinuierlicher sondern ein alternierender Trend für den Verlauf der Ionizitäten zu beobachten ist. Nachfolgende Abbildung 3-2 stellt die experimentell ermittelten Ionizitäten für die ILs $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ von SIMONI ^[28] und der Arbeitsgruppe von WATANABE (TOKUDA ET AL.) ^[27] den erhaltenen Ionizitäten der Arbeitsgruppe von KROSSING (RUPP ET AL.) ^[29] gegenüber.

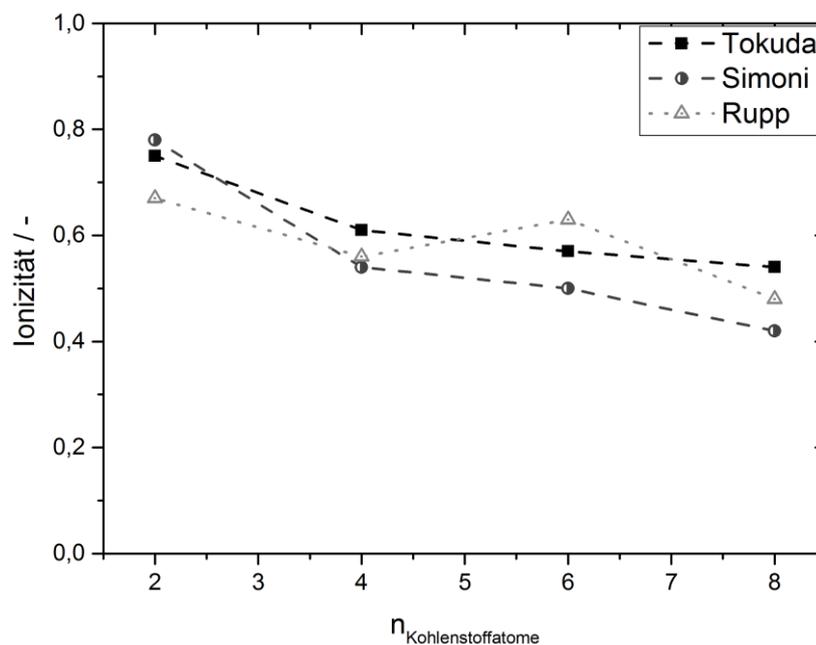


ABBILDUNG 3-2: VERGLEICH EXPERIMENTELL BESTIMMTER IONIZITÄTEN VON TOKUDA ^[27], SIMONI ^[28] UND RUPP ^[29] DER ILs $[C_n\text{MIM}][\text{NTF}_2]$

Dabei wird deutlich, dass die Ermittlung der Ionizität keine triviale Messung darstellt. Bei den Ergebnissen der Arbeitsgruppe WATANABE sowie von SIMONI sinkt die Ionizität mit steigender Kohlenstoff-Kettenlänge im Kation der IL, wobei es anhand der Messung von TOKUDA danach aussieht, als würde sich für die Ionizität ein konstanter Wert einstellen, unter welchen sie nicht fallen würde. Im Gegensatz dazu zeigen die Messungen der Arbeitsgruppe von

KROSSING, dass die Ionizität alternierend abnimmt, wodurch anhand dieser Versuchsreihe kein Level erkennbar ist, in welchem die Ionizität einen Grenzwert finden könnte. Die dadurch verifizierten, vorhandenen Schwierigkeiten, welche bei einer exakten Bestimmung der Ionizität auftreten können, müssen bei der Betrachtung der Ionizität als charakteristische Größe einer IL im Fortlauf der Arbeit beachtet werden.

GEBBIE ET AL. zeigten auf Basis von Messungen der Oberflächenkräfte am Beispiel von [bmim][NTf₂], dass sich ILs wie verdünnte schwache elektrolytische Lösungen verhalten. Sie stellten fest, dass die Ionizität zwar eine gute und geeignete Größe darstellt, um mit ihr thermodynamische Eigenschaften einer IL zu beschreiben, sie jedoch keine direkte Proportionalität zur effektiven Ionenkonzentration einer IL im Gleichgewicht besitzt. Am Beispiel von [bmim][NTf₂] zeigten GEBBIE ET AL., dass die Oberfläche der IL durch Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht nach Stern^[30] Ladungen aufweist. Die dabei entstehende diffuse Schicht wird in Form von dissoziierten Ionen [bmim]⁺ und [NTf₂]⁻ ausgebildet. Dabei kann aus der effektiven Ionenkonzentration eine für die IL spezifische, temperaturabhängige Dissoziationskonstante unter Einbeziehung thermodynamischer Theorien, wie bspw. der Boltzmann-Verteilung, ermittelt werden. Diese Dissoziationskonstante kann zum besseren Verständnis über die Zusammensetzung der Bulk-IL sowie der wechselwirkenden Oberfläche der IL beitragen, ist jedoch für jede IL separat zu bestimmen.^[31] MACFARLANE ET AL. beschreiben die Ionizität einer IL ebenfalls als wichtigen Beitrag zum Verständnis ihrer elektrischen Leitfähigkeit, konstatieren jedoch auch, dass das Konzept der Ionizität nicht zwangsläufig die chemische Verfügbarkeit einzelner Ionen innerhalb der IL direkt widerspiegeln kann. Zur Abschätzung der Ionizität einer IL verwendeten MACFARLANE ET AL. in ihrer Studie eine angepasste Form der Walden-Regel.^[26]

Exemplarisch für zahlreiche, experimentelle Arbeiten hinsichtlich Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichten IL-haltiger Systeme soll hier im Kapitel zu allgemeinen Grundlagen von ILs die Studie von VALE ET AL. stehen, welche sich mit LLEs binärer Systeme bestehend aus [C_nmim][NTf₂] (mit n = 4, 6, 8, 10, 12) und n-Alky-Alkoholen (3 ≤ n ≤ 8) beschäftigte. Basierend auf 45 mit Hilfe der Cloud-Point-Methode ermittelten LLEs binärer IL-Alkohol-Systeme wurde durch numerische Analyse der Versuchsdaten eine Abhängigkeit der oberen kritischen Lösungstemperatur (UCST, *engl. upper critical solution temperature*) von der steigenden Kettenlänge im Alkohol gefunden. Daraus konnte eine Gleichung zur Abschätzung der UCST mit einer Genauigkeit von T = ±10 K für binäre Systeme bestehend aus [C_nmim][NTf₂] und n-Alky-Alkoholen abgeleitet werden.^[32]

Eine kurze, aber sehr informative Übersicht über den Stand der Forschung von ILs liefert zudem die Arbeit von WEINGÄRTNER. Darin sind aktuelle Kenntnisse, Probleme und Widersprüche hinsichtlich Ionischer Flüssigkeiten aufgeführt und zusammengefasst. Dabei beschäftigt er sich gleichermaßen mit der experimentellen sowie der simulativen Forschung zu

ILs. ^[33] Mit Fokus auf die Clusterbildung diskutieren CHEN ET AL. in ihrem Review ^[34] Erkenntnisse hinsichtlich der Struktur und des Bildungsmechanismus von IL-Clustern sowie den Einfluss derer auf das Verhalten von ILs. Hierin halten sie zusammenfassend fest, dass es schwierig ist, die Beziehung zwischen Struktur, Eigenschaften und Verhalten von IL-Clustern zu klären, benennen die Existenz von Clustern in ILs jedoch als eines der Hauptmerkmale einer IL und bringen so die Bedeutung und Notwendigkeit über ein tiefer gehendes Verständnis des Assoziationsverhaltens von ILs zum Ausdruck. Ausführlichere und detaillierte Erläuterungen zu ILs im Allgemeinen sowie bzgl. spezifischer Themengebiete sind dem Buch von WASSERSCHIED und WELTON zu entnehmen. ^[4]

3.1.2 Experimentelle Untersuchungen der Aggregation von ILs

Bevor der Stand der Forschung hinsichtlich experimenteller und im Speziellen massenspektroskopischer Untersuchungen dargestellt wird, erfolgt zunächst eine kurze Einführung über die theoretischen Grundlagen bzgl. des Funktionsprinzips eines Massenspektrometers.

3.1.2.1 Exkurs – Funktionsprinzip eines Massenspektrometers

Abbildung 3-3 zeigt den schematischen Aufbau eines Massenspektrometers sowie die vier dem Analysenprinzip zugrundeliegenden Abschnitte, in welche sich ein Massenspektrometer unterteilen lässt. Die Probenzufuhr kann, wie in Abbildung 3-3 dargestellt, mit Hilfe einer Spritzenpumpe erfolgen. Anschließend werden in der Ionisationskammer die zu analysierenden Ionen erzeugt, wobei zwischen verschiedenen Ionisationsmethoden – Verdampfungs-, Desorptions- und Zerstäubungsmethoden - unterschieden wird. Über ein Blendensystem gelangen die Ionen in den Analysatorteil, in welchem die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladung Verhältnis getrennt und detektiert werden. Je schwerer bzw. niedriger geladen die Ionen sind, desto langsamer und schwerfälliger reagieren sie auf die Einflüsse des umliegenden Magnetfeldes. Somit werden Ionen mit einem großen Masse-zu-Ladung Verhältnis schwächer abgelenkt als Teilchen mit einem kleinen Masse-zu-Ladung Verhältnis. Die Daten des Detektors werden zur Auswertung mittels eines Computers aufgenommen und verarbeitet. Dabei ist es wichtig zu wissen, dass in einem positiven und einem negativen Modus unterschieden wird, je nachdem welche Art geladener Teilchen bei der Messung untersucht werden soll. ^[35]

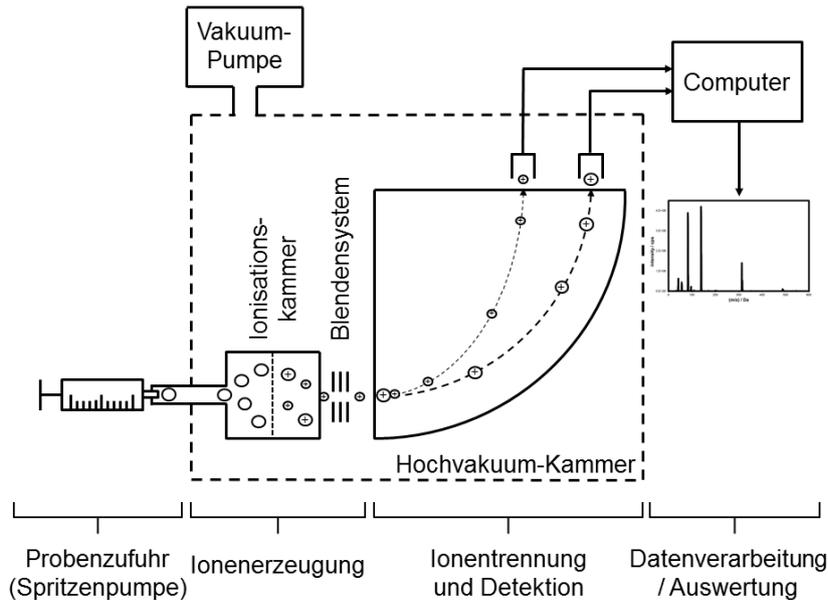


ABBILDUNG 3-3: SCHEMATISCHER AUFBAU INKLUSIVE FUNKTIONSWEISE EINES MASSENSPEKTROMETERS NACH HESSE ET AL. [35]

Über den Aufbau eines Massenspektrometers hinaus soll kurz das Funktionsprinzip der Elektrospray-Ionisation (ESI) erklärt werden, da diese in dem in dieser Arbeit verwendeten Massenspektrometer zum Einsatz kommt. Die ESI-Methode wird in die Kategorie der Zerstäubungsmethoden eingeordnet, bei welcher der Analyt direkt aus der Lösung in seine Ionen überführt wird. Abbildung 3-4 gibt hierfür den Vorgang für die ESI-Methode schematisch wieder.

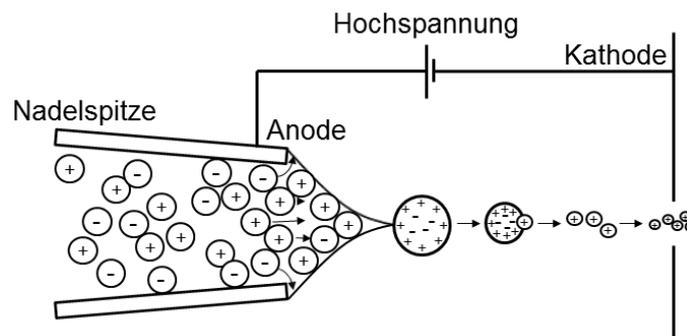


ABBILDUNG 3-4: SCHEMATISCHER ABLAUF BEI DER ELEKTROSPRAY-IONISATION NACH HESSE ET AL. [35]

Dabei werden unter Ausbildung eines sogenannten Taylor-Kegels Nebeltröpfchen aus Lösungsmittel und der gelösten Substanz, wie z. B. Ionen der IL, aus der Kapillare versprüht. Diesen wird unter Mithilfe eines Trockengases, wie Stickstoff, das Lösungsmittel durch Verdampfen entzogen, sodass letztlich lösungsmittelfreie Ionen in den Detektor des Massenspektrometers gelangen. [35]

Für eine spezifische Analyse eines Fragment- oder Molekül-Ions der mittels Massenspektrometer betrachteten Probe ist es mit Hilfe der Tandem-Massenspektrometrie möglich ein

Zerfalls- bzw. Fragmentierungsmuster dieses Ions aufzuzeichnen. Hierzu wird die Probe in einem ersten Massenspektrometer analysiert und das gesuchte Ion gezielt ausgeblendet und in eine sogenannte Stoßkammer geleitet. Dort wird das separierte Fragment- oder Molekül-Ion durch Kollision mit einem sich in der Kammer befindlichem Inertgas gespalten und fragmentiert. Die daraus entstandenen Fragmente sowie die verbleibenden Ionen des ursprünglich ausgewählten Ions werden nachfolgend in einem zweiten Massenspektrometer detektiert. Hierdurch sind beispielsweise auf Basis der Ursprungsmasse des Ions und seiner Fragmente eindeutige Rückschlüsse möglich, welche Molekül-Ionen sich in der Probe gebildet haben und aus welchen „Bausteinen“ dieses bestand. ^[35] Abbildung 3-5 zeigt hierfür eine schematische Darstellung der Tandem-Massenspektrometrie.

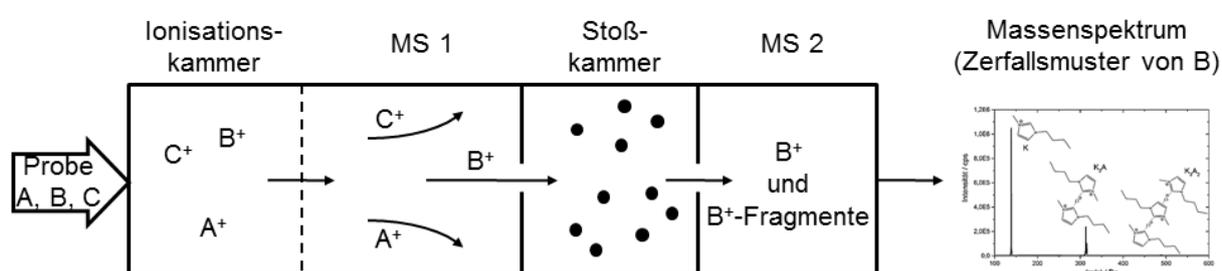


ABBILDUNG 3-5: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER TANDEM-MASSENSPEKTROMETRIE FÜR DAS ZERFALLSMUSTER DES MOLEKÜL-IONS B EINER MISCHUNG DER KOMPONENTEN A, B UND C NACH HESSE ET AL. ^[35]

3.1.2.2 Stand der Forschung hinsichtlich des Assoziationsverhaltens von ILs

Nach diesem kurzen Exkurs und der damit verbundenen Einführung in die Funktionsweise eines Massenspektrometers soll der Stand der Forschung bzgl. experimenteller und dabei insbesondere massenspektrometrischer Untersuchungen von ILs dargelegt werden. Für reine Proben der ILs [bmim][PF₆] und [bmim][NTf₂] wurden beispielsweise mit einem ESI-MS trimolekulare, positiv geladene Aggregate nachgewiesen ^[36]. Vorangegangene Arbeiten von KEIL ET AL. zeigten die Clusterbildung von Glycinat-ILs in Kombination mit drei unterschiedlichen Kationen in verdünnten Methanol-Lösungen. Dabei konnten Cluster bis zu einer Größe von sieben Kationen und sechs Anionen für positiv geladene sowie von neun Kationen und zehn Anionen für negativ geladene Aggregate nachgewiesen werden ^[37]. NOUSIAINEN ET AL. ^[38] bestätigen die Bildung von IL-Clustern in Methanol anhand von MS-Messungen mit [C_nmim][NTf₂] (n = 2, 4, 6) sowie [bmim][PF₆] und [bmim][BF₄]. Bei dem Vergleich von [bmim][Cl]- und NaCl-Methanol-Lösungen mit identischer Konzentration von KITAOKA ET AL. wurde zudem deutlich, dass Natrium-Ionen im Gegensatz zu [bmim]-Ionen frei oder durch Methanol solvatisiert detektiert wurden. Für [bmim][Cl] wurde auch in diesem Fall das einfache Kation oder eben Aggregate, gebildet aus Kation und Anion, gefunden. Dies zeigt, dass Methanol die Natrium-Ionen besser solvatisieren kann als das komplexere, organische Kation [bmim]⁺ ^[39]. DORBRITZ ET AL. untersuchten den Einfluss des Lösungsmittels sowie der IL-Konzentration auf die Clusterbildung Ionischer Flüssigkeiten. Für die Studie hinsichtlich des

Konzentrationseinflusses wurden [bmim][BF₄]-Methanol Lösungen mit IL-Konzentrationen von 10⁻⁴, 10⁻² und 10⁻¹ mol l⁻¹ hinsichtlich positiv geladener Teilchen vermessen. Dabei konnte für die geringste Konzentration lediglich das einfache Kation sowie der einfachste Cluster, bestehend aus zwei Kationen und einem Anion, detektiert werden. Mit steigendem IL-Gehalt konnten Aggregate über den kompletten, messbaren Bereich mit erhöhter Signalintensität im Vergleich zu geringeren Konzentrationen gefunden werden. Für die Analyse des Solventeinflusses wurden als Lösungsmittel Wasser, Methanol, 2-Propanol und Ethylacetat mit einer IL-Konzentration von 10⁻¹ mol l⁻¹ an [bmim][BF₄] im negativen Modus des MS herangezogen. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich mit Abnahme der Polarität des Lösungsmittels vermehrt Cluster der IL ausbilden, was sowohl für die Anzahl auch die Größe der Aggregate gilt. Folglich bildete die IL in Wasser die geringste Menge sowie kleinste Größe an Aggregaten aus, wohingegen die IL-Proben mit 2-Propanol und Ethylacetat mehr und größere Aggregate aufwiesen. Identische Untersuchungen mit der schlechter wasserlöslichen IL [bmim][NTf₂] führten zu ähnlichen Beobachtungen und bestätigten somit den Trend.^[40]

Eine ausführliche Arbeit zur massenspektrometrischen Erforschung von ILs stellt zudem die Dissertation von KLEMBT dar. Sie beobachtete regelmäßige Peakmuster für die von ihr untersuchten, verdünnten Lösungen von ILs und führte auf Basis dieser Erkenntnis Studien hinsichtlich des Isotopenmusters sowie des Einflusses von IL-Konzentration, Lösungsmittel und IL durch. Die in der Arbeit von KLEMBT verwendeten ILs wurden aus den Kationen [emim]⁺ und [bmim]⁺ sowie den Anionen [EtSO₄]⁻, [NTf₂]⁻, [BF₄]⁻ und [SCN]⁻ gebildet und in den Konzentrationen analog der Arbeit von DORBRITZ ET AL.^[40] analysiert. Als Lösungsmittel kamen Wasser, Methanol, 2-Propanol, Chloroform und Ethylacetat zum Einsatz. Dabei bestätigte sich im Allgemeinen das Vorkommen von Isotopen durch das Auffinden von Peakmustern bei der Detektion spezifischer Clustergrößen. Mit größer werdenden Clustern steigt folglich die Anzahl der darin enthaltenen Atome und somit die Anzahl unterschiedlicher Isotope, wodurch bei größeren Clustern ein breiteres Peakmuster detektiert wurde. Die Ergebnisse des Konzentrationseinflusses deckten sich mit denen von Dorbritz et al.^[40]. Mit steigender Konzentration stieg sowohl die Clustergröße als auch deren Anzahl. Die Abhängigkeiten der Clusterbildung bzgl. des Lösungsmittels werden mit dem Kamlet-Taft-Parameter α beschrieben, welcher ein Maß für die Fähigkeit eines Lösungsmittels darstellt, als Wasserstoffbrücken-Donor zu dienen. Je größer α eines Lösungsmittels ist, desto stärker ist die Fähigkeit ausgeprägt als Wasserstoffbrücken-Donor zu fungieren und somit Wasserstoffbrücken zwischen Kation und Anion zu ersetzen. Dadurch wird die Ausbildung größerer Cluster verhindert. Analoges gilt für den Vergleich unterschiedlicher Anionen der IL bei gleichbleibendem Kation und Lösungsmittel. Hierbei ist der sogenannte β -Wert des Anions ausschlaggebend. Dieser Wert gibt an, wie stark die Wasserstoffbrücken-Akzeptor-Fähigkeit eines Anions ist. Folglich bilden sich größere und stabilere IL-Cluster aus, wenn der β -Wert groß ist und somit

eine starke Neigung des Anions zur Wasserstoffbrückenbildung besteht. Trotz der dargelegten Ergebnisse erwähnt KLEMBT in ihrer Arbeit jedoch auch, dass bei Herabsetzen der Ionisierungsenergie am MS keine IL-spezifischen Signale mehr detektiert werden können. Dies deutet darauf hin, dass die IL in Lösung größtenteils als neutrales Ionenpaar oder Ionenpaarcluster vorliegt und erst durch den Eintritt in das MS ionisiert wird. ^[41]

Neben der Massenspektrometrie können beispielsweise sowohl elektrische Leitfähigkeitsmessungen als auch die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR, engl. *nuclear magnetic resonance*) sowie die Infrarot- (IR) und UV/Vis Spektroskopie (Nutzung von ultraviolettem und sichtbarem - engl. visible - Licht) zur Aufklärung des Assoziationsverhaltens Ionischer Flüssigkeiten dienen. In der Arbeit von STASSEN ET AL. ^[42] wurden eben jene aufgezählten, experimentellen Methoden zur Beobachtung von Aggregationen in ILs aufgezeigt und analysiert. Hierin wurden Imidazolium-Kationen in Kombination mit unterschiedlichen Anionen, wie bspw. $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ $[\text{NTf}_2]^-$ oder anderen, untersucht und in allen Fällen die Bildung von Ionenpaaren oder geladenen Clustern beobachtet. Mit Hilfe von Raman-Spektroskopie, genauer der kohärenten Anti-Stokes-Raman-Streuung (CARS, engl. *coherent anti-Stokes Raman scattering*), untersuchten SHIGETO UND HAMAGUCHI die räumliche Verteilung dreier ILs $[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ (mit $n = 4, 6, 8$) und fanden dabei die Ausbildung lokaler Strukturformationen, welche sich mit steigender Kettenlänge im Kation verstärkte. ^[43] TRIOLO ET AL. lieferte durch Röntgenbeugung (XRD, engl. *X-ray diffraction*) einen experimentellen Nachweis für die Existenz einer Heterogenität in reinen ILs im Nanoskalenbereich, welche durch Aggregation der Kohlenstoffketten der Imidazoliumionen entstehen. ^[44]

Darüber hinaus gibt es Arbeiten, die Tensid-ähnliches Verhalten von ILs zeigen. Als Beispiele werden hier MISKOLCZY ET AL. ^[45], LUCZAK ET AL. ^[46] und WEI ET AL. ^[47] aufgeführt, welche experimentell die Ausbildung von Mizellen bei ILs fanden. Alle genannten Forschungsgruppen entdeckten die Ausbildung von Mizellen bei der Untersuchung von Imidazolium-basierten ILs in wässrigen Lösungen anhand elektrischer Leitfähigkeitsmessungen. Auffällig hierbei ist, dass die Ausbildung von Mizellen dann beobachtet wird, wenn eine lange, unpolare Kohlenstoffseitenkette in der IL vorhanden ist. Dieses Verhalten ist bereits klassisch von Tensiden bekannt, welche eine polare Kopfgruppe und einen unpolaren Schwanz besitzen. SING und KUMAR fanden mit Hilfe von NMR-Messungen ebenfalls Aggregationen in mizellarer Form der ILs $[\text{bmim}]\text{Cl}$, $[\text{omim}]\text{Cl}$, $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ und N-Butyl-3-methylpyridiniumchlorid ($[\text{C}_4\text{mpy}]\text{Cl}$) in Mischung mit Wasser ^[48].

3.1.3 Molekulare Modellierung von ILs

Die molekulare Modellierung einer IL bzw. von Systemen mit IL ist ein wichtiger Bestandteil für die Erforschung der Einsetzbarkeit von Ionischen Flüssigkeiten. Gerade aufgrund der hohen Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten diverser Kationen und Anionen für die Synthe-

se einer Ionischen Flüssigkeit sind computergestützte Screening- und Vorhersagemethoden zwingend erforderlich, um die Einsetzbarkeit einer IL sowie deren Eigenschaften abschätzen zu können. Dabei soll in diesem Kapitel zuerst auf molekulardynamische Simulationen, gefolgt von DFT-Kalkulationen und Vorhersagen auf Basis des COSMO-RS Modells eingegangen werden.

SARANGI ET AL. untersuchten mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen die Ausbildung von Nanoclustern der IL [bmim][PF₆] im Vakuum. Die Studien zeigten die Bildung von Clustern, welche aus Ionenpaaren von [bmim]⁺ und [PF₆]⁻ aufgebaut waren. Je größer die betrachteten Cluster waren, desto stärker glich sich die Geometrie des Clusters einer Kugel an.^[49] Eine weitere molekulardynamische Studie liefern URAHATA ET RIBEIRO. Sie erforschten die Struktur Imidazolium-basierter ([C_nmim]⁺ mit n = 1, 2, 4 und 8) ILs mit unterschiedlichen Anionen (F⁻, Cl⁻, Br⁻ und [PF₆]⁻) bei einer Temperatur von 323 K. Für die Parametrisierung des Kraftfeldes führten sie ihre Berechnung mit Hilfe des für Flüssigphasen-Simulationen optimierten Potentials (*engl. Optimized Potentials for Liquid Simulations – united atoms*, OPLS-UA) durch. Dabei beobachteten sie einen Einfluss der Lokalisierung des Anions um das Imidazolium-Kation in Abhängigkeit des Anions und der Seitenkettenlänge des Kations. Beispielhaft sei hier erwähnt, dass sich das [PF₆]⁻-Anion bevorzugt über und unter dem Imidazoliumring lokalisiert, wohingegen sich das Cl⁻-Anion in Richtung des Kohlenstoffatoms im Ring orientiert, welches von den beiden Stickstoffatomen eingeschlossen ist. Die Länge der Alkyl-Seitenkette am Imidazolium-Kation verschiebt die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die Anionen weg von der Alkyl-Seitenkette des Kations hin zum Ring bzw. zur von der langen Seitenkette abgewandten Seite des Kations. (siehe Abbildung 3-6)^[50]

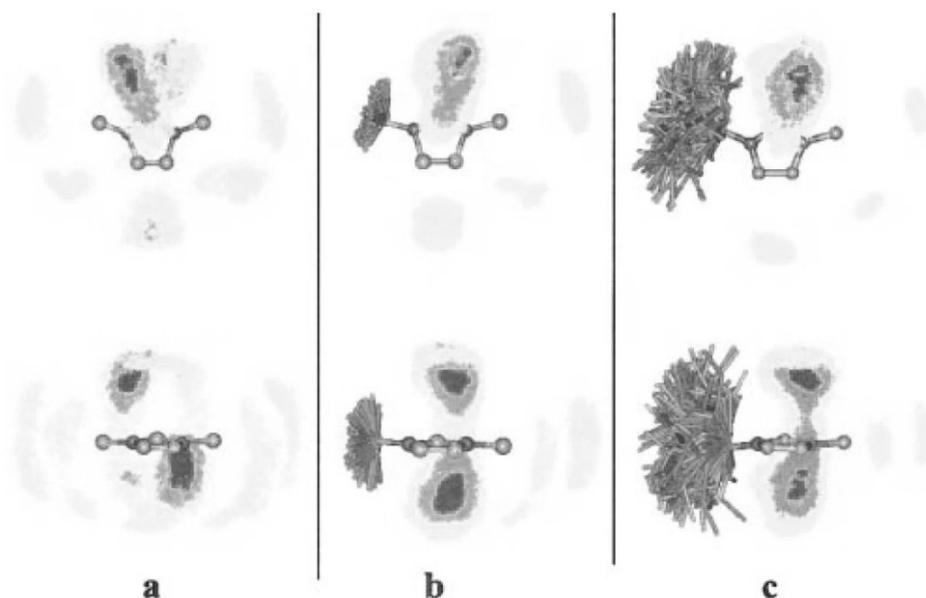


ABBILDUNG 3-6: WAHRSCHEINLICHKEITSDICHTE DER LOKALISIERUNG DES ZUM IMIDAZOL-RING NÄCHSTEN NACHBAR-ANIONS (HIER Cl^-) FÜR DIE ILS (A) [MMIM]Cl, (B) [EMIM]Cl UND (C) [BMIM]Cl (QUELLE ABBILDUNG: URAHATA ET RIBEIRO [50])

Ergänzend zu den genannten Arbeiten hinsichtlich der Lokalisierung eines Anions um das Kation findet sich in den Ausführungen von WASSERSCHIED und WELTON^[4] hierzu eine Übersicht bzgl. der Orientierung eines Cl^- -Anions an einem Imidazolium-Kation, welche auf Basis von *ab initio* Berechnungen ermittelt wurden. Untersuchungen ergaben dabei, dass es mehr als eine energetisch stabile Position für das Halogenid-Anion in Bezug auf das Imidazolium-Kation gibt. Die sieben Positionen mit einem lokalen Energieminimum für das Cl^- -Ion in Umgebung eines Imidazolium-basierten Kations, welche in diversen Studien^[51-55] gefunden wurden, sind in Abbildung 3-7 abgebildet.

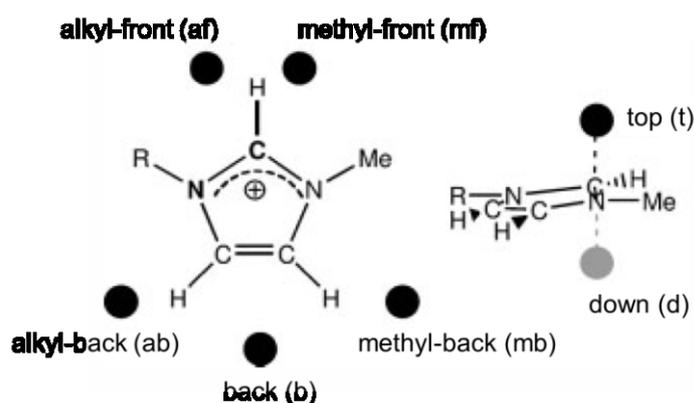


ABBILDUNG 3-7: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER POSITIONEN MIT EINEM LOKALEN ENERGIEMINIMUM FÜR EIN CHLORID-ION (DARGESTELLT ALS SCHWARZER/GRAUER PUNKT) IN UMGEBUNG EINES IMIDAZOLIUM-BASIERTE KATIONS (QUELLE ABBILDUNG: WASSERSCHIED UND WELTON^[4], BESCHRIFTUNG ERGÄNZT)

Hierbei sind fünf Positionen um den Imidazol-Ring und zwei über („top“) bzw. unter („down“) dem Imidazol-Ring in Nähe des Kohlenstoffatoms, welches von den beiden Stickstoffatomen im Ring umgeben ist, angeordnet. Dabei erfolgt die Bezeichnung der fünf einzelnen Positio-

nen um den Imidazol-Ring auf Basis ihrer Lage zur Vorder- („front“) bzw. Rückseite („back“) des Rings sowie ihrer Nähe zum Methyl- („methyl-“) bzw. Alkylrest („alkyl-“) des Kations. Die Vorderseite des Rings ist hierbei durch das von N-Atomen umgebene C-Atom definiert.

LOPES ET AL. zeigten anhand ihrer MD-Simulationsstudie eine Mikroseggregation in polare und unpolare Bereiche in der IL [bmim][PF₆] auf, welche die Wechselwirkungen und das Lösungsverhalten anderer Solvents in der IL beeinflussen. ^[56] Dieser Effekt der Aufteilung in polare und unpolare Regionen innerhalb der IL wird durch eine Verlängerung der Butyl-Seitenkettenlänge im Kation weiter verstärkt ^[57]. MENDEZ-MORALES ET AL. ^[58] ermittelten mit MD-Simulationen darüber hinaus thermodynamische Eigenschaften Imidazolium-basierender ILs in Mischung mit Alkohol unter Verwendung des Kraftfelds OPLS-AA (*engl. all-atom*). Dabei wurden als ILs [hmim][PF₆], [hmim][BF₄] und [hmim][Cl] sowie als Solvent die Alkohole Methanol und Ethanol verwendet. Zur Prüfung der Zuverlässigkeit des Kraftfeldes wurden die berechneten Dichten der reinen IL und des Alkohols mit experimentellen Werten verglichen, wobei eine maximale Abweichung von 1,8 % erreicht wurde. Ebenso die Ermittlung der Mischungsdichten lieferte eine gute Übereinstimmung zu den aus der Literatur bekannten Werten und bekräftigt damit die Eignung des Kraftfeldes OPLS-AA bei der Simulation IL-haltiger Systeme.

HOLLOCZKI ET AL. versuchten in ihrer Arbeit den Ursprung und die Begründung für die Ionizität einer IL zu finden und stellten dabei die Ausbildung bzw. Existenz von Ionenpaaren als Grund für die verminderte elektrische Leitfähigkeit einer IL dem Ladungstransfer innerhalb der IL gegenüber. Da aktuell noch kein Ionenpaar experimentell in der Flüssigphase einer IL nachgewiesen wurde, erläutern HOLLOCZKI ET AL. die Diskrepanz zwischen der Gesamtmobilität der Ionen und der gemessenen Leitfähigkeit der IL mit Hilfe von DFT-Berechnungen sowie durch MD-Simulationen anhand der Rolle des Ladungstrfers zwischen den Ionen einer IL. Durch den Ladungstransfer innerhalb der Ionen einer IL entsteht aus der Summe der Partialladungen der Atome der einzelnen Ionen die Nettoladung des jeweiligen Ions. Simulativ^[59, 60] wie experimentell^[61] konnte der Ladungstransfer bereits beobachtet werden, sodass der Wert der Nettoladung des einzelnen Kations und Anions nicht wie angenommen 1 beträgt, sondern aufgrund von Ladungsverschiebungen unterhalb von diesem liegt. Als Konsequenz daraus wird durch ein Ion weniger Ladung transportiert als ursprünglich angenommen, was in einem Abfall in der Leitfähigkeit der IL resultiert und eine Ionizität kleiner 1 erklären könnte. Aufgrund dieser Erkenntnisse über den Ladungstransfer zwischen den Ionen einer IL kann die Abweichung der Ionizität vom Wert 1 als Zusammenspiel aus Ionenpaar-Bildung und Ladungstransfer interpretiert werden. ^[62] Für eine Übersicht zur kontroversen Meinung über die Existenz von Ionenpaaren in ILs dient ein Review von KIRCHNER ET AL., in welchem sie zusammenfassend explizit Gründe für und gegen das Vorhandensein von

Ionenpaaren in einer IL gegenüberstellen und dadurch die Komplexität sowie die Wichtigkeit für ein besseres Verständnis über die Ursache des Verhaltens von ILs aufzeigen. ^[63]

Die Vorhersage thermodynamischer Phasengleichgewichte IL-haltiger Systeme kann mit Hilfe des COSMO-RS Modells erfolgen. Eine umfangreiche systematische Analyse zur Validierung des Modells hinsichtlich seiner Anwendbarkeit auf die Vorhersage von LLEs in binären IL-Alkohol-Systemen stellt die Arbeit von FREIRE ET AL. dar. Die Untersuchungen erfolgten anhand binärer Systeme bestehend aus Imidazolium- $[C_n\text{mim}]^+$ und Pyridinium-Kationen $[C_n\text{mpy}]^+$ (mit $n = 2 - 8$), den Anionen $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]^-$ sowie der homologen Reihe der Alkohole von Ethanol bis Oktanol. Dabei wurde separat der Einfluss des Anions, des Kations, der Kohlenstoffseitenkettenlänge des Kations sowie die Kettenlänge des Alkohols beobachtet. Das Ergebnis dieser Studie zeigte, dass das COSMO-RS Modell mit zunehmender Kettenlänge sowohl im Alkohol als auch im Kation der IL zu größeren Abweichungen zwischen experimentellen und vorhergesagten Werten führt. Nichtsdestotrotz liefert das Modell eine qualitativ gute Übereinstimmung bzw. Annäherung an die experimentell bestimmten LLEs, sodass es für ein Screening unterschiedlicher ILs zur Vorhersage von LLEs mit Alkoholen geeignet ist. ^[64] Im Gegensatz zu der Arbeit von FREIRE ET AL. zeigen die Ergebnisse von WLAZLO ET AL. ^[65] auf Basis des COSMO-RS Modells bei der Vorhersage von Aktivitätskoeffizienten in unendlicher Verdünnung sowie ternäre LLEs IL-haltiger Systeme eine starke Abweichung im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten. Dies macht deutlich, dass trotz der allgemein bekannten, qualitativ guten Vorhersagequalität des COSMO-RS Modells ein tieferes Verständnis zur Beschreibung der Struktur der IL notwendig ist, um die Vorhersagequalität noch weiter zu verbessern. Daher beschreiben LEE ET LIN ^[66] die IL über eine Reaktionsgleichung mittels einer Dissoziationskonstanten in Abhängigkeit der IL-Konzentration im System als eine Mischung aus neutralem Ionenpaar und dissoziierten Ionen unter Verwendung des COSMO-SAC Modells. Durch den Einsatz der Dissoziationskonstante wird bei den in der Arbeit dargestellten Vorhersagen für die binären LLEs von IL, bestehend aus Imidazolium-Kation und $[\text{PF}_6]^-$ -Anion, und Alkohol eine deutliche Verbesserung erzielt. Analog zur Arbeit von LEE ET LIN kam bereits vorher in der Arbeit von SPONSEL-LORENZ ET AL. ^[11, 67] ein Dissoziationsgrad bei der Beschreibung der IL zum Einsatz. Hierin wurde die Vorhersagequalität unter Verwendung des COSMO-RS Modells für binäre LLEs IL-Alkohol-haltiger Systeme verbessert, indem die Zusammensetzung der IL aus neutralem IL-Molekül und dissoziierten Ionen in der Feedlösung zur iterativen Lösung des Phasengleichgewichts definiert wurde.

3.2 Grundlagen der chemischen Thermodynamik

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen hinsichtlich der zum Verständnis der Arbeit notwendigen Kenntnisse der chemischen Thermodynamik erläutert. Dabei werden Phasen-

gleichgewichtsbedingungen in kondensierten, binären Systemen, die Betrachtung von Elektrolyten in der Thermodynamik sowie die Ermittlung von Verteilungskoeffizienten besprochen.

3.2.1 Phasengleichgewichte in kondensierten Systemen

Allgemein gilt, dass ein System, bestehend aus zwei Phasen *I* und *II* sich genau dann im Gleichgewicht befindet, wenn thermisches, mechanisches und chemisches Gleichgewicht im System vorliegt. Somit sind die Temperatur *T*, der Druck *P* und das chemische Potential μ_i jeder Komponente *i* für beide Phasen identisch (siehe Gleichung 3.3 - 3.5).

$$T^I = T^{II} \quad 3.3$$

$$P^I = P^{II} \quad 3.4$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad 3.5$$

Analog zur Bedingung des chemischen Gleichgewichtes aus Formel 3.5 kann hierfür das Isofugazitätskriterium, wie in folgender Formel 3.6 beschrieben, herangezogen werden. Hierbei entspricht f_i der Fugazität der Komponente *i* in der entsprechenden Phase.

$$f_i^I = f_i^{II} \quad 3.6$$

3.2.1.1 Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewicht

Abgeleitet aus dem Isofugazitätskriterium können zur Beschreibung des Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichtes analog der Fugazitäten auch die Aktivitäten eines Stoffes *i* herangezogen werden. Hierzu ist Gleichung 3.7 notwendig, welche die Aktivität a_i einer Komponente als Quotient aus der Fugazität f_i der Komponente in dieser Phase und der Standardfugazität f_{0i}^L in der flüssigen Phase (L) beschreibt.

$$a_i = \frac{f_i}{f_{0i}^L} \quad 3.7$$

Ausgehend vom gleichen Referenzzustand einer Komponente *i* für beide Phasen *I* und *II*, bei welchem die Komponente *i* als Reinstoff bei gegebenem Systemdruck und gegebener Systemtemperatur betrachtet wird, ergibt sich die Ermittlung des Phasengleichgewichtes für die Systemtemperatur und den Systemdruck aus der Gleichheit der Aktivitäten a_i für die jeweiligen Komponenten *i* in den unterschiedlichen Phasen (siehe Gleichung 3.8). ^[68]

$$a_i^I = a_i^{II} \quad 3.8$$

Daraus folgt zur Berechnung des Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichtes eines binären Systems bestehend aus zwei Phasen das in Formel 3.9 dargestellte γ - γ -Konzept. ^[68]

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad 3.9$$

Hierbei stehen x_i für den Molenbruch und γ_i für den Aktivitätskoeffizienten der Komponente i in der jeweiligen Phase I bzw. II. Bei Betrachtung der allgemeinen mathematischen Beschreibung des chemischen Potentials μ_i einer Komponente i in der flüssigen Phase (siehe Gleichung 3.10) wird ersichtlich, warum bei identischem Referenzzustand einer Komponente für beide Phasen die Gleichheit der entsprechenden chemischen Potentiale ebenso durch die Gleichheit der Aktivitäten der Komponente in beiden Phasen ausgedrückt werden kann. ^[68]

$$\mu_i = \mu_{0i}^L(T, P) + RT \ln(a_i) = \mu_{0i}^L(T, P) + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i) \quad 3.10$$

Bei Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit bzw. der Abhängigkeit vom Molenanteil x_i des Aktivitätskoeffizienten γ_i einer Komponente i innerhalb einer Mischung können gemäß nachfolgenden Formeln 3.11 und 3.12 zwei Grenzfälle definiert werden.

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad 3.11$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = \gamma_i^\infty \quad 3.12$$

Für den Fall, dass der Molenanteil x_i einer Komponente i gegen den Wert 1 strebt und die Mischung sich somit dem Reinstoff der Komponente i annähert, wird der Aktivitätskoeffizient γ_i der Komponente i gleich 1. Für den gegenläufigen Fall, dass der Molenanteil x_i einer Komponente i gegen 0 läuft, so strebt der Aktivitätskoeffizient dieser Komponente gegen einen festen Grenzwert, dem sogenannten Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung γ_i^∞ . ^[30, 68, 69]

3.2.1.2 Fest-Flüssig-Phasengleichgewicht

Zur Berechnung von Fest-Flüssig-Gleichgewichten (SLEs) wird wie im Fall des LLEs vom Isofugazitätskriterium (siehe Gleichung 3.6) ausgegangen. Daraus ergibt sich, unter Berücksichtigung

sichtigung der Standardfugazitäten f_{0i} der flüssigen (L) und der festen (S) Phase, bei welchen die Komponente i als reine Flüssigkeit bzw. reinen Feststoff bei Systemdruck und -temperatur herangezogen wird, sowie des Molenbruchs x_i und der Aktivitätskoeffizienten γ_i , Gleichung 3.13. [68-70]

$$(x_i \gamma_i f_{0i})^L = (x_i \gamma_i f_{0i})^S \quad 3.13$$

Daraus ergibt sich mit Hilfe der Schmelzenthalpie Δh_{0i}^{SL} , der Schmelztemperatur T_{0i}^{SL} und bei Annahme einer konstanten molaren Wärmekapazität Δc_{pi} ($=c_{pi}^L - c_{pi}^S$) folgende Beziehung für die Berechnung eines SLEs (Gleichung 3.14). [68]

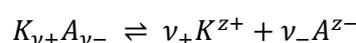
$$-\ln \frac{x_i^L \gamma_i^L}{x_i^S \gamma_i^S} = \ln \frac{f_{0i}^L}{f_{0i}^S} = \frac{\Delta h_{0i}^{SL}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{0i}^{SL}} \right) - \frac{\Delta c_{pi} (T_{0i}^{SL} - T)}{RT} + \frac{\Delta c_{pi}}{R} \ln \frac{T_{0i}^{SL}}{T} \quad 3.14$$

Darüber hinaus kann bei Betrachtung eines einfachen eutektischen Systems (Kristallisation eines reinen Feststoffs: $x_i^S \gamma_i^S = 1$) und der Vereinfachung, dass sich der zweite und dritte Term (Abhängigkeiten von der Wärmekapazität) nahezu aufheben, die Schröder-van-Laar-Gleichung (3.15) zur Berechnung eines SLEs herangezogen werden. [68]

$$\ln x_i^L \gamma_i^L = -\frac{\Delta h_{0i}^{SL}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{0i}^{SL}} \right) \quad 3.15$$

3.2.2 Thermodynamik von Elektrolytlösungen

Für die Berechnung von Phasengleichgewichten von Systemen mit Elektrolyten, welche im Falle dieser Arbeit durch eine ionische Flüssigkeit dargestellt werden, muss das chemische Potential der einzelnen Bestandteile bzw. Ionen für den Elektrolyten zusammengefasst werden. Dies ist erforderlich, da die Elektroneutralität der Lösung gewährleistet werden muss. Die durch Dissoziation des Elektrolyten entstandenen Kationen und Anionen hängen folglich voneinander ab. Allgemein kann die Dissoziation eines Elektrolyten durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden. [68, 69, 71]



Dabei stehen die Abkürzungen K und A stellvertretend für Kation und Anion, v_+ und v_- für die stöchiometrischen Koeffizienten sowie z_+ und z_- für die Ladung des Kations bzw. Anions. Daraus ergibt sich für die Elektroneutralität die Bedingung in Formel 3.16.

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0 \quad 3.16$$

Für die Ermittlung des chemischen Potentials des Elektrolyten gilt Formel 3.17.

$$\mu_{K\nu_+A\nu_-} = \nu_+ \mu_{K^{z_+}} + \nu_- \mu_{A^{z_-}} \quad 3.17$$

Das chemische Potential für den Referenzzustand des Elektrolyten, der durch den Elektrolyten als Reinstoff repräsentiert wird, berechnet sich analog. „0“ zeigt hierbei den Zustand des Reinstoffes an.

$$\mu_{0,K\nu_+A\nu_-} = \nu_+ \mu_{0,K^{z_+}} + \nu_- \mu_{0,A^{z_-}} \quad 3.18$$

Somit ergibt sich für die vollständige, ausführliche Formulierung des chemischen Potentials des Elektrolyten mit Hilfe der Aktivität bzw. der Molenbrüche und Aktivitätskoeffizienten folgende Formel 3.19. Hierbei werden zur Vereinfachung „+“ und „-“ für das Kation und Anion eingeführt.

$$\mu_{K\nu_+A\nu_-} = \mu_{0,K\nu_+A\nu_-} + RT \ln(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}) = \mu_{0,K\nu_+A\nu_-} + RT \ln(x_+^{\nu_+} x_-^{\nu_-}) + RT \ln(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}) \quad 3.19$$

3.3 QSAR / QSPR – Gruppenbeitragsmethoden

Quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehungen (QSAR, *engl. Quantitative Structure-Activity Relationships*) bzw. Quantitative Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (QSPR, *engl. Quantitative Structure Property Relationships*) stellen den Zusammenhang einer chemischen Struktur eines Moleküls mit einer spezifischen Wirkung bzw. Eigenschaft des Moleküls dar. Somit ist es mit Hilfe dieser mathematischen Beziehungen möglich, eine Abschätzung über bestimmte Zielgrößen, wie chemischen und physikalischen Eigenschaften, eines Moleküls zu treffen, ohne dass zeit- und kostenintensive, experimentelle Untersuchungen nötig sind. Erstmals postuliert wurde eine solche Struktur-Wirkungsbeziehung von CRUM-BROWN UND FRASER, die die biologische Aktivität eines Moleküls Φ als Funktion dessen chemischer Struktur C beschrieben haben (Formel 3.20).^[72-75]

$$\phi = f(C) \quad 3.20$$

Eine Art der QSPR sind die sogenannten Gruppenbeitragsmethoden (GBM). Dabei wird die chemische Struktur von Molekülen in strukturelle Gruppen unterteilt, wobei jeder Gruppe ein definierter Gruppenbeitrag zugewiesen wird. Mit Hilfe einer mathematischen Beziehung lässt sich so folglich anhand der eingeteilten Gruppen und ihrer Beiträge eine bestimmte Zielgröße ermitteln. Für GBM erfolgt eine Unterteilung in drei Kategorien: 0., 1. und 2. Ordnung.^[76]

Für GBM 0. Ordnung wird lediglich die Summenformel des zu untersuchenden Moleküls benötigt und weder im Molekül vorhandene Bindungsarten noch die räumliche Ausdehnung und Anordnung des Moleküls berücksichtigt. Bei Methoden 1. Ordnung werden im Gegensatz zur 0. Ordnung nicht alle Atome eines Moleküls separat für sich betrachtet, sondern Atome zu strukturellen Gruppen zusammengefasst, sodass auch intramolekulare Bindungen in die Vorhersage von Stoffeigenschaften miteinfließen. Eine der bekanntesten GBM 1. Ordnung wurde von JOBACK und REID^[77] entwickelt und dient mitunter der Ermittlung von Bildungseigenschaften. Für eine weitere Verbesserung der Vorhersagequalität von GBM hinsichtlich Fehlerabweichung und Zuverlässigkeit wurden Gruppenbeitragsmethoden 2. Ordnung eingeführt. Hierbei wird neben den strukturellen Gruppen auch deren unmittelbare Umgebung im Molekül miteinbezogen. Folglich werden elementar identische Gruppen noch einmal differenziert betrachtet, wenn sie an unterschiedliche Nachbaratome angrenzen.^[76]

Weiterführende Gruppenbeitragsmethoden, wie bspw. UNIFAC, ermöglichen die Ermittlung von Wechselwirkungseigenschaften wie den Aktivitätskoeffizienten und damit unter anderem die Vorhersage von Phasengleichgewichten.^[68, 70, 78, 79]

3.4 Quantenchemie

In diesem Abschnitt sollen die Grundlagen der numerischen Quantenchemie dargelegt werden, welche für die Ausarbeitung dieser Arbeit notwendig waren. Dabei werden die Konformeranalyse und Aggregatsbildung, die Dichtefunktionaltheorie (DFT) sowie das COSMO-RS-Modell betrachtet.

3.4.1 Konformeranalyse und Aggregatsbildung

Konformationsisomere, Rotamere oder auch Konformere sind Moleküle, welche eine identische chemische Summenformel sowie identischen Strukturaufbau aufweisen, jedoch aufgrund der Rotation von Molekülteilen um drehbare Einfachbindungen innerhalb des Moleküls eine unterschiedliche räumliche Anordnung aufweisen. Dabei bildet ein Molekül nicht dauerhaft ein bestimmtes Konformer ab, sondern wandelt sich fortlaufend in verschiedene Konformere um. Der Anteil bzw. die Häufigkeit eines einzelnen Konformers ergibt sich hierbei aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts. Die Untersuchung des thermodynamischen und kinetischen Verhaltens jener Konformere wird als Konformeranalyse bezeichnet.

^[80-82] Eine Konformeranalyse kann dabei mit Hilfe von Energieminimierungsmethoden, Monte Carlo oder Molekulardynamiksimulationen erfolgen.^[83] Im weiteren Verlauf dieses Kapitels soll hierbei jedoch lediglich kurz auf Energieminimierungsmethoden sowie Molekulardynamik-Simulationen eingegangen werden, da diese in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kamen. Weiterführende Informationen und Erläuterungen sind der Literatur zu entnehmen.^[11, 82-85] Aufbauend auf die Konformeranalyse für ein Molekül kann ebenso der energetisch günstigste Zustand für eine Aggregation von zwei oder mehr Molekülen, wie bspw. für Ionenpaare oder Cluster von ILs, gefunden werden. Zum Auffinden von aggregierten Molekülen und deren räumliche Koordination zueinander können ebenso Energieminimierungsmethoden, Molekulardynamik-Simulationen sowie auf intermolekularen Wechselwirkungen beruhende Kontaktwahrscheinlichkeiten zwischen Molekülen herangezogen werden. Zur Beschreibung der potentiellen Energie in einem System, welche zur Konformeranalyse benötigt wird, sind Kraftfelder (z.B. MM+, AMBER, OPLS, ...) von Nöten. Mit Hilfe dieser können energetische Veränderungen im System aufgrund von Bindungslängen, -winkel, -rotation und Wechselwirkungen von ungebundenen Teilen des Systems abgeleitet werden. Das Kraftfeld ist dabei in Abhängigkeit des untersuchten Systems zu wählen.^[82, 83]

3.4.1.1 Energieminimierung

Beim Kriterium der Energieminimierung für die Suche nach Konformeren erfolgt eine zufällige Änderung der Torsionswinkel im untersuchten Molekül, um die Konformation mit dem niedrigsten Energielevel zu finden. Dabei gilt es zu beachten, dass die Minimierungsalgorithmen lediglich lokale Minima der potentiellen Oberflächenenergie finden, nicht jedoch zwangsläufig auch das globale Energieminimum. Energieminimierungsmethoden können dabei in zwei Klassen nach Ableitungen erster (z.B. *steepest descents method*) und zweiter Ordnung (z.B. Newton-Raphson-Methode) unterteilt werden.^[82-84] Mittels Algorithmus zur Energieminimierung wird eine Geometrieoptimierung basierend auf kleinen Veränderungen der Molekülstruktur durch Rotation von Bindungen verbunden mit Variation der Bindungslänge und -winkel des untersuchten Moleküls durchgeführt. Um mehrere mögliche Konformationen des Moleküls zu finden, die sich in einem lokalen Energieminimum befinden, kann jeweils die identische Ausgangsstruktur oder das gefundene Konformer im Energieminimum verwendet werden. Für die Suche nach mehreren Konformeren gilt zu beachten, ein Kriterium für die Abgrenzung von zwei Konformeren auf Basis ihrer Energie und geometrischen Struktur zu definieren, um Duplikate auszuschließen und dadurch eine zu große Gewichtung eines Konformers in einer späteren Simulation zu vermeiden.^[82, 84]

3.4.1.2 Molekulardynamik

Mit Hilfe der Molekulardynamik ist es möglich, die Konformeranalyse für ein Molekül oder Aggregate von Molekülen direkt in einem definierten Lösungsmittel durchzuführen und somit

die Konformere speziell für ein bestimmtes Lösungsmittel zu ermitteln. Im Allgemeinen beschreibt die Molekulardynamik-Simulation die Lösung der Bewegungsgleichungen nach Newton von Molekülen / Teilchen eines Systems in einzelnen, definierten Zeitschritten. ^[86]

Randeffekte können bei der MD-Simulation mittels Simulation einer periodischen Box minimiert werden. Hierbei wird die Simulationsbox sich periodisch wiederholend identisch um die eigentliche virtuelle Simulationsbox vervielfacht, sodass die finite Box von sich selbst in jegliche Richtung umgeben ist. Dies bedeutet, dass Moleküle, welche sich auf der einen Seite aus der Box bewegen, auf der anderen Seite wieder in die Box eintreten. ^[84, 86]

Zur Betrachtung der Wechselwirkungen in einem System werden drei Potentialfunktionen unterschieden: ungebundene Wechselwirkungen, gebundene Wechselwirkungen und Einschränkungen. Die ungebundenen, paarweisen Wechselwirkungen beinhalten einen repulsiven, einen dispersen sowie einen Coulomb-Term. Der repulsive und disperse Anteil werden mit Hilfe des Lennard-Jones-Potentials abgebildet, wohingegen der Coulomb-Term zusätzlich für geladene Atome verwendet wird. Die ungebundenen Wechselwirkungen werden auf Basis einer „Nachbarliste“, welche ungebundene Atome innerhalb eines bestimmten Radius enthält, berechnet. Gebundene Wechselwirkungen basieren auf einer definierten Liste von Atomen und sind nicht ausschließlich Paar-Wechselwirkungen. Hinzu kommen hier Wechselwirkungen der Bindungsdehnung (2 Atome), des Bindungswinkels (3 Atome) und durch Bindungsdihedrale (4 Atome). Die Einschränkungen können genutzt werden, um bspw. die Bewegung des Systems einzuschränken, um größere Abweichungen zu vermeiden oder um Ergebnisse aus experimentellen Daten in die Simulation einfließen zu lassen. ^[87]

Die Rahmenbedingungen einer MD-Simulation werden zudem auch durch die Wahl des Kraftfeldes vorgegeben. Kraftfelder sind aus zwei verschiedenen Komponenten aufgebaut. Zum einen aus einem Set an Gleichungen, welche die Potentialenergien generieren, aus welchen wiederum die Kräfte im System abgeleitet werden. Zum anderen enthält das Kraftfeld die notwendigen Parameter, welche in den Gleichungen verwendet werden. ^[87]

Des Weiteren kann mit Hilfe der MD-Simulation auf Basis unterschiedlicher Algorithmen die Analyse der Ausbildung von Clusterstrukturen oder Aggregaten erfolgen. Hierzu werden bspw. die Methoden *single linkage*, *Jarvis Patrick* und *gromos* eingesetzt. Grundlage aller Methoden ist die Betrachtung des Abstandes zwischen zwei oder mehreren Strukturen. ^[87]

Detailliertere Ausführungen zur Molekulardynamik-Simulation sind der Literatur^[11, 82, 83, 86, 87] zu entnehmen.

3.4.2 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Die Dichtefunktionaltheorie ist eine quantenmechanische Methode zur Berechnung von Molekülstrukturen sowie deren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Basierend auf

der aus der Quantenmechanik bekannten Schrödinger-Gleichung, auf welche im Folgenden kurz eingegangen werden soll, ersetzt die DFT die Wellenfunktion ψ eines Systems durch die Elektronendichte ρ . Die Schrödinger-Gleichung ermöglicht theoretisch die Lösung der Wellenfunktion eines beliebigen Systems. Jedoch ist diese nur für ein Eielektronensystem, wie zum Beispiel dem Wasserstoffatom, eindeutig lösbar und stößt bei Mehrelektronensystemen aufgrund der Komplexität und des großen zeitlichen Rechenaufwands an ihre Grenzen.^[71, 88-90] Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung für Mehrelektronensysteme müssen daher Vereinfachungen und Näherungen verwendet werden. Hierzu gehören semiempirische sowie ab-initio-Verfahren. Die semiempirischen Methoden greifen dabei zur Abschätzung gewisser Terme auf experimentelle Daten, wie physikalische Eigenschaften oder spektroskopische Daten, zurück oder setzen auf Grundlage bestimmter Annahmen zur vereinfachten Lösung Terme der Schrödinger-Gleichung gleich Null. Ab-initio-Verfahren berechnen hingegen alle Terme und benötigen daher hohe Rechenleistung bei hoher Rechendauer zur Lösung.^[71] Durch die Verwendung der Elektronendichte anstelle der Wellenfunktion eines Systems ist es mit Hilfe der DFT möglich, die für die Lösung der Wellenfunktion zu betrachtenden notwendigen Koordinaten von einer Anzahl von $3N$, wobei N die Anzahl der Elektronen im System darstellt, auf lediglich drei Koordinaten, unabhängig von der Anzahl der Elektronen im System, zu reduzieren. Durch die damit verbundene Reduktion an Variablen wird die Lösung der Schrödinger-Gleichung für Mehrelektronensysteme deutlich vereinfacht und folglich die benötigte Rechenzeit verkürzt. Entsprechend dem Hohenberg-Kohn-Theorem gilt hierbei, dass in einem nicht entarteten Grundzustand die Wellenfunktion eine Funktion der ortsabhängigen Elektronendichte ist. Zur Bestimmung der Elektronendichte werden die Kohn-Sham-Gleichungen und deren iterative Lösung für jedes einzelne Elektron im System herangezogen. Die Kohn-Sham-Gleichungen beschreiben dabei N Eielektronen-Schrödinger-Gleichungen.^[88, 90] Die klassische DFT-Berechnung eignet sich auf Basis intramolekularer Wechselwirkungen zur Bestimmung von Moleküleigenschaften im Vakuum und der Gasphase.^[8, 91]

Mit Hilfe von Kontinuumsolvatationsmodellen^[92-94] ist es zudem möglich, Moleküleigenschaften im flüssigen Medium durch Einbeziehung von intermolekularen Wechselwirkungen zu ermitteln. Ein Vertreter der Kontinuumsolvatationsmodelle ist das von KLAMT UND SCHÜÜR-MANN entwickelte Conductor-like Screening Model (COSMO)^[95]. Dieses ermöglicht die Beschreibung elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen einem Molekül und seinem umgebenden Solvent. Dabei bildet das gelöste Molekül im dielektrischen Kontinuums-Medium (unendlich ausgedehnter elektrischer Leiter) eine Kavität aus, deren Oberfläche als Solvent-zugängliche Oberfläche (engl. solvent accesible surface, SAS) bezeichnet wird und die Austauschfläche bzw. Schnittstelle zum Lösungsmittel darstellt. Diese Oberfläche weist auf Basis der Oberflächenladungsverteilung des gelösten Moleküls eine entgegengesetzte Partial-

ladungsverteilung für das abschirmende Solvent auf. Anhand dieser Oberflächenladungsverteilung ist die Ermittlung von elektrostatischen Wechselwirkungen durch die Solvation des Moleküls möglich. ^[95]

3.4.3 Conductor-like Screening Model for Realistic Solvation (COSMO-RS)

Das COSMO-RS Modell bietet die Möglichkeit Vorhersagen über das Verhalten von Stoffgemischen rein aufgrund der Strukturformel der beteiligten Komponenten zu treffen. Mittels einer Kombination aus Quantenchemie mit den hier stattfindenden COSMO-Berechnungen (siehe vorherigen Abschnitt 3.4.2) und statistischer Thermodynamik lassen sich das chemische Potential sowie der Aktivitätskoeffizienten für eine beliebige Komponente eines Systems berechnen. Die mittels COSMO-Berechnung ermittelte abschirmende Oberfläche eines gelösten Moleküls wird in einzelne Segmente mit einer bestimmten Fläche a_i und Ladungsdichte σ_i unterteilt, aus welchen sich das für ein Molekül charakteristische σ -Profil zusammensetzt. Zudem ist die Gesamtenergie des ideal, elektrostatisch abgeschirmten Moleküls aus den DFT-Rechnungen bekannt. Auf Basis der paarweisen Wechselwirkung zwischen Oberflächensegmenten unterschiedlicher Moleküle im System kann die sogenannte Misfit-Energie E_{MF} ermittelt werden (Formel 3.21), welche die aufgrund der Wechselwirkung der beiden Oberflächensegmente verbleibende Restladung beschreibt. ^[6-9, 91, 96-98]

$$E_{MF}(\sigma, \sigma') = a_{eff} \frac{\alpha'}{2} (\sigma + \sigma')^2 \quad 3.21$$

Hier steht a_{eff} für die effektive Kontaktfläche der beiden Oberflächensegmente, α' für einen empirisch angepassten Parameter sowie σ und σ' für die beiden Oberflächenladungsdichten der Oberflächensegmente der beiden in Wechselwirkung tretenden Moleküle. ^[91]

Mittels statistischer Thermodynamik können anhand der mikroskopischen Oberflächenwechselwirkungsenergien die makroskopischen, thermodynamischen Eigenschaften eines Systems beschrieben werden. Hierzu werden die Wahrscheinlichkeitsverteilungen $p_i(\sigma)$ der Oberflächenladungsdichte (= σ -Profil) der Systemkomponenten benötigt. Aus der Summe der σ -Profile der einzelnen Systemkomponenten ergibt sich mit Formel 3.22 unter Berücksichtigung der Gewichtung des molaren Anteils einer Komponente x_i im System das σ -Profil des Gesamtsystems S. ^[91]

$$p_s(\sigma) = \sum_i x_i p_i(\sigma) \quad 3.22$$

Auf Basis des σ -Profils $p_S(\sigma)$ des Gesamtsystems kann das σ -Potential $\mu_S(\sigma)$ ^[6, 91] berechnet werden, mit Hilfe dessen das pseudo-chemische Potential $\mu_i^{P,S}$ einer Komponente i im System S nach Formel 3.23 beschrieben werden kann.

$$\mu_i^{P,S}(\sigma) = \mu_i^{C,S}(\sigma) + \int p_i(\sigma)\mu_S(\sigma)d\sigma \quad 3.23$$

$\mu_i^{C,S}$ stellt dabei den kombinatorischen Anteil zur Ermittlung des chemischen Potentials dar, welcher von der kombinatorischen, freien Energie des Systems abgeleitet ist.^[91]

Das chemische Potential μ_i einer Komponente i ergibt sich aus dem pseudo-chemischen Potential $\mu_i^{P,S}$ der Komponente i im System S mit Hilfe der Addition eines Korrekturterms.^[91, 97, 99]

$$\mu_i(\sigma) = \mu_i^{P,S}(\sigma) + RT\ln x_i \quad 3.24$$

Neben der Berechnung des chemischen Potentials oder der Vorhersage anderer thermodynamischer Eigenschaften in Flüssigkeiten ermöglicht das COSMO-RS Modell eine Abschätzung für das chemische Potential μ_i^{Gas} einer reinen Komponente in der Gasphase. (Formel 3.25)

$$\mu_i^{Gas} = E_{Gas}^i - E_{COSMO}^i - \omega_{Ring}n_{Ring}^i + \eta_{Gas} \quad 3.25$$

Dabei sind E_{Gas}^i und E_{COSMO}^i quantenchemische Gesamtenergien des Moleküls i in der Gasphase bzw. im COSMO-Leiter. Die restlichen Beiträge zum chemischen Potential in der Gasphase beinhalten einen Korrekturterm für Ring-Strukturen im Molekül (ω_{Ring} als anpassbaren Parameter und n_{Ring}^i für die Anzahl der Ringatome im Molekül) sowie die Verbindung η_{Gas} zwischen dem Referenzzustand der freien Energie des System in der Gasphase im Vergleich zur Flüssigphase.^[91]

Zudem kann aus den oben gezeigten Ableitungen des COSMO-RS Modells die freie Gibbs'sche Solvatationsenergie g_i^{Solv} für die Lösung eines Moleküls i in einer Flüssigphase analog Formel 3.26 abgeschätzt werden. Hierzu wird das chemische Potential μ_i^{Gas} der reinen Komponente in der Gasphase (Formel 3.25) und das chemische Potential $\mu_i^{P,S,\infty}$ der Komponente bei unendlicher Verdünnung in Lösung benötigt.^[91]

$$g_i^{Solv} = \mu_i^{P,S,\infty} - \mu_i^{Gas} \quad 3.26$$

Neben der Solvatationsenergie ist es des Weiteren möglich die Kontaktwahrscheinlichkeit P_{AB} zwischen zwei Molekülen A und B einer Mischung zu berechnen. Dies erfolgt mittels folgender Formel 3.27. [91]

$$P_{AB} = \frac{x_B \sum_{iA} \sum_{jB} A_i A_j \gamma_i \gamma_j e^{-E_{ij}/kT}}{A_{total}^A A_{total}} \quad 3.27$$

Dabei stehen i und j für die jeweiligen Oberflächensegmente der Moleküle A und B, x_B für den Molenbruch des Moleküls B in der Mischung, A und A_j für die Oberfläche der jeweiligen Segmente der Moleküle A und B, A_{total}^A für die gesamte Oberfläche des Moleküls A, A_{total} für die gesamte Oberfläche aller Moleküle in der Mischung, γ_i und γ_j für die Aktivitätskoeffizienten der Oberflächensegmente der Moleküle A und B sowie E_{ij} für die Wechselwirkungsenergie der Oberflächensegmente i und j.

4 Material und Methoden

In diesem Kapitel werden zu Beginn die in dieser Arbeit experimentell verwendeten Materialien beschrieben und anschließend die Methodik hinsichtlich theoretischer Berechnungen erläutert. Dabei wird auf die Entwicklung der Gruppenbeitragsmethode ebenso eingegangen wie auf die Modellierung von Aktivitätskoeffizienten und Phasengleichgewichten.

4.1 Verwendete Materialien / Chemikalien

Für die Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchungen wurden folgende ionische Flüssigkeiten sowie Lösungsmittel verwendet. Tabelle 4-1 liefert hierzu eine Übersicht der eingesetzten ILs.

TABELLE 4-1: ÜBERSICHT DER IN DIESER ARBEIT VERWENDETEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN

Chemikalie	Hersteller	Reinheit	CAS-Nummer
1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid	Merck KGaA	zur Synthese	65039-09-0
1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid	Merck KGaA	zur Synthese	79917-90-1
1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid	Iolitec GmbH	> 98 %	171058-17-6
1-Octyl-3-methylimidazoliumchlorid	CRT, FAU Erlangen*	> 98 %	64697-40-1

*Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Eine Auflistung hinsichtlich der benötigten Lösungsmittel ist in Tabelle 4-2 zu finden.

TABELLE 4-2: ÜBERSICHT DER IN DIESER ARBEIT VERWENDETEN LÖSUNGSMITTEL

Chemikalie	Hersteller	Reinheit	CAS-Nummer
Methanol	Merck KGaA	≥ 99,9 %	67-56-1
Ethanol	Merck KGaA	≥ 99,9 %	64-17-5
1-Propanol	Merck KGaA	≥ 99,8 %	71-23-8
1-Butanol	Merck KGaA	≥ 99,8 %	71-36-3
1-Pentanol	Alfa Aesar	≥ 99 %	71-41-0
1-Hexanol	Sigma-Aldrich	≥ 99 %	111-27-3

4.2 Massenspektrometrie

Zur Analyse der IL-Alkohol-Lösungen wurde ein Massenspektrometer (MS) der Firma *AB Sciex* des Typs *QTrap2000* mit Elektrospray-Ionisationsquelle verwendet. Dabei werden die vorbereiteten Lösungen mit einer Konzentration von 0,02, 0,2, 2 und 5 mmol l⁻¹ mit Hilfe einer Spritzenpumpe bei einem Volumenstrom von 3 µl min⁻¹ dem Massenspektrometer zugeführt.

Die Aufnahme und Auswertung der Massenspektren erfolgt mit identischer Software, welche auch zur Steuerung des MS eingesetzt wird. Dabei handelt es sich um das kommerziell erhältliche Programm *Analyst*[®] v1.5 der Firma *Sciex*. Die bei der Durchführung der zur Analyse eingestellten Geräteparameter sind für die Untersuchung der positiv und negativ geladenen Komponenten in folgender Tabelle 4-3 zusammengefasst.

TABELLE 4-3: GERÄTESPEZIFISCHE PARAMETER DES MS ZUR ANALYSE DER IL-ALKOHOL-LÖSUNGEN

Parameter	Positiver Modus	Negativer Modus
Massenbereich / Da	10 - 1600	
Detektionszeit / s	3	
Scan-Zyklen / -	50	
Ionisationsspray-Spannung / V	5500	-4500
Declustering-Potential / -	80	
Eingangs-Potential	10	

Vor der Herstellung der IL-Alkohol-Lösungen wurden die ILs mit Hilfe der Karl-Fischer-Titration (*C20 Coulometric KF Titrator* der Firma *Mettler Toledo*) auf ihren Wassergehalt überprüft. Dabei wird als Referenz zuerst reines Ethanol auf seinen Wassergehalt $w_{\text{Wasser, EtOH}}$ vermessen, um anschließend aus dem Wassergehalt der Probe $w_{\text{Wasser, Probe}}$ (verdünnte Lösung aus IL und Ethanol) den Wassergehalt der IL $w_{\text{Wasser, IL}}$ zu bestimmen. Dies erfolgt mit Gleichung 4.1.

$$w_{\text{Wasser, IL}} = \frac{w_{\text{Wasser, Probe}}(m_{\text{IL}} + m_{\text{EtOH}}) - w_{\text{Wasser, EtOH}}m_{\text{EtOH}}}{m_{\text{IL}}} \quad 4.1$$

Die Massen m_{IL} und m_{EtOH} beziehen sich dabei auf die für die Herstellung der verdünnten Probe eingewogenen Massen der IL und des Ethanols.

Zur einfacheren Vergleichbarkeit der unterschiedlichen IL-Alkohol-Lösungen erfolgte bei der Auswertung der MS-Messungen eine interne Normierung auf die jeweils in der entsprechenden Probe detektierte Anzahl an freien Kationen im positiven bzw. Anionen im negativen Modus im System nach Formel 4.2. Hierzu wird aus der Anzahl der detektierten Cluster die Anzahl gebundener Kationen bzw. Anionen in diesem Cluster ermittelt und dieses anschließend auf die Anzahl freier Monomere des Kations bzw. Anions normiert. Somit wird das Verhältnis in Cluster gebundener Monomere zu freien Monomeren in der Lösung erhalten.

$$N_m/N_0 = \frac{(m + 1) \cdot N_m^*}{N_0} \quad 4.2$$

Hierbei stehen N_m^* für die detektierte Anzahl des m-ten Clusters ($[\text{Kation}(\text{Kation-Anion})_m]^+$ bzw. $[\text{Anion}(\text{Kation-Anion})_m]^-$) und N_0 für die aufgezeichnete Anzahl an freien Kationen oder Anionen in der Probe. N_m stellt dabei die Anzahl an gebundenen Kationen bzw. Anionen im jeweiligen m-ten Cluster dar.

Zur Veranschaulichung der internen Normierung des MS-Spektrums (nach Formel 4.2) dient Abbildung 4-1. Beispielhaft wird hierfür die Analyse positiv geladener Cluster in der IL-Alkohol-Lösung des Systems [bmim]Cl-Methanol bei einer IL-Konzentration von 5 mmol l^{-1} abgebildet. Hierbei wird ersichtlich, dass Peaks, welche nicht direkt einem IL-Cluster zuzuordnen sind, wie bspw. Zerstörungsprodukte des Kations, aus dem Massenspektrum verschwinden und dadurch die für die Analyse relevanten Peaks deutlicher hervorkommen. Gerade im Hinblick auf größere Cluster wird ersichtlich, dass die dargestellten Peaks in Relation zum nicht normierten MS-Spektrum größer werden. Dies resultiert daraus, dass die Anzahl dieser Clusterstrukturen zwar verhältnismäßig gering ist, durch die Normierung jedoch die größere Anzahl an einzelnen, gebundenen Kationen im Cluster hervorgehoben und deutlicher wird. Zudem zeigt sich, dass zum einen das Signal der freien Kationen bei 100 % liegt, da diese als Normierungsfaktor der internen Normierung dienen, und zum anderen in diesem Fall über den gesamten, massenspektrometrisch erfassbaren Bereich ($(m/z) \leq 1600 \text{ Da}$) Cluster bis zu einer Größe von K_9A_8 detektiert werden. Falls größere Cluster vorhanden sind, können diese hier nicht mehr im Massenspektrum abgebildet werden.

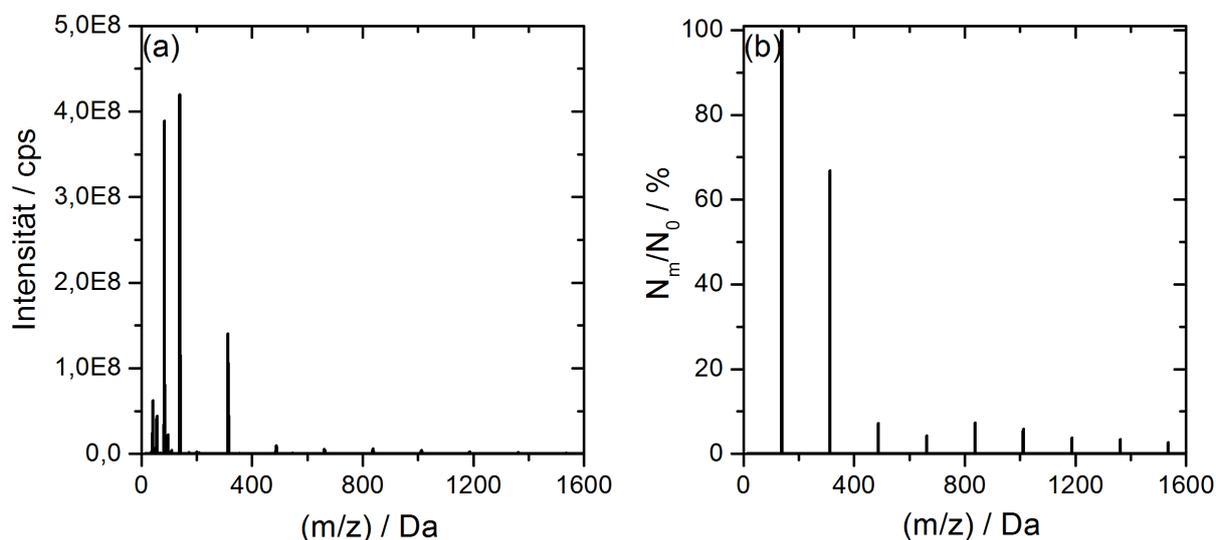


ABBILDUNG 4-1: (A) MASSENSPEKTRUM FÜR DAS SYSTEM [BMIM]CL-METHANOL, $c = 5 \text{ MMOL L}^{-1}$; (B) NORMIERTES MASSENSPEKTRUM FÜR DAS SYSTEM [BMIM]CL-METHANOL, $c = 5 \text{ MMOL L}^{-1}$

4.3 Entwicklung von Gruppenbeitragsmethoden

Für die Entwicklung einer Gruppenbeitragsmethode (GBM) gibt es eine definierte Vorgehensweise. Auf Basis einer Stoffdatenbank, welche mit Hilfe einer Literaturrecherche durch experimentell ermittelte Daten der gesuchten bzw. vorherzusagenden Stoffgröße erstellt wird, werden die Komponenten der untersuchten Stoffklasse in ihre Strukturgruppen zerlegt. Bevor die Einteilung in Test- (~ 20 % der Stoffdatenbank) und Trainingsset (~ 80 %) erfolgen kann, werden experimentelle Daten, die mit einer großen Unsicherheit behaftet sind, sowie Komponenten, die Strukturgruppen enthalten, welche in der gesammelten Stoffdatenbank zu selten vorkommen, aussortiert. Als Quelle für die Literaturrecherche werden in dieser Arbeit für die Entwicklung beider Gruppenbeitragsmethoden die durch das National Institute of Standards and Technology (NIST) zur Verfügung gestellte Datenbasis „Ionic Liquids Standard Reference Database #147 ILThermo (v2.0)“ verwendet. Abbildung 4-2 stellt schematisch eine Übersicht des Entwicklungsprozesses einer Gruppenbeitragsmethode dar.

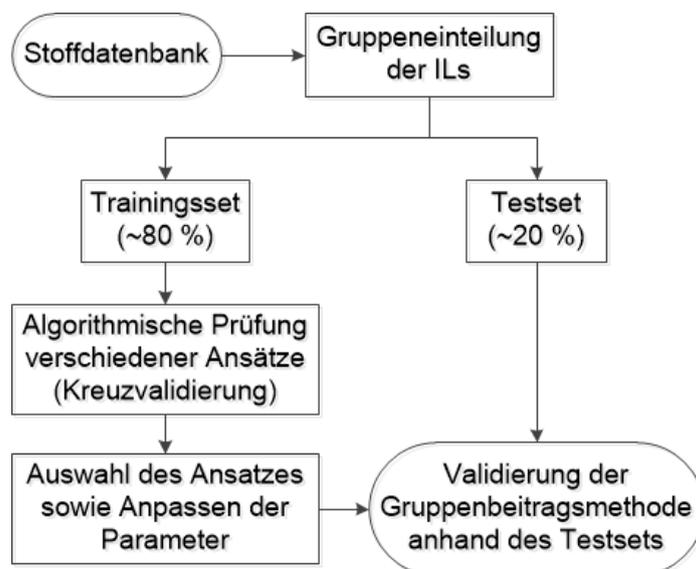


ABBILDUNG 4-2: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES ENTWICKLUNGSPROZESSES EINER GRUPPENBEITRAGSMETHODE FÜR STOFFGRÖßEN VON IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN

Zur praktischen Veranschaulichung der Zerlegung einer Komponente in ihre Strukturgruppen dient Abbildung 4-3. Dabei ist beispielhaft die Strukturgruppeneinteilung der IL 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluormethansulfonat ($[bmim][TfO]$) gezeigt.

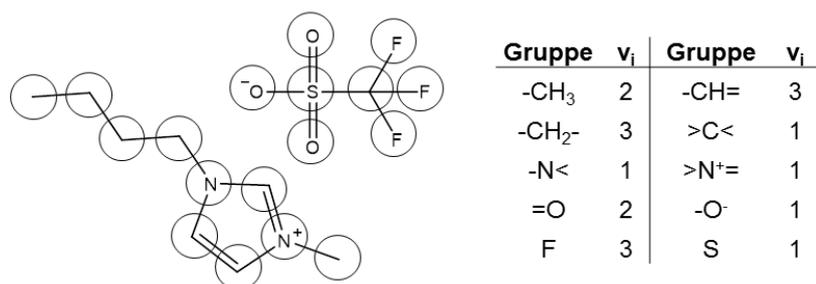


ABBILDUNG 4-3: BEISPIELHAFTES DARSTELLUNG DER STRUKTURGRUPPENEINTEILUNG FÜR [BMIM][TfO]

Die Ermittlung der Gruppenbeiträge erfolgt ausschließlich im Trainingsset mittels des Levenberg-Marquardt-Algorithmus. Dabei wird ein nicht-lineares Ausgleichsproblem numerisch hinsichtlich der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. ^[100] Für das Auffinden der besten Anpassung wird eine Kreuzvalidierung anhand des Trainingsset durchgeführt. Hierbei wird pro Durchlauf des Algorithmus ein zufälliger Teil der Datensätze aussortiert und die Gruppenbeiträge an die übrigen Datensätze angepasst. Anschließend werden für die aussortierten Daten, welche als sogenanntes Sub-Testset fungieren, die Fehlermaße berechnet und somit schon eine interne Validierung der bestimmten Parameter im Trainingsset erreicht. Mögliche Methoden hierfür sind die LOO- (leave one out), bei der pro Zyklus genau ein Datensatz zufällig aussortiert wird, und die LMO- (leave more out) Kreuzvalidierung, bei welcher pro Wiederholung ein bestimmter Prozentsatz (in diesem Fall 10 %) des Trainingssets in das Sub-Testset verschoben werden. ^[101-103] Um eine zufällige Beschreibung der gesuchten Stoffgröße mit den gefundenen Parametern mit minimaler Abweichung auszuschließen, wird zudem eine Y-Randomization durchgeführt. Diese ordnet die gefundenen Gruppenbeiträge zufällig den Strukturgruppen zu und berechnet auf Basis dieser Einteilung erneut ein Bestimmtheitsmaß der Methode. Ist dieses Bestimmtheitsmaß gering, lässt sich dadurch der Verdacht widerlegen, dass die Parameter lediglich rein zufällig das Trainingsset gut beschreiben. ^[104] Zur externen Validierung der GBM wird abschließend das vorher aussortierte Testset herangezogen.

4.3.1 Schmelzeigenschaften Ionischer Flüssigkeiten

Hinsichtlich der Entwicklung einer Gruppenbeitragsmethode zur Vorhersage von Schmelzeigenschaften Ionischer Flüssigkeiten wurde eine Stoffdatenbank bestehend aus 121 IL-Datensätzen erstellt, wovon 95 ILs im Trainingsset und 26 ILs im Testset einsortiert wurden. Aufgrund der vorhandenen Anzahl einzelner Strukturgruppen wurde in diesem Fall die Strukturgruppeneinteilung über die IL als Einheit vorgenommen und keine Unterscheidung zwischen Strukturgruppen in Kation oder Anion getroffen. Tabelle 4-4 veranschaulicht die für die Entwicklung der Gruppenbeitragsmethode verwendeten Strukturgruppen. Dabei wird ersichtlich, dass zusätzlich zu den kleineren Strukturgruppen ebenso Korrekturterme für Teile von

Molekülen berücksichtigt wurden, welche in einer größeren Anzahl in der Stoffdatenbank aufgetreten sind.

TABELLE 4-4: ÜBERSICHT DER IN DER ERSTELLTEN STOFFDATENBANK VORKOMMENDEN STRUKTURGRUPPEN HINSICHTLICH DER GRUPPENBEITRAGSMETHODE FÜR DIE SCHMELZEIGENSCHAFTEN VON ILS

Anzahl		Anzahl	
Kohlenstoffgruppen		Stickstoffgruppen	
-CH ₃	119	C≡N	9
-CH ₂ -	115	-N<	29
>CH-	5	>N ⁺ <	40
-CH=	71	>N ⁺ =	58
>C=	30	>NH ⁺ -	9
>C<	34	-NH ₃ ⁺	14
=CH ₂	3	-N ⁻	22
Sauerstoffgruppen		Fremdatome/Ionen	
-O-	5	F	35
=O	50	S	38
-O ⁻	31	-S ⁻	6
-OH	10	-P ⁻	3
Korrekturterme		-Cl ⁻	21
NTF ₂	19	ClO ₄ ⁻	4
Ammonium	53	-I ⁻	6
Imidazolium	29	-Br ⁻	16
Pyridinium	30	NO ₃ ⁻	9
Pyrrolidinium	7	BF ₄ ⁻	3

Die für die GBM hinsichtlich der Schmelztemperatur von ILS getesteten mathematischen Ansätze sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst.

TABELLE 4-5: ÜBERSICHT GETESTETER MATHEMATISCHER ANSÄTZE FÜR DIE GBM ZUR VORHERSAGE DER SCHMELZTEMPERATUR VON ILS

Mathematische Ansätze	
$T_{0i}^{SL} = \sum_{i=1}^n v_i B_i$	4.3
$T_{0i}^{SL} = A + \sum_{i=1}^n v_i B_i$	4.4
$T_{0i}^{SL} = A + \frac{\sum_{i=1}^n v_i B_i}{M}$	4.5
$T_{0i}^{SL} = A + \sum_{i=1}^n (v_i B_i + (v_i C_i)^2)$	4.6
A: fixer Parameter B _i , C _i : Gruppenbeiträge v _i : Häufigkeit M: Molare Masse	

4.3.2 Validierung der Gruppenbeitragsmethode mittels Fehlerrechnung

Die Validierung einer GBM wird nach den von GRAMATICA^[103] und TROPSHA ET AL.^[105] in Kapitel 3.3 vorgeschlagenen Kriterien hinsichtlich ihrer Sinnhaftigkeit und Anwendbarkeit bewertet. Die im vorherigen Abschnitt erwähnten Fehlermaße sind konkret in den Formeln 4.7 - 4.9 dargestellt. Dabei handelt es sich um den mittleren absoluten Fehler (MAE, engl. *mean absolute error*), den mittleren absoluten prozentualen Fehler (MAPE, engl. *mean absolute percentage error*) sowie um das Bestimmtheitsmaß für das gesamte Trainingsset (R^2) bzw. des Sub-Testsets (Q^2). Für das Bestimmtheitsmaß ist festzuhalten, dass bei einem Wert von Null, der Durchschnittswert der experimentellen Daten ein genauso gutes Ergebnis liefern würde wie die vorhergesagten Werte. Ergänzt werden diese Fehlermaße durch das Fehlermaß der „combined experimental and predictive uncertainty“ (CEPU, Formel 4.10 und 4.11). Dieses liegt in der Arbeit von MÜLLER begründet und schafft eine gesamtheitliche Einschätzung der entwickelten GBM durch Kombination der experimentellen sowie vorhergesagten Fehler.^[106]

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i^{exp} - y_i^{calc}| \quad 4.7$$

$$MAPE = \frac{1}{n} \cdot 100\% \sum_{i=1}^n \frac{|y_i^{exp} - y_i^{calc}|}{y_i^{exp}} \quad 4.8$$

$$R^2, Q^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{exp} - y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i^{exp} - \bar{y}_i^{exp})^2} \quad 4.9$$

$$CEPU_{rel} = \frac{\sum_{i=1}^n \sqrt{(\Delta^{rel} y_i^{exp})^2 + \left(\frac{y_i^{exp} - y_i^{calc}}{y_i^{exp}} \right)^2}}{n} \quad 4.10$$

$$CEPU_{abs} = \frac{\sum_{i=1}^n \sqrt{(\Delta^{abs} y_i^{exp})^2 + (y_i^{exp} - y_i^{calc})^2}}{n} \quad 4.11$$

In den Formeln steht die Variable n für die Anzahl der Datenpunkte, y_i^{exp} für das experimentelle und y_i^{calc} für das berechnete Stoffdatum sowie \bar{y}_i^{exp} für den Mittelwert der experimentellen Daten. $\Delta^{rel} y_i^{exp}$ stellt die relative und $\Delta^{abs} y_i^{exp}$ die absolute Abweichung des experimentellen Fehlers des jeweiligen Stoffdatenpunktes dar.

4.4 Molekulardynamik-Simulation

Zur Durchführung von Molekulardynamik-Simulationen wird in dieser Arbeit die Software Gromacs (Version 5.0.6) ^[87] verwendet. Der Einsatz von Molekulardynamik-Simulationen dient zur Untersuchung der Clusterbildung ionischer Flüssigkeiten sowie der Strukturbestimmung von Ionenpaaren hinsichtlich der räumlichen Koordination zwischen Kation und Anion. Nachfolgende Abbildung 4-4 zeigt zusammenfassend die Vorgehensweise bei der Erstellung, Berechnung und Auswertung für die in dieser Arbeit durchgeführten Molekulardynamik-Simulationen.

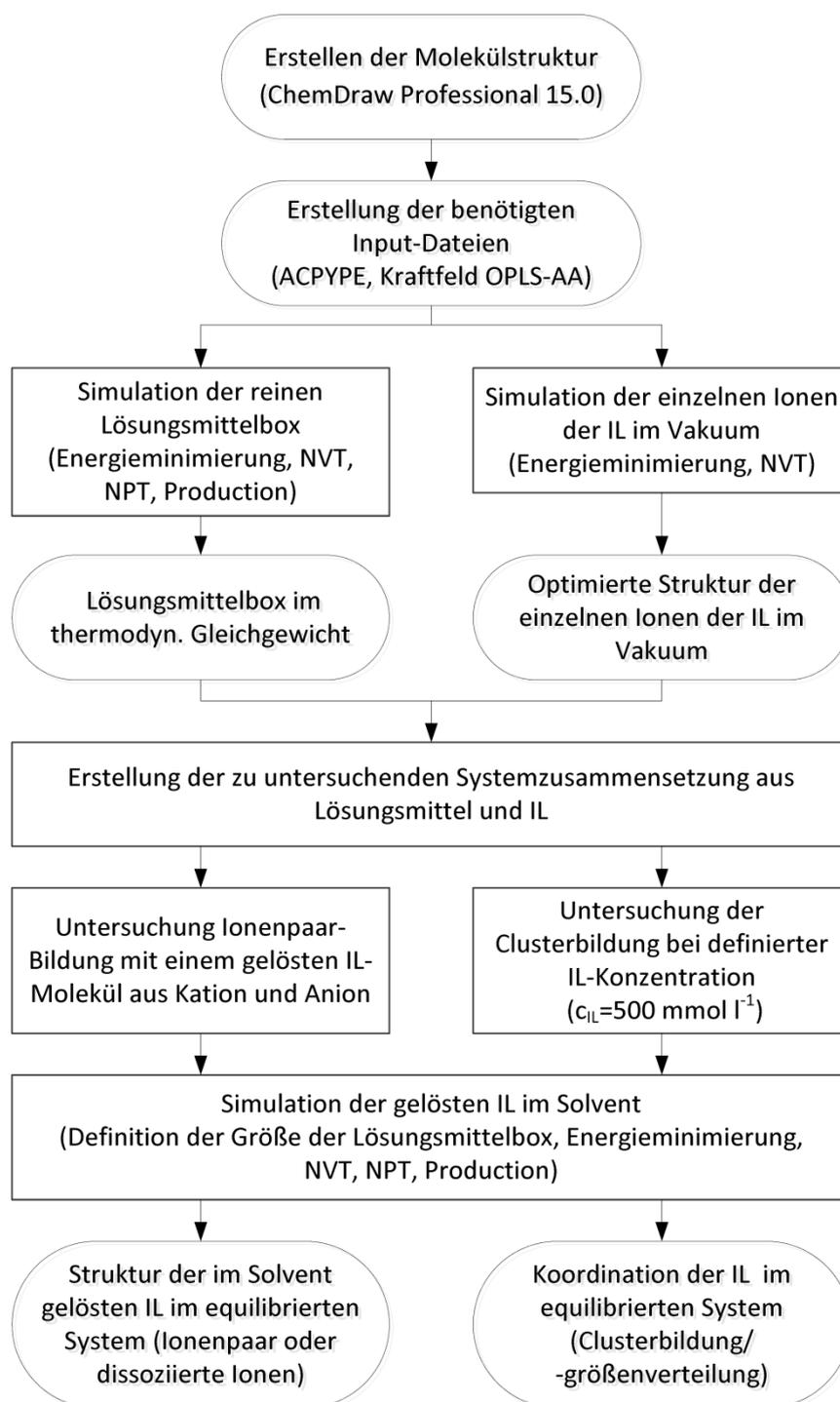


ABBILDUNG 4-4: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER VORGEHENSWEISE FÜR IN DIESER ARBEIT DURCHFÜHRTE MOLEKULARDYNAMIK-SIMULATIONEN

Analog obiger Abbildung erfolgt die Erstellung der Input-Daten, wie der Molekülstrukturen und der dazugehörigen -topologien, mit der Software ChemDraw Professional (Version 15.0, PerkinElmer Informatics) und dem Skript ACPYPE (AnteChamber PYthon Parser interfacE) ^[107]. Als Kraftfeld, welches Potentialfunktionen sowie die Parameter hinsichtlich der Wechselwirkungen der Moleküle miteinander definiert, wird in dieser Arbeit OPLS-AA (engl. *optimized potentials for liquid simulations - all atoms*) ^[108] verwendet. Die Auswahl des Kraftfeldes resultierte auf Basis der mit dem OPLS-AA-Kraftfeld durchgeführten Studien, welche in

der Literatur zu finden sind ^[58, 109-113]. Bevor ein System aus IL und Lösungsmittel simuliert werden kann, wird zunächst die reine Lösungsmittelbox ohne IL-Moleküle im thermodynamischen Gleichgewicht ermittelt. Dies erfolgt anhand von vier Prozessschritten, die im Zuge einer Molekulardynamik-Simulation durchzuführen sind. Dem ersten Schritt der Energieminimierung des Systems, folgen die Berechnungen des Systems bei konstanter Anzahl N an Molekülen, konstanter Temperatur T und zum ersten bei konstantem Volumen V (engl. *number, volume, temperature*, kurz: NVT) sowie in einem weiteren Schritt bei konstantem Druck (engl. *number, pressure, temperature*, kurz: NPT). Abgeschlossen wird die MD-Simulation mit dem Produktionsschritt (engl. *production*). Um eine optimierte Ausgangsstruktur für die Ionen der IL zu erhalten, werden diese im Vakuum ebenso einer Energieminimierung sowie dem Berechnungsschritt bei konstanter Anzahl, Temperatur und konstantem Volumen unterzogen. Hierbei entfallen im Vakuum die beiden Prozessschritte, welche an einen konstanten Druck gebunden sind. Zur Erstellung der gewünschten Systemzusammensetzung aus IL und Lösungsmittel wird die benötigte Anzahl an Ionen der IL der Lösungsmittelbox zugegeben. Hierbei wird in dieser Arbeit unterschieden, ob speziell die Ausbildung von Ionenpaaren der IL und deren Struktur oder die allgemeine Tendenz der IL zur Clusterbildung in einem bestimmten Solvent beobachtet werden soll. Für den ersten Fall werden lediglich ein Kation sowie ein Anion in die Lösungsmittelbox eingesetzt, wohingegen die Untersuchungen bzgl. der Clusterbildung bei einer konstanten IL-Konzentration von $c_{IL} = 500 \text{ mmol l}^{-1}$ - resultierend aus einer konstanten Anzahl von Ionen der IL (45 Kationen und 45 Anionen) und Anpassung der Lösungsmittelmoleküle - zur Vergleichbarkeit für die unterschiedlichen Systeme durchgeführt werden. Die Entscheidung die Studien der Clusterbildung bei konstant 90 Ionen der IL im System durchzuführen, basiert auf der Tatsache, dass somit unabhängig vom Lösungsmittel eine identische Anzahl an Ionen der IL die Möglichkeit besitzen in Wechselwirkung miteinander zu treten und Cluster auszubilden, sowie der Problematik, dass eine größere Anzahl an Ionen aufgrund der vorhandenen und in diesem Fall limitierenden Rechnerleistung (verfügbarer Arbeitsspeicher) nicht möglich war. In Abhängigkeit von der Größe des Lösungsmittelmoleküls wurde die Größe der simulierten Box angepasst. Bei Betrachtungen von Systemen mit Wasser als Lösungsmittel wird das in Gromacs implementierte *simple point charge* (SPC) Modell herangezogen. Als Kriterien für das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts werden die Dichte, das Potential sowie die Energie des untersuchten Systems herangezogen.

Für die Auswertung der Ionenpaar-Bildung wird aus einer Konformeranalyse der zu beobachtenden Ionenpaar-Konformere beim sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen System das am häufigsten bzw. wahrscheinlichsten auftretende Konformer erhalten. Dabei wird das Konformer auf Basis der Schnittmenge der Häufigkeitsverteilungen des Gyrationradius sowie der Energie der analysierten Ionenpaare ermittelt. Dadurch kann das Kon-

former gefunden werden, welches hinsichtlich seiner geometrischen Ausdehnung sowie seines Energielevels am häufigsten beobachtet wird. Eine detaillierte Erläuterung der so durchgeführten Konformeranalyse ist in der Doktorarbeit von SPONSEL-LORENZ zu finden.^[11] Für dieses Konformer wird mittels DFT-Kalkulation mit der Software TURBOMOLE^[114] (Version 7.1) via *single point*-Berechnung die Oberflächenladung ermittelt. Dabei kommen als Basis-Set das *Triple Zeta Valence Potential* (TZVP)^[115, 116] in Kombination mit dem Funktional BP86^[117, 118], das Kontinuumsolvatationsmodell COSMO^[95, 119] sowie RI-Näherungen^[120] (*engl. resolution-of-the-identity approximation*) zur Beschreibung der Coulomb-Wechselwirkungen zum Einsatz. *Single point*-Berechnungen werden für Konformere aus MD-Simulationen verwendet, da hier die elektronische Struktur sowie die Energie des Konformers optimiert werden, während die geometrische Struktur des Konformers beibehalten wird.^[121]

Gromacs liefert mit Hilfe der Funktionen *gmx cluster* mit Clusterkriterium *single linkage* und anschließender Analyse mit *gmx clustsize* die Clusterverteilung innerhalb des betrachteten Systems. Dabei zählt das *single linkage* Verfahren zu den agglomerativen hierarchischen Clusterverfahren, bei welchem auch von der sogenannten *Nearest-Neighbour-Methode* gesprochen wird. Dies ist der Fall, da das Verfahren prinzipiell die Cluster bzw. Moleküle zu Clustern nach dem Kriterium der minimalen Distanz verknüpft, welche zwei Nachbarobjekte zueinander aufweisen. Entscheidend ist hierbei lediglich ein Objekt der beiden Moleküle bzw. Cluster, die zusammengefasst werden. Die Funktion *gmx clustsize* dient im Anschluss an die Detektion der Cluster dazu, die Größenverteilung der einzelnen Cluster abzubilden. Zur Auswertung der mittels Gromacs erhaltenen Ergebnisse der Clusterbildung im IL-Alkohol-System wird die jeweilige auf Atomen basierte Clustergrößenverteilung auf die Anzahl der im System enthaltenen IL-Moleküle normiert, um eine Vergleichbarkeit der einzelnen Systeme für die Bildung von Ionenpaaren sowie positiven und negativen Clustern zu gewährleisten. N_i ist der numerische Anteil eines Clusters i an der gesamten Anzahl an Clustern $N_{Cluster}$ im System für einen Zeitschritt t . Die Menge der jeweiligen Cluster wird für jeden berechneten Zeitschritt, bei welchem sich das System bereits im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ermittelt und über die Anzahl der zur Verfügung stehenden Zeitschritte (t_1 bis t_2) gemittelt, um so die Clustergrößenverteilung zu erhalten.

$$N_{Cluster} = \sum_{i=1}^{i=\text{größter Cluster}} N_i \quad 4.12$$

Somit ergibt sich die über alle im Gleichgewicht befindlichen Zeitschritte, gemittelte Anzahl an Clustern im System aus dem Quotienten (Formel 4.13) der Summe der Anzahl der Cluster $N_{Cluster}(t)$ der einzelnen Zeitschritte t und der Anzahl der Zeitschritte $N_{Zeitintervalle}$.

$$\bar{N}_{Cluster} = \frac{\sum_{t=Start}^{t=Ende} N_{Cluster}(t)}{N_{Zeitintervalle}} \quad 4.13$$

Für die Auswertung und Vergleichbarkeit der Clustergrößenverteilung der einzelnen IL-Alkohol-Systeme wird die Verteilung auf die Anzahl an IL-Ionen (90 IL-Ionen bestehend aus je 45 Kationen und Anionen) im System normiert. Die Abweichung von der Auswertemethodik der MS-Untersuchungen erfolgt aufgrund der Tatsache, dass in der MD-Simulation positiv wie negativ geladene Ionen bzw. Cluster gleichermaßen wie neutrale Ionenpaare betrachtet werden sollen, wobei letztere im Massenspektrometer nicht analysierbar waren. Zur Normierung wird die Anzahl N_{Ionen} der IL-Ionen eines Clusters m mit der aus der Clustergrößenverteilung über alle im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Zeitschritte erhaltenen numerischen Auftrittswahrscheinlichkeit dieses Clusters N_m multipliziert und durch die Gesamtzahl an IL-Ionen im System $N_{IL-Ionen,ges}$ geteilt (Formel 4.14).

$$X_m = \frac{N_{IL-Ionen}(m)}{N_{IL-Ionen,ges}} = \frac{\bar{N}_m \cdot N_{Ionen}(m)}{N_{IL-Ionen,ges}} \quad 4.14$$

Das hierdurch ermittelte, normierte Verhältnis X_m für einen Cluster m wird in dieser Arbeit für den Vergleich der anhand von MD-Simulationen betrachteten IL-Alkohol-Systeme verwendet.

4.5 Modellierung von Aktivitätskoeffizienten

Die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe des COSMO-RS Modells erfolgt im Allgemeinen nach dem in Abbildung 4-5 dargestellten Ablauf.

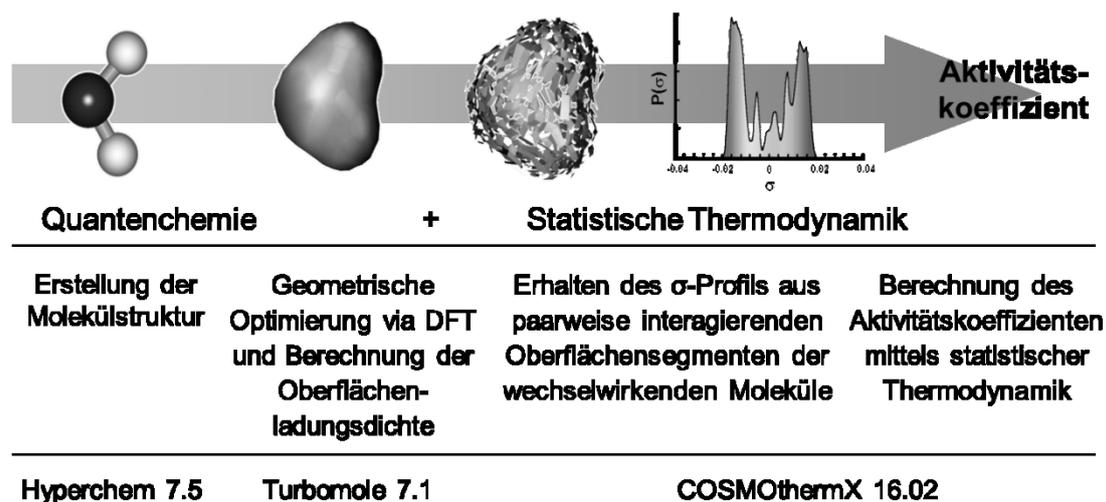


ABBILDUNG 4-5: SCHEMATISCHER ABLAUF ZUR ERMITTLUNG DES AKTIVITÄTSKOEFFIZIENTEN MIT ANGABE DER VERWENDETEN SOFTWARE

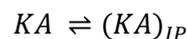
Mit der Software Hyperchem (Version 7.5, Hypercube Inc., USA) wird die benötigte Molekülstruktur gezeichnet und die daran anschließende Konformeranalyse durchgeführt. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, kann die Konformeranalyse ebenso mittels MD-Simulationen durchgeführt werden. Da dies jedoch mit einem deutlich vergrößerten Zeitaufwand verbunden ist, wird in der Regel die Konformeranalyse mit Hyperchem bevorzugt verwendet. Im Anschluss an die dabei erhaltenen geometrischen Strukturen erfolgt mit Hilfe von Turbomole (Version 7.1., COSMOlogic GmbH & Co. KG, Leverkusen) durch DFT-Kalkulationen eine geometrische und energetische Optimierung des Moleküls sowie die Berechnung der Oberflächenladungsdichte, auf Basis welcher mittels statistischer Thermodynamik die Interaktionen zwischen unterschiedlichen Molekülen eines Systems mit der Software COSMOthermX (Version 16.02, Parameterset BP_TZVP_C30_1501, COSMOlogic GmbH & Co. KG, Leverkusen) ermittelt und die Aktivitätskoeffizienten der entsprechenden Moleküle berechnet werden können.

Die Konformeranalyse mittels Hyperchem erfolgt auf Basis einer systematischen Veränderung der möglichen Torsionswinkel des untersuchten Moleküls. Dabei wird in dieser Arbeit das Kraftfeld MM+^[122-124] verwendet. Bevor Ionenpaare oder Cluster der Konformeranalyse unterzogen werden, wird mit Hilfe des Gradientenverfahrens (*steepest descent method*) vorab die dreidimensionale Geometrie der Struktur energetisch optimiert. Im Allgemeinen ist es Ziel einer Konformeranalyse ein Konformerset, gebildet aus den energieärmsten Konformeren des analysierten Moleküls, zu erhalten. Da in dieser Arbeit jedoch die Konformerstrukturen aus bis zu drei Molekülen bestehen, wird für Ionenpaare und Cluster-Strukturen lediglich das energieärmste Konformer gesucht und für weitere Untersuchungen verwendet. Im Fall der Ionenpaare erfolgt zudem eine gesonderte Studie, bei welcher Konformere gezielt in Abhängigkeit der Koordination zwischen Kation und Anion betrachtet werden. Als relevante Parameter für die Konformeranalyse wird die maximale Energiedifferenz zum ermit-

telten energieärmsten Konformer mit 20 kcal mol^{-1} definiert und Strukturen als Duplikate eingestuft, wenn der Energieunterschied zweier Konformere kleiner als 1 kcal mol^{-1} ist oder die mittlere quadratische Abweichung der Konformere weniger als $0,5 \text{ \AA}$ beträgt. Mit den so ermittelten Konformeren wird mit Hilfe der Software Turbomole eine Geometrie- und Energieoptimierung mit identischen Parametern wie die in Kapitel 4.4 beschriebene *single point*-Berechnung durchgeführt.

Für die Modellierung der Aktivitätskoeffizienten einer IL in ihrer entsprechenden Beschreibungsform wurde zunächst die Annahme getroffen, dass ein Mol einer IL in die den folgenden Reaktionsgleichungen entsprechenden ionischen Bestandteile zerfällt oder als Ionenpaar eine neutrale Form ausbildet. Die Darstellung der IL als ladungsneutrale Pseudokomponenten ist nötig, damit bei der iterativen Suche nach dem thermodynamischen Phasengleichgewicht keine geladenen Phasen gebildet werden. Dieser Fall könnte bspw. bei der Bestimmung eines LLEs mit Hilfe mehrerer Pseudokomponenten zur Beschreibung der IL auftreten und würde konsequenterweise zum Abbruch der Simulation führen. Die folgenden Formeln 4.15-4.23 leiten sich aus den im Theorieteil eingeführten Gleichungen (3.17-3.19) ab. Zur vereinfachten Darstellung wird dabei das Kation allgemein mit dem Buchstaben „K“ sowie das Anion mit „A“ abgekürzt, sodass die IL mit „KA“ dargestellt wird. Als Referenzzustand dient für alle betrachteten Fälle die reine IL bestehend aus vollständig dissoziierten Kationen und Anionen. Hierbei wird zwischen den folgenden Fällen unterschieden.

Fall 1: IL als neutrales Molekül bzw. Ionenpaar (IP)



Bei Verwendung des Ionenpaars zur Beschreibung der IL kann der Aktivitätskoeffizient $\ln \gamma_{IL}$ nach folgender Formel 4.15 ermittelt werden:

$$RT \ln \gamma_{IL} = \mu_{IP} - (\mu_{0,+} + \mu_{0,-}) + RT \ln \left(\frac{x_{IP}}{x_{IL}} \right) \quad 4.15$$

Für diesen Fall entspricht der experimentelle Molenbruch der IL x_{IL}^{exp} gleich dem in der Simulation eingesetzten Molenbruch der IL x_{IL}^{sim} und es gilt daher keine Umrechnung zwischen Experiment und Simulation für den Molenbruch zu beachten.

$$x_{IL}^{sim} = x_{IL}^{exp} \quad 4.16$$

Fall 2: IL vollständig dissoziiert in Kation (+) und Anion (-)



Für die IL in Form von dissoziiertem Kation und Anion stellt sich die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten laut Formel 4.17 dar. Dabei fließen sowohl für den Referenzzustand als auch für die Systembedingungen die chemischen Potentiale μ_+ bzw. μ_- des Kations bzw. Anions für die Beschreibung der IL ein.

$$RT \ln \gamma_{IL} = \mu_+ + \mu_- - (\mu_{0,+} + \mu_{0,-}) + RT \ln \left(\frac{x_+ x_-}{x_{IL}} \right) \quad 4.17$$

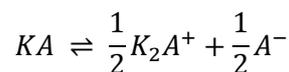
Hierbei gilt zu beachten, dass der experimentelle Molenbruch der IL sich von den Molenbrüchen für Kation und Anion in der Simulation unterscheidet. Im Allgemeinen kann der Molenanteil für Kation und Anion bzw. auch für den positiven oder negativen Cluster in Abhängigkeit der stöchiometrischen Koeffizienten v_+ und v_- über Formel 4.18 ermittelt werden.

$$x_+^{sim} = x_-^{sim} = \frac{v_+ x_{IL}^{exp}}{1 + (v_+ + v_- - 1) x_{IL}^{exp}} \quad 4.18$$

Für den Fall der IL in dissoziierter Form ergibt sich somit Formel 4.19:

$$x_+^{sim} = x_-^{sim} = \frac{x_{IL}^{exp}}{(1 + x_{IL}^{exp})} \quad 4.19$$

Fall 3: IL als positiver Cluster (Cl⁺) und einfaches Anion (-)



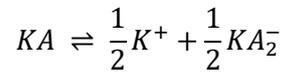
Die Ermittlung des Aktivitätskoeffizienten der IL erfolgt in diesem Fall unter Berücksichtigung der chemischen Potentiale des positiven Clusters $K_2 A^+$ und des Anions A^- mit Hilfe von Formel 4.20.

$$RT \ln \gamma_{IL} = \frac{1}{2} \mu_{Cl^+} + \frac{1}{2} \mu_- - (\mu_{0,+} + \mu_{0,-}) + RT \ln \left(\frac{x_{Cl^+}^{1/2} x_-^{1/2}}{x_{IL}} \right) \quad 4.20$$

Die Umrechnung des experimentellen Molenbruchs in die für die Simulation benötigten Molenbrüche des positiven und negativen Anteils der Pseudokomponente der IL vereinfacht sich zu Formel 4.21.

$$x_+^{sim} = x_-^{sim} = \frac{x_{IL}^{exp}}{2} \quad 4.21$$

Fall 4: IL als einfaches Kation (+) und negativer Cluster (Cl-)

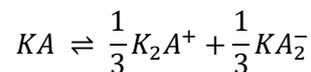


Fall 4 stellt die IL bestehend aus ihrem Kation K^+ und negativen Clusters KA_2^- dar. Deren Molenbrüche sowie chemischen Potentiale im System werden in Formel 4.22 zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten herangezogen.

$$RT \ln \gamma_{IL} = \frac{1}{2}\mu_+ + \frac{1}{2}\mu_{Cl-} - (\mu_{0,+} + \mu_{0,-}) + RT \ln \left(\frac{x_+^{1/2} x_{Cl-}^{1/2}}{x_{IL}} \right) \quad 4.22$$

Analog dem vorherigen Fall 3 sind die stöchiometrischen Koeffizienten auch für die Betrachtung der IL als Kation und negativen Cluster gleich 0,5. Damit können die zur Simulation benötigten Molenbrüche ebenfalls mit Formel 4.21 ermittelt werden.

Fall 5: IL als positiver (Cl+) und negativer Cluster (Cl-)



Dieser Fall stellt den Extremfall unter den Pseudokomponenten, welche für die Beschreibung der IL in dieser Arbeit verwendet werden, dar. Hierbei wird die IL mittels eines positiv und eines negativ geladenen Clusters beschrieben. Somit ergibt Formel 4.23 für die Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten der IL.

$$RT \ln \gamma_{IL} = \frac{1}{3}\mu_{Cl+} + \frac{1}{3}\mu_{Cl-} - (\mu_{0,+} + \mu_{0,-}) + RT \ln \left(\frac{x_{Cl+}^{1/3} x_{Cl-}^{1/3}}{x_{IL}} \right) \quad 4.23$$

Unter Berücksichtigung des hier vorliegenden stöchiometrischen Koeffizienten von 1/3 wird der für die Simulation einzusetzende Molenbruch des positiven und negativen Clusters mit Formel 4.24 anhand des experimentellen Molenbruchs der IL berechnet.

$$x_+^{sim} = x_-^{sim} = \frac{\frac{1}{3}x_{IL}^{exp}}{1 - \frac{1}{3}x_{IL}^{exp}} \quad 4.24$$

Als Referenzzustände für die dargestellten Fälle können entweder die reine IL bestehend aus ihrem dissoziierten Kation und Anion oder die reine IL bestehend aus den im Fall eingesetzten Pseudokomponenten verwendet werden. Dies hat auf die Vorhersage von LLEs keinen Einfluss, da der Anteil des Referenzzustandes analog dem γ - γ -Konzept auf beiden Seiten der Gleichung zu finden ist und sich dadurch aufhebt. Für die Betrachtung von SLEs ist die Wahl des Referenzzustandes der IL hingegen wichtig und kann einen entscheidenden Einfluss auf die Vorhersage des SLEs nehmen. Daher wird im späteren Verlauf dieser Arbeit die Wahl des Referenzzustandes für den Fall der SLEs variiert und die daraus erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

4.6 Ermittlung der Solvatationsenergie

Mit Hilfe der in Kapitel 3.4.3 beschriebenen Formel 3.26 zur Berechnung der Solvatationsenergie ist es prinzipiell möglich die Solvatationsenergie für den Lösungsprozess eines Moleküls in einem Solvent zu berechnen. Im Fall von komplexeren oder geladenen Molekülstrukturen wie Ionen, Ionenpaaren oder Clustern einer IL wird jedoch für eine zuverlässigere Aussage neben der .cosmo-Datei noch die Energie des reinen Ions, Ionenpaars bzw. Clusters in der Gasphase E_{Gas} als Eingangsparameter benötigt. Diese muss in einem separaten Schritt berechnet werden, da die in COSMOthermX implementierte Abschätzung von E_{Gas} für derartige Molekülstrukturen nicht geeignet ist. Daher erfolgt für die Ermittlung der Energie in der Gasphase in dieser Arbeit eine Vibrationsanalyse mittels TURBOMOLE (Version 7.1), deren Ergebnis anschließend in der Vorhersage der entsprechenden Solvatationsenergie mit COSMOthermX (Version 16.02, BP_TZVP_C30_1501.ctd) in Form einer .energy-Datei berücksichtigt wird. Für die Vibrationsanalyse kommen dabei als Basisset das *Triple Zeta Valence Plus Polarization* (def2-TZVPP) ^[116] in Kombination mit dem Funktional B3-LYP ^[125, 126] sowie RI-Näherungen ^[120] zum Einsatz.

4.7 Ermittlung von Phasengleichgewichten

Nach der Darstellung der iterativen Methodik zur Ermittlung von LLEs und SLEs soll in diesem Kapitel darüber hinaus erläutert werden, wie in dieser Arbeit die IL in flüssiger Phase auf molekularer Ebene für die Ermittlung der Phasengleichgewichte beschrieben wird.

4.7.1 Methodik zur iterativen Ermittlung von LLEs und SLEs

Die Ermittlung von Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichten erfolgt mit Hilfe des COSMO-RS-Modells in Kombination mit einem zur iterativen Lösung des Gleichgewichtes eigens ge-

schriebenen Matlab-Code. Für die Anwendung des COSMO-RS-Modells wird die Software COSMOthermX (Version C30 16.02) verwendet. Als Parametersatz dient dabei identisches Basis-Set TZVP, welches auch für die Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten verwendet wurde. Ebenso ist, wie im Fall der Aktivitätskoeffizienten, aufgrund des Vorkommens von ILS und somit eines Elektrolyten auch hier die Unterscheidung zwischen experimentellem und zur Simulation verwendetem Molenbruch wichtig und somit eine eindeutige Definition dieser zwingend erforderlich. Hierfür werden analog der im vorherigen Kapitel 4.5 die Formeln 4.16, 4.19, 4.21 und 4.24 eingesetzt. Zur leichteren Beschreibung der eingeführten Pseudokomponenten werden diese mit entsprechenden Abkürzungen bezogen auf die in Kapitel 4.5 vorgestellten Fälle versehen:

- Fall 1: ladungsneutrales Ionenpaar → IP
- Fall 2: vollständig dissoziiert in einzelne Ionen → DIS
- Fall 3: positiver Cluster und einfaches Anion → PCL
- Fall 4: negativer Cluster und einfaches Kation → NCL
- Fall 5: positiver und negativer Cluster → CL

Zudem werden die Dissoziationskonstanten φ , α , β_K , β_A , β_{KA} der unterschiedlichen Pseudokomponenten eingeführt, welche jeweils den Anteil einer Pseudokomponente an der IL widerspiegeln und damit die Zusammensetzung der IL aus den fünf Pseudokomponenten definieren:

- IP → φ
- DIS → α
- PCL → β_K
- NCL → β_A
- CL → β_{KA}

Folgendes Schema aus Abbildung 4-6 zeigt die beschriebene Methodik zur iterativen Ermittlung von LLEs.

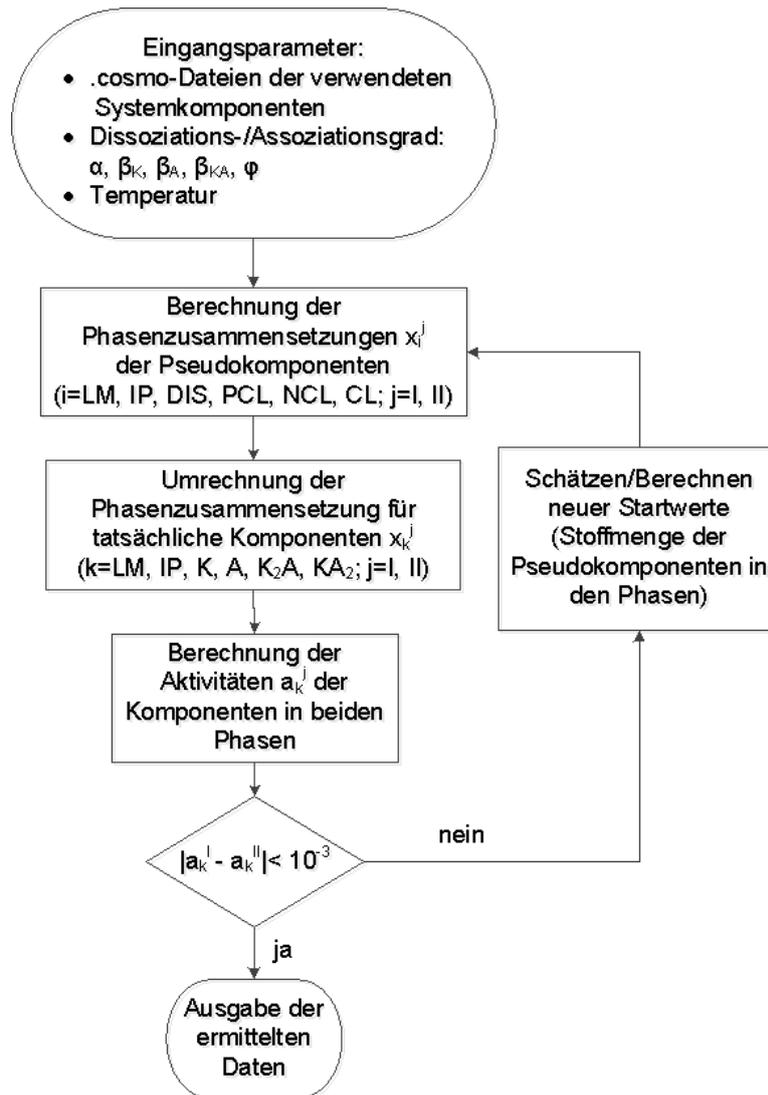


ABBILDUNG 4-6: SCHEMATISCHER PROZESS ZUR ERMITTLUNG EINES FLÜSSIG-FLÜSSIG PHASENGLEICHGWICHTES

Für die Ermittlung von Fest-Flüssig-Gleichgewichten wird der schematische Ablauf aus Abbildung 4-7 durchgeführt. Hierbei wird ausschließlich die Liquidus-Linie der IL berechnet. Die Ermittlung des SLEs erfolgt in zwei Schritten. Da der Feststoffterm für eine definierte Systemtemperatur konstant ist, wird lediglich für die Berechnung der Aktivität der Komponenten der flüssigen Phase eine Variation des Molenbruchs durchgeführt. Dabei wird für ein Screening im ersten Schritt der Molenbruch der IL in 200 Intervallen zwischen 0 und 1 variiert. Anhand des Vergleichs der Aktivitätsdifferenzen zwischen flüssiger und fester Phase ist es möglich, den Bereich, in welchem das Gleichgewicht liegen muss, einzugrenzen (Vorzeichenwechsel der Aktivitätsdifferenz). Das bestimmte Intervall wird in der zweiten Iterationschleife für eine detaillierte Bestimmung des Gleichgewichtes in 600 Abschnitte unterteilt. Ist dann das Abbruchkriterium erfüllt, werden die ermittelten Daten für das Phasengleichgewicht ausgegeben. Findet im ersten Iterationsschritt kein Vorzeichenwechsel hinsichtlich der Aktivitätsdifferenzen statt, existiert für diese Temperatur kein SLE.

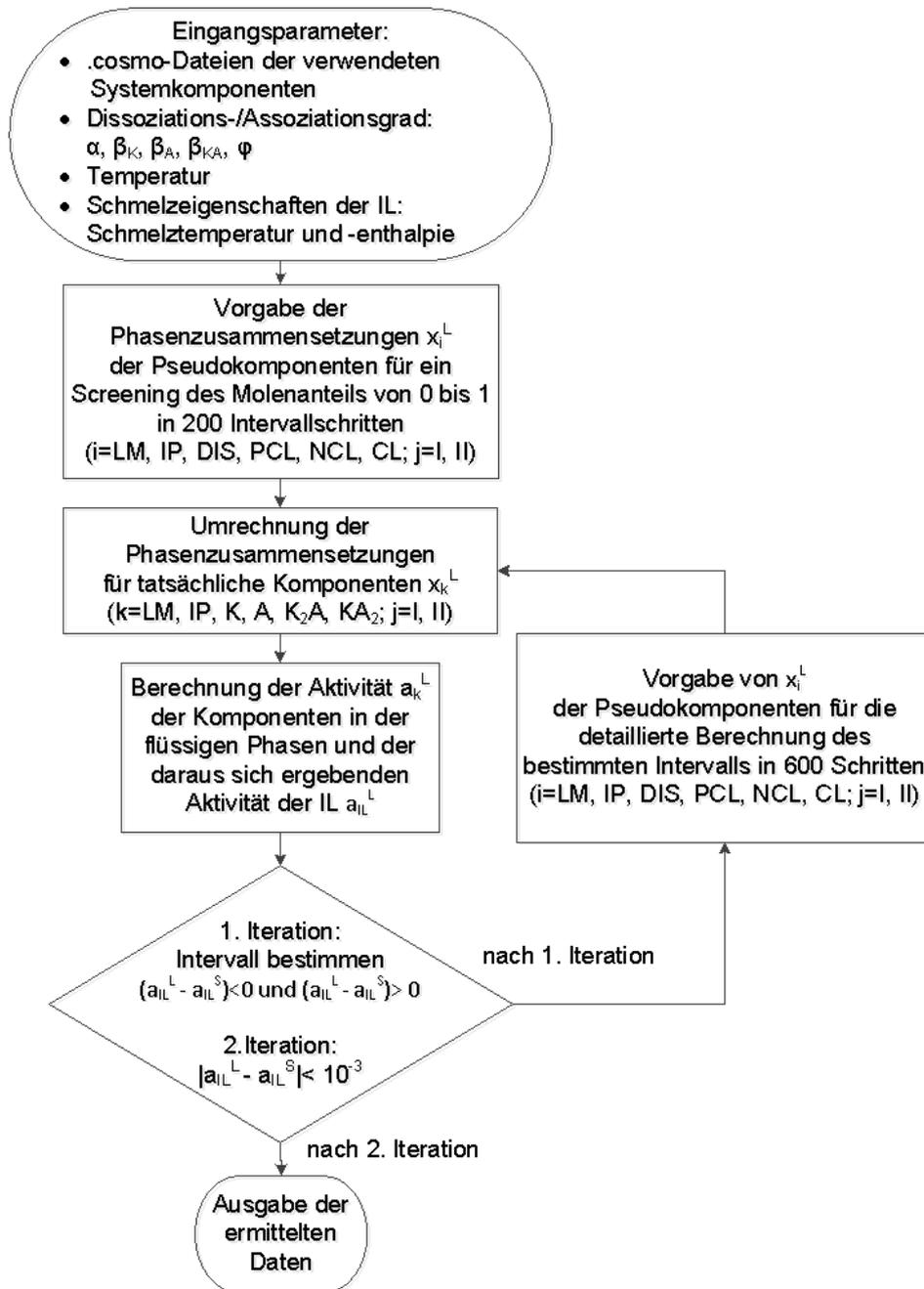


ABBILDUNG 4-7: : SCHEMATISCHER PROZESS ZUR ERMITTLUNG EINES FEST-FLÜSSIG PHASENGLEICHgewichtES

4.7.2 Beschreibung der IL in der Flüssigphase

Bisher wurden ILs lediglich als separate Ionen (Kation und Anion), Ionenpaare oder als neutrales Molekül, zusammengesetzt aus Kation und Anion, für die Untersuchung auf Basis des COSMO-RS Modells beschrieben. Für die Beschreibung der IL in der flüssigen Phase werden in dieser Arbeit hingegen erstmalig bis zu fünf Pseudokomponenten herangezogen, um die IL näher beschreiben zu können. Die zur Modellierung des Aktivitätskoeffizienten einer IL in Kapitel 4.5 vorgestellten Gleichungen werden durch Umstellung ebenfalls zur Ermittlung ihrer jeweiligen Aktivitäten verwendet. Gedanklich wird hierbei davon ausgegangen, dass

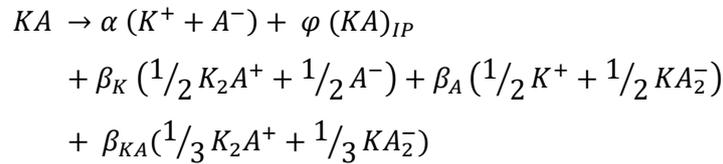
sich die IL in Form folgender Pseudo-Reaktionsgleichung auf die fünf Pseudokomponenten verteilt:



Zudem werden in dieser Arbeit, aufbauend auf der Einführung der Betrachtung einer IL bestehend aus fünf Pseudokomponenten, zwei Methoden zur Gewichtung der einzelnen Pseudokomponenten vorgeschlagen. Die Gewichtung erfolgt zum einen auf Basis ihrer Stoffmengenanteile und zum anderen basierend auf ihren Ionenanteilen. Beide Methoden sollen im Folgenden zunächst vorgestellt werden.

4.7.2.1 Ermittlung auf Basis von Stoffmengenverhältnissen

Für die Gewichtung der fünf Pseudokomponenten auf Basis ihrer Stoffmengenverhältnisse stellt sich die Pseudo-Reaktionsgleichung für die IL wie folgt dar:



Als Referenzzustand werden hierfür jeweils die IL als Reinstoff aus der jeweiligen Pseudokomponente eingesetzt. Unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten ergeben sich somit die in Tabelle 4-6 aufgelisteten Gleichungen für den Referenzzustand der entsprechenden Pseudokomponenten.

TABELLE 4-6: REFERENZZUSTAND DER IL FÜR IHRE JEWEILIGE PSEUDOKOMPONENTE UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER STOFFMENGENANTEILE

IP	$\mu_{0,IL} = \nu_{IP} \mu_{0,IP}$	mit $\nu_{IP} = 1$	4.25
DIS	$\mu_{0,IL} = \nu_+ \mu_{0,+} + \nu_- \mu_{0,-}$	mit $\nu_+ = \nu_- = 1$	4.26
PCL	$\mu_{0,IL} = \nu_{Cl+} \mu_{0,Cl+} + \nu_- \mu_{0,-}$	mit $\nu_{Cl+} = \nu_- = 0,5$	4.27
NCL	$\mu_{0,IL} = \nu_+ \mu_{0,+} + \nu_{Cl-} \mu_{0,Cl-}$	mit $\nu_+ = \nu_{Cl-} = 0,5$	4.28
CL	$\mu_{0,IL} = \nu_{Cl+} \mu_{0,Cl+} + \nu_{Cl-} \mu_{0,Cl-}$	mit $\nu_{Cl+} = \nu_{Cl-} = 1/3$	4.29

Zur Beschreibung der IL aus mehreren Pseudokomponenten wurden, wie bereits beschrieben, in dieser Arbeit Dissoziationskonstanten bzgl. der einzelnen Pseudokomponenten eingeführt, um auf Basis von Stoffmengen eine Zusammensetzung der Feed-IL zu ermöglichen. Die Gesamtstoffmenge $n_{IL,ges}$ der IL ergibt sich aus der Summe der Stoffmengen der einzelnen Pseudokomponenten (siehe Formel 4.30). Daraus werden mit Hilfe von für die Ermitt-

lung der Phasengleichgewichte vorgegebene Dissoziationskonstanten (φ , α , β_K , β_A , β_{KA}) die Stoffmengen der einzelnen Pseudokomponenten erhalten (Formel 4.31 bis 4.35).

$$n_{IL,ges} = n_{IP} + n_{DIS} + n_{PCL} + n_{NCL} + n_{CL} \quad 4.30$$

$$n_{IP} = \varphi \cdot n_{IL,ges} \quad 4.31$$

$$n_{DIS} = \alpha \cdot n_{IL,ges} \quad 4.32$$

$$n_{PCL} = \beta_K \cdot n_{IL,ges} \quad 4.33$$

$$n_{NCL} = \beta_A \cdot n_{IL,ges} \quad 4.34$$

$$n_{CL} = \beta_{KA} \cdot n_{IL,ges} \quad 4.35$$

Bedingung für die Wahl der Dissoziationskonstanten ist dabei, dass die Summe aller gleich den Wert 1 ergibt. Wie in Abschnitt 4.7.1 erläutert, wird das LLE iterativ bestimmt. Zur Ermittlung werden daher zu Beginn abgeschätzte Werte für die Stoffmenge des Lösungsmittels (LM) sowie der IL vorgegeben und auf die beiden Flüssigphasen aufgeteilt. Hieraus werden anschließend die für die Simulation mittels COSMOthermX benötigten Stoffmengen bzw. Molenanteile der einzelnen Komponenten (Kation, Anion, Ionenpaar, positiver und negativer Cluster) der IL bestimmt. Dies wird beispielhaft für eine Flüssigphase (l) in den Formeln 4.36 bis 4.40 dargestellt:

$$n_{IP}^l = n_{IP}^l \quad 4.36$$

$$n_{+}^l = n_{DIS}^l + 1/2 n_{NCL}^l \quad 4.37$$

$$n_{-}^l = n_{DIS}^l + 1/2 n_{PCL}^l \quad 4.38$$

$$n_{Cl+}^l = 1/2 n_{PCL}^l + 1/3 n_{CL}^l \quad 4.39$$

$$n_{Cl-}^l = 1/2 n_{NCL}^l + 1/3 n_{CL}^l \quad 4.40$$

Aus den so erhaltenen Stoffmengen der Komponenten der IL lassen sich in Kombination mit der Stoffmenge des Lösungsmittels in dieser Phase n_{LM}^l die Molenbrüche aller in der Phase vorhandenen Komponenten und auf Basis dieser die Aktivitäten der Pseudokomponenten bestimmen. Die Schwierigkeit hierbei besteht allerdings in der Gewichtung der einzelnen Komponenten einer IL, wenn diese in mehr als einer Pseudokomponente im System vorhanden sind.

Die Ermittlung des binären, experimentellen Molenbruchs der IL bei Verwendung von mehreren IL-Beschreibungsformen zum Vergleich mit den experimentell gemessenen LLEs erfolgt im Anschluss an die Simulation auf Basis des Molenbruchs des Lösungsmittels in der jeweiligen Phase.

4.7.2.2 Ermittlung auf Basis von Ionenanteilen

Zur Ermittlung von Phasengleichgewichten mit Ionischen Flüssigkeiten auf Basis von Ionenanteilen wurde eine Methode zur Gewichtung der einzelnen Pseudokomponenten anhand ihrer Ionenanteile entwickelt. Ziel dieses neuen Ansatzes zur Gewichtung der einzelnen Pseudokomponenten einer IL war es, eine Vorhersage von LLEs bzw. SLEs bei Verwendung aller in der Arbeit untersuchten, möglichen IL-Pseudokomponenten-Kombinationen für Systeme mit ILs zu ermöglichen und damit die Schwierigkeiten bei der Gewichtung gleichzeitig verwendeter, identischer IL-Strukturen in unterschiedlichen Pseudokomponenten zu beheben. Dabei gilt es zu beachten, dass lediglich die Gewichtung zur Ermittlung auf Basis von Stoffmengenanteilen unterschieden wird, nicht jedoch die Bestimmung der Stoffmengen der einzelnen Pseudokomponenten (DIS, IP, PCL, NCL, CL) und Einzelkomponenten (Kation, Anion, Ionenpaar, positiver und negativer Cluster) der IL.

Hierbei erfolgt die Gewichtung der einzelnen Pseudokomponenten der IL anhand ihrer enthaltenen Ionen. Dabei gilt es prinzipiell zunächst erneut die fünf Grenzfälle zur Beschreibung einer IL zu unterscheiden (analog Kapitel 4.5). Die Ionenanteile (AIP, KAT, AN, CP, CN) der einzelnen Komponenten einer Pseudokomponente für die Grenzfälle, die IL in Form einer reinen Pseudokomponente abzubilden, sind in Tabelle 4-7 zu finden.

TABELLE 4-7: ÜBERSICHT DER IONENANTEILE DER IL-EINZELKOMPONENTEN INNERHALB DER GRENZFÄLLE DER JEWEILIGEN PSEUDOKOMPONENTEN IP, DIS, PCL, NCL UND CL

Fall	Gesamtanzahl der Ionen der Pseudokomponente	Ionenanteil Einzelkomponente 1	Ionenanteil Einzelkomponente 2
IP	2 (1x Kation, 1x Anion)	AIP = $2/2 = 1$ (IP: 1x Kation, 1x Anion)	-
DIS	2 (1x Kation, 1x Anion)	KAT = $1/2 = 0,5$ (K ⁺ : 1x Kation)	AN = $1/2 = 0,5$ (A ⁻ : 1x Anion)
PCL	4 (2x Kation, 2x Anion)	CP = $3/4 = 0,75$ (K ₂ A ⁺ : 2x Kation, 1x Anion)	AN = $1/4 = 0,25$ (A ⁻ : 1x Anion)
NCL	4 (2x Kation, 2x Anion)	KAT = $1/4 = 0,25$ (K ⁺ : 1x Kation)	CN = $3/4 = 0,75$ (KA ₂ ⁻ : 1x Kation, 2x Anion)
CL	6 (3x Kation, 3x Anion)	CP = $3/6 = 0,5$ (K ₂ A ⁺ : 2x Kation, 1x Anion)	CN = $3/6 = 0,5$ (KA ₂ ⁻ : 1x Kation, 2x Anion)

Daher stellt sich für die Gewichtung der fünf Pseudokomponenten auf Basis ihrer Ionenanteile die Pseudo-Reaktionsgleichung für die IL wie folgt dar:

$$\begin{aligned}
 A &\rightarrow \alpha \left(\frac{1}{2} K^+ + \frac{1}{2} A^- \right) + \varphi (KA)_{IP} \\
 &+ \beta_K \left(\frac{3}{4} K_2 A^+ + \frac{1}{4} A^- \right) + \beta_A \left(\frac{1}{4} K^+ + \frac{3}{4} KA_2^- \right) \\
 &+ \beta_{KA} \left(\frac{1}{2} K_2 A^+ + \frac{1}{2} KA_2^- \right)
 \end{aligned}$$

Nachfolgend ergeben sich daraus folgende Gleichungen 4.41 - 4.45 für die Ermittlung der Referenzzustände der Pseudokomponenten auf Basis der Ionenanteile:

$$\text{IP} \quad \mu_{0,IL} = AIP \cdot \mu_{0,IP} \quad \text{mit } AIP = 1 \quad 4.41$$

$$\text{DIS} \quad \mu_{0,IL} = KAT \cdot \mu_{0,+} + AN \cdot \mu_{0,-} \quad \text{mit } KAT = AN = 0,5 \quad 4.42$$

$$\text{PCL} \quad \mu_{0,IL} = CP \cdot \mu_{0,Cl+} + AN \cdot \mu_{0,-} \quad \text{mit } CP = 0,75 \quad AN = 0,25 \quad 4.43$$

$$\text{NCL} \quad \mu_{0,IL} = KAT \cdot \mu_{0,+} + CN \cdot \mu_{0,Cl-} \quad \text{mit } KAT = 0,25 \quad CN = 0,75 \quad 4.44$$

$$\text{CL} \quad \mu_{0,IL} = CP \cdot \mu_{0,Cl+} + CN \cdot \mu_{0,Cl-} \quad \text{mit } CP = CN = 0,5 \quad 4.45$$

Beispielhaft werden die Ionenanteile für eine IL, welche sich aus allen vorgestellten, fünf Pseudokomponenten zusammensetzt, aufgezeigt, um die Bestimmung der Ionenanteile für eine beliebige Kombination an Pseudokomponenten zu erläutern. Auf Basis der in Tabelle 4-7 aufgezeigten Gesamtzahlen der Ionen der einzelnen Pseudokomponenten wird eine Gesamtzahl an Ionen für eine IL aus fünf Pseudokomponenten von 18 (2 aus IP, 2 aus DIS, 4 aus PCL, 4 aus NCL und 6 aus CL) erhalten. Daraus ergeben sich in Tabelle 4-8 dargestellte, übergeordnete Ionenanteile der einzelnen Pseudokomponenten. Eine Übersicht aller möglichen Ionenanteile hinsichtlich der Pseudokomponenten auf Basis von 31 Kombinationsmöglichkeiten der unterschiedlichen Pseudokomponenten sind im Anhang in Tabelle A-3 zu finden.

TABELLE 4-8: ÜBERSICHT DER IONENANTEILE DER JEWEILIGEN PSEUDOKOMPONENTEN FÜR DEN FALL EINER IL BESTEHEND AUS DEN PSEUDOKOMPONENTEN IP, DIS, PCL, NCL UND CL

Pseudokomponenten (PSKomp)	Ionenanteil der Pseudokomponente (IA _{PSKomp})
IP	IA _{IP} = 2/18
DIS	IA _{DIS} = 2/18
PCL	IA _{PCL} = 4/18
NCL	IA _{NCL} = 4/18
CL	IA _{CL} = 6/18

Die übergeordneten Ionenanteile der Pseudokomponenten werden anschließend zur Ermittlung der Ionenanteile der Einzelkomponenten der IL, welche wiederum zur Gewichtung dieser jeweiligen Einzelkomponente im System eingesetzt werden können, verwendet. Dafür dienen die Formeln 4.46 - 4.50.

$$\begin{aligned}
 AIP &= IA_{IP} && \text{hier: } AIP = 2/18 && 4.46 \\
 KAT &= \frac{1}{2} IA_{DIS} + \frac{1}{4} IA_{PCL} && \text{hier: } KAT = 2/18 && 4.47 \\
 AN &= \frac{1}{2} IA_{DIS} + \frac{1}{4} IA_{NCL} && \text{hier: } AN = 2/18 && 4.48 \\
 CP &= \frac{3}{4} IA_{PCL} + \frac{1}{2} IA_{CL} && \text{hier: } CP = 6/18 && 4.49 \\
 CN &= \frac{3}{4} IA_{NCL} + \frac{1}{2} IA_{CL} && \text{hier: } CN = 6/18 && 4.50
 \end{aligned}$$

Nach den Formeln 4.51 - 4.55 können damit allgemein die Aktivitäten der einzelnen Pseudokomponenten innerhalb eines IL-haltigen Systems in der flüssigen Phase unter Berücksichtigung der Gewichtung nach Ionenanteilen berechnet werden.

$$\begin{aligned}
 IP & \quad RT \ln(a_{IP}) = AIP \cdot \mu_{IP} - \mu_{0,IL} + RT \ln(x_{IP}^{AIP}) && 4.51 \\
 DIS & \quad RT \ln(a_{DIS}) = KAT \cdot \mu_{+} + AN \cdot \mu_{-} - \mu_{0,IL} + RT \ln(x_{+}^{KAT} x_{-}^{AN}) && 4.52 \\
 PCL & \quad RT \ln(a_{PCL}) = CP \cdot \mu_{Cl+} + AN \cdot \mu_{-} - \mu_{0,IL} + RT \ln(x_{Cl+}^{CP} x_{-}^{AN}) && 4.53 \\
 NCL & \quad RT \ln(a_{NCL}) = KAT \cdot \mu_{+} + CN \cdot \mu_{Cl-} - \mu_{0,IL} + RT \ln(x_{+}^{KAT} x_{Cl-}^{CN}) && 4.54 \\
 CL & \quad RT \ln(a_{CL}) = CP \cdot \mu_{0,Cl+} + CN \cdot \mu_{0,Cl-} - \mu_{0,IL} + RT \ln(x_{Cl+}^{CP} x_{Cl-}^{CN}) && 4.55
 \end{aligned}$$

5 Ergebnisse und Diskussion

Der folgende Ergebnisteil beinhaltet im Wesentlichen zwei Punkte. Zum einen soll die Tendenz/Neigung von ILs zur Assoziation bzw. Agglomeration untersucht und zum anderen der daraus entstehende Einfluss auf das Phasengleichgewicht (LLE und SLE) binärer, IL-haltiger Systeme und deren Vorhersagegenauigkeit näher betrachtet werden.

5.1 Assoziation Ionischer Flüssigkeiten

Die Assoziation von ILs in Alkanolen soll in dieser Arbeit anhand verschiedener Anhaltspunkte diskutiert werden. Dabei werden massenspektroskopische Analysen sowie molekulardynamische Untersuchungen als Nachweis für die Existenz von Clustern in Lösungen herangezogen. Die Berechnung von Kontaktwahrscheinlichkeiten hinsichtlich der Clusterbildung sowie von Aktivitätskoeffizienten und Solvatationsenergien stützen die gewonnenen Erkenntnisse bzgl. des Assoziationsverhaltens von ILs. Abschließend erfolgt eine kurze Zusammenfassung zum Assoziationsverhalten Ionischer Flüssigkeiten.

5.1.1 Experimentelle Studie am Massenspektrometer

Für die durchgeführten, massenspektrometrischen Analysen wurden vier ILs ([emim]Cl, [bmim]Cl, [hmim]Cl und [omim]Cl) sowie vier Alkohole (Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol) und Millipore-Wasser verwendet.

Vor der Diskussion der Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen muss noch erwähnt werden, dass die vorgestellten Ergebnisse auf der Annahme beruhen, dass die analysierte Probe im Massenspektrometer die Bedingungen in der vorher hergestellten Lösung und damit deren Zusammensetzung widerspiegeln. Außerdem gilt zu beachten, dass im Massenspektrometer lediglich Ionen und geladene Aggregate sichtbar werden und daher keine Ionenpaare detektiert werden können, auch wenn diese vorhanden wären. Der Messfehler wurde in Form einer prozentualen Standardabweichung auf Basis der durchgeführten Messungen für jede IL-LM-Kombination ermittelt. Der dabei erhaltene gemittelte Messfehler über alle untersuchten Systeme liegt bei $< 9\%$, was für eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen spricht. Der für die betrachteten ILs ermittelte Wassergehalt ist im Anhang in Tabelle A-1 zu finden.

5.1.1.1 Zerfallsmuster und Isotopenverteilung

Bevor die Besprechung der MS-Experimente erfolgen kann, soll zuerst der Nachweis erbracht werden, dass die im Massenspektrometer detektierten Massen bzw. Moleküle wirklich den Ionen und Aggregaten von ILs zugeordnet werden können. Hierfür wurden Zerfallsmuster der einzelnen ILs vermessen. Beispielshaft wird hierfür das Zerfallsmuster des positiven Clusters von [bmim]Cl, bestehend aus vier Kationen und drei Anionen (K_4A_3), in n-Pentanol

dargestellt. Dabei werden zuerst alle Teilchen einer definierten Masse (hier: 663,1 Da) im Massenspektrometer gefiltert, einer erneuten Stoßenergie ausgesetzt und anschließend die Fragmente des isolierten Clusters detektiert. Abbildung 5-1 zeigt das dabei erhaltene Massenspektrum.

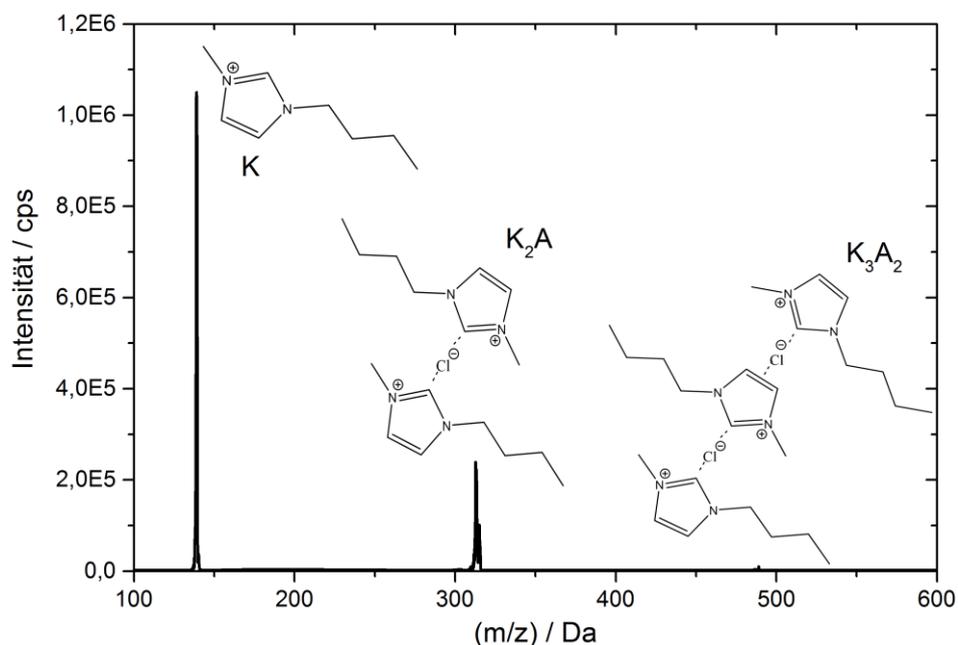


ABBILDUNG 5-1: ZERFALLSMUSTER FÜR POSITIVEN CLUSTER K_4A_3 663,1 DA, SYSTEM [BMIM]CL-PENTANOL

Daraus wird ersichtlich, dass als Produkte des zweiten Stoßvorganges lediglich kleinere Fragmente des betrachteten Clusters detektiert werden. Aufgrund des positiven Detektionsmodus sind ausschließlich positiv geladene Aggregate und Ionen zu sehen. Es werden dabei aus dem mit Hilfe der Tandem-Massenspektrometrie (siehe Kapitel 3.1.2.1) aus der Probe isolierten Cluster K_4A_3 die kleineren Cluster K_3A_2 , K_2A sowie das einfache Kation (K) dargestellt. Dies dient als eindeutiger Nachweis dafür, dass die detektierten Massen eindeutig den Aggregaten aus Kationen und Anionen zuzuordnen sind.

Ein weiterer interessanter Aspekt in der Massenspektrometrie ist die sichtbar werdende Isotopenverteilung der Elemente und der damit verbundenen, unterschiedlichen Massen der detektierten Ionen und Cluster. Als Beispiel für die Detektion des Isotopenmusters sollen hier das Kation $[hmim]^+$ sowie sein erster positiver Cluster $([hmim]_2Cl)^+$ im System $[hmim]Cl$ -Butanol bei einer IL-Konzentration von 5 mmol l^{-1} herangezogen werden (siehe Abbildung 5-2).

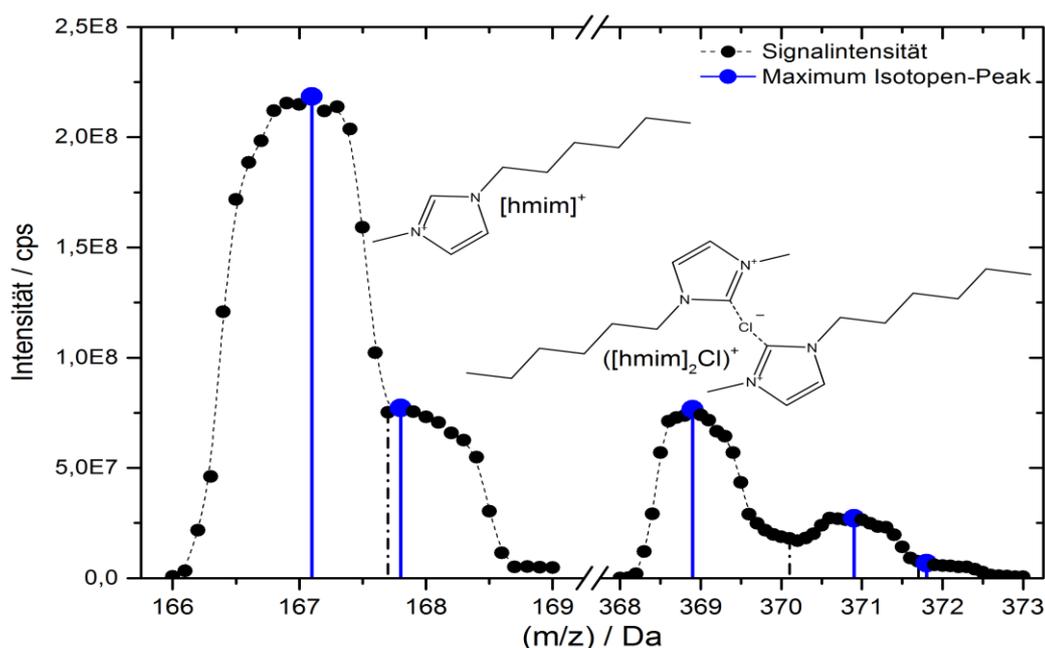


ABBILDUNG 5-2: BEISPIELHAFTES ISOTOPENMUSTER FÜR DAS EINFACHE KATION UND DEN ERSTEN POSITIVEN CLUSTER IM SYSTEM [HMIM]Cl-BUTANOL BEI EINER IL-KONZENTRATION VON 5 MMOL L⁻¹

Hierbei sind aufgrund des limitierten Auflösungsvermögens des Massenspektrometers, wie in Abbildung 5-2 ersichtlich, sowohl Haupt- als auch Schulterpeaks bei der Detektion des Kations sowie des ersten Clusters zu erkennen, die keiner Basislinientrennung unterliegen und sich daher überlappen. Die senkrecht verlaufenden, gestrichelten Linien, welche die Fläche unter den Peaks teilen (Kation: zwei Bereiche, Cluster: drei Bereiche), stellen vereinfacht eine Abschätzung für die jeweiligen einzelnen Isotopen-Peaks dar. Aufgrund der Unschärfe in der Auflösung der einzelnen Peaks werden vereinfacht die Peakmaxima verwendet. Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 5-1 sowohl die natürliche Isotopenverteilung für das betrachtete Kation und seinen ersten Cluster als auch die sich aus den MS-Messungen unter Verwendung der Peakmaxima der einzelnen Isotope ergebene Verteilung der Isotope aufgelistet. Dabei wurde die natürliche Isotopenverteilung mit Hilfe der Software ChemDraw Professional (Version 15.0, PerkinElmer Informatics) ermittelt. Die mittels MS erhaltene Isotopenverteilung kann dabei nur als Abschätzung dienen, da hierfür wie beschrieben lediglich die Maxima der einzelnen Peaks herangezogen werden konnten.

TABELLE 5-1: ÜBERSICHT DER ISOTOPENVERTEILUNG IM SYSTEM [HMIM]Cl-BUTANOL FÜR DAS KATION SOWIE DEN ERSTEN CLUSTER BEI EINER IL-KONZENTRATION VON 5 MMOL L⁻¹

	Natürliche Isotopenverteilung (m/z) / Da	Ermittelte Isotopenverteilung im MS (m/z) / Da
[hmim] ⁺	167,15 (100,0 %), 168,16 (10,8 %)	167,1 (100,0 %), 167,8 (35,35 %)
([hmim] ₂ Cl) ⁺	367,26 (100,0 %), 369,26 (32,0 %), 368,27 (21,6 %), 370,26 (6,9 %), 369,27 (2,2 %), 368,26 (1,5 %)	368,9 (100,0 %), 370,9 (35,52 %), 371,7 (11,84 %)

Beim Vergleich der natürlichen Isotopenverteilung mit der im MS-Experiment sichtbaren wird deutlich, dass mit dem Hintergrund der vereinfachten Betrachtung der Peak-Maxima zwischen Haupt- und Schulterpeak die Verteilung im Falle des einfachen Kations $[\text{hmim}]^+$ sowie des ersten positiven Clusters nur sehr stark eingeschränkt abgebildet werden kann. Zudem fällt bei der Betrachtung des positiven Clusters auf, dass einerseits weniger Isotope im MS unterschieden werden können als theoretisch auftreten und andererseits die Massen hin zu größeren (m/z)-Verhältnissen um ungefähr 1,6 Da und damit stärker verschoben sind als für das einfache Kation. Aufgrund der Überlappung der unterschiedlichen Isotopen-Peaks, welche im MS nicht aufgelöst werden können, und der dadurch verwendeten Peakmaxima resultiert ebenso ein anderes, prozentuales Isotopenmuster. Dadurch, dass für die Ausbildung des Clusters mehrere Moleküle bzw. Ionen benötigt werden, nimmt auch die Komplexität des Isotopenmusters zu, was zu größeren Abweichung zwischen natürlicher und im MS ermittelter Verteilung führt. Daher werden für die Auswertung der folgenden Analysen ausschließlich die Hauptpeaks (Peak-Maximum) der jeweilig betrachteten Komponente ohne Berücksichtigung der Isotope für die systematischen Untersuchungen herangezogen.

5.1.1.2 Analyse positiv geladener Aggregationen

Im folgenden Abschnitt dieser Arbeit werden die durchgeführten, massenspektrometrischen Untersuchungen hinsichtlich der eingesetzten IL-Konzentration, der Seitenkettenlänge im Kation der IL sowie der Polarität des Lösungsmittels separat betrachtet. Dabei wird beispielhaft ein System im Detail vorgestellt und der Trend für die weiteren untersuchten Systeme beschrieben.

Einfluss der IL-Konzentration

Abbildung 5-3 beschreibt hierfür die Konzentrationsabhängigkeit für IL-Propanol-Lösungen, wobei das System $[\text{hmim}]\text{Cl}$ -Propanol in Abbildung 5-3 (a) detailliert dargestellt ist.

Die MS-Messung zeigt dabei, dass mit steigender IL-Konzentration sowohl mehr als auch größere Cluster gebildet werden, der Hauptteil der gesamten Cluster jedoch immer auf den ersten Cluster K_2A entfällt. Erreicht werden für dieses System bei einer Konzentration von 5 mmol l^{-1} Clustergrößen von bis zu sechs Kationen und fünf Anionen (K_6A_5). Durch das Vorhandensein einer größeren Anzahl an Kationen und Anionen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Ionen sich treffen, miteinander wechselwirken und somit auch Cluster ausbilden. Aufgrund der Tatsache, dass der erste Cluster die verhältnismäßig größte Anzahl aufweist, wird in Abbildung 5-3 (b) dessen Bildung in Abhängigkeit der IL-Konzentration für die Systeme $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Cl}$ -Propanol genauer betrachtet. Hierbei zeigt sich, dass der Trend steigender Clusterbildung des ersten Clusters mit erhöhter IL-Konzentration einheitlich für alle betrachteten Systeme gilt. Zudem steigt die Bildung des ersten und einfachsten Clusters mit längerer Seitenkettenlänge im Kation ($[\text{emim}] \approx [\text{bmim}] < [\text{hmim}] < [\text{omim}]$). Die hier abgebildeten

Trends gelten ebenfalls für die restlichen, untersuchten Systeme mit $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ und den Lösungsmitteln Methanol, Ethanol und Butanol.

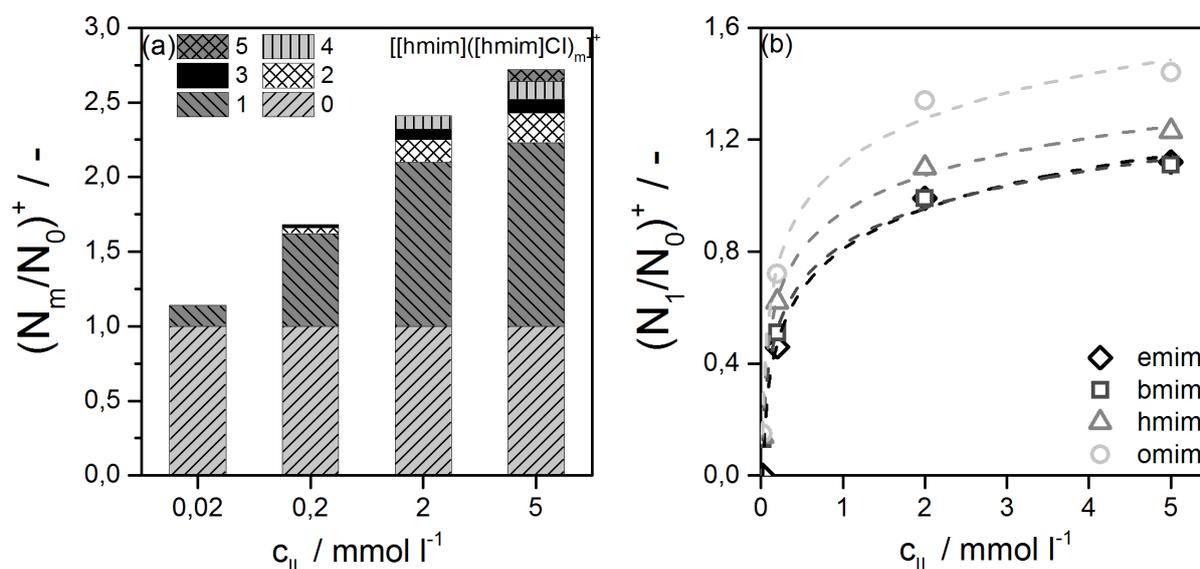
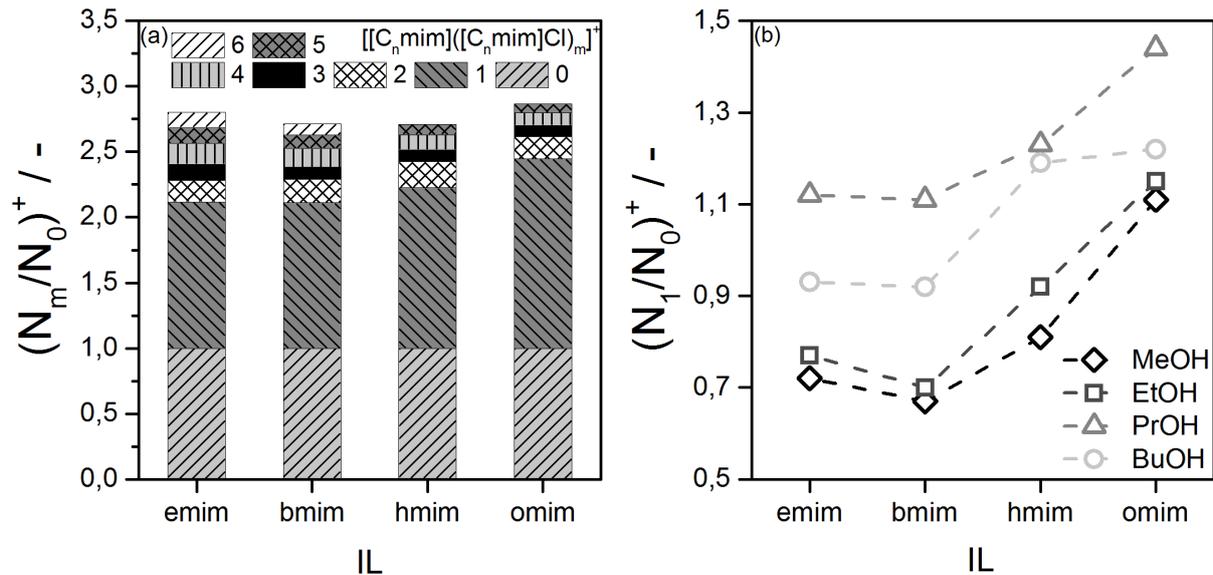


ABBILDUNG 5-3: (A) KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER CLUSTERBILDUNG IM SYSTEM $[\text{HMIM}]\text{Cl}$ -PROPANOL IM POSITIVEN MODUS; (B) KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER AUSBILDUNG DES ERSTEN UND KLEINSTEN POSITIVEN CLUSTERS K_2A FÜR DIE SYSTEME $[C_n\text{MIM}]\text{Cl}$ -PROPANOL FÜR $n = 2, 4, 6$ UND 8

Angesichts dessen, dass der erste Cluster im Allgemeinen häufiger auftritt als die größeren Cluster, soll dieser auch im Folgenden spezielle Beachtung finden und daher der jeweilig diskutierte Einfluss separat auf Bildung des ersten Clusters untersucht werden.

Einfluss der Seitenkettenlänge im Kation der IL

Wie für den Einfluss der IL-Konzentration soll auch der Einfluss der Seitenkettenlänge im Kation für ein System im Detail vorgestellt und anschließend für die restlichen Systeme verallgemeinert werden. Abbildung 5-4 (a) zeigt hierfür die Clusterbildung der Systeme $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ -Propanol ($n = 2, 4, 6$ und 8) bei einer IL-Konzentration von 5 mmol l^{-1} . Auffällig ist, dass sich für alle betrachteten ILs verhältnismäßig die gleiche Anzahl an Kationen in Clustern gebunden ist, was durch die nahezu identische Höhe der IL-spezifischen Säulen dargestellt wird. Jedoch bilden sich in den Systemen mit kürzeren Seitenkettenlängen im Kation ($[\text{emim}]$ und $[\text{bmim}]$) Cluster bis hin zum sechsten Cluster aus (K_7A_6), wohingegen im System mit längererkettigen Kationen das größte Aggregat durch den fünften Cluster (K_6A_5) repräsentiert wird. Wird das Auftreten des ersten Clusters der unterschiedlichen ILs betrachtet, so lässt sich sagen, dass das Vorkommen dieses Cluster zunächst mit steigender Seitenkettenlänge von $[\text{emim}]$ zu $[\text{bmim}]$ leicht abfällt und anschließend wieder ansteigt.



ABILDUNG 5-4: (A) CLUSTERBILDUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER SEITENKETTENLÄNGE IM KATION BEI EINER IL-KONZENTRATION VON 5 MMOL L⁻¹ FÜR DIE SYSTEME [C_NMIM][Cl]-PROPANOL FÜR N= 2, 4, 6 UND 8 IM POSITIVEN MODUS; (B) BILDUNG DES ERSTEN, POSITIVEN CLUSTERS K₂A FÜR DIE SYSTEME MIT [C_NMIM]Cl (N= 2, 4, 6 UND 8) UND DEN LÖSUNGSMITTELN METHANOL, ETHANOL, PROPANOL UND BUTANOL BEI C_{IL}= 5 MMOL L⁻¹

Abbildung 5-4 (b) zeigt die Clusterbildung hinsichtlich des ersten Clusters in Abhängigkeit der Seitenkettenlänge des Kations für alle betrachteten Systemkombination aus [emim]Cl, [bmim]Cl, [hmim]Cl und [omim]Cl mit Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol für eine IL-Konzentration von 5 mmol l⁻¹. Der Einfluss der Seitenkettenlänge zeigt dabei für alle untersuchten Alkohole die Tendenz, dass die Ausbildung des ersten Clusters mit steigender Seitenkettenlänge zunächst bei [bmim]Cl ein kleines Tal durchläuft, ehe sie wieder ansteigt bis [omim]Cl. Generell kann hierbei festgehalten werden, dass mit steigender Seitenkettenlänge im Kation ein Anstieg der Ausbildung des ersten Clusters zu erwarten ist. Dieser Effekt könnte verschiedene Gründe haben. Eine Erklärung für diesen Trend könnte sein, dass sich bei kurzkettingeren Kationen eher größere Cluster bilden und daher nicht so viele Kationen im kleinsten Cluster gebunden sind, wie dies bei langkettigen Kationen der Fall ist. Wahrscheinlich ist es jedoch eine Kombination aus vielen Effekten, welche allerdings an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden können.

Einfluss der Polarität des Lösungsmittels

Der Einfluss des Lösungsmittels soll zunächst wie bisher anhand der homologen Reihe der Alkohole von Methanol bis Butanol dargestellt werden und abschließend mit der Clusterbildung der untersuchten ILs in Wasser verglichen werden. Abbildung 5-5 (a) zeigt dabei den Lösungsmiteleinfluss hinsichtlich der IL [omim]Cl. Hierbei wird festgestellt, dass der Trend zur Clusterbildung von [omim]Cl mit sinkender Polarität des Solvents zunimmt. Eine besondere Position nimmt dabei Propanol ein, bei welchem ein Peak in der Clusterbildung zu beobachten ist. Einerseits können mehr und andererseits auch größere Cluster (bis hin zu K₆A₅) in der [omim]Cl-Propanol-Lösung detektiert werden.

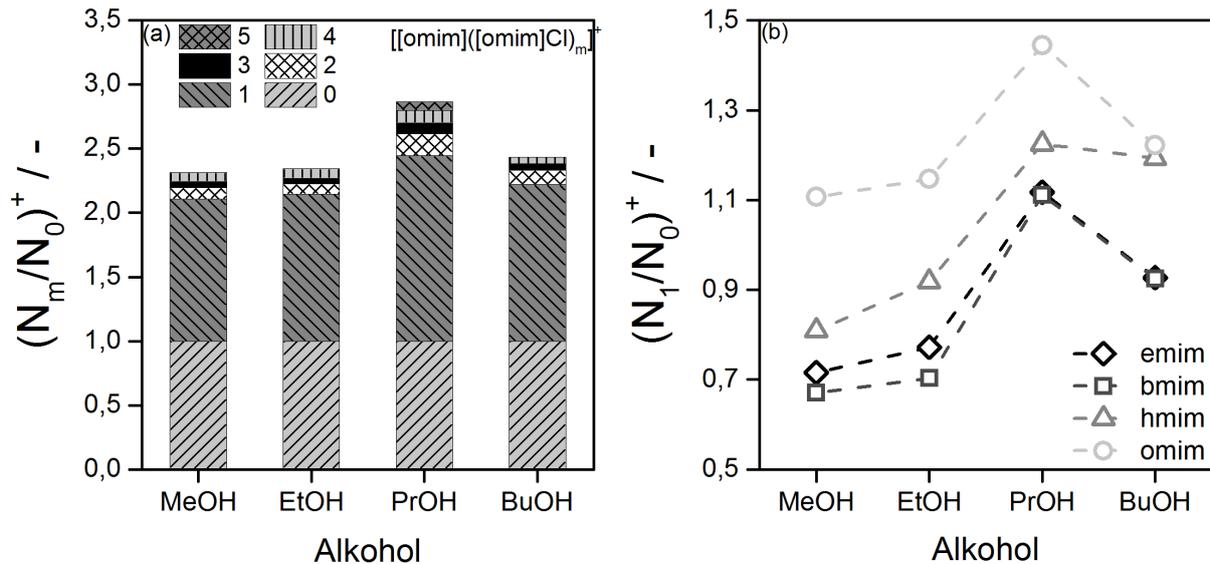
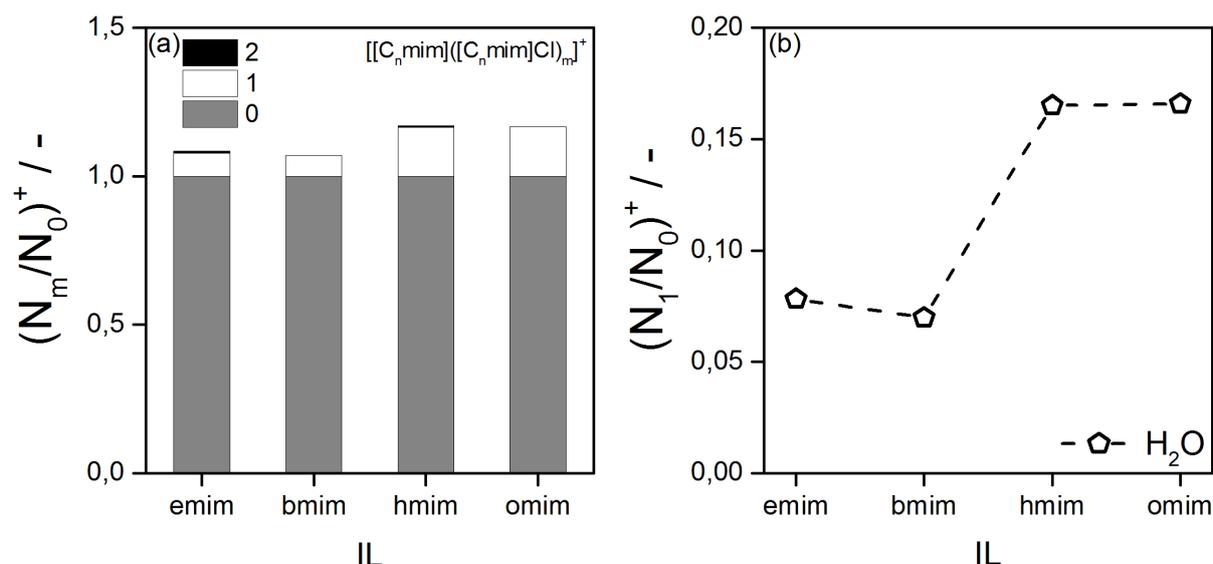


ABBILDUNG 5-5: (A) CLUSTERBILDUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER POLARITÄT DES LÖSUNGSMITTELS FÜR DIE IL [OMIM]Cl BEI EINER KONZENTRATION VON 5 MMOL L⁻¹ IM POSITIVEN MODUS; (B) BILDUNG DES ERSTEN, POSITIVEN CLUSTERS FÜR ALLE UNTERSUCHTEN ILS IN ABHÄNGIGKEIT DES LÖSUNGSMITTELS BEI EINER KONZENTRATION VON 5 MMOL L⁻¹

Der Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf die Bildung des kleinsten, positiv geladenen Clusters wird in Abbildung 5-5 (b) veranschaulicht. Die Tendenz, dass die Bildung des ersten Clusters mit sinkender Polarität des Solvents steigt sowie dass es in Propanol bevorzugt zur Clusterbildung kommt, bestätigt sich auch für die anderen, untersuchten ILs in dieser Reihe. [emim]Cl und [bmim]Cl zeigen nahezu einen identischen Verlauf, wohingegen bei [hmim]Cl und [omim]Cl verhältnismäßig mehr Kationen im ersten Cluster gebunden sind.

Abschließend soll hierbei noch die Clusterbildung in IL-Wasser-Lösungen untersucht und damit die These validiert werden, dass die Clusterbildung für die betrachteten ILs in polaren Lösungsmitteln schwächer ausgeprägt ist als in unpolaren Lösungsmitteln. Hierfür wurden die vier ILs bei der größten, eingesetzten Konzentration von 5 mmol l⁻¹ in Wasser vermessen. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 5-6 dargestellt. Aus Abbildung 5-6 (a) kann festgehalten werden, dass die deutliche Mehrzahl an Kationen dissoziiert vorliegen und nur verhältnismäßig wenige Kationen in Clustern gebunden sind. Zudem werden maximal Cluster bis zu einer Größe von K₃A₂ detektiert, was bestätigt, dass Wasser kleinere Moleküle in Form der dissoziierten Ionen besser solvatisieren kann und somit die Clusterbildung gehemmt bzw. verhindert wird. Wird die Bildung des ersten Clusters in Wasser in Abhängigkeit der Seitenkettenlänge des Kations betrachtet (siehe Abbildung 5-6 (b)), so lässt sich tendenziell erkennen, dass die längere Seitenkette zu einer stärkeren Clusterbildung führt, wobei auch im Falle von Wasser zunächst ein leichter Abfall der Clusterbildung von [emim]Cl zu [bmim]Cl zu beobachten ist.



ABILDUNG 5-6: (A) CLUSTERBILDUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER SEITENKETTENLÄNGE IM KATION BEI EINER IL-KONZENTRATION VON 5 mmol L^{-1} FÜR DIE SYSTEME $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Cl}]$ -WASSER FÜR $n = 2, 4, 6$ UND 8 IM POSITIVEN MODUS; (B) BILDUNG DES ERSTEN, POSITIVEN CLUSTERS K_2A FÜR DIE SYSTEME MIT $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Cl}$ ($n = 2, 4, 6$ UND 8) UND WASSER BEI $c_{\text{IL}} = 5 \text{ mmol L}^{-1}$

Zum besseren Vergleich sind für die größte, vermessene IL-Konzentration von 5 mmol L^{-1} in Tabelle 5-2 die maximale, detektierte Clustergröße sowie die Ausbildung des ersten Clusters für alle Lösungsmittel und ILs aufgelistet.

TABELLE 5-2: ZUSAMMENFASSUNG DER DURCHFÜHRTEN MS-ANALYSEN IM POSITIVEN MODUS FÜR EINE IL-KONZENTRATION VON 5 mmol L^{-1}

	$(N_1/N_0)^+$, (max. Clustergröße)			
	$[\text{emim}]\text{Cl}$	$[\text{bmim}]\text{Cl}$	$[\text{hmim}]\text{Cl}$	$[\text{omim}]\text{Cl}$
Wasser	0,08 (K_3A_2)	0,07 (K_2A_1)	0,16 (K_3A_2)	0,17 (K_2A_1)
Methanol	0,72 (K_7A_6)	0,67 (K_5A_4)	0,81 (K_5A_4)	1,11 (K_5A_4)
Ethanol	0,77 (K_6A_5)	0,70 (K_4A_3)	0,92 (K_5A_4)	1,15 (K_5A_4)
Propanol	1,12 (K_7A_6)	1,11 (K_7A_6)	1,23 (K_6A_5)	1,44 (K_6A_5)
Butanol	0,93 (K_5A_4)	0,92 (K_5A_4)	1,19 (K_6A_5)	1,22 (K_5A_4)

Anhand obiger Tabelle wird deutlich, dass die Clusterbildung sowohl für den ersten Cluster als auch die allgemeine Ausbildung kleiner oder höherwertiger Cluster in Wasser schwächer ausgeprägt ist als in allen untersuchten Alkoholen.

5.1.1.3 Analyse negativ geladener Aggregationen

Analog zur massenspektrometrischen Analyse der IL-Alkohol-Lösungen hinsichtlich positiv geladener Ionen und Cluster erfolgt in diesem Abschnitt die genauere Betrachtung der negativ geladenen Teilchen, welche im Massenspektrometer in den Proben detektiert werden konnten.

Einfluss der IL-Konzentration

Es soll auch im Falle der Anionen und negativen Cluster mit dem Einfluss der IL-Konzentration begonnen werden. In Abbildung 5-7 (a) ist hierfür der Verlauf der Clusterbildung über der IL-Konzentration für das System [hmim]Cl-Methanol abgebildet. Dabei ist, wie bei der Betrachtung positiv geladener Teilchen, eine Zunahme sowohl in der Anzahl als auch in der Größe der Cluster mit steigender IL-Konzentration zu verzeichnen. Zu erwähnen ist hierbei, dass die Säule „0“ für das einfache Anion in den folgenden Abbildungen nahezu nicht erkennbar ist, da dieses als interner Standard zur Normierung verwendet wurde und der damit erhaltene Wert von 1 sehr klein im Vergleich zu den restlichen Clustern ist.

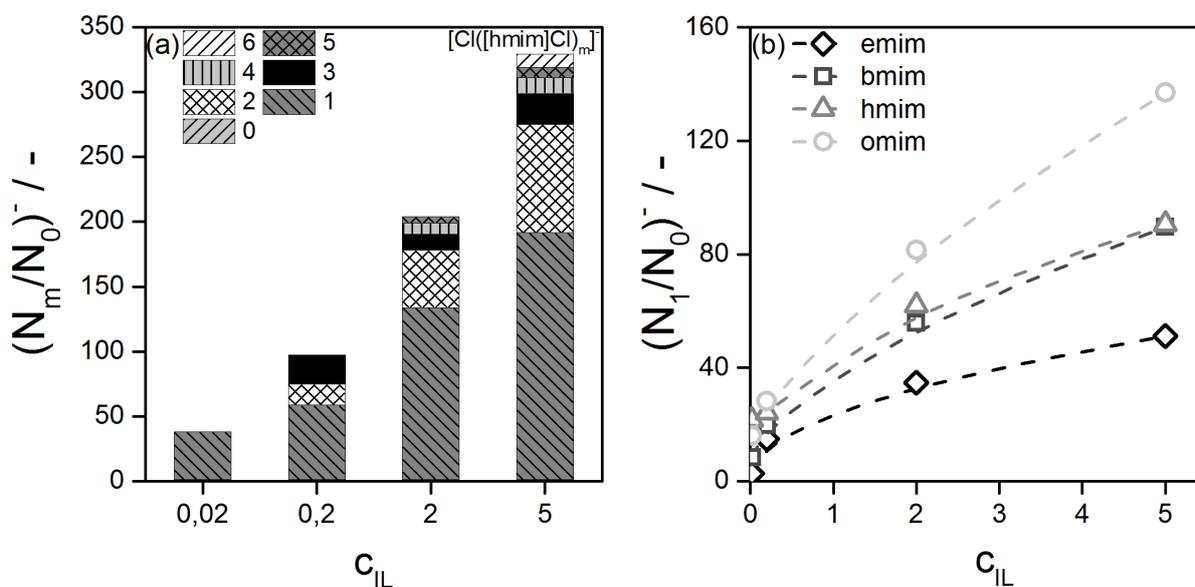


ABBILDUNG 5-7: (A) KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER CLUSTERBILDUNG IM SYSTEM [HMIM]CL-METHANOL IM NEGATIVEN MODUS; (B) KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER AUSBILDUNG DES ERSTEN UND KLEINSTEN NEGATIVEN CLUSTERS KA_2 FÜR DIE SYSTEME $[C_nMIM]CL$ -METHANOL FÜR $n = 2, 4, 6$ UND 8

Dieses Verhalten spiegelt sich auch in Abbildung 5-7 (b) für die anderen ILs in Methanol bei der Betrachtung des ersten und damit kleinsten, negativen Clusters KA_2 wider. Dabei ist zusätzlich erkennbar, dass die Clusterbildung mit längerer Seitenkette im Kation stärker ausgeprägt ist als für kurzkettingere Kationen. Jedoch ist dieser Trend nicht allgemein für alle untersuchten Systeme gültig, da die Auswertung der negativen Cluster deutlich größeren Schwankungen und damit verbundenen Unsicherheiten in der MS-Detektion unterliegt, als dies für die positiven Cluster der Fall war (siehe beispielhaft hierfür nachfolgende Einflüsse bzgl. Seitenkettenlänge im Kation und Polarität des Lösungsmittels). Die Tendenz, dass mit höherer IL-Konzentration mehr sowie höherwertige Cluster gebildet werden, ist auch für die negativen Cluster allgemein gültig.

Einfluss der Seitenkettenlänge im Kation der IL

Die Seitenkettenlänge im Kation der IL soll zunächst anhand der Systeme $[C_nmim]Cl$ -Ethanol diskutiert werden (siehe Abbildung 5-8 (a)). Es ist ersichtlich, dass sich mit steigender Koh-

lenstoff-Kettenlänge im Kation hier verhältnismäßig immer mehr Cluster ausbilden, als einfache Anionen vorhanden sind. Zudem zeigen sich für die beiden kurz-kettigen ILs [emim]Cl und [bmim]Cl mit K_8A_9 Clustergrößen von bis zu neun Anionen und acht Kationen.

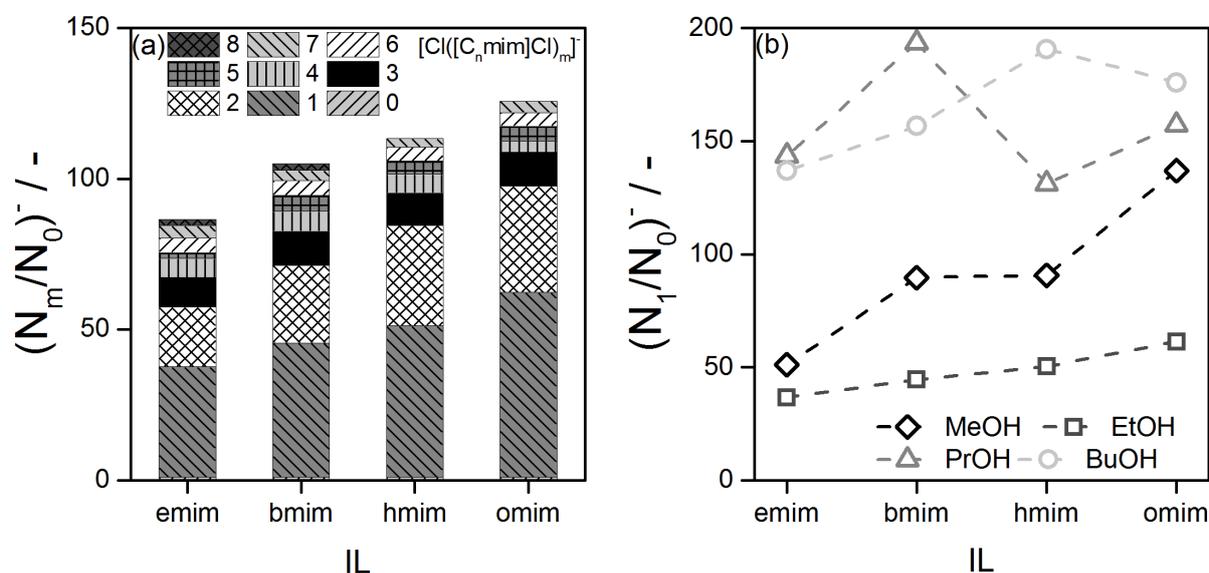


ABBILDUNG 5-8: (A) CLUSTERBILDUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER SEITENKETTENLÄNGE IM KATION BEI EINER IL-KONZENTRATION VON 5 mmol L^{-1} FÜR DIE SYSTEME $[C_n\text{mim}][\text{Cl}]$ -ETHANOL FÜR $n = 2, 4, 6$ UND 8 IM NEGATIVEN MODUS; (B) BILDUNG DES ERSTEN, NEGATIVEN CLUSTERS KA_2 FÜR DIE SYSTEME MIT $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ ($n = 2, 4, 6$ UND 8) UND DEN LÖSUNGSMITTELN METHANOL, ETHANOL, PROPANOL UND BUTANOL BEI $c_{\text{IL}} = 5 \text{ mmol L}^{-1}$

Wird jedoch das Diagramm in Abbildung 5-8 (b) herangezogen, so lässt sich feststellen, dass nicht alle Systeme diesem klaren Trend für die Systeme $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ -Ethanol folgen. Bei der Betrachtung des Vorkommens des ersten, negativen Clusters KA_2 in Abhängigkeit der Seitenkettenlänge im Kation für die unterschiedlichen Alkohole wird ersichtlich, dass lediglich mit Methanol als Lösungsmittel noch dieses Verhalten zu beobachten ist. Eine deutlich stärker ausgeprägte Clusterbildung zeigt sich für die Lösungsmittel Propanol und Butanol. Jedoch ist hier keine klare Tendenz mit Verlängerung der Seitenkettenlänge im Kation zu erkennen. Für Propanol zeigt die Verlängerung der Seitenkette eine alternierende Wirkung. Die Clusterbildung steigt, sinkt und steigt wieder von [emim]Cl bis [omim]Cl. Im Fall des Butanols geht die wachsende Seitenkette im Kation der IL zunächst mit einer gesteigerten Clusterbildung einher, ehe die Ausbildung des ersten negativen Clusters von [hmim]Cl zu [omim]Cl wieder abnimmt. Es ist daher für den Einfluss der Seitenkettenlänge des Kations kein eindeutiger Trend innerhalb der untersuchten Systeme zu erkennen.

Einfluss der Polarität des Lösungsmittels

Anhand der durchgeführten Studie soll mit Hilfe der homologen Reihe der Alkohole von Methanol bis Butanol der Einfluss des Lösungsmittels geprüft werden. Abbildung 5-9 (a) bildet hierfür die Clusterbildung der IL [omim]Cl in Abhängigkeit der Polarität des Solvents ab.

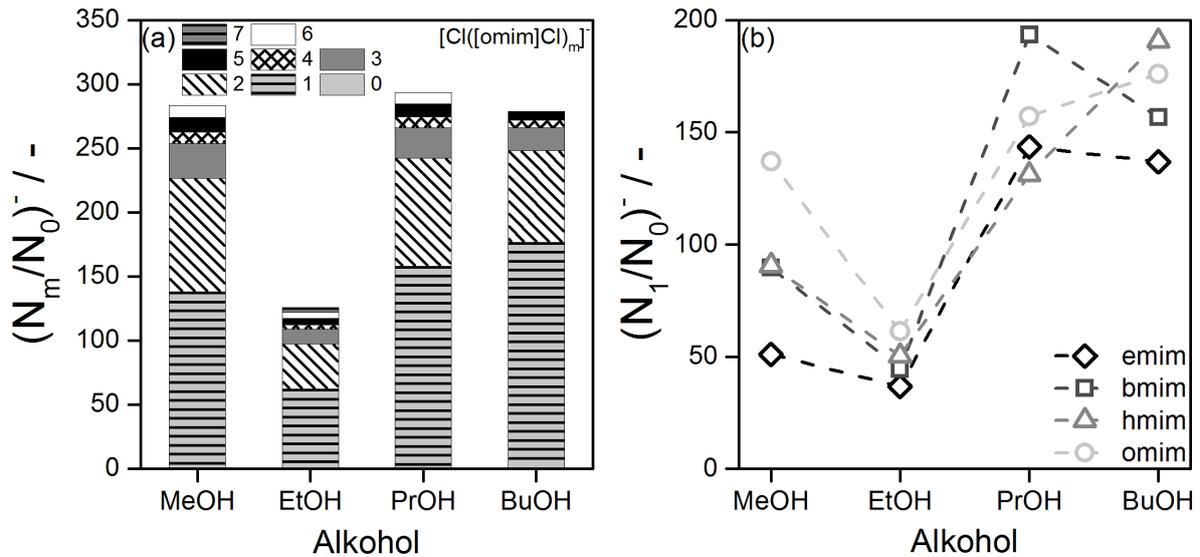


ABBILDUNG 5-9: (A) CLUSTERBILDUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER POLARITÄT DES LÖSUNGSMITTELS FÜR DIE IL [OMIM]Cl BEI EINER KONZENTRATION VON 5 mmol L^{-1} IM NEGATIVEN MODUS; (B) BILDUNG DES ERSTEN, NEGATIVEN CLUSTERS FÜR ALLE UNTERSUCHTEN ILs IN ABHÄNGIGKEIT DES LÖSUNGSMITTELS BEI EINER KONZENTRATION VON 5 mmol L^{-1}

Dabei wird ersichtlich, dass mit steigender Kohlenstoff-Kettenlänge im Alkohol die Clusterbildung in Ethanol im Vergleich zu Methanol zunächst stark abfällt und anschließend für Propanol und Butanol wieder steigt. Der größte Cluster wird hierbei in Ethanol gefunden, welches zwar verhältnismäßig wenige Cluster aufweist, dafür jedoch mit K_{7A_8} den größten, detektierten Cluster in dieser Reihe. Bei der Betrachtung der Ausbildung des ersten, negativen Clusters in Abhängigkeit des Solvents in Abbildung 5-9 (b) wird deutlich, dass der Trend, dass besonders in Ethanol die Ausbildung des ersten Clusters gehemmt ist, für alle untersuchten ILs gilt. Es zeigt sich für alle ILs ein Abfall der Clusterbildung von Methanol hin zu Ethanol mit anschließender, gesteigerter Clusterbildung für Propanol und Butanol.

Ebenso wie im Falle der positiven Cluster soll auch bei der Analyse der negativen zum Abschluss der Studie untersucht werden, wie stark die Ausbildung von Clustern in IL-Wasserlösungen ausgeprägt ist. Hierzu ist in Abbildung 5-10 die Clusterbildung in Wasser in Abhängigkeit des Kations der Chlorid-IL bei einer IL-Konzentration von 5 mmol l^{-1} dargestellt.

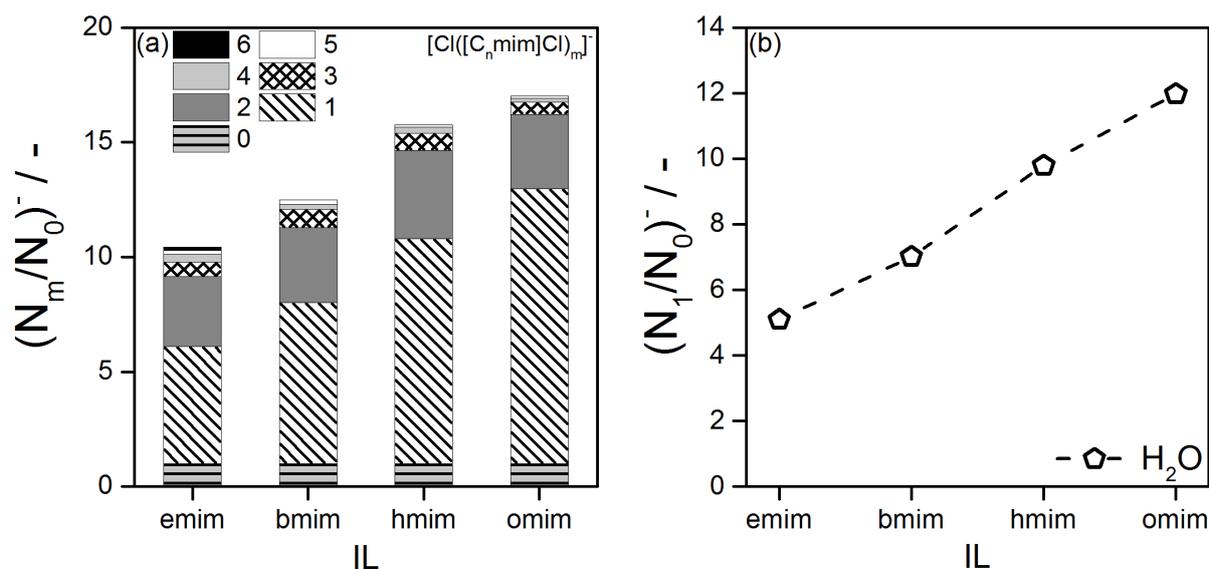


ABBILDUNG 5-10: (A) CLUSTERBILDUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER SEITENKETTENLÄNGE IM KATION BEI EINER IL-KONZENTRATION VON 5 mmol L^{-1} FÜR DIE SYSTEME $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Cl}]$ -WASSER FÜR $n = 2, 4, 6$ UND 8 IM NEGATIVEN MODUS; (B) BILDUNG DES ERSTEN, NEGATIVEN CLUSTERS KA_2 FÜR DIE SYSTEME MIT $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Cl}$ ($n = 2, 4, 6$ UND 8) UND WASSER BEI $c_{\text{IL}} = 5 \text{ mmol L}^{-1}$

Abbildung 5-10 (a) verdeutlicht die Zunahme der negativen Clusterbildung mit steigender Seitenkettenlänge im Kation der IL ($[\text{emim}]^+ < [\text{bmim}]^+ < [\text{hmim}]^+ < [\text{omim}]^+$). Jedoch ist ebenso ersichtlich, dass die Anzahl gebundener Anionen in den Clustern in den IL-Wasserlösungen deutlich reduziert ist im Vergleich zur Anzahl der Cluster in den untersuchten IL-Alkohol Systemen. Im System $[\text{emim}]\text{Cl}$ -Wasser werden anteilig am wenigsten Chlorid-Ionen in Clustern gebunden, jedoch bildet sich mit K_6A_7 der größte negative Cluster in dieser Versuchsreihe aus. In Abbildung 5-10 (b) ist analog der vorherigen Untersuchungen die Clusterbildung des ersten negativen Clusters aufgeführt. Hierbei wird festgestellt, dass der Anstieg der Clusterbildung mit steigender Kettenlänge im Kation nahezu linear ist.

Untenstehende Tabelle 5-3 liefert zur Übersicht eine Zusammenfassung der wichtigsten Eckdaten hinsichtlich aller im negativen Modus durchgeführten MS-Experimente für eine IL-Konzentration von 5 mmol l^{-1} .

TABELLE 5-3: ZUSAMMENFASSUNG DER DURCHFÜHRTEN MS-ANALYSEN IM NEGATIVEN MODUS FÜR EINE IL-KONZENTRATION VON 5 mmol L^{-1}

	$(N_1/N_0)^-, (\text{max. Clustergröße})$			
	$[\text{emim}]\text{Cl}$	$[\text{bmim}]\text{Cl}$	$[\text{hmim}]\text{Cl}$	$[\text{omim}]\text{Cl}$
Methanol	51,11 ($\text{K}_{10}\text{A}_{11}$)	89,68 (K_8A_9)	90,63 (K_6A_7)	136,96 (K_6A_7)
Ethanol	36,67 (K_8A_9)	44,57 (K_8A_9)	50,31 (K_7A_8)	61,34 (K_7A_8)
Propanol	143,50 ($\text{K}_{10}\text{A}_{11}$)	193,44 (K_8A_9)	131,12 (K_6A_7)	157,20 (K_6A_7)
Butanol	136,78 (K_9A_{10})	156,74 (K_6A_7)	190,68 (K_6A_7)	175,90 (K_5A_6)
Wasser	5,09 (K_6A_7)	7,01 (K_5A_6)	9,79 (K_5A_6)	11,98 (K_5A_6)

Ein abschließender Vergleich zwischen positiver und negativer Clusterbildung zeigt, dass sich bei negativen Clustern Clustergrößen von bis zu zehn Kationen und elf Anionen ausbilden konnten, wohingegen positive Cluster maximal bis zu einer Größe von sieben Kationen und sechs Anionen detektiert wurden. Zudem befinden sich verhältnismäßig mehr Anionen in negativen Cluster als Kationen in positiven. Die maximale, auf freie Kationen im System normierte Anzahl für den ersten positiven Cluster liegt mit $(N_1/N_0)^+ = 1,44$ für das System [omim]Cl-Propanol weit unterhalb des maximal erhaltenen Verhältnis $(N_1/N_0)^- = 190,68$ (System: [hmim]Cl-Butanol) für die Ausbildung des kleinsten negativen Clusters. Anhand der dargestellten Ergebnisse wird ersichtlich, dass die Clusterbildung im positiven Modus klareren Trends folgt und nicht derartig großen Schwankungen unterliegt, wie dies im negativen Modus der Fall ist. Die sich daraus ergebenden, logischen Ableitungen gewisser Grundlagen zur Clusterbildung in den untersuchten Systemen sind daher für die Bildung bzw. das Vorkommen positiver Cluster einfacher und verlässlicher zu interpretieren als die der negativen Cluster. Erwähnt werden muss an dieser Stelle außerdem noch einmal, dass die Auswertung der massenspektrometrischen Untersuchungen und deren sich daraus ergebenden Schlussfolgerungen auf der Annahme beruhen, dass die gezeigten MS-Analysen der IL-Solvent-Proben die Bedingungen innerhalb der Lösungen widerspiegeln. Die dargestellten Ergebnisse können jedoch als klares Indiz dafür angesehen werden, dass es innerhalb ionischer Flüssigkeiten zur Ausbildung von Clustern kommt. Daher ist eine genauere Betrachtung der Clusterbildung auch im Hinblick auf die Vorhersage von Phasengleichgewichten von IL-haltigen Systemen oder der physikalischen und chemischen Eigenschaften von ILs als folgerichtig anzusehen.

5.1.2 Molekulardynamische Untersuchungen

Anhand molekulardynamischer (MD) Untersuchungen soll in diesem Kapitel ein weiteres Indiz für die Existenz von IL-Clustern in Lösung gefunden werden. Hierzu werden die IL-Konzentration, die Seitenkettenlänge im Kation der IL, die Polarität des Lösungsmittels sowie das Anion der IL variiert.

Bevor auf entsprechende Abhängigkeiten eingegangen wird, soll zunächst die allgemeine Auswertung der Clusterbildung mit Hilfe von MD-Simulationen, welche in Kapitel 4.4 beschrieben ist, beispielhaft dargestellt werden. Von den mit Gromacs ermittelten Histogrammen für die Clustergrößenverteilung basierend auf der Anzahl an Atomen eines Clusters kann abgeleitet werden, wie viele Ionen (Kationen und Anionen) der IL sich anteilig in welchem Cluster befinden. Beispielhaft ist hierfür in Abbildung 5-11 die Clustergrößenverteilung des Systems [emim]Cl-Butanol bei einer Konzentration von 500 mmol l^{-1} aufgezeigt.

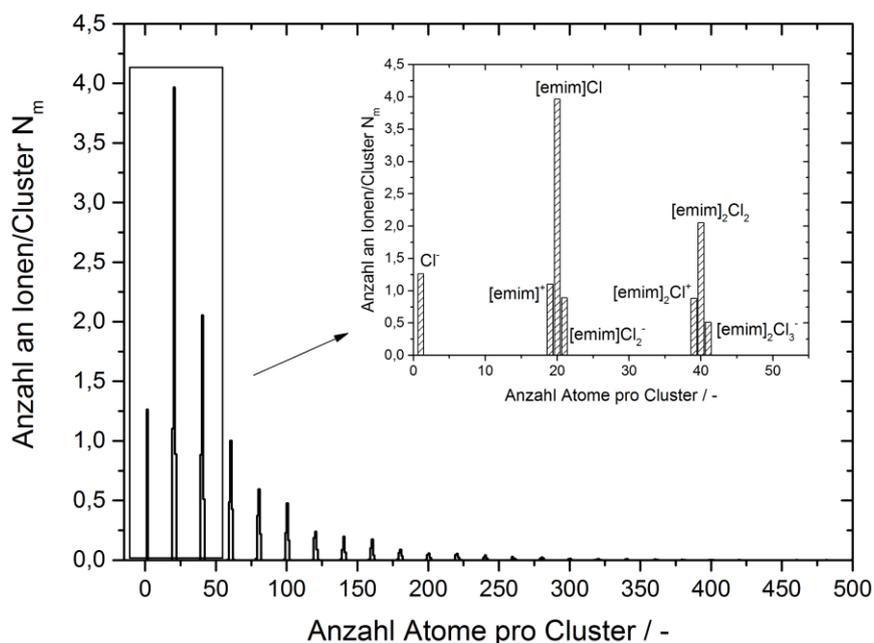


ABBILDUNG 5-11: CLUSTERGRÖßENVERTEILUNG IM SYSTEM [EMIM]CL-BUTANOL BEI EINER KONZENTRATION VON $c_{IL} = 500 \text{ MMOL L}^{-1}$ (ANZAHL ERMITTELTEN CLUSTER IN ABHÄNGIGKEIT VON DER GRÖßE, ABGEBILDET DURCH DIE ANZAHL DER ATOME EINES CLUSTERS)

Wie in Abbildung 5-11 ersichtlich, sind in der Clustergrößenverteilung des Systems neben den einzelnen Ionen (hier: Cl^- und $[\text{emim}]^+$) auch Ionenpaare und geladene Cluster zu finden. Charakteristisch ist hierbei, dass sich jeweils Peaks um die verschiedenen großen Ionenpaare ausbilden, welche im Vergleich zu den geladenen Aggregationen bevorzugt auftreten. Zudem wird deutlich, dass im System $[\text{emim}]\text{Cl}$ -Butanol die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung von Clustern mit steigender Anzahl an Ionen im Cluster stark abnimmt.

Auf Basis der vorgestellten Clustergrößenverteilung, welche aus der MD-Simulation erhalten wird, erfolgen im weiteren Verlauf dieses Abschnittes die Betrachtungen unterschiedlicher Einflussparameter. Dabei wird für die Untersuchung der einzelnen Einflussparameter wie folgt vorgegangen:

- Analyse des Gesamtsystems anhand der Anzahl auftretender Cluster im System, der durchschnittlichen Clustergröße sowie der maximalen Größe eines Clusters im System
- Übersicht über die Häufigkeit neutraler, einfach oder mehrfach positiv bzw. negativ geladener Cluster im System
- Fokus auf das Vorkommen der einzelnen Ionen der ILs sowie der kleinstmöglichen Cluster (neutral (Ionenpaar), positiv und negativ)

Beispielhaft für die Visualisierung der Ergebnisse der MD-Simulationen sind in Abbildung 5-12 die Systeme $[\text{omim}]\text{Cl}$ (a) und $[\text{emim}][\text{NTf}_2]$ (b) in Propanol aufgezeigt. Für eine bessere Erkennbarkeit sind die Lösungsmittelmoleküle des Systems ausgeblendet und lediglich Kationen (grau) und Anionen (schwarz) der IL dargestellt.

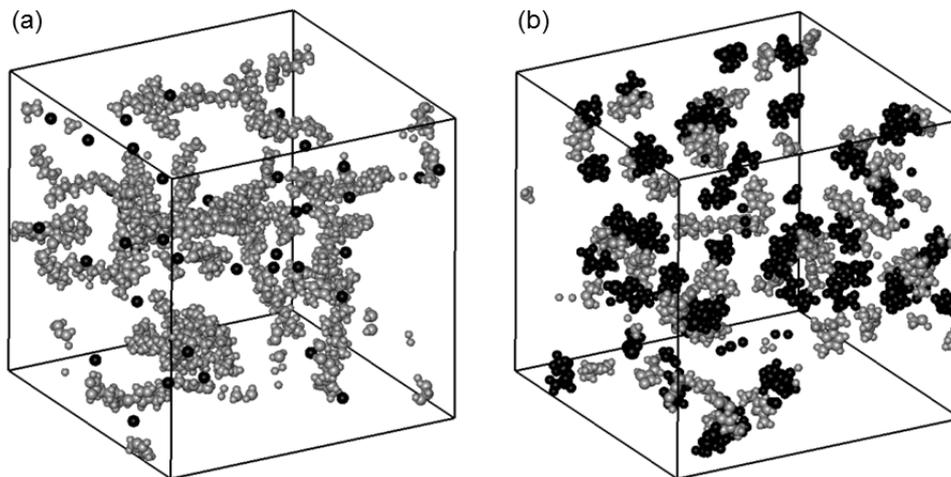


ABBILDUNG 5-12: VISUALISIERUNG DER MOLEKULARDYNAMIKSIMULATIONEN DER SYSTEME(A) [OMIM]Cl - PROPANOL UND (B) [EMIM][NTf₂] - PROPANOL BEI $c_{IL} = 500 \text{ mmol L}^{-1}$ (KATIONEN: GRAU, ANIONEN: SCHWARZ)

Auch wenn Abbildung 5-12 eine Interpretation der Clusterbildung der gezeigten Systeme durchaus zulässt, ist die optische Auswertung der Ergebnisse der MD-Simulation nicht zielführend, weswegen im Folgenden auf die graphische Darstellung der Simulationsboxen der einzelnen Systeme verzichtet wird.

5.1.2.1 Einfluss der IL-Konzentration

Zunächst soll der Einfluss der IL-Konzentration auf die Ausbildung von Clustern betrachtet werden. Hierzu wurde das System [emim]Cl - Propanol bei IL-Konzentration von 100, 250, 500, 750 und 1.000 mmol l^{-1} simuliert und analysiert. Dabei ergab sich für die Analyse der einzelnen Gesamtsysteme in Abbildung 5-13 dargestellte Übersicht für die Anzahl der Cluster sowie die durchschnittliche bzw. maximale Clustergröße im System.

Die Auswertung der Anzahl der Cluster im System zeigt, dass die generelle Anzahl der Cluster im System mit steigender IL-Konzentration zurückgeht, die Ausbildung durchschnittlich größerer Cluster hierfür jedoch ansteigt. Dies bestätigt auch die Tatsache, dass die maximale Clustergröße, welche bei $c_{IL} = 100 \text{ mmol l}^{-1}$ 15 IL-Ionen in einem Cluster vereint, auf Cluster bestehend aus bis zu 85 IL-Ionen ansteigt. Folglich lässt sich hieraus ableiten, dass die höhere IL-Konzentration und damit vergrößerte Anzahl an Ionen im System zu einer höheren Wahrscheinlichkeit für Wechselwirkungen innerhalb der IL-Moleküle führt und somit die Bildung größerer Cluster begünstigt wird, wodurch die Abnahme der Clustermenge im System bedingt ist.

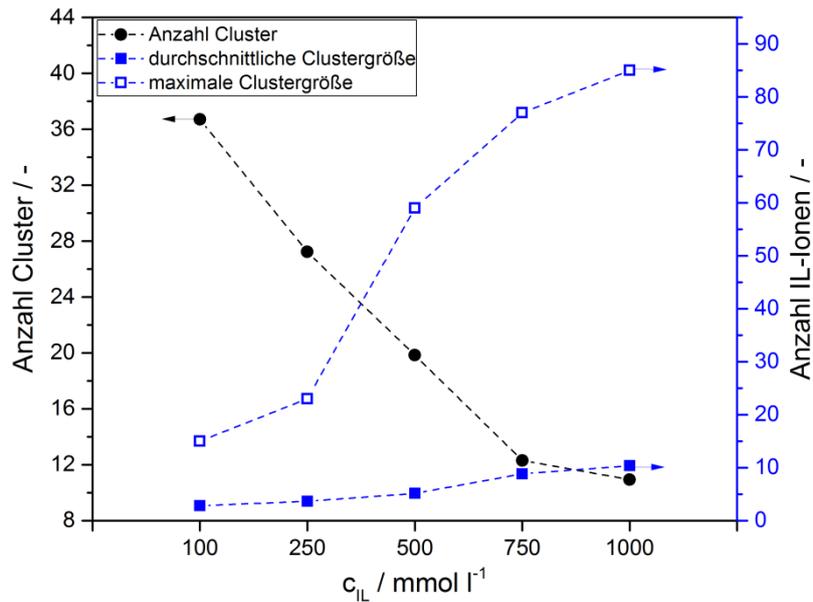


ABBILDUNG 5-13: ÜBERSICHT ÜBER KONZENTRATIONSABHÄNGIGE AUSBILDUNG VON CLUSTERN IM SYSTEM [EMIM]CL - PROPANOL HINSICHTLICH DER IM SYSTEM VORHANDENEN ANZAHL AN CLUSTERN SOWIE DEREN DURCHSCHNITTLICHE UND MAXIMALE CLUSTERGRÖÖE ($c_{IL} = 100, 250$ UND 500 MMOL L^{-1})

Im nächsten Schritt wird die Ladungsverteilung innerhalb der unterschiedlichen Cluster betrachtet, welche in Abbildung 5-14 für die untersuchten IL-Konzentrationen abgebildet ist. Dabei gilt es zu beachten, dass unter einer Ladung alle Cluster jeglicher Größen der zugehörigen Ladung zusammengefasst sind. Für einen Einblick in die Verteilung der Ladungen auf die unterschiedlichen Größen von Clustern dient im Anschluss Abbildung 5-15.

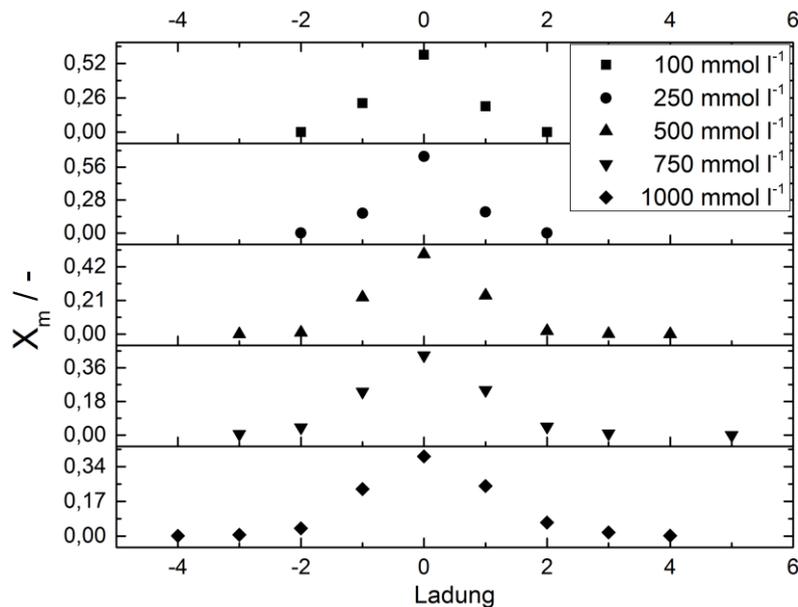


ABBILDUNG 5-14: KONZENTRATIONSABHÄNGIGE LADUNGSVERTEILUNG INNERHALB DER CLUSTER FÜR DAS SYSTEM [EMIM]CL - PROH BEI $c_{[EMIM]CL} = 100, 250, 500, 750$ UND $1.000 \text{ MMOL L}^{-1}$

Bei der Ladungsverteilung für die untersuchten Konzentrationen fällt auf, dass die Ausbildung neutraler, ungeladener Ionenpaare bei allen Konzentrationen den größten Teil der IL-Ionen bindet. Ausgehend vom neutralen Ionenpaar fällt der Anteil der Ionen, welche in einem

geladenen Cluster gebunden sind, mit steigender Ladungszahl sowohl in negativer als auch in positiver Richtung ab. Bei Erhöhung der IL-Konzentration von 100 auf 250 mmol l⁻¹ ist ein Anstieg bei der Ausbildung von Ionenpaaren zu erkennen, wohingegen einfach positiv bzw. negativ geladene Ionen und Cluster an Anteil im System verlieren. In beiden Fällen treten Cluster auf, welche eine maximale Ladung von ±2 aufweisen. Die weitere Erhöhung der IL-Konzentration auf 500 mmol l⁻¹ erweitert das zu beobachtende Spektrum an Cluster auf bis zu dreifach negativ und vierfach positiv geladene Aggregationen. Eine Folge daraus ist, dass der Anteil an Ionenpaaren im System abnimmt im Vergleich zu den niedrigeren IL-Konzentrationen. Der Anteil an einfach positiv sowie negativ geladenen Ionen bzw. Clustern steigt mit einer Erhöhung der Konzentration auf 500 mmol l⁻¹ im Gegensatz zum Anteil der Ionenpaare an. Die gezeigten Ladungsverteilungen innerhalb der Cluster im System und die damit verbundenen Clustergrößen erklären somit die Tatsache, dass die Anzahl der Cluster mit steigender IL-Konzentration abnimmt (siehe Abbildung 5-13). Bei IL-Konzentrationen von 750 bzw. 1.000 mmol_L l⁻¹ sinken die Anteile der Ionenpaare sowie der freien Ionen und einfach geladenen Cluster weiter und verteilen sich auf höherwertige Cluster. So werden Cluster mit einer maximalen Ladung von plus fünf bzw. minus vier im System beobachtet.

Zum besseren Verständnis, aus welchen Clustern sich der Anteil der einzelnen Ladungen zusammensetzt, gibt Abbildung 5-15 beispielhaft eine detaillierte Darstellung der einzelnen, vorkommenden Ionen und Cluster im System [emim]Cl-PrOH bei c_{[emim]Cl} = 500 mmol l⁻¹ wieder. Dabei wird der Gesamtanteil einer Ladung aus der Summe der Anteile der einzelnen Cluster, die die entsprechende Ladung aufweisen, erhalten.

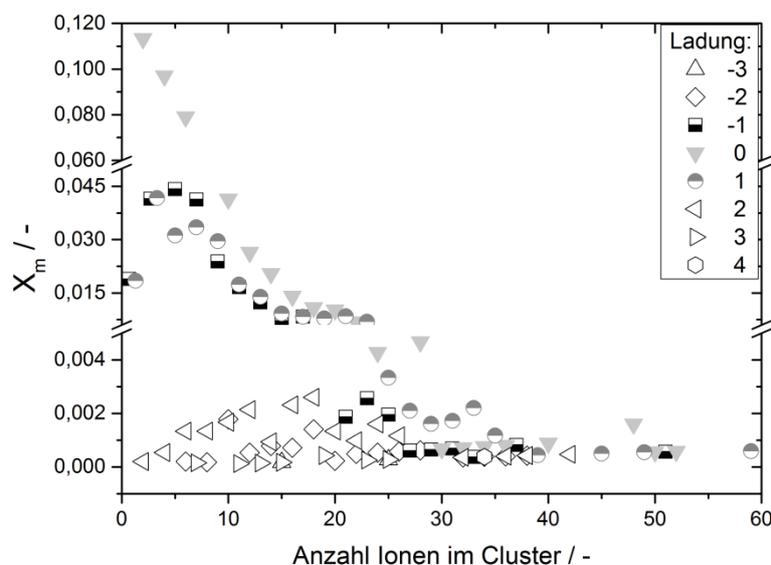


ABBILDUNG 5-15: DETAILLIERTE BETRACHTUNG DER GELADENEN IONEN BZW. CLUSTER IN ABHÄNGIGKEIT IHRER GRÖÖE UND SOMIT DER GEBUNDENEN IONEN IM SYSTEM [EMIM]CL-PROH BEI C_{IL} = 500 MMOL L⁻¹

In Abbildung 5-15 wird noch einmal deutlich, dass der größte Teil der Ionen sich entweder in einfach positiv bzw. negativ geladenen Clustern oder in Ionenpaaren befinden. Hierbei findet

sich im Falle der neutralen Ionenpaare das Maximum beim kleinstmöglichen Ionenpaar aus einem Kation und einem Anion, wohingegen bei den einfach positiv und negativ geladenen nicht die kleinste Form, nämlich die einzelnen, dissoziierten Ionen, vorrangig auftreten. Den größten Anteil hinsichtlich der einfach positiven Ladung weist der erste Cluster K_2A , bestehend aus zwei Kationen und einem Anion, auf. Für die einfach negative Ladung zeigt sich der höchste Anteil für den zweiten Cluster K_2A_3 , bestehend aus zwei Kationen und drei Anionen, jedoch liegen hier die Anteile des ersten (KA_2) und dritten (K_3A_4) negativen Clusters nahezu auf dem identischen Level. Der größte in diesem System auftretende Cluster ist einfach positiv geladen und besteht aus 59 Ionen der IL ($30 [emim]^+$ und $29 Cl^-$).

Im Folgenden soll der Fokus auf den einzelnen Ionen sowie den kleinsten Aggregaten (Ionenpaar, positiver/negativer Cluster) gelegt werden. Daher sind in Abbildung 5-16 die Anteile der in diesen Clustern gebundenen Ionen noch einmal für die unterschiedlichen IL-Konzentrationen des Systems $[emim]Cl$ -PrOH separat aufgeführt.

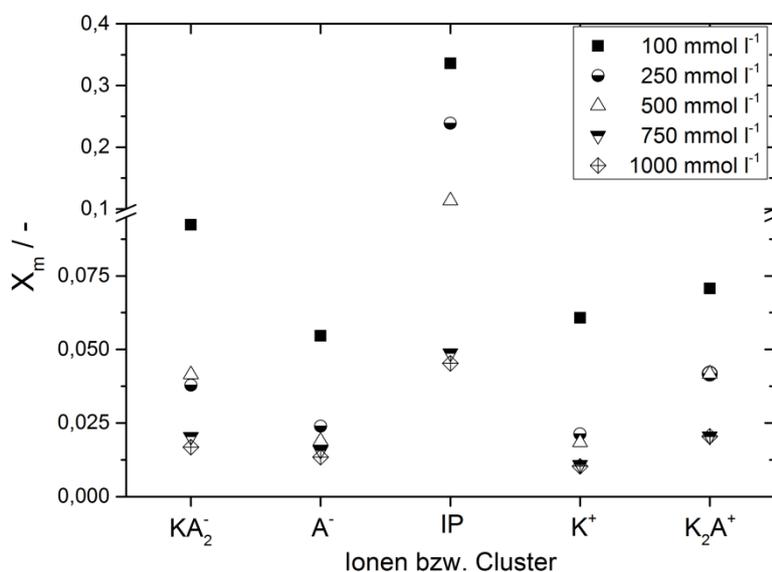


ABBILDUNG 5-16: KONZENTRATIONSABHÄNGIGE CLUSTERVERTEILUNG MIT FOKUS AUF DIE IL IN DISSOZIIERTER FORM SOWIE DIE KLEINSTMÖGLICHEN AGGREGATIONEN (NEUTRAL UND MIT LADUNG) IM SYSTEM $[EMIM]Cl$ -PrOH BEI $C_{[EMIM]Cl} = 100, 250, 500, 750$ UND $1.000 \text{ mmol L}^{-1}$

Bei der detaillierten Betrachtung der Ionenverteilung in Kation, Anion, dem kleinsten Ionenpaar, positiven sowie negativen Cluster fällt auf, dass mit Ausnahme des ersten positiven bzw. negativen Clusters der Anteil mit steigender IL-Konzentration kontinuierlich zurückgeht. Die Ionen der IL zeigen bei erhöhter Konzentration aufgrund der größeren Wechselwirkungswahrscheinlichkeit im Medium die Tendenz sich stärker zu größeren Clustern zu formieren, weswegen die hier fokussierten kleineren Aggregate an Anteil verlieren. Ab der hier untersuchten Konzentration von $500 \text{ mmol}_{[emim]Cl} \text{ l}^{-1}$ sinkt der Anteil an Ionen, welche dissoziiert als Kation bzw. Anion vorliegen oder sich zum einfachen Ionenpaar koordinieren, weiter ab. Die Anteile der ersten Cluster, positiv wie negativ, neigen in diesem Fall erstmals zur Stagnation bzw. zu einer leichten Erhöhung ihres Anteils. Durch den Anstieg der IL-

Konzentration auf 750 und 1.000 $\text{mmol}_{[\text{emim}]\text{Cl}} \text{ l}^{-1}$ zeigt sich eine Verringerung aller hier dargestellten Strukturformen der IL, da die Konzentration in einem Bereich liegt, der die Ausbildung größerer und höherwertiger Cluster fördert. Diese Tatsache wird in Abbildung 5-17 deutlich. Hierin ist der prozentuale Anteil an Clustern dargestellt, welche einem bestimmten Clustergrößenbereich angehören. Dabei wird ersichtlich, dass sich der Anteil an Ionen bzw. Clustern, die aus kleiner gleich drei Ionen gebildet, im System mit steigender Konzentration der IL kontinuierlich verringert. Gegensätzliches Verhalten gilt für Cluster größer 15 Ionen, deren Anteile mit steigender Konzentration zunehmen. Lediglich für Cluster, bestehend aus vier bis 15 Ionen, ist zunächst ein Zuwachs des Anteils am Gesamtsystem zu finden, welcher mit weiter steigender IL-Konzentration wieder abnimmt. Hierbei findet eine Umlagerung statt, sodass diese Kategorie an Clustern als eine Art Zwischenstufe betrachtet werden kann, welche zuerst verstärkt gebildet werden, bevor sich aus ihnen durch die erhöhte Konzentration größere Aggregation zusammenfinden.

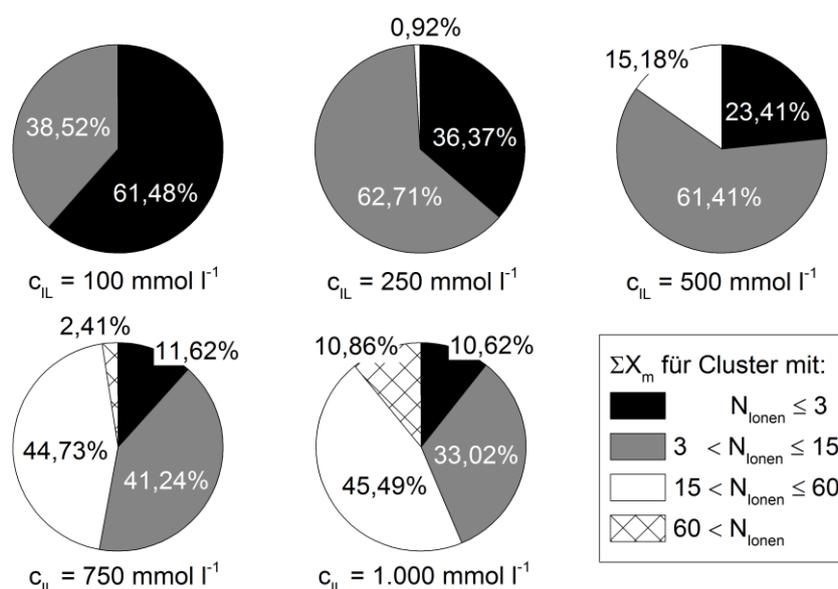


ABBILDUNG 5-17: SCHEMATISCHE ÜBERSICHT DER KONZENTRATIONSABHÄNGIGEN AUSBILDUNG UNTERSCHIEDLICHER CLUSTERGRÖßEN EINGETEILT IN VIER KLASSEN BEI $c_{\text{IL}} = 100, 250, 500, 750$ UND $1.000 \text{ mmol l}^{-1}$

5.1.2.2 Einfluss der Polarität des Lösungsmittels

Für die Untersuchung und Veranschaulichung des Einflusses der Polarität des Lösungsmittels wird in dieser Arbeit die IL $[\text{emim}]\text{Cl}$ in Lösung mit der homologen Reihe der Alkanole von Methanol bis Oktanol und Wasser herangezogen. Einen allgemeinen Überblick über die durchschnittliche Anzahl gefundener Cluster, die durchschnittliche gemittelte Clustergröße sowie die tatsächliche Clustergröße stellt Abbildung 5-18 dar.

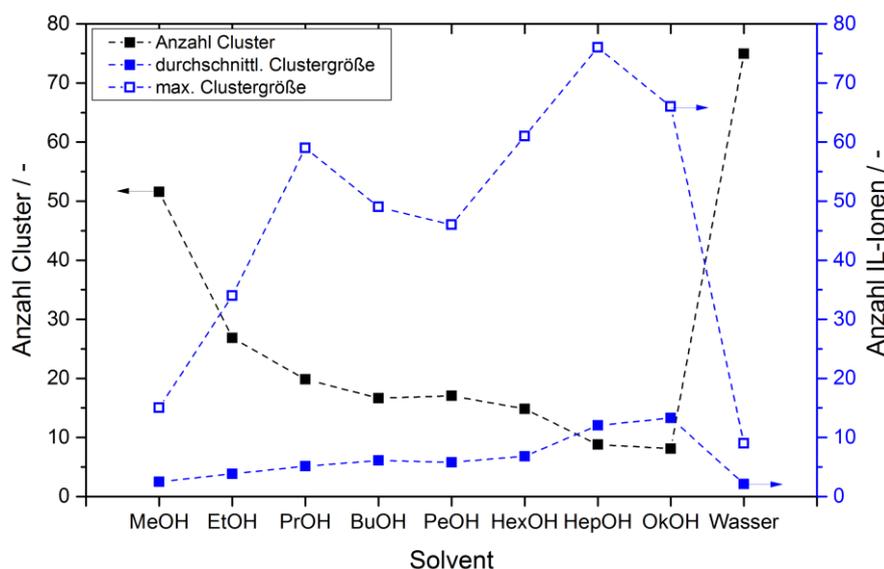


ABBILDUNG 5-18: EINFLUSS DES LÖSUNGSMITTELS AUF DIE ANZAHL VON CLUSTERN SOWIE DEREN MAXIMALE UND DURCHSCHNITTLICHE GRÖÖE FÜR DIE SYSTEME [EMIM]Cl-C_NOH MIT N = 1-8 UND [EMIM]Cl-WASSER BEI C_{IL} = 500 MMOL L⁻¹

Dabei ist ersichtlich, dass mit steigender Kohlenstoff-Kettenlänge des Alkanols die Anzahl gebildeter Cluster sinkt. Gegensätzliches Verhalten hierzu zeigen die gemittelte und die tatsächliche Clustergrößen, welche mit kleiner werdender Polarität des Lösungsmittels tendenziell ansteigen. Wasser, das in dieser Reihe das Solvent mit der größten Polarität darstellt, folgt dem Trend der Alkanole und zeigt aufgrund der hohen Polarität die größte Anzahl vorkommender Ionen bzw. Cluster und die geringste gemittelte sowie tatsächliche Clustergröße. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Ionen [emim]⁺ und Cl⁻ von polaren Lösungsmitteln besser solvatisiert werden als von unpolaren. Zudem kommt der Größenunterschied zwischen den Ionen der verwendeten IL und den länger-kettigen Alkanolen hinzu, welcher eine Solvatisierung der kleinen IL-Moleküle mit großen Solvent-Molekülen zusätzlich erschwert. Auffällig sind zudem die überdurchschnittlich hohen maximalen Clustergrößen für die Lösungsmittel Propanol und Heptanol. Propanol nimmt somit - wenn auch lediglich in Bezug auf die maximale Clustergröße - analog zu den Untersuchungen am MS eine Sonderrolle ein, was die Ausbildung betrifft. Allerdings gilt es hier zu beachten, dass die Lösungsmittelstudie mit Hilfe der MD-Simulation ausschließlich mit der IL [emim]Cl durchgeführt wurde, weswegen an dieser Stelle keine allgemeine Aussage in Bezug auf die anderen Imidazolium-basierten Chlorid-ILs vorgenommen werden kann.

Wird die lösungsmittelabhängige Ladungsverteilung innerhalb der beobachteten IL-Strukturen für die untersuchten Lösungsmittel verglichen (siehe Abbildung 5-19), so ist ersichtlich, dass für alle Alkanole die Ausbildung neutraler Ionenpaare den größten Anteil der im System vorhandenen Ionen bindet, während in Wasser einfach geladene Cluster bzw. allen voran einzelne Kationen und Anionen vorliegen.

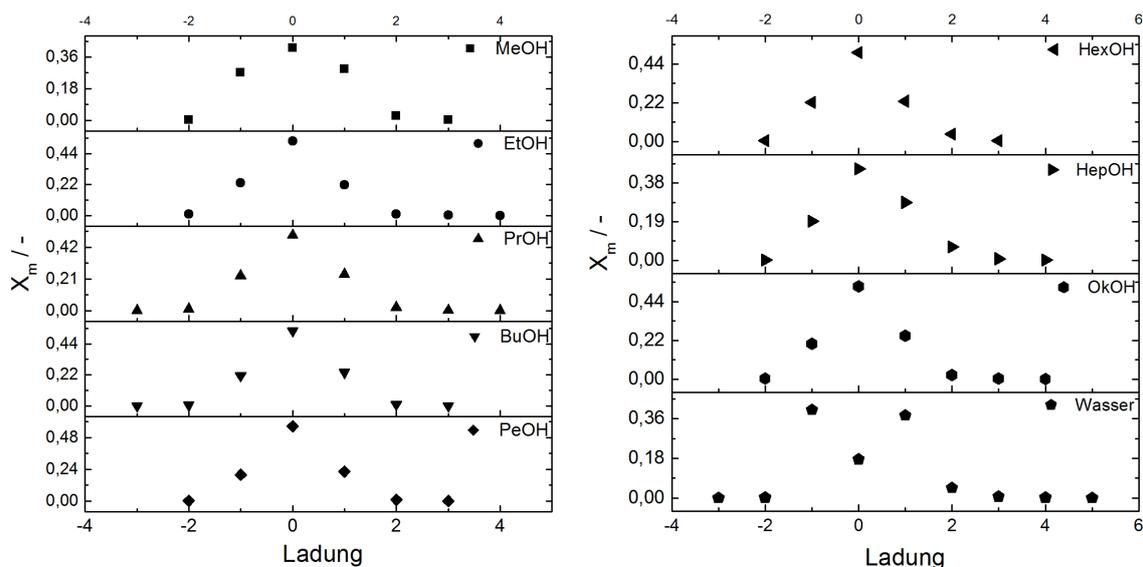


ABBILDUNG 5-19: LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGE LADUNGSVERTEILUNG INNERHALB DER CLUSTER IN DEN SYSTEMEN [EMIM]Cl-C_nOH (n=1-8) UND [EMIM]Cl-WASSER BEI C_{[EMIM]Cl} = 500 MMOL L⁻¹

Dabei ist zudem auffällig, dass in Wasser die Auftretswahrscheinlichkeit von Clustern zwar sehr gering ist, sich aber mit fünffach positiv und vierfach negativ geladenen Clustern höherwertige Aggregationen ausbilden als dies bei der Vielzahl der alkoholhaltigen Systeme der Fall ist. Dies kann anhand der starken Polarität von Wasser und der damit verbundenen Ausbildung von Dipolen erklärt werden, welche aufgrund ihrer Partiaalladungen ein größeres Potential zur Solvatisierung geladener Moleküle aufweisen. Innerhalb der homologen Reihe der Alkohole ist in dieser Studie kein klarer Trend zu erkennen, jedoch liefert Propanol das breiteste Spektrum geladener Aggregationen, welches sich von dreifach negativ bis zu vierfach positiv geladenen Clustern erstreckt.

Bei der Betrachtung der freien Ionen sowie der kleinsten geladenen Cluster und des kleinsten Ionenpaars für die untersuchten Systeme mit [emim]Cl bestätigt sich, dass im Fall von Wasser die freien Ionen zusammen bereits einen Anteil von über 60 % der gesamten Ionen im System darstellen (siehe Abbildung 5-20). Das einfache Ionenpaar bildet mit ca. 15 % hier den nächstgrößeren Anteil, wohingegen sich das Vorkommen des ersten positiven wie negativen Clusters lediglich im niedrigen einstelligen Bereich bewegt. Für die in der Studie als Lösungsmittel verwendeten Alkohole bildet jeweils das einfache Ionenpaar den größten Anteil am Gesamtsystem. Dabei ist in der Regel der Anteil an in Clustern gebundener Ionen größer als der freier Ionen. Ausnahmen bilden hier mit Methanol und Oktanol das erste bzw. letzte Lösungsmittel der hier aufgeführten homologen Reihe der Alkohole. Für Methanol gilt dabei, dass sowohl das freie Kation als auch das freie Anion öfter beobachtet werden können im Vergleich zu den nach Ladung dazugehörigen ersten Clustern. Im Fall von Oktanol trifft dies lediglich für das Anion zu, welches einen größeren Anteil am Gesamtsystem besitzt als der dazugehörige negative, erste Cluster.

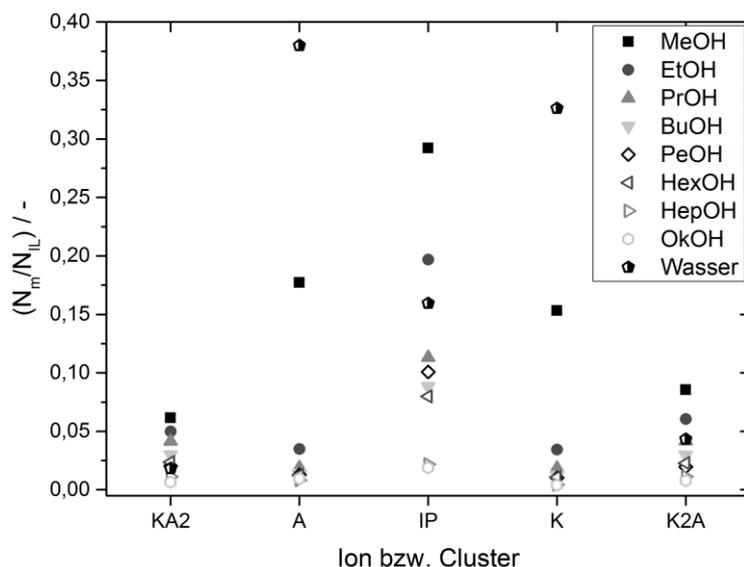


ABBILDUNG 5-20: LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGE CLUSTERVERTEILUNG MIT FOKUS AUF DIE IL IN DISSOZIIERTER FORM SOWIE DIE KLEINSTMÖGLICHEN AGGREGATIONEN (NEUTRAL UND MIT LADUNG) IN DEN SYSTEMEN [EMIM]CL-C_NOH (N=1-8) UND [EMIM]CL-WASSER BEI C_{[EMIM]CL} = 500 MMOL L⁻¹

5.1.2.3 Variation des Kations für C_nmimCl

Die Untersuchungen des Einflusses der Seitenkettenlänge am Imidazolium-basierten Kation wurden auf Basis der vier ILs [emim]Cl, [bmim]Cl, [hmim]Cl und [omim]Cl mit Propanol als Solvent analog der Studie am Massenspektrometer durchgeführt. Abbildung 5-21 zeigt hierfür den Einfluss der unterschiedlichen Kationen auf die Ausbildung von Clustern hinsichtlich ihrer Anzahl und Größe in Lösung mit Propanol.

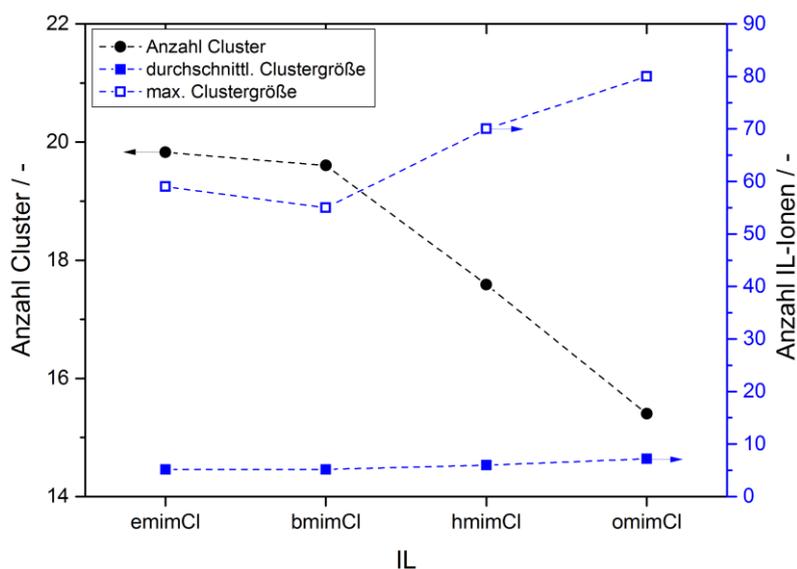


ABBILDUNG 5-21: EINFLUSS DES KATIONEN AUF DIE ANZAHL VON CLUSTERN SOWIE DEREN MAXIMALE UND DURCHSCHNITTLICHE GRÖÖE FÜR DIE SYSTEME [C_NMIM]CL-PROH BEI C_{IL} = 500 MMOL L⁻¹

Für die Abhängigkeit der Clusterbildung vom eingesetzten Kation ist ein identischer Trend wie bei Verlängerung der Kohlenstoffkettenlänge im Lösungsmittel zu erkennen. Mit steigen-

der Kohlenstoff-Seitenkettenlänge im Kation der IL geht ein Anwachsen der durchschnittlichen sowie der tatsächlichen Clustergröße einher, wohingegen die Anzahl einzelner Ionen und Cluster abnimmt. Je länger die Seitenkette im Kation ist, desto größer ist zum einen das Kation an sich und desto größer ist zum anderen der Einfluss des wachsenden unpolaren Rests des Kations. Dies führt somit zu einer schlechteren Solvatisierbarkeit der Kationen und damit der IL im kurzkettigen Alkohol Propanol. Der Übergang von [bmim]⁺ auf [hmim]⁺ stellt dabei eine deutliche Veränderung im Verlauf der Clustermenge sowie max. -größe dar, ab welchem sich das Solvationsvermögen des Alkohols für die IL unverkennbar verschlechtert und dadurch die Clusterbildung begünstigt.

Wird die Ladungsverteilung für die ILs mit unterschiedlichen Kationen betrachtet, kann beobachtet werden, dass mit steigender Kettenlänge nicht nur größere sondern auch höherwertige Cluster gebildet werden. Im Fall von [omim]Cl-PrOH führt dies bis zu vierfach negativ und fünffach positiv geladenen Clustern. Durch die verstärkte Clusterung der IL mit steigender Kettenlänge im Kation sinkt der Anteil an neutralen Ionenpaaren und steigt der Anteil an geladenen Aggregationen. Das Verhalten zeigt hierbei ebenso eine identische Tendenz, welche durch die Verlängerung der Kohlenstoffkette im Lösungsmittel beobachtet werden konnte. Dies ist in Abbildung 5-22 für die Systeme [C_nmim]Cl bei einer Konzentration von 500 mmol_{[C_nmim]Cl} l⁻¹ graphisch veranschaulicht.

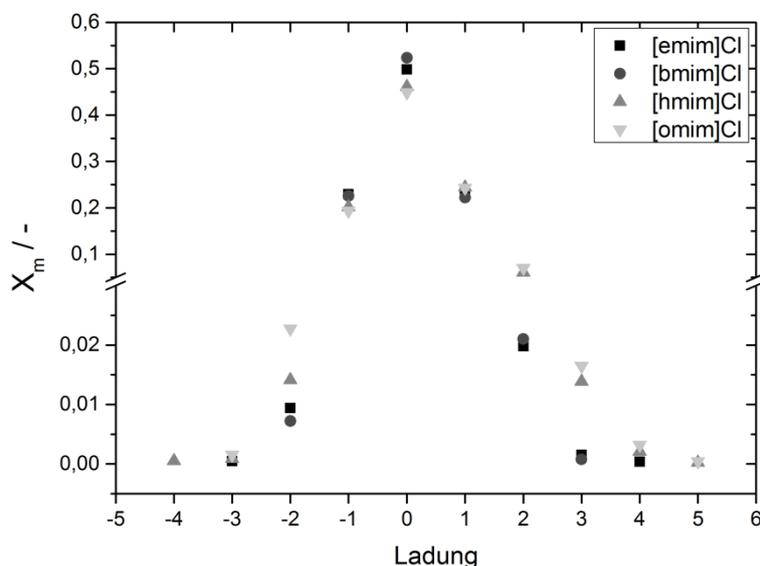


ABBILDUNG 5-22: LADUNGSVERTEILUNG INNERHALB DER IONEN BZW. CLUSTER IN ABHÄNGIGKEIT DER SEITENKETTENLÄNGE DES IMIDAZOLIUM-BASIERTE KATION [C_nMIM]⁺ (MIT N = 2, 4, 6 UND 8) IM SYSTEM [C_NMIM]CL-PROH BEI C_{IL} = 500 MMOL L⁻¹

Nach der Übersicht der Ladungsverteilung im Gesamtsystem ist in Abbildung 5-23 der Anteil freier und in den kleinstmöglichen Aggregationen gebundener Ionen der IL für die untersuchten Systeme [C_nmim]Cl-PrOH dargestellt.

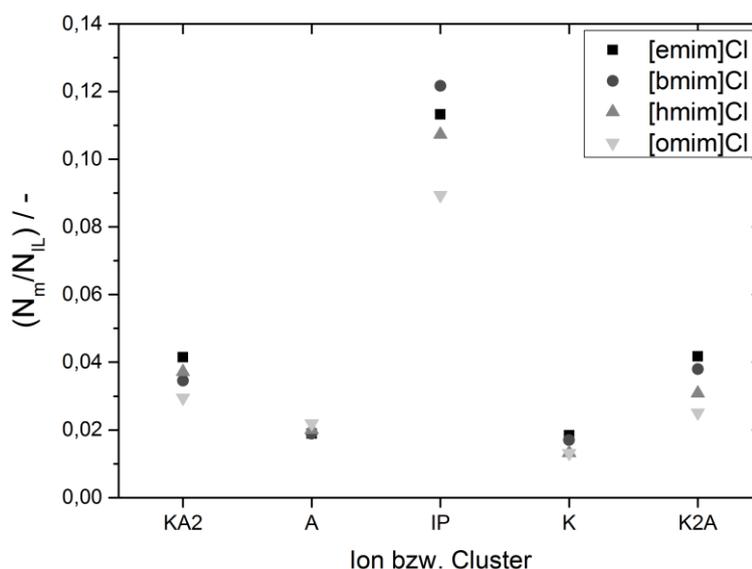


ABBILDUNG 5-23: KATIONEN-ABHÄNGIGE CLUSTERVERTEILUNG MIT FOKUS AUF DIE IL IN DISSOZIIERTER FORM SOWIE DIE KLEINSTMÖGLICHEN AGGREGATIONEN (NEUTRAL UND GELADEN) IN DEN SYSTEMEN $[C_{NMIM}]Cl$ -PROH BEI $c_{[C_{NMIM}]Cl} = 500 \text{ mmol L}^{-1}$

Dabei kann festgestellt werden, dass auch bei Betrachtung der kleinstmöglichen Aggregationen und freien Ionen der Anteil des neutralen Ionenpaares für alle betrachteten Kationen überwiegt. Zudem ist der Anteil an positiv wie negativ geladenen, ersten Clustern für alle ILs größer als an dissoziierten Ionen. Dabei wird deutlich, dass das Potential zur Solvatisierung von Clustern für die ausgewählten ILs in Propanol höher ist als für die freien Ionen. Ebenso kann beobachtet werden, dass der Anteil für die gezeigten kleinsten Aggregationen mit steigender Kettenlänge im Kation tendenziell abnimmt, da sich mit längerer Seitenkettenlänge am Kation bevorzugt größere und höherwertigere Cluster ausbilden.

5.1.2.4 Variation des Anions für emimX

Für die Variation des Anions wurden in Kombination mit dem Kation $[emim]^+$ die drei verschiedenen Anionen Cl^- , $[NTf_2]^-$ und $[PF_6]^-$ im Lösungsmittel Propanol bei einer Konzentration von $500 \text{ mmol}_{[emim]X} \text{ l}^{-1}$ herangezogen. Abbildung 5-24 zeigt hierfür die Ergebnisse bzgl. Clustermenge und -größe.

Bei Betrachtung der Clustermenge sowie -größe im Gesamtsystem für die unterschiedlichen Anionen wird deutlich, dass die Anionen Cl^- und $[PF_6]^-$ ein sehr ähnliches Verhalten hinsichtlich der Clusterbildung aufweisen. Beide zeigen in Lösung mit Propanol bei einer Konzentration von $c_{IL} = 500 \text{ mmol l}^{-1}$ eine nahezu identische Clusteranzahl sowie durchschnittliche und maximale Clustergröße. Dem entgegen bildet die IL $[emim][NTf_2]$ deutlich weniger und dafür größere Aggregation in Lösung mit Propanol aus. Die erhöhte Clusterbildung für $[emim][NTf_2]$ im Vergleich zu den beiden ILs mit Cl^- und $[PF_6]^-$ kann mit der räumlichen Ausdehnung der Anionen begründet werden. $[NTf_2]^-$ ist das größte der hier untersuchten Anionen und neigt

daher aufgrund seiner schlechteren Solvatisierbarkeit durch die Lösungsmittelmoleküle des Propanols stärker zur Assoziation von Clustern.

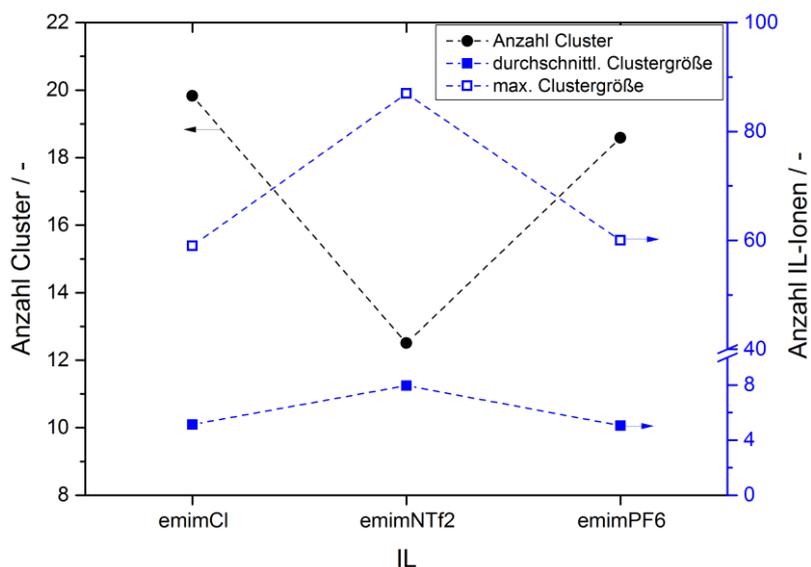


ABBILDUNG 5-24: EINFLUSS DES ANIONS AUF DIE ANZAHL VON CLUSTERN SOWIE DEREN MAXIMALE UND DURCHSCHNITTLICHE GRÖÖE FÜR DIE SYSTEME [EMIM]X-PROH BEI $c_{IL} = 500 \text{ mmol L}^{-1}$

In Abbildung 5-25 ist die Ladungsverteilung innerhalb der Ionen bzw. Cluster in Abhängigkeit der simulierten Anionen aufgezeigt. Dabei ist interessant, dass die ILs [emim]Cl und [emim][PF₆] beim Vergleich hinsichtlich Clusteranzahl und -größe im Gesamtsystem sehr ähnliche Ausprägungen zeigen, hier jedoch der Unterschied in der tatsächlichen Aufteilung und Zusammensetzung der Cluster erkennbar wird. [emim][PF₆] weist mit dem Anteil der Ionenpaare von über 60 % der im System vorhandenen Ionen eine sehr starke Tendenz zur Ausbildung neutraler Aggregationen auf. Ebenso besitzen die Ionenpaare den größten Anteil in den Systemen für die ILs mit Cl⁻ und [NTf₂], jedoch liegen die Anteile bei ~50 % und weniger.

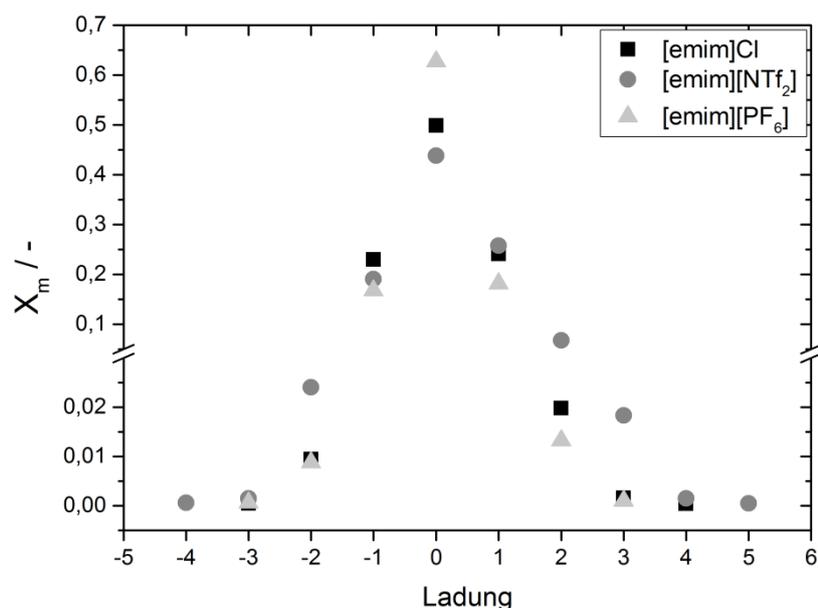


ABBILDUNG 5-25: LADUNGSVERTEILUNG INNERHALB DER IONEN BZW. CLUSTER IN ABHÄNGIGKEIT DER ANIONEN Cl^- , $[\text{NTf}_2]^-$ UND $[\text{PF}_6]^-$ IM SYSTEM $[\text{EMIM}]\text{X-PROH}$ BEI $c_{\text{IL}} = 500 \text{ mmol L}^{-1}$

Die Cluster des Systems $[\text{emim}]\text{Cl}$ neigen im Vergleich zur IL mit $[\text{PF}_6]^-$ -Anion stärker zur Ausbildung geladener Strukturen. Sowohl der Anteil an einfach als auch zweifach geladenen Clustern übersteigt im Fall des Cl^- -Anions die Anteile, welche für das $[\text{PF}_6]^-$ -Anion zu beobachten sind. Wird das Spektrum an höherwertigen Clustern betrachtet, liefert das $[\text{NTf}_2]^-$ -Anion mit bis zu vierfach negativ und fünffach positiv geladenen Aggregationen das breiteste Spektrum. Durch den Trend der Ausbildung höherwertiger Cluster übersteigt der Anteil an zwei- und mehrfach geladenen Aggregationen für die IL $[\text{emim}][\text{NTf}_2]$ die Anteile für die beiden anderen, hier betrachteten ILs.

Abbildung 5-26 zeigt die Aufteilung der in Ionen bzw. kleinstmöglichen Aggregationen der IL gebundenen Ionen des Gesamtsystems.

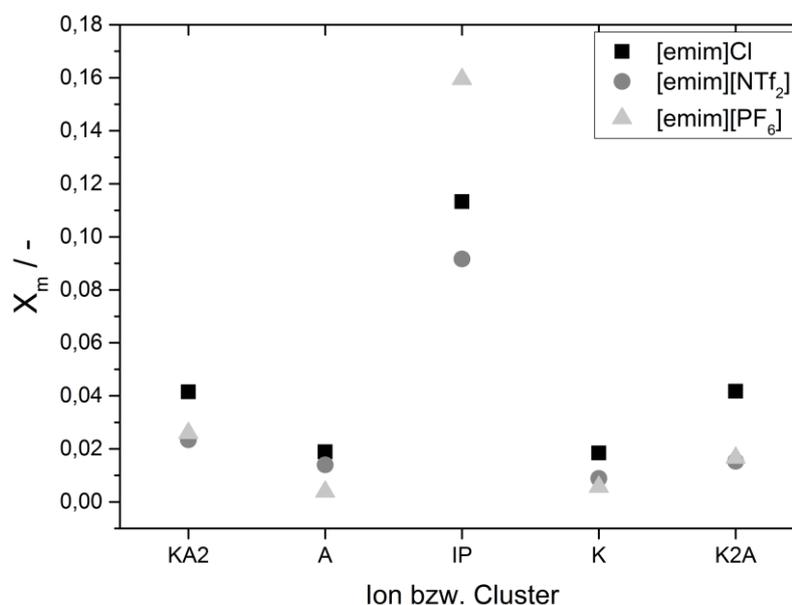


ABBILDUNG 5-26: ANIONEN-ABHÄNGIGE CLUSTERVERTEILUNG MIT FOKUS AUF DIE IL IN DISSOZIIERTER FORM SOWIE DIE KLEINSTMÖGLICHEN AGGREGATIONEN (NEUTRAL UND GELADEN) IN DEN SYSTEMEN [EMIM]X-PROH (MIT X= CL⁻, [NTf₂]⁻ UND [PF₆]⁻) BEI C_{[CNMIM]CL} = 500 MMOL L⁻¹

Dabei bestätigen sich die eben diskutierten Ergebnisse aus Abbildung 5-25, dass insbesondere [emim][PF₆] stark zur Ausbildung neutraler Ionenpaare neigt. Zudem wird bei der Aufschlüsselung der Ladungsverteilung auf die kleinstmöglichen Aggregationen im System deutlich, dass die ersten Cluster, negativ wie positiv geladen, einen größeren Anteil an Ionen im System binden, als dissoziierte, freie Ionen beobachtet werden können. Dies bestätigt den allgemein, festzustellenden Trend, dass sich die Ionen der IL in Alkohol-Lösungen tendenziell stärker zu Ionenpaaren und geladenen Clustern zusammenschließen als frei und dissoziiert solvatisiert zu sein.

5.1.2.5 Gegenüberstellung zwischen MD- und MS-Untersuchungen

Zum Abschluss dieses Kapitels soll ein Vergleich zwischen durchgeführten MD- sowie MS-Untersuchungen stattfinden, um dadurch Parallelen zwischen Simulation und Versuch aufzeigen zu können. Hierzu werden die Ergebnisse bzgl. der Systeme mit Cl⁻-Anion bei einer Konzentration von c_{IL,MD} = 500 mmol l⁻¹ und c_{IL,MS} = 5 mmol l⁻¹ gegenübergestellt, wohlwissend, dass hierbei ein Konzentrationsunterschied um den Faktor 100 zugrunde liegt sowie dass die Auswertung einmal auf Basis der freien, detektierten Kationen und einmal auf die gesamte Anzahl an Ionen der IL im System bezogen ist. Aufgrund der schwankenden und daher schwer interpretierbaren Ergebnisse hinsichtlich der negativ geladenen Cluster am Massenspektrometer soll bei diesem Vergleich allen voran auf die Ausbildung positiver Cluster eingegangen werden. Ein Vergleich der neutralen Ionenpaar-Bildung ist aufgrund des Detektionsmodus des MS leider nicht möglich.

MD- wie MS-Ergebnisse zeigen, dass bei niedrigen Konzentrationen allen voran die Ausbildung der ersten Cluster den größten Anteil an Ionen im System bindet, ehe mit steigender

Konzentration vermehrt größere und höherwertige Cluster ausgebildet werden (vgl. Abbildung 5-3, Abbildung 5-7, Abbildung 5-17). Beim Vergleich der Lösungsmittelabhängigkeit kann übereinstimmend lediglich festgehalten werden, dass Propanol bei Betrachtung der homologen Reihe der Alkohole bis Butanol jeweils eine gewisse Sonderstellung einnimmt. Hinsichtlich der MS-Untersuchungen ergab Propanol das höchste Potenzial zur Ausbildung des ersten positiven Clusters und zeigte damit für alle ausgewählten ILs eine für die Reihe nach oben abweichende, höhere Anzahl für den ersten positiven Cluster als die übrigen drei Alkohole (siehe Abbildung 5-5). Bei den MD-Ergebnissen wird in Abbildung 5-18 ersichtlich, dass Propanol im Verlauf der maximalen, im System ermittelten Clustergröße nach oben abweicht und hierdurch ebenfalls ein erhöhtes Potenzial zur Solvatisierung größerer Clusterstrukturen abbildet. Zudem liefert das System [emim]Cl-PrOH das breiteste Spektrum in Bezug auf die Ladungsverteilung und damit hochwertigerer Cluster (siehe Abbildung 5-19). Für das Solvent Wasser zeigen sowohl MS- als auch MD-Ergebnisse auf, dass in Wasser bevorzugt dissoziierte, separate Ionen auftreten als Formen von Aggregaten der IL. Wird die Abhängigkeit der Clusterbildung von der Seitenkettenlänge des Imidazolium-basierten Kations analysiert, zeigen die MS-Ergebnisse, dass mit steigender Kettenlänge im Kation die Anzahl an ersten positiven Clustern steigt (siehe Abbildung 5-4). MD-Berechnungen bestätigen den Trend insofern, dass mit längerer Seitenkette im Kation die maximale Clustergröße sowie das Potenzial mehrfach geladene Cluster auszubilden steigen (vgl. Abbildung 5-21 und Abbildung 5-22).

Alles in allem kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass sowohl MD- als auch MS-Untersuchungen ergeben, dass ILs in alkoholhaltigen Systemen zur Clusterbildung neigen und die MD-Simulationen dahingehend die MS-Ergebnisse stützen. Dies bestärkt die Notwendigkeit Cluster Ionischer Flüssigkeiten für die Vorhersage von Phasengleichgewichten zu berücksichtigen und diese für qualitativ hochwertigere Ergebnisse in Betracht zu ziehen und gegebenenfalls miteinfließen zu lassen.

5.1.3 Kontaktwahrscheinlichkeiten mittels COSMO-RS

Anhand berechneter Kontaktwahrscheinlichkeiten zwischen Kation, Anion und Ionenpaar in einer reinen IL soll die Struktur gebildeter Cluster näher untersucht werden. Hierbei wird die Wahrscheinlichkeit bestimmt, mit welchen Atomen die Ionen der IL am häufigsten in Wechselwirkung treten. Dabei wird unterschieden, ob im System lediglich separate Ionen vorgelegt werden, um die Ionenpaar-Bildung zu untersuchen, oder bereits Ionenpaare im System vorhanden sind, um somit auch die Wechselwirkung zwischen Ionenpaare und den dissoziierten Ionen für die Clusterbildung zu betrachten. Um auszuschließen, dass eine hohe Kontaktwahrscheinlichkeit für ein Atom lediglich auf der Tatsache einer großen, zur Verfügung stehenden Fläche basiert und nicht auf attraktiven Wechselwirkungen, welche für die Ausbil-

derung von Ionenpaaren und Clustern relevant sind, wird die Kontaktwahrscheinlichkeiten der einzelnen Atome hierbei normiert auf ihre Oberfläche betrachtet.

Für die Ionenpaar-Bildung wird das System aus gleichen Anteilen an Kationen und Anionen ($x_{\text{Kation}} = x_{\text{Anion}} = 0,5$) zusammengesetzt. Im Falle der Clusterbildung werden für das System zu identischen Teilen Kationen, Anionen sowie Ionenpaare der zu untersuchenden IL vorgelegt ($x_{\text{Kation}} = x_{\text{Anion}} = x_{\text{IP}} = 0,33$). In dieser Studie werden ILs aus den Kationen $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ ($n=1, 2, 4, 6, 8$) und Anionen Cl^- , $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$ betrachtet.

5.1.3.1 Kontaktstatistik für Ionenpaar-Bildung auf Basis des Kations

Zunächst werden die Kontaktwahrscheinlichkeiten zwischen Kation und Anion (P_{KatAn}) für die Ausbildung von Ionenpaaren auf Basis der Kontaktstatistik für die einzelnen Atome der Kationen erläutert. Am Beispiel für $[\text{emim}]^+$ (Beschriftung der einzelnen Atome siehe Abbildung 5-27) sind in Abbildung 5-28 die hinsichtlich ihrer jeweiligen Oberfläche normierten Kontaktwahrscheinlichkeiten der Atome mit dem jeweiligen Anion abgebildet.

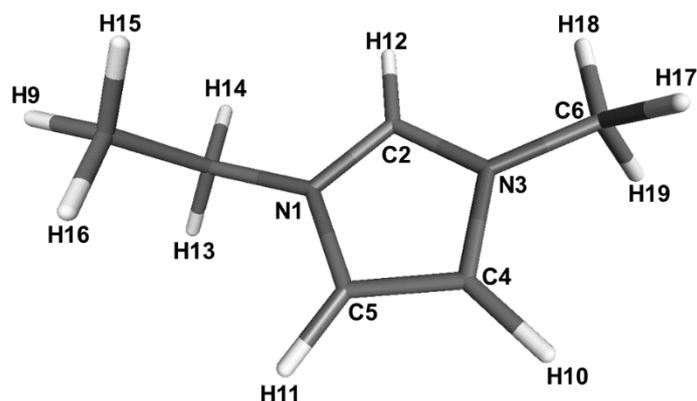


ABBILDUNG 5-27: SCHEMATISCHE STRUKTUR DES KATIONS $[\text{EMIM}]^+$ MIT ZUGEHÖRIGER BESCHRIFTUNG DER EINZELNEN ATOME

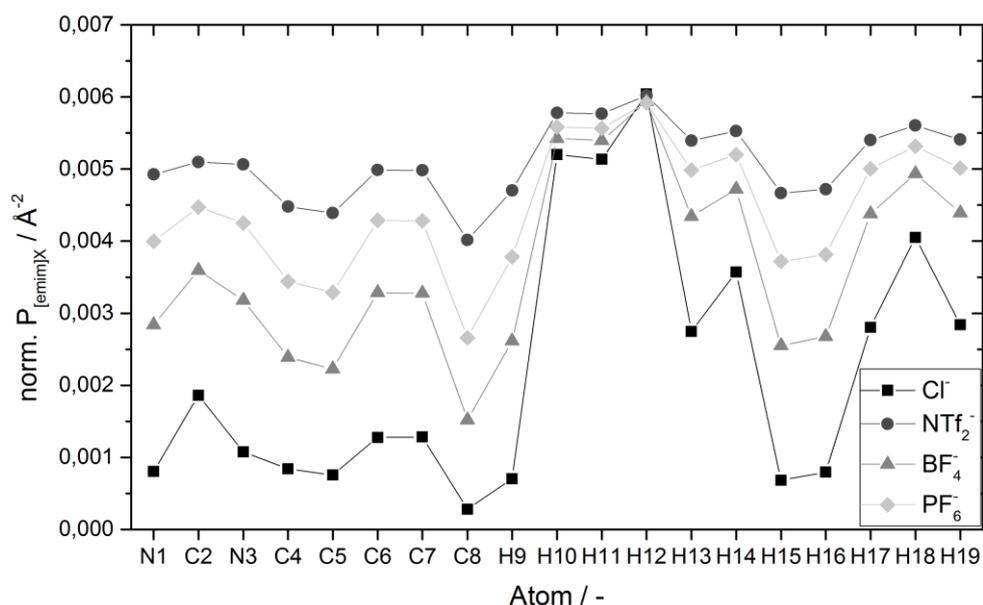


ABBILDUNG 5-28: NORMIERTE KONTAKTWAHRSCHEINLICHKEITEN $P_{[EMIM]X}$ HINSICHTLICH DER ANIONEN Cl^- , $[NTf_2]^-$, $[BF_4]^-$ UND $[PF_6]^-$

Dabei wird ersichtlich, dass der Verlauf der Kontaktwahrscheinlichkeiten für die einzelnen Atome von $[emim]^+$ für alle hier gezeigten Anionen ähnlich ist. Lediglich das Niveau der Wahrscheinlichkeiten unterscheidet sich für die jeweiligen Anionen. Dies kann darin begründet sein, dass die Anionen aufgrund ihrer unterschiedlichen Größe automatisch mit mehreren Atomen des Kations zeitgleich sowie aufgrund ihrer differierenden Oberflächenladungsverteilung verschieden stark wechselwirken. Daher hat das Kation $[emim]^+$ über seine Atome verteilt durchgehend höhere Kontaktwahrscheinlichkeiten mit dem in dieser Studie größten Anion $[NTf_2]^-$ als im Vergleich mit den übrigen Anionen. Das Chlorid-Ion kann hierbei als Maß für die Kontaktwahrscheinlichkeiten basierend auf der Stärke der Wechselwirkungen gesehen werden, da es durch seinen einatomigen Charakter nahezu punktuell und daher gezielter als die größeren Anionen mit dem Kation in Wechselwirkung treten kann. Alle hier untersuchten Anionen zeigen die höchsten Kontaktwahrscheinlichkeiten in Verbindung mit den direkt am 5-Ring anhängenden H-Atomen (H10, H11 und H12). Die Ursache hierfür ist die positive partielle Ladung dieser Wasserstoffatome, da der 5-Ring aufgrund seiner positiven Ladung Elektronen-ziehend auf die H-Atome wirkt. Der Einfluss der Seitenkettenlänge im Imidazolium-basierten Kation wird anhand des Chlorid-Ions gezeigt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 5-29 dargestellt. Hierbei werden beim Vergleich der einzelnen Kationen ausschließlich die Kontaktwahrscheinlichkeiten für die drei, direkt am 5-Ring angebotenen H-Atome (vgl. Abbildung 5-29: H1, H2, H3) abgebildet, da an diesen für alle untersuchten Kationen aus oben genannten Gründen die höchsten Kontaktwahrscheinlichkeiten auftreten.

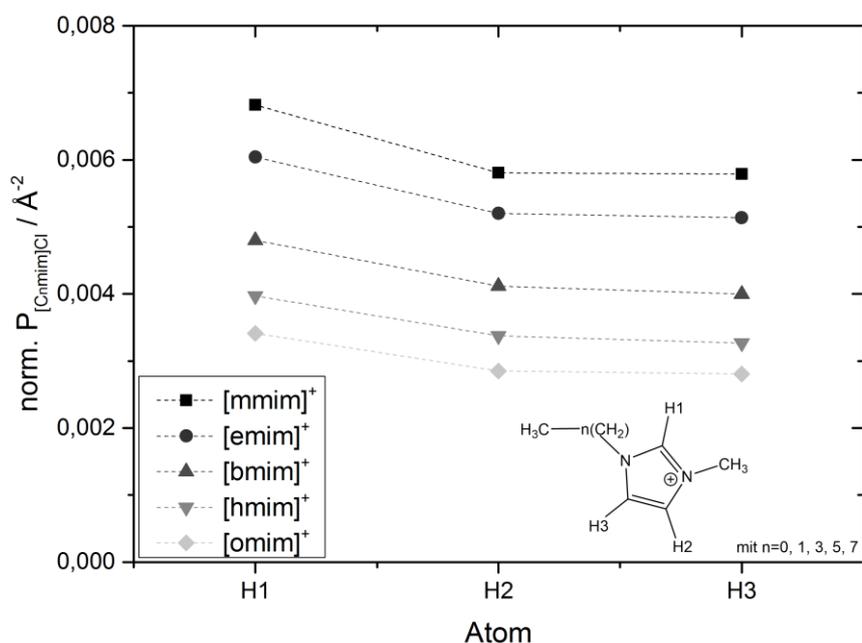


ABBILDUNG 5-29: NORMIERTE KONTAKTWAHRSCHEINLICHKEITEN $P_{[CnMim]Cl}$ FÜR DIE KATIONEN MIT $n = 1, 2, 4, 6$ UND 8

Die Analyse der unterschiedlichen Seitenkettenlängen im Kation zeigt, dass die Kontaktwahrscheinlichkeiten für eine steigende Kettenlänge sinken. Grund hierfür dürfte der steigende unpolare Anteil im Kation sein, der eine Wechselwirkung zwischen Kation und Anion erschwert. Nichtsdestotrotz ist die Kontaktwahrscheinlichkeit für das Wasserstoffatom (H1), welches sich am zwischen den Stickstoffatomen eingebundenen Kohlenstoffatom befindet, am größten, da hier der Elektronen-ziehende Effekt des 5-Rings am stärksten auf das Wasserstoffatom wirkt. Nachfolgend ist die Kontaktwahrscheinlichkeit für das Wasserstoffatom (H2), welches in Richtung Methyl-Rest orientiert ist, größer als für das Wasserstoffatom (H3), das benachbart zur längeren Kohlenstoffseitenkette (Methyl- bis Oktylkette) liegt. Somit beeinflusst die Seitenkettenlänge im Kation zwar die Kontakthäufigkeit an den jeweiligen Atomen, jedoch nicht die Position, an welcher das Anion mit dem Kation am häufigsten interagiert.

Abbildung 5-30 (a) zeigt zusammenfassend die Reihenfolge (von 1 bis 3) der Kontakt- und damit Anlagerungspositionen für die Anionen an einem Imidazolium-basierten Kation, während Abbildung 5-30 (b) die wahrscheinlichste Assoziation zur Ausbildung eines Ionenpaares der IL [emim]Cl darstellt, welche mit Hilfe von COSMOthermX ermittelt wurde.

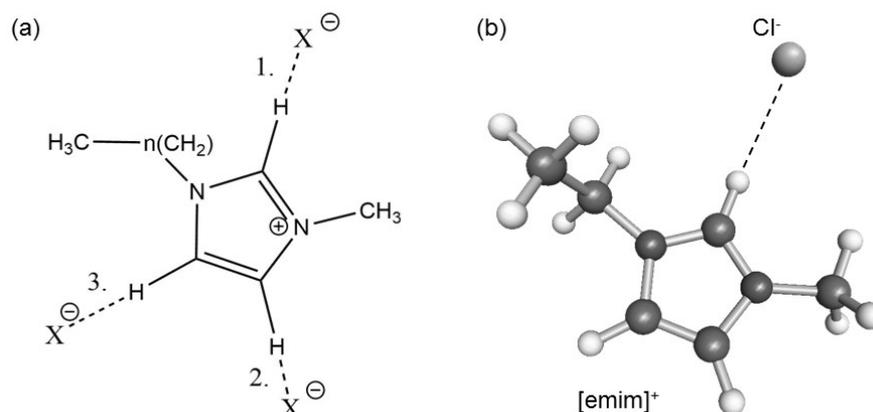


ABBILDUNG 5-30: (A) SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER (IN ABSTEIGENDER REIHENFOLGE) DREI WAHRSCHEINLICHSTEN KONTAKTPUNKTE EINES ANIONS BEI EINEM IMIDAZOLIUM-BASIERTEM KATION, (B) BEISPIELHAFTER ABILDUNG FÜR EINE MITTELS COSMOTHERMX AUF KONTAKTWAHRSCHEINLICHKEITEN BASIERENDE, ERZEUGTE STRUKTUR FÜR EIN IONENPAAR DER IL [EMIM]Cl

5.1.3.2 Kontaktstatistik für Ionenpaar-Bildung auf Basis des Anions

Für die nähere Untersuchung der Kontaktstatistik auf Basis des Anions (P_{AnKat}) wird das Anion $[\text{NTf}_2]^-$ herangezogen, da die übrigen Anionen dieser Studie aufgrund ihrer Struktur für alle Atome, welche eine für das Kation zugängliche Oberfläche besitzen und somit in Wechselwirkung mit diesem treten können, identische Kontaktwahrscheinlichkeiten liefern. Abbildung 5-31 zeigt anhand der schematischen Struktur des Anions $[\text{NTf}_2]^-$ die Bezeichnungen der einzelnen Atome, welche in nachfolgender Abbildung 5-32 für die Darstellung der Kontaktwahrscheinlichkeiten mit den unterschiedlichen Kationen verwendet werden.

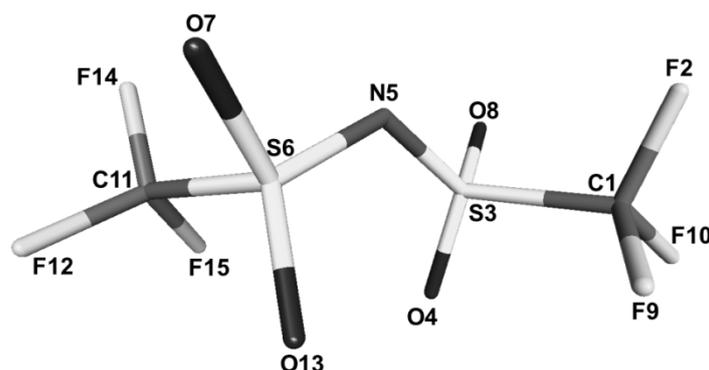


ABBILDUNG 5-31: SCHEMATISCHE STRUKTUR DES ANIONS $[\text{NTf}_2]^-$ MIT ZUGEHÖRIGER BESCHRIFTUNG DER EINZELNEN ATOME

Bei der Auswertung der in Abbildung 5-32 dargestellten Kontaktstatistik fällt auf, dass die größte Kontaktwahrscheinlichkeit und damit auch das größte Potential für eine Interaktion zwischen Anion und Kation, welche zu einer Ionenpaar-Bildung führen könnte, am zentralen Stickstoffatom (N5) vorliegen.

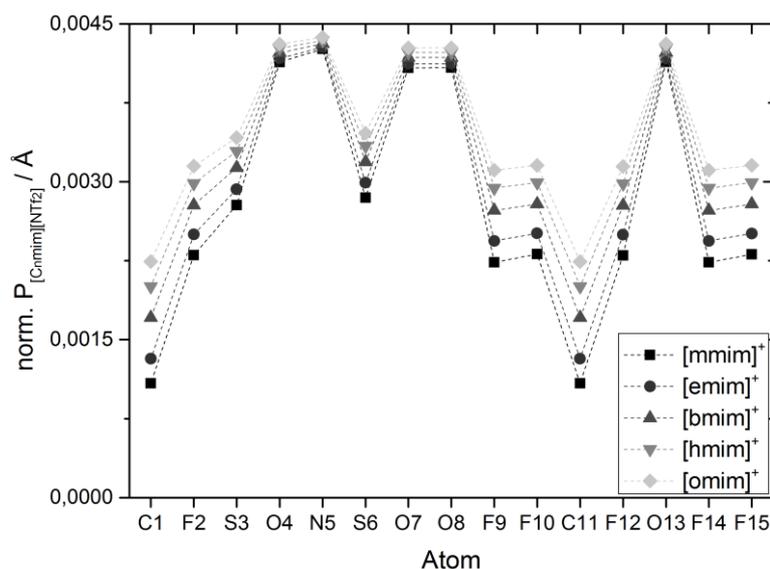


ABBILDUNG 5-32: NORMIERTE KONTAKTWAHRSCHEINLICHKEITEN $P_{[NTF_2][C_{Nmim}]}$ FÜR DIE KATIONEN MIT $N = 1, 2, 4, 6$ UND 8

Geringfügig weniger wahrscheinlich sind Wechselwirkungen des Kations mit den vier im Anion vorhandenen Sauerstoffatomen (O4, O7, O8 und O13). Diese zeichnen sich wie das Stickstoffatom (N5) durch jeweils zwei freie Elektronenpaare aus, welche die Möglichkeit der Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung bieten. Durch die am Stickstoffatom (N5) sowie an den Sauerstoffatomen (O4, O7, O8 und O13) vorherrschende Elektronendichte ist die Wahrscheinlichkeit des Kontaktes mit dem positiv geladenen Kation an diesen Atomen am größten.

5.1.3.3 Kontaktstatistik für Cluster-Bildung auf Basis des Ionenpaars

Zur Untersuchung der Ausbildung geladener Clusterstrukturen bestehend aus zwei Kationen und einem Anion bzw. einem Kation und zwei Anionen wird in diesem Abschnitt als IL $[emim][BF_4]$ herangezogen. Dafür wird die Kontaktstatistik des Ionenpaars sowohl in Bezug auf das einzelne Kation als auch auf das einzelne Anion ermittelt.

Hierfür zeigt Abbildung 5-33 die Bezeichnung der einzelnen Atome des Ionenpaars und Abbildung 5-34 die dazugehörigen Kontaktstatistiken in Bezug auf das Anion $[BF_4]^-$ und das Kation $[emim]^+$.

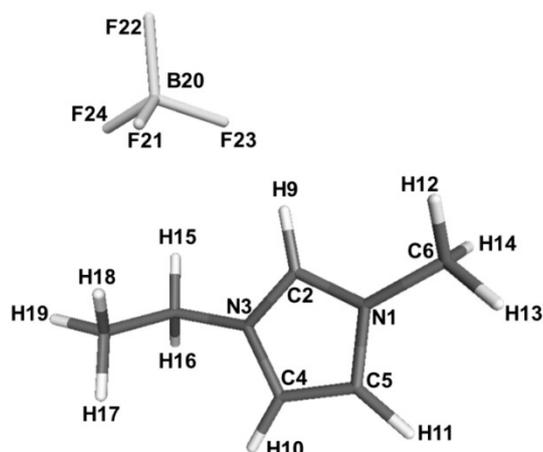


ABBILDUNG 5-33: SCHEMATISCHE STRUKTUR DES IONENPAARS $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ MIT ZUGEHÖRIGER BESCHRIFTUNG DER EINZELNEN ATOME

Bei der Gegenüberstellung der Kontaktwahrscheinlichkeiten für das Anion und das Kation wird in Abbildung 5-34 ersichtlich, dass das Anion eine geringe Kontaktwahrscheinlichkeit für diejenigen Atome im Ionenpaar besitzt, welchen eine hohe Kontaktwahrscheinlichkeit mit dem Kation vorweisen.

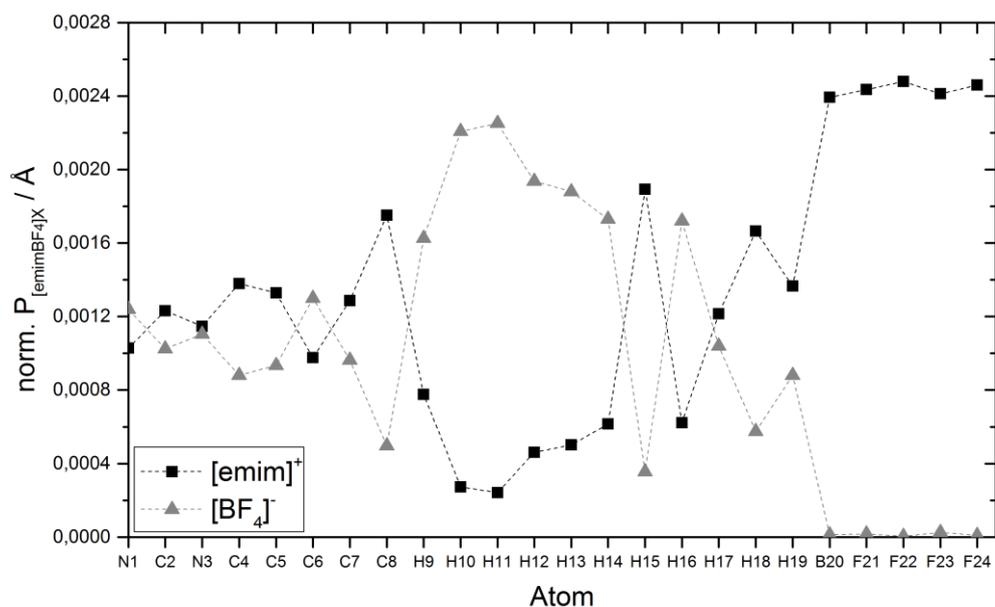


ABBILDUNG 5-34: NORMIERTE KONTAKTWAHRSCHEINLICHKEITEN $P_{[\text{EMIMBF}_4]X}$ FÜR DIE EINZELNEN ATOME DES IONENPAARS $[\text{EMIMBF}_4]$ IN BEZUG AUF DAS DER IL ZUGEHÖRIGE KATION $[\text{EMIM}]^+$ SOWIE ANION $[\text{BF}_4]^-$

Für das Kation zeigen sich die größten Kontaktwahrscheinlichkeiten in Bezug auf die Atome des im Ionenpaar gebundenen Anions $[\text{BF}_4]^-$, wohingegen sich für das Anion die freien, noch unbesetzten Wasserstoffatome (H10, H11) am 5-Ring des im Ionenpaar gebundenen Kations $[\text{emim}]^+$ als am attraktivsten darstellen.

Auf Basis der gezeigten Untersuchungen ist es somit möglich, die Anordnung der Ionen einer IL in einem Ionenpaar oder geladenem Cluster abzuschätzen, um dadurch eine gute

Ausgangslage für die anschließenden Optimierungsschritte (geometrisch und energetisch) zu definieren.

5.1.4 Aktivitätskoeffizienten und Solvatationsenergien

In diesem Abschnitt der Arbeit werden Aktivitätskoeffizienten unterschiedlicher ILs in unendlicher Verdünnung ermittelt. Zudem werden anschließend Solvatationsenergien von ILs in Alkanolen berechnet, um den erhaltenen Trend der Aktivitätskoeffizienten zu verifizieren. Die Aktivitätskoeffizienten wurden dabei analog der Beschreibung in Kapitel 4.5 ermittelt.

5.1.4.1 Aktivitätskoeffizienten von ILs in stark verdünnten Lösungen

Zur Betrachtung des Aktivitätskoeffizienten von ILs in Alkoholen in stark verdünnter Lösung werden systematisch die einzelnen Einflussfaktoren behandelt. Dabei werden auf die Beschreibungsform der IL, die Seitenkettenlänge im Kation, das Anion sowie die Kettenlänge des Alkohols eingegangen. Abschließend erfolgt ein Vergleich der ermittelten Aktivitätskoeffizienten der IL mit den im Massenspektrometer experimentell beobachteten Clustern.

Einfluss der Beschreibungsform der IL

Zunächst soll auf die unterschiedlichen Beschreibungsformen und deren Auswirkung auf den Aktivitätskoeffizienten der IL eingegangen werden. Hierbei wird in Abbildung 5-35 der Aktivitätskoeffizient in unendlicher Verdünnung bzgl. der fünf möglichen Beschreibungsformen für die ILs [bmim][PF₆], [bmim]Cl, [bmim][NTf₂] und [bmim][BF₄] in Propanol aufgezeigt.

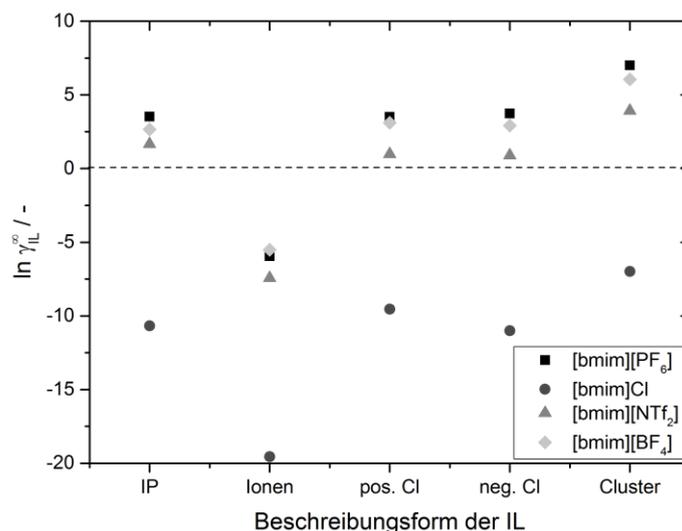


ABBILDUNG 5-35: AKTIVITÄTSKOEFFIZIENT IN UNENDLICHER VERDÜNNUNG AUF BASIS UNTERSCHIEDLICHER BESCHREIBUNGSFORMEN DER IL FÜR DIE SYSTEME [BMIM]X - PROPANOL MIT X = [PF₆], Cl, [NTf₂] UND [BF₄]

Dabei zeigt sich, dass die Aktivitätskoeffizienten der verschiedenen Beschreibungsformen einer IL in drei Gruppen eingeteilt werden können. Die IL bestehend aus Clustern weist einen höheren Aktivitätskoeffizienten auf und ist damit schlechter löslich als die Gruppierung um die Beschreibungsformen Ionenpaar, positiver und negativer Cluster, welche alle annähernd

einen identischen Aktivitätskoeffizienten aufweisen. Den geringsten Aktivitätskoeffizienten erzielt für alle betrachteten ILs die Beschreibungsform der dissoziierten Ionen. Diese Tendenz lässt sich dadurch erklären, dass die Beschreibungsformen mit den kleineren IL-Strukturen leichter solvatisierbar sind im Vergleich zu größeren Strukturen, wie dies bspw. die IL aus positiven und negativen Cluster darstellt. Insbesondere fällt zudem auf, dass die Aktivitätskoeffizienten für [bmim]Cl für alle Beschreibungsformen deutlich geringer sind als für die anderen abgebildeten ILs. Dies bestätigt den vorher beschriebenen Trend, dass kleinere Strukturen, wie es in diesem Fall das Chlorid-Ion darstellt, leichter solvatisierbar sind und daher einen kleineren Aktivitätskoeffizienten ausweisen.

Da für die folgenden Einflussfaktoren der Trend innerhalb der unterschiedlichen Beschreibungsformen für eine IL nahezu identisch ist, wird nachfolgend beispielhaft lediglich die Beschreibungsform des positiven Clusters dargestellt.

Einfluss der Seitenkettenlänge im Kation und des Anions der IL

Abbildung 5-36 zeigt den Einfluss der Kettenlänge im Kation der IL (a) sowie den Einfluss unterschiedlicher Anionen (b) auf den Aktivitätskoeffizienten in Propanol.

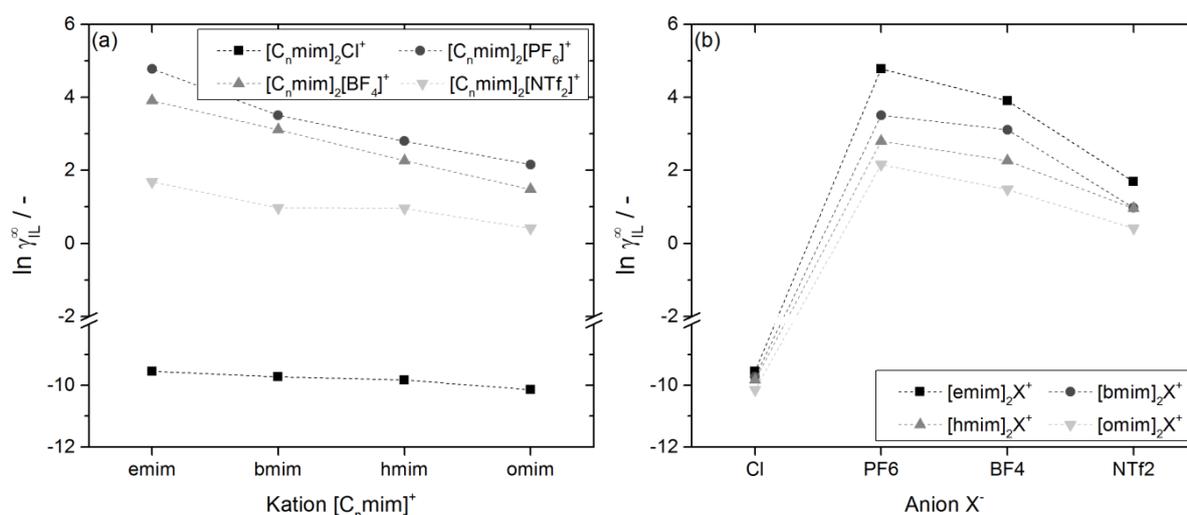


ABBILDUNG 5-36: AKTIVITÄTSKOEFFIZIENTEN DER IL IN UNENDLICHER VERDÜNNUNG FÜR POSITIVE CLUSTER IN DEN SYSTEMEN $[C_n\text{MIM}]X$ - PROPANOL (MIT $n=2, 4, 6, 8$ UND $X= \text{Cl}, [\text{BF}_4], [\text{PF}_6], [\text{NTF}_2]$) IN ABHÄNGIGKEIT (A) VOM KATION UND (B) ANION DER IL

Aus Abbildung 5-36 wird deutlich, dass die Kettenlänge des Kations einen geringeren Einfluss auf den Aktivitätskoeffizienten der IL als die Wahl des Anions hat. Nichtsdestotrotz ist für alle untersuchten ILs ein Abfall des Aktivitätskoeffizienten mit steigender Kettenlänge im Kation zu beobachten. Dies ist damit verbunden, dass durch die Verlängerung der Kohlenstoffkette der unpolare Anteil der IL vergrößert wird und diese dadurch besser mit der unpolaren Kohlenstoffkette des Alkohols wechselwirken und folglich solvatisiert werden kann. Hinsichtlich der Anionen ist zu beobachten, dass der Aktivitätskoeffizient der IL in folgender

Reihenfolge der Anionen entsprechend gegenläufig der zugehörigen Lewis-Basen-Stärke von $\text{Cl}^- < [\text{NTf}_2]^- < [\text{BF}_4]^- < [\text{PF}_6]^-$ steigt.

Einfluss der Kohlenstoffkettenlänge des Lösungsmittels

Nach der Analyse des Einflusses der Zusammensetzung der IL wird in Abbildung 5-37 der Einfluss der Kohlenstoffkettenlänge unterschiedlicher Lösungsmittel, wie hier der Alkohole, visualisiert.

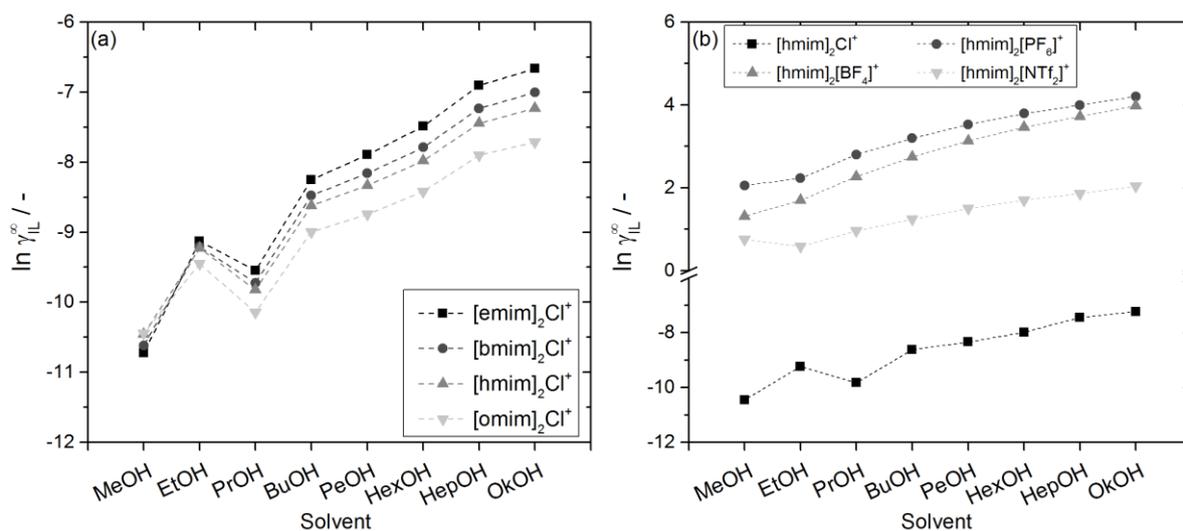


ABBILDUNG 5-37: AKTIVITÄTSKOEFFIZIENTEN DER IL IN UNENDLICHER VERDÜNNUNG FÜR POSITIVE CLUSTER IN DEN SYSTEMEN (A) $[\text{C}_N\text{MIM}]\text{Cl} - \text{C}_M\text{OH}$ (MIT $N=2, 4, 6, 8$ UND $M=1-8$) UND (B) $[\text{HMIM}]\text{X} - \text{C}_M\text{OH}$ (MIT $X= \text{Cl}, [\text{BF}_4], [\text{PF}_6], [\text{NTf}_2]$ UND $M=1-8$)

Wie in Abbildung 5-37 (a) ersichtlich, steigt der Aktivitätskoeffizient für alle Chlorid-ILs mit steigender Kettenlänge im Alkohol. Die Kationen der Chlorid-ILs bestimmen hierbei lediglich das Niveau der Kurve, nicht jedoch die Art des Kurvenverlaufs. Die Tatsache, dass die Aktivitätskoeffizienten der IL größer und damit die Löslichkeit im entsprechenden Alkohol mit wachsender Kettenlänge im Alkohol schlechter werden, liegt in der sinkenden Solvationsfähigkeit der Alkohol-Moleküle begründet. Je größer das Solvent-Molekül desto stärker sind sterische Hinderungseffekte, die eine Solvatisierung des Solute bzw. in diesem Fall der IL-Strukturen erschweren. Dies gilt neben den Chlorid-ILs ebenso für die übrigen ILs dieser Studie mit unterschiedlichen Anionen. (siehe Abbildung 5-37 (b)) Jedoch ist erkennbar, dass sich die Kurvenverläufe der ILs mit differierenden Anionen leicht voneinander unterscheiden. Die Ausprägung eines lokalen Minimums des Aktivitätskoeffizienten im Fall der Chlorid-ILs findet sich bei keinem anderen Anion wieder. Im Falle der anderen Anionen ist ein geringer Abfall des Aktivitätskoeffizienten von Methanol zu Ethanol beobachtbar, dieser ist jedoch nicht so stark ausgeprägt wie im Fall des Chlorid-Ions. Hier scheint jeweils eine besondere Kombination vorzuliegen, die einen positiven Einfluss auf die Löslichkeit der jeweiligen IL besitzt. Dieses Phänomen kann aktuell nicht erklärt werden, wird jedoch durch die nachfolgenden Beobachtungen beim Vergleich mit den Ergebnissen der MS-Messung bestätigt.

Vergleich MS-Messungen mit ermittelten Aktivitätskoeffizienten für $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$

Um die theoretisch ermittelten Werte des Aktivitätskoeffizienten der IL zu verifizieren, erfolgt ein Abgleich mit den im Massenspektrometer experimentell beobachteten Clusterstrukturen. Die Gegenüberstellung der theoretischen und experimentellen Ergebnisse ist in Abbildung 5-38 dargestellt.

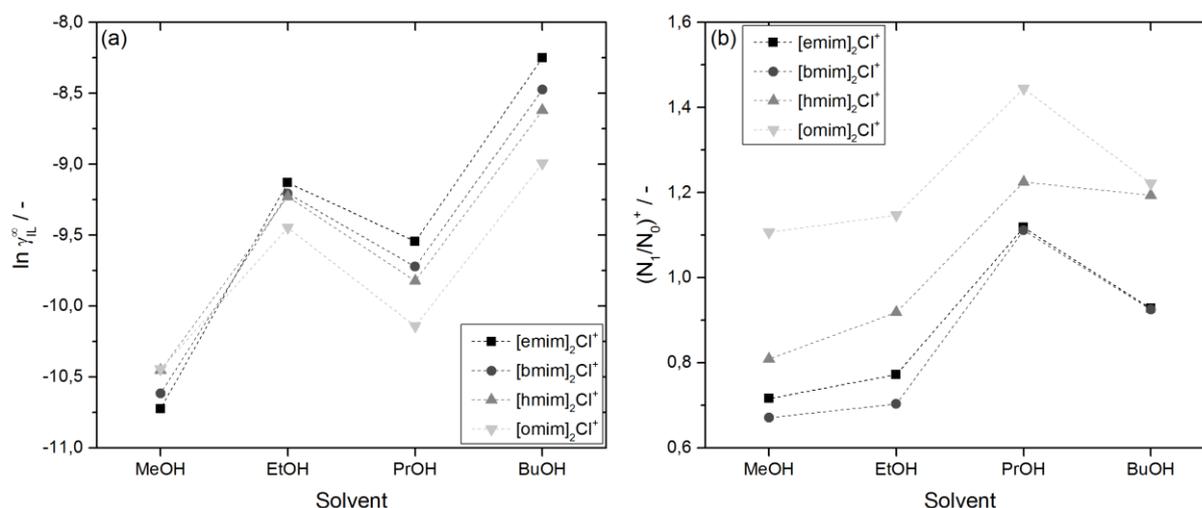


ABBILDUNG 5-38: VERGLEICH DER (A) ERMITTELTEN AKTIVITÄTSKOEFFIZIENTEN FÜR DIE IL IN FORM EINES POSITIVEN CLUSTERS MIT DEN (B) IM MASSENSPEKTROMETER EXPERIMENTELL BESTIMMTEN CLUSTERSTRUKTUREN FÜR DIE SYSTEME $[C_n\text{MIM}]\text{Cl} - C_m\text{OH}$ (MIT $n = 2, 4, 6, 8$ UND $m = 1-4$)

Auffällig hierbei ist, dass Propanol sowohl bei den theoretisch berechneten Aktivitätskoeffizienten der IL als auch bei den experimentell bestimmten positiven Clustern eine Sonderstellung einnimmt. Die gute Löslichkeit, welche der niedrigere Aktivitätskoeffizient darstellt, spiegelt sich in der Häufigkeit im Massenspektrometer auftretender positiver Clusterstrukturen wider. Zudem zeigt der Abgleich zwischen Versuch und Berechnung, dass die Tendenz der besseren Löslichkeit für Cluster mit größeren Kationen bestätigt wird, da Imidazolium-Kationen mit längerer Seitenketten verhältnismäßig mehr Cluster ausbilden als Kationen mit kürzeren Seitenketten.

5.1.4.2 Solvatationsenergien von ILs in Alkanolen

Analog zu den Aktivitätskoeffizienten wurden insgesamt 640 Solvatationsenergien (8 Lösungsmittel x 4 Kationen x 4 Anionen x 5 IL-Beschreibungsformen) für fünf verschiedene Beschreibungsformen einer IL in Lösung acht unterschiedlicher Alkoholen entsprechend Kapitel 4.6 berechnet. Wichtig zu beachten ist hierbei, dass die Aktivitätskoeffizienten bezogen auf die IL ermittelt wurden, wohingegen die Solvatationsenergien explizit für die jeweilige IL-Struktur, also das Kation, das Anion, das Ionenpaar, den positiven sowie negativen Cluster der IL, berechnet wurden.

Einfluss der IL-Struktur

Der Einfluss der IL-Struktur ist in Abbildung 5-39 für die Systeme [bmim]X - Propanol dargestellt. Dabei wird deutlich, dass sich die Reihenfolge der ILs von besser zu schlechter solvatisierbar mit Variation der IL-Struktur ändert. Prinzipiell zeigen sowohl das Kation [bmim]⁺ als auch die vier Anionen eine negative Solvatationsenergie und damit eine gute Löslichkeit in Propanol. Die Kombination von Kation und Anion zum Ionenpaar, positiven oder negativen Cluster verschlechtert das Löslichkeitsverhalten in Propanol. Die Aggregate der ILs mit den Anionen [PF₆]⁻ und [BF₄]⁻ weisen dabei eine ähnliche Solvatationsenergie auf und scheinen schlechter löslich als die beiden anderen ILs. Unerwartet ist da Ergebnis bzgl. der Solvatationsenergien von [bmim][NTf₂], welche trotz der Größe ihres Anions, eine niedrigere Solvatationsenergie in ihren assoziierten IL-Strukturen aufweist als [bmim][PF₆] und [bmim][BF₄]. Die Chlorid-IL zeigt aufgrund der geringen geometrischen Ausdehnung des Anions die tendenziell geringste Solvatationsenergie und damit beste Löslichkeit in Propanol.

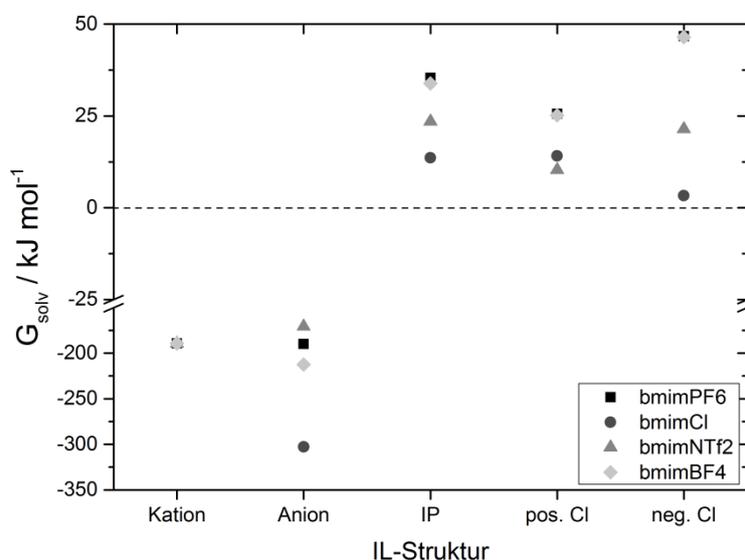
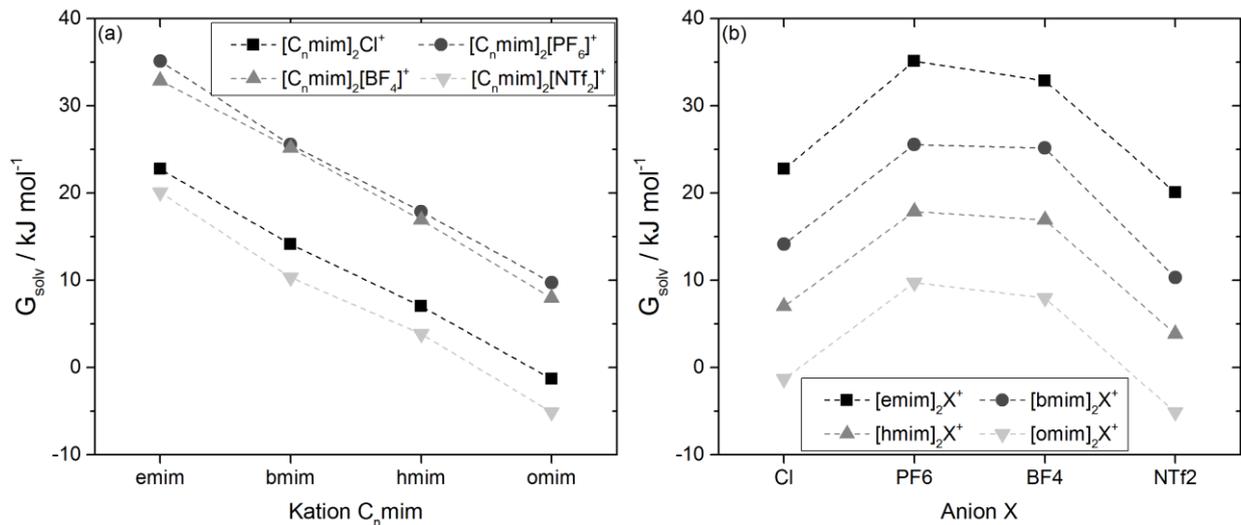


ABBILDUNG 5-39: SOLVATATIONSENERGIEN DER IL-STRUKTUREN FÜR DIE SYSTEME [BMIM]X - PROPANOL (MIT X = [PF₆]⁻, CL⁻, [NTf₂]⁻ UND [BF₄]⁻)

Einfluss der Seitenkettenlänge im Kation und des Anions der IL

Da sich zwar die Reihenfolge der ILs hinsichtlich ihrer Solvatationsenergien in Abhängigkeit der betrachteten IL-Struktur nicht aber in Abhängigkeit des Kations bzw. Anions verändert, wird deren Einfluss lediglich am Beispiel des positiven Clusters dargestellt. Zum Vergleich des Einflusses der Seitenkettenlänge im Kation und des Anions der IL dient nachfolgende Abbildung 5-40.

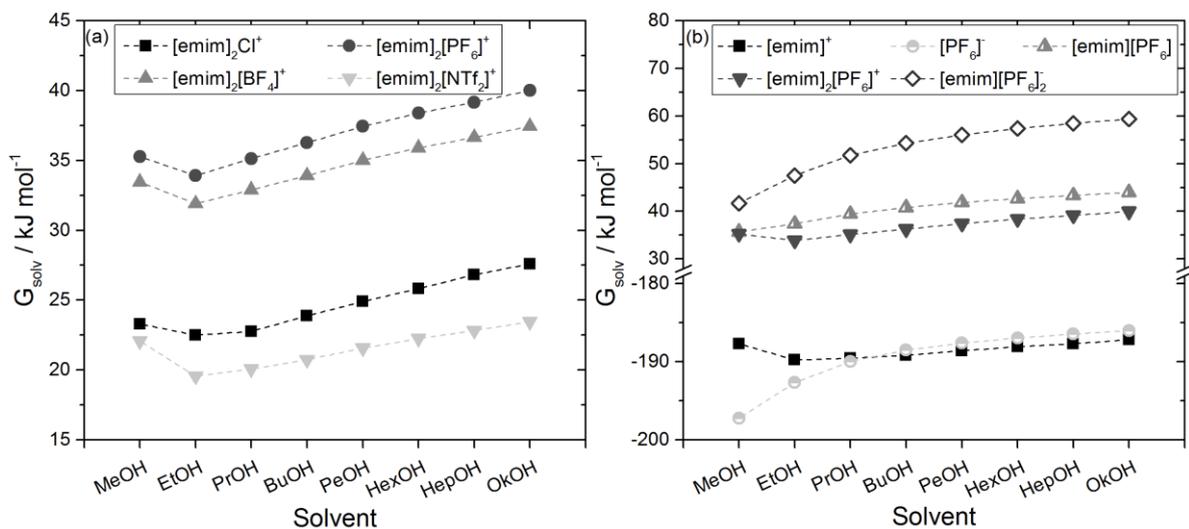


ABILDUNG 5-40: SOLVATATIONSENERGIEN DER POSITIVEN CLUSTER FÜR DIE SYSTEME $[\text{C}_n\text{MIM}]\text{X}$ - PROPANOL (MIT $n = 2, 4, 6, 8$ UND $\text{X} = [\text{PF}_6], \text{Cl}, [\text{NTf}_2]$ UND $[\text{BF}_4]$) IN ABHÄNGIGKEIT DES (A) KATIONS UND (B) ANIONS

Die vorherige Abbildung zeigt, dass die Löslichkeit in Propanol für den positiven Cluster aller in dieser Studie betrachteten Anionen mit steigender Seitenkettenlänge im Kation des Imidazoliumions steigt. Dieses Verhalten gilt ebenso für die komplette homologe Reihe der Alkohole bis hin zu Oktanol. Für die Löslichkeit der positiven Cluster unter Variation der Anionen kann festgehalten werden, dass sich die Löslichkeit unabhängig vom gewählten Kation in der Reihenfolge $[\text{NTf}_2]^- > \text{Cl}^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{PF}_6]^-$ verschlechtert.

Einfluss der Kohlenstoffkettenlänge des Lösungsmittels

Hinsichtlich der Auswirkungen unterschiedlicher Kohlenstoffkettenlängen im Lösungsmittel des Systems soll das Solvationsverhalten zum einen der positiven Cluster für $[\text{emim}]\text{X}$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, [\text{PF}_6], [\text{NTf}_2]$ und $[\text{BF}_4]$) und zum anderen der unterschiedlichen IL-Strukturen von $[\text{emim}][\text{PF}_6]$ in Abbildung 5-41 gegenübergestellt werden.



ABILDUNG 5-41: SOLVATATIONSENERGIEN IN ABHÄNGIGKEIT DER KETTENLÄNGE DES ALKOHOLS FÜR DIE SYSTEME (A) $[\text{EMIM}]\text{X} - \text{C}_n\text{OH}$ (MIT $\text{X} = \text{Cl}, [\text{PF}_6], [\text{NTf}_2]$ UND $[\text{BF}_4]$ UND $n = 1-8$) FÜR POSITIVE CLUSTER UND (B) $[\text{EMIM}][\text{PF}_6] - \text{C}_n\text{OH}$ (MIT $n = 1-8$) FÜR UNTERSCHIEDLICHE IL-STRUKTUREN

Bei Betrachtung der Solvatationsenergie-Kurven in Abhängigkeit der Kettenlänge des Alkohols wird für den positiven Cluster generell unabhängig vom gewählten Anion erkennbar, dass zunächst von Methanol auf Ethanol ein Abfall der Solvatationsenergie und anschließend ein stetiger Anstieg dieser bis hin zu Oktanol erfolgen. Da dieses Verhalten nicht über alle IL-Strukturen hinweg gilt, zeigt Abbildung 5-41 (b) den Verlauf unterschiedlicher IL-Strukturen für [emim]PF₆] in Abhängigkeit des gewählten Solvents auf. Hierbei bestätigt sich der Kurvenverlauf des positiven Clusters für das Kation, wohingegen der negative Cluster und das Ionenpaar dem Kurvenverlauf des einzelnen Anions folgen und direkt ein Anstieg der Solvatationsenergie von Methanol bis hin zu Oktanol stattfindet. Alles in allem zeigt sich jedoch eine abnehmende Löslichkeit für die untersuchten IL-Strukturen mit steigender Kettenlänge im Alkohol.

Beim Vergleich der Ergebnisse der Berechnungen der Aktivitätskoeffizienten der untersuchten ILs mit den Werten der Solvatationsenergien, kann festgehalten werden, dass diese ähnliche Erkenntnisse über ein mögliches Assoziationsverhalten der ILs in Alkoholen liefern. Jedoch wird auch der Einfluss der IL in Summe im Vergleich zu den separaten IL-Strukturen deutlich, da der Trend im Beispiel der positiven Cluster zeigt, dass einmal - im Fall des Aktivitätskoeffizienten der IL - Chlorid-ILs und einmal - im Fall der Solvatationsenergie der IL-Struktur des positiven Clusters - [NTf₂]-ILs die beste Löslichkeit erreichen.

5.1.5 Zusammenfassung des Assoziationsverhaltens Ionischer Flüssigkeiten

Anhand der dargestellten Studien zum Assoziationsverhalten von Imidazolium-basierten ILs kann festgehalten werden, dass die Neigung einer IL zu assoziieren und Aggregate bestehend aus ihren Ionen zu bilden in Abhängigkeit des Kations, Anions oder Lösungsmittels unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Analog ihrer Ionizitäten (tendenziell abnehmend mit steigender Kettenlänge im Kation [emim]⁺ > [bmim]⁺ > [hmim]⁺ > [omim]⁺ sowie von [PF₆]⁻ > [BF₄]⁻ > [NTf₂]⁻ > Cl⁻) stellt sich das gefundene Assoziationsverhalten der ILs dar. Entsprechend zeigen die Ergebnisse der Aktivitätskoeffizienten eine analoge Reihenfolge für die gebildeten Ionenpaare und Clusterstrukturen. Dieser Trend findet sich ebenso in den ausgewerteten MS-Messungen hinsichtlich der positiv geladenen Cluster für Chlorid-ILs wieder. Diese Untersuchungen bestärken die These, die Ionizität einer IL als ihre charakteristische Größe weiterzuverfolgen und diese heranzuziehen, um die geeignete Beschreibungsform einer IL als Eingangsparameter für die Ermittlung ihrer Phasengleichgewichte in Kombination mit einem Lösungsmittel zu wählen. Die Veränderung des Solvents innerhalb der homologen Reihe der Alkohole hat in der Regel keinen Einfluss auf die durch Anionen und Kationen vorgegebene Reihenfolge hinsichtlich der Ionizitäten. Das Lösungsmittel beeinflusst jedoch die Ausbildung von Clusterstrukturen bzgl. ihrer Anzahl und Größe, wobei hier beobachtet werden kann, dass mit steigender Kettenlänge des Alkohols größere und höherwertig geladene

Cluster ausgebildet werden. Eine Sonderstellung innerhalb der untersuchten Lösungsmittel nimmt Propanol ein. In binären Systemen aus IL und Propanol zeigen sowohl die mittels MS experimentell bestimmten Studien als auch theoretische Berechnungen, wie MD-Simulationen und Betrachtungen der Aktivitätskoeffizienten und Solvatationsenergien auf Basis des COSMO-RS Modells, eine besonders stark ausgeprägte Clusterbildung der jeweiligen ILs.

Auf Basis der hier aufgezeigten Trends hinsichtlich des Assoziationsverhalten von ILs werden für die folgenden Ermittlungen von LLEs und SLEs neben der IL als dissoziierte Ionen und Ionenpaaren ebenfalls positiv und negativ geladene Cluster in die Vorhersage mit Hilfe des COSMO-RS Modells miteinbezogen.

5.2 Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichte

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse und Erkenntnisse bzgl. der Vorhersage von Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichten in Systemen mit in dieser Arbeit untersuchten ILs dargestellt. Dabei wird zudem auf die entwickelte Methodik zur Gewichtung der einzelnen Beschreibungsfornen einer IL eingegangen.

5.2.1 Vorhersage binärer Phasengleichgewichte IL-Alkanol

In diesem Abschnitt wird die Vorhersage binärer Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichte von IL-Alkanol Systemen untersucht, wobei die IL als Ionenpaar, bestehend aus fünf Pseudokomponenten oder einer Pseudokomponente beschrieben wird.

5.2.1.1 IL als Ionenpaar

Zunächst soll hier die IL als Ionenpaar bzw. als Konformersset ihrer Ionenpaar-Strukturen betrachtet und deren Einfluss auf die Vorhersage von LLEs binärer, IL-haltiger Systeme analysiert werden.

Einfluss der unterschiedlichen Ionenpaare

In Anlehnung an die von Wasserscheid und Welton^[4] gezeigten Untersuchungen hinsichtlich der Ausbildung von Ionenpaaren einer IL mit Imidazolium-basiertem Kation und Halogenid-Anion wurde der Einfluss der Ionenpaare auf die Vorhersagequalität für das System [bmim][PF₆] – Butanol betrachtet. Dabei werden die Ionenpaare für [bmim][PF₆] analog der für Imidazolium-basierte Chlorid-ILs möglichen Lokalisierungspositionen, welche in Abbildung 3-7 dargestellt sind, abgebildet.

Die Ermittlung des LLEs für [bmim]PF₆-Butanol erfolgte auf Basis der einzelnen Ionenpaare sowie des Konformersets aus allen Ionenpaaren. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 5-42 dem experimentell ermittelten LLE^[127] gegenübergestellt.

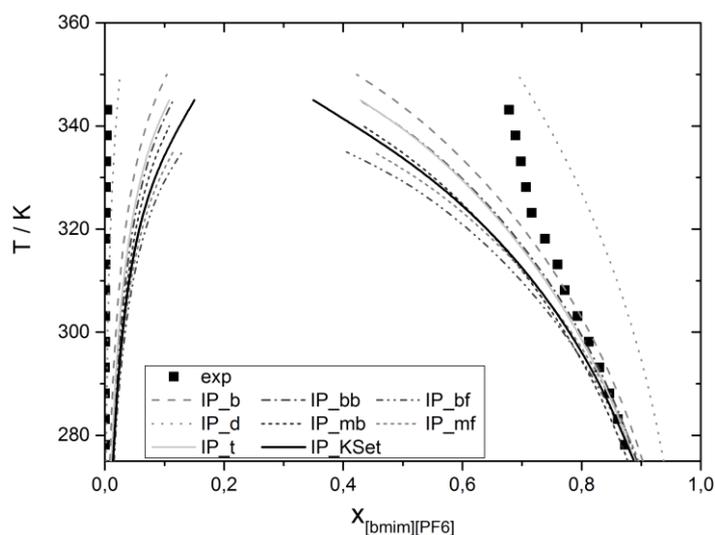


ABBILDUNG 5-42: LLE-VORHERSAGE AUF BASIS DES COSMO-RS MODELLS FÜR DAS SYSTEM $[bmim][PF_6]$ -BuOH IN ABHÄNGIGKEIT DER EINGANGSSTRUKTUR DES IONENPAARS DER IL (EXP. DATEN AUS LITERATUR^[127])

Werden zunächst lediglich die mit Hilfe der unterschiedlichen Ionenpaare vorhergesagten Phasengleichgewichte betrachtet, wird eine breite Streuung der Mischungslücke deutlich und der damit einhergehende Einfluss der Darstellung der IL als Ionenpaar. Während das „down“-Konformer eine sehr breite Mischungslücke mit Butanol bildet, zeigt das „alkyl-front“-Konformer die kleinste Mischungslücke. Beim Vergleich des experimentell ermittelten mit den theoretisch berechneten LLEs wird deutlich, dass weder ein bestimmtes Konformer noch das Konformersset eine befriedigende Vorhersage für das Phasengleichgewicht zwischen $[bmim][PF_6]$ und Butanol liefert. Für die Lösungsmittel-reiche Phase zeigt sich die Vorhersage mittels „down“-Konformer am zielführendsten, da diese die nahezu reine Lösungsmittel-Phase am besten widerspiegelt. Für die IL-reiche Phase liegt die experimentell bestimmte Mischungslücke zwischen „down“- und „back“-Konformer. Für das vorliegende System würde das mit Hilfe des „down“-Konformers ermittelte LLE den experimentellen Daten am nächsten kommen, jedoch wäre ohne Abgleich kein Zusammenhang erkennbar, weshalb in diesem Fall das „down“-Konformer als Eingangsstruktur der IL verwendet werden sollte. Dies deckt sich zudem mit den Erkenntnisse von URAHATA ET RIBEIRO^[50] (siehe Kapitel 3.1.3), welche feststellten, dass das $[PF_6]^-$ -Anion sich im Gegensatz zum Cl^- -Anion bevorzugt über bzw. unter dem Imidazol-Ring anordnet. Aufgrund der aufgezeigten Erkenntnisse soll im Folgenden untersucht werden, ob eine definierte Vorgehensweise bei der Ermittlung der Ionenpaare der IL eine zuverlässige Vorhersage mit Hilfe von Ionenpaaren ermöglicht.

Einfluss der Generierungsmethode des Ionenpaars

Da am Beispiel des Systems $[bmim][PF_6]$ deutlich wird, welchen Einfluss die richtige Wahl bzw. Darstellung des Ionenpaares hat, soll an dieser Stelle untersucht werden, wie groß der Einfluss der unterschiedlichen Vorgehensweise zur Bestimmung der geometrischen Struktur des Ionenpaares ist. Hierfür werden Ionenpaare von $[emim][NTf_2]$ mit Hilfe einer Geometrie-

optimierung mittels Energieminimierungsmethode basierenden Konformeranalyse mit Ionenpaaren verglichen, welche aus den Kontaktstatistiken mit Hilfe des COSMO-RS Modells und MD-Simulationen abgeleitet wurden. Verwendet wird jeweils das IP-Konformer, welches die niedrigste Energie besitzt bzw. in der MD-Simulation die am häufigsten auftretende Konformation auf Basis der in Kapitel 4.4 genannten Kriterien darstellt. Die für das System [emim][NTf₂]-Propanol erhaltenen LLEs im Vergleich zu den experimentellen Werten sind in Abbildung 5-43 dargestellt.

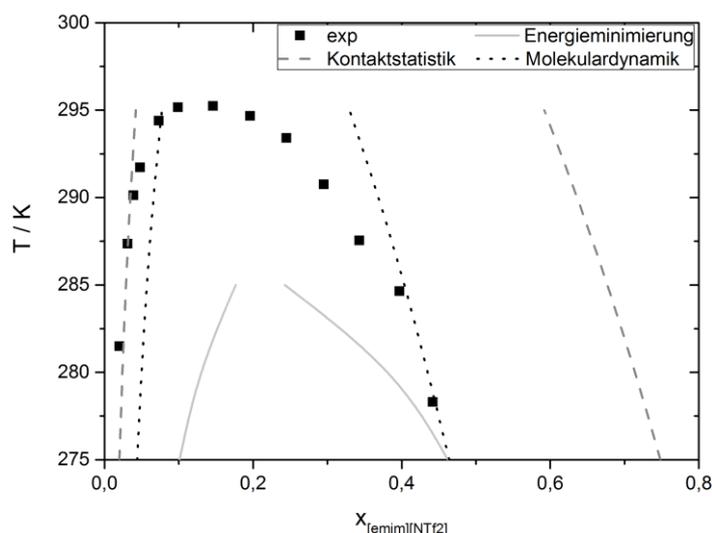


ABBILDUNG 5-43: LLE-VORHERSAGE MIT HILFE DES COSMO-RS MODELLS FÜR DAS SYSTEM [EMIM][NTF₂]-PROH IN ABHÄNGIGKEIT DER MITTELS UNTERSCHIEDLICHER VORGEHENSWEISEN ERHALTENEN EINGANGSSTRUKTUREN DES IONENPAARS DER IL (EXP. DATEN AUS LITERATUR ^[32])

Es wird ersichtlich, dass keines der generierten Ionenpaare eine treffende Vorhersage für die experimentell ermittelte Mischungslücke liefert. Das nach dem Energieminimierungs-Prinzip erhaltene Ionenpaar-Konformer führt zu einer deutlichen Unterschätzung der Mischungslücke, wohingegen das von Kontaktstatistiken abgeleitete Ionenpaar die Mischungslücke stark überschätzt vorhersagt. Die qualitativ beste Vorhersage ergibt sich bei Verwendung des aus MD-Simulationen erhaltenen Ionenpaares, welches jedoch analog dem Kontaktstatistik-Ionenpaar ebenfalls die obere kritische Löslichkeitstemperatur überschätzt. Die qualitativ hochwertigste Vorhersage mit Hilfe des MD-Ionenpaares liegt insofern nahe, da das Ionenpaar der IL hierbei direkt im entsprechenden Lösungsmittel ermittelt wird. Allerdings ist diese Methode für ein a-priori Screening sehr zeitintensiv und liefert dennoch nicht für jedes IL-haltige System eine qualitativ gute bzw. ausreichende Vorhersage des Phasengleichgewichtes. Daher werden in den folgenden Kapiteln die zur Vorhersage verwendeten Strukturen der IL neben den dissoziierten Ionen und dem Ionenpaar um geladene Cluster, bestehend aus drei Ionen, erweitert, um auf diese Weise die Vorhersagequalität von Phasengleichgewichten IL-haltiger Systeme zu verbessern sowie die Verlässlichkeit von a-priori Vorhersagen zu steigern.

5.2.1.2 IL als fünf Pseudokomponenten

Bevor auf die Ergebnisse der Ermittlung von LLEs mit einer IL aus fünf Pseudokomponenten eingegangen wird, erfolgt ein kurzer Exkurs in LLEs Polymer-haltiger Systeme. Diese zeigen aufgrund ihrer Polydispersität in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Ausgangslösung bei der experimentellen Bestimmung von LLEs eine unterschiedliche Ausbildung der Mischungslücke. Beispielhaft steht hierfür nachfolgende Abbildung 5-44.

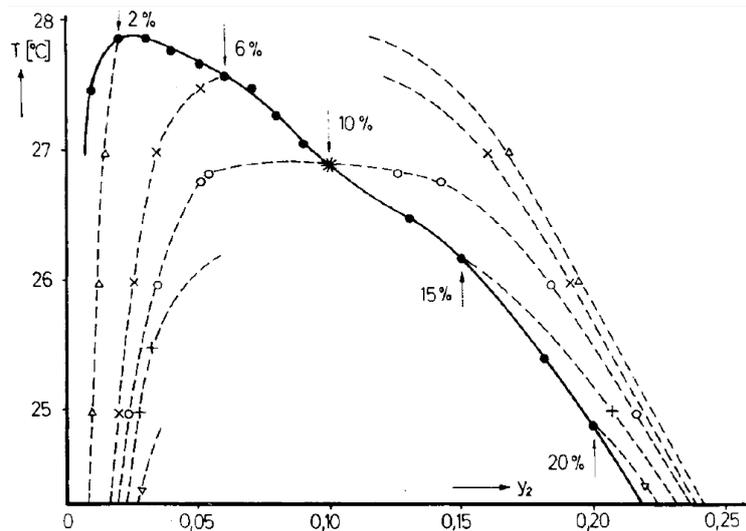


ABBILDUNG 5-44: PHASEGLEICHGEWICHTSKURVEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER FEED-KONZENTRATION UND TRÜBUNGSKURVE IM SYSTEM POLYSTYROL-CYCLOHEXAN VON REHAGE ET AL. [128]

Die Polydispersität eines Polymers beschreibt die Verteilung der im Polymer enthaltenen unterschiedlicher Polymerkettenlängen mit verschiedenen Molekulargewichten und somit seine Molmassenverteilung. Dadurch entstehen aus binären Systemen aus zwei Komponenten, wie Polystyrol und Cyclohexan, quasibinäre Systeme, da die unterschiedlichen Polymerisate eines Polymers verschiedene Eigenschaften aufweisen und dadurch das thermodynamische Phasegleichgewicht beeinflussen. Die Binodale eines LLEs teilt sich dadurch in eine Trübungskurve (*engl. cloud-point curve*), eine Schattenkurve (*engl. shadow curve*) und unendlich viele Koexistenzkurven (*engl. coexistence curve*) auf. In einem binären System sind die drei genannten Kurven alle in einer Binodale vereint. Der kritische Punkt eines quasibinären Systems befindet sich im Schnittpunkt aus Trübungs- und Schattenkurve. Für jeden unterschiedlichen Feed-Ansatz existieren daher eigene Koexistenzkurven, welche nur eine geschlossene Kurve ergeben, wenn die Ausgangslösung mit der im kritischen Punkt übereinstimmt. [68, 70, 128]

Da bisher nicht eindeutig geklärt ist, wie ILs in der Simulation beschrieben werden sollen, um ihr Verhalten bzw. ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften realitätsnah abzubilden, wird in dieser Arbeit in Form von Pseudokomponenten einer IL untersucht, welchen Einfluss unterschiedliche Beschreibungsformen der IL auf das Phasegleichgewicht IL-haltiger Systeme haben. Daher soll im Folgenden geprüft werden, ob ILs auch über eine Art

„Polydispersität“ wie Polymere verfügen, welche das thermodynamische Phasengleichgewicht beeinflusst. Da keine Feed-Angaben in den Veröffentlichungen experimentell bestimmter LLEs vorhanden sind, in welchen abweichende LLEs für identische IL-haltige Systeme erkennbar sind, und zudem hierbei unterschiedliche Messverfahren zum Einsatz kamen, erfolgt die Betrachtung dieses Phänomens an dieser Stelle theoretisch. Jedoch wäre interessant zu prüfen, ob Abweichungen in LLE-Messungen aufgrund von Unreinheiten, Messunsicherheiten oder Messmethoden entstehen oder eben jenem Hintergrund einer „Polydispersität“ auf Basis unterschiedlicher Ausgangszustände bzw. Feed-Lösungen zuzuschreiben sind.

Wichtig ist hierbei jedoch zu unterscheiden, dass sich die in dieser Arbeit verwendeten Pseudokomponenten einer IL im Gegensatz zu den unterschiedlichen Polymerisaten eines Polymers nicht durch kovalente Bindungen auszeichnen, sondern lediglich Aggregationen aus den Ionen der IL sind. Die Zusammensetzung eines Polymers aus unterschiedlichen Polymerisaten ist auf Basis seiner Molmassenverteilung bekannt sowie deren Einfluss auf das LLE nachgewiesen. Die chemische Zusammensetzung einer IL auf der Ebene ihrer molekularen Struktur ist hingegen nicht bekannt. Die Anzahl einzelner Pseudokomponenten einer IL ist in Realität nicht konstant und von verschiedenen Faktoren abhängig, wie z.B. der Umgebung und deren Eigenschaften, in welcher sich die IL befindet. Der in dieser Arbeit verwendete Ansatz, mit Hilfe einer konstanten Gesamtzusammensetzung der IL aus verschiedenen Pseudokomponenten das LLE zu ermitteln, stellt daher eine Vereinfachung dar, um eine numerische Lösung des Phasengleichgewichts zu ermöglichen.

Auf Basis des Systems [emim][NTf₂] - Propanol werden drei quasibinäre Systeme bei einer Temperatur von 290 K untersucht, bei welchen die IL aus einer Mischung der Pseudokomponenten dissoziierte Ionen (DIS), Ionenpaaren (IP) und Clustern (CL) beschrieben wurde. Zur Analyse des Einflusses des Feeds unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Beschreibungsformen der IL auf die Vorhersage des LLEs sind in Abbildung 5-45 mögliche Kombinationen der IL aufgezeigt und zum Vergleich den daraus ermittelten Trübungs- und Schattenkurven gegenübergestellt. Dabei wurde immer eine Zusammensetzung der IL im Verhältnis von 1:1 bzgl. der zwei betrachteten Pseudokomponenten verwendet.

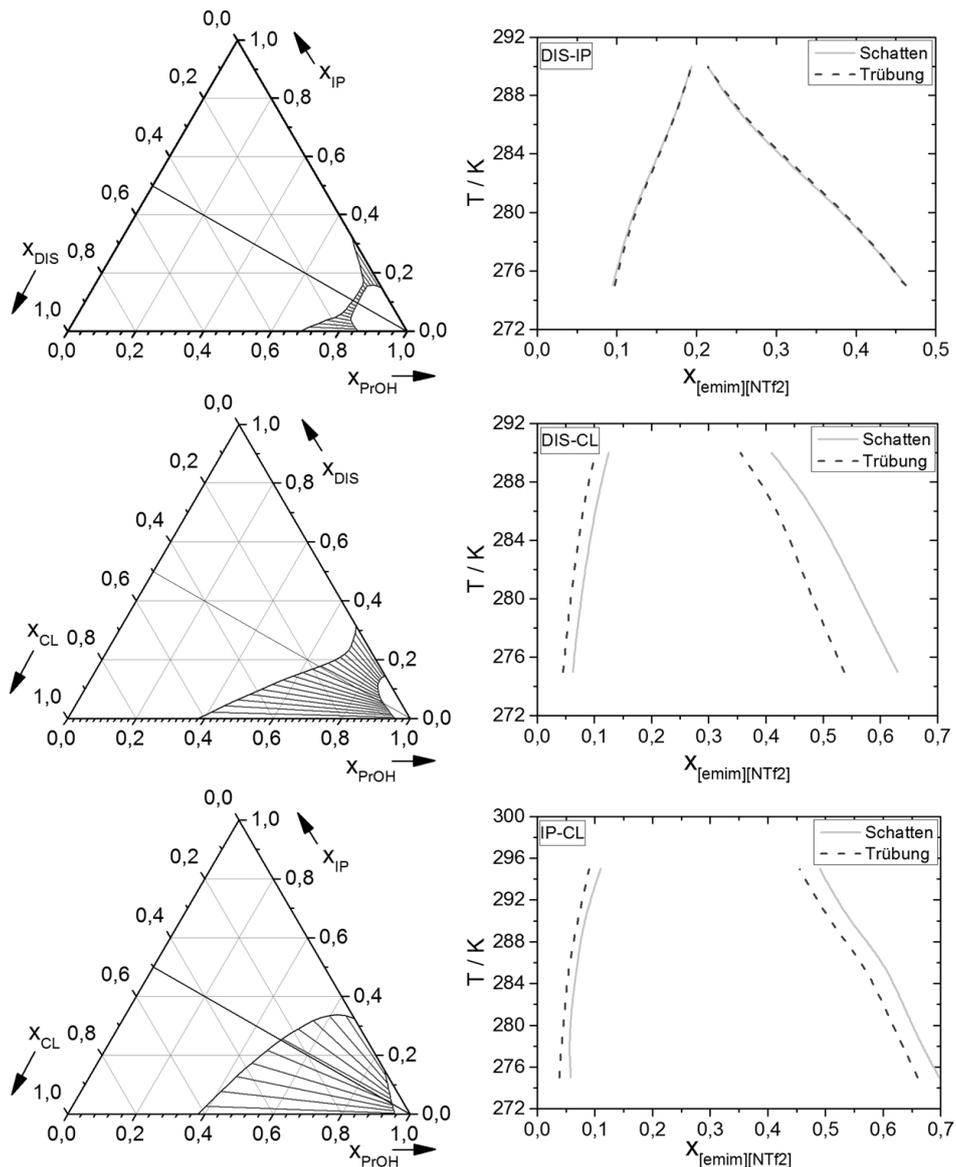


ABBILDUNG 5-45: ÜBERSICHT DER MISCUNGSLÜCKE EINES LLEs UNTER BERÜCKSICHTIGUNG VERSCHIEDENER KOMBINATIONEN DER BESCHREIBUNGSFORMEN EINER IL

Anhand der im ternären System ermittelten Mischungslücke des Systems kann durch Fixierung der Ausgangszusammensetzung der IL die Verbindungslinie zum Lösungsmittel gezogen werden, auf welche sich theoretisch die Phasenzusammensetzungen der Mischungslücke des binären Systems befindet. Weicht diese Verbindungslinie von den im ternären System ermittelten Konoden des LLEs ab, so werden unterschiedliche Schatten- und Trübungskurven gefunden. Dies zeigt sich für die Systeme, in welchen eine der beiden Pseudokomponenten der IL in Form von Cluster-Strukturen abgebildet wird. Die Abweichungen zwischen den beiden Kurven stellen sich nicht in dem Ausmaß dar, welches von Polymerhaltigen Systemen bekannt ist, jedoch ist dies lediglich ein Beispielsystem und die IL wird jeweils nur bestehend aus zwei Pseudokomponenten betrachtet. Der Einfluss könnte bei simultaner Existenz mehrerer Pseudokomponenten größere Auswirkungen bzw. Abweichungen mit sich bringen und zeigt daher noch einmal, wie wichtig ein tieferes Verständnis für die

Natur von ILs ist, um deren Verhalten zu verstehen und ebenso simulativ abbilden und vorhersagen zu können.

Ermittlung auf Basis von Stoffmengenverhältnissen

Mit der im Kapitel 4.7.2 erläuterten Beschreibung einer IL in der Flüssigphase wurden LLEs unterschiedlicher Imidazolium-ILs mit den Anionen $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$ in Mischung mit Alkoholen ermittelt und experimentellen Daten aus der Literatur verglichen. Die Ergebnisse hieraus werden im folgenden Abschnitt dargestellt und diskutiert. Dazu muss noch erwähnt werden, dass die in Kapitel 4.7.2 abgebildete Pseudo-Reaktionsgleichung als fünf Parallelreaktion zu verstehen sind, welche je nach Definition der Dissoziationsgrade zur Beschreibung der IL eingesetzt werden.

Dabei soll zunächst an einem Beispielsystem der Einfluss der IL-Beschreibungsform aufgezeigt werden. Hierzu stellt Abbildung 5-46 das LLE des Systems $[\text{emim}][\text{NTf}_2]$ - Propanol experimentell sowie berechnet unter Verwendung der unterschiedlichen IL-Beschreibungsformen DIS, PCL, NCL, CL und IP vor.

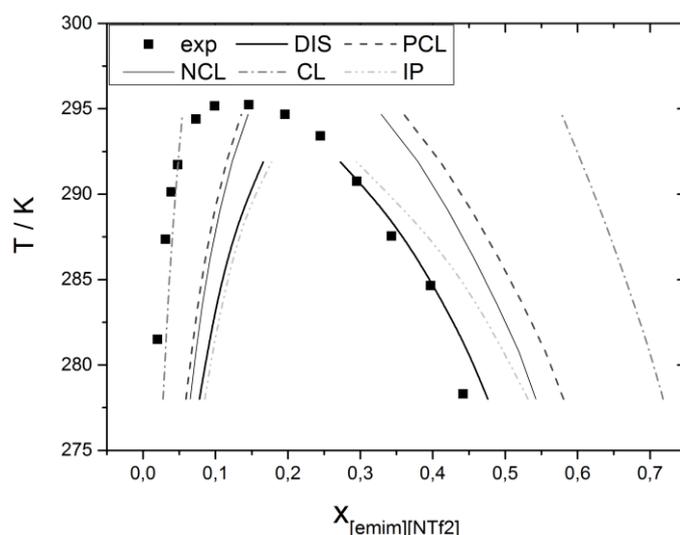


ABBILDUNG 5-46: EINFLUSS DER IL-BESCHREIBUNGSFORM AUF DIE VORHERSAGE DES LLEs MIT HILFE DES COSMO-RS MODELLS FÜR DAS SYSTEM $[\text{EMIM}][\text{NTF}_2]$ PROH (EXP. WERTE SIND DER LITERATUR^[32] ENTNOMMEN)

Bei der Betrachtung der IL-Beschreibungsformen zeigt sich, dass die Pseudokomponenten, welche geladene Clusterstrukturen enthalten, eine größere Mischungslücke vorhersagen als die Pseudokomponenten aus dissoziierten Ionen oder mit Ionenpaar. Aufgrund ihrer geometrischen räumlichen Ausdehnung zeigt sich eine schlechtere Löslichkeit im Solvent, hier Propanol, als für das Ionenpaar und die dissoziierten Ionen. Zur Beurteilung der Vorhersagequalität für das LLE des abgebildeten Systems lässt sich festhalten, dass die Mischungslücke ohne Zuhilfenahme von Clusterstrukturen unterschätzt und mit Clusterstrukturen überschätzt wird. Die Pseudokomponenten PCL und NCL, welche eine Mischung aus einfachen Ionen und geladenen Clustern darstellen, bilden jeweils ein LLE mit Propanol aus, welches konsequenterweise zwischen dem der Pseudokomponenten DIS und CL liegt. Da dieses Verhalten

generell zu beobachten und aufgrund der Zusammensetzung der Pseudokomponenten nachvollziehbar ist, werden im Folgenden zunächst lediglich die Grenzfälle betrachtet, bei welchen die IL als reine Pseudokomponente DIS, IP oder CL beschrieben wurde.

Nach der IL-Beschreibungsform erfolgt im nächsten Schritt die Variation des Lösungsmittels, was in dieser Arbeit einer Variation der Kettenlänge des Alkohols bedeutet. Hierfür wird erneut auf die IL $[\text{emim}][\text{NTf}_2]$ zurückgegriffen. Abbildung 5-47 gibt eine Übersicht zum Einfluss des Solvents.

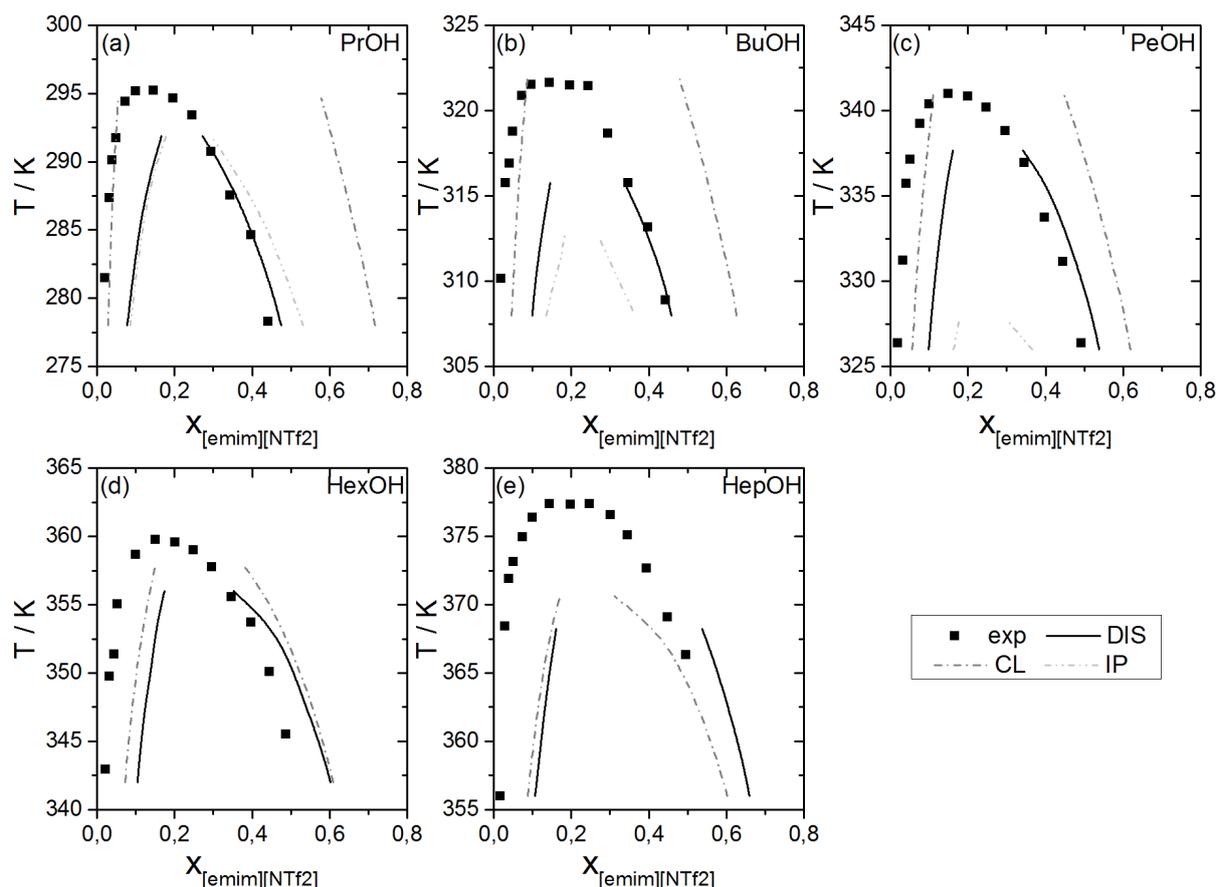


ABBILDUNG 5-47: EINFLUSS UNTERSCHIEDLICHER ALKOHOLE AUF DIE MISCHUNGSLÜCKE DER SYSTEME $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ - C_nOH UND DESSEN AUSWIRKUNGEN AUF DIE VORHERSAGEQUALITÄT VERSCHIEDENER IL-BESCHREIBUNGSFORMEN (SOLVENT IN DEN JEWEILIGEN SYSTEMEN: (A) PROPANOL, (B) BUTANOL, (C) PENTANOL, (D) HEXANOL UND (E) HEPTANOL, EXP. DATEN ALLER SYSTEME VON VALE ET AL. ^[32])

Bei Betrachtung der experimentellen Mischungslücke fällt auf, dass mit steigender Kettenlänge im Alkohol die UCST steigt sowie die Mischungslücke breiter wird. Generell ergibt sich für die Systeme von Propanol bis Pentanol eine Unterschätzung der Mischungslücke durch die Verwendung von dissoziierten Ionen oder Ionenpaaren bzw. eine Überschätzung der Mischungslücke durch den Einsatz von Clustern. Die simulativ ermittelte Mischungslücke mit Hilfe von Ionenpaaren für die Systeme mit Hexanol und Heptanol wird so weit unterschätzt, dass sie in der Abbildung nicht mehr ersichtlich ist. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die Mischungslücke für Cluster mit steigender Kettenlänge und damit Größe des Alkohols kleiner wird, wohingegen die vorhergesagte Mischungslücke mit dissoziierten Ionen größer. Zudem

sind die theoretisch ermittelten LLEs im Vergleich zur experimentellen Mischungslücke prinzipiell nach rechts, hin zur IL-reichen Seite verschoben. Die Vorhersage der Lösungsmittelreichen Phase wird in allen Fällen mit Hilfe der Cluster am besten beschrieben, wobei die Löslichkeit generell überschätzt wird. Der Trend, dass Clusterstrukturen die Löslichkeit von [emim][NTf₂] in Alkoholen noch am ehesten beschreiben, wird auch durch die Erkenntnisse der MD-Simulation gestützt (vgl. Abbildung 5-24), bei welcher bereits bei niedriger IL-Konzentration eher weniger, aber dafür größere ladungsneutrale Aggregate bzw. geladene Cluster gefunden wurden. Die IL-reiche Phase wird in den dargestellten Systemen hingegen am besten durch die IL in dissoziierter Form als durch einzelne Kationen und Anionen wiedergegeben.

Wird bei gleichbleibendem Solvent und Anion das Kation der IL variiert, so zeigen sich für die Systeme [C_nmim][PF₆]-Propanol die in Abbildung 5-48 dargestellten Einflüsse.

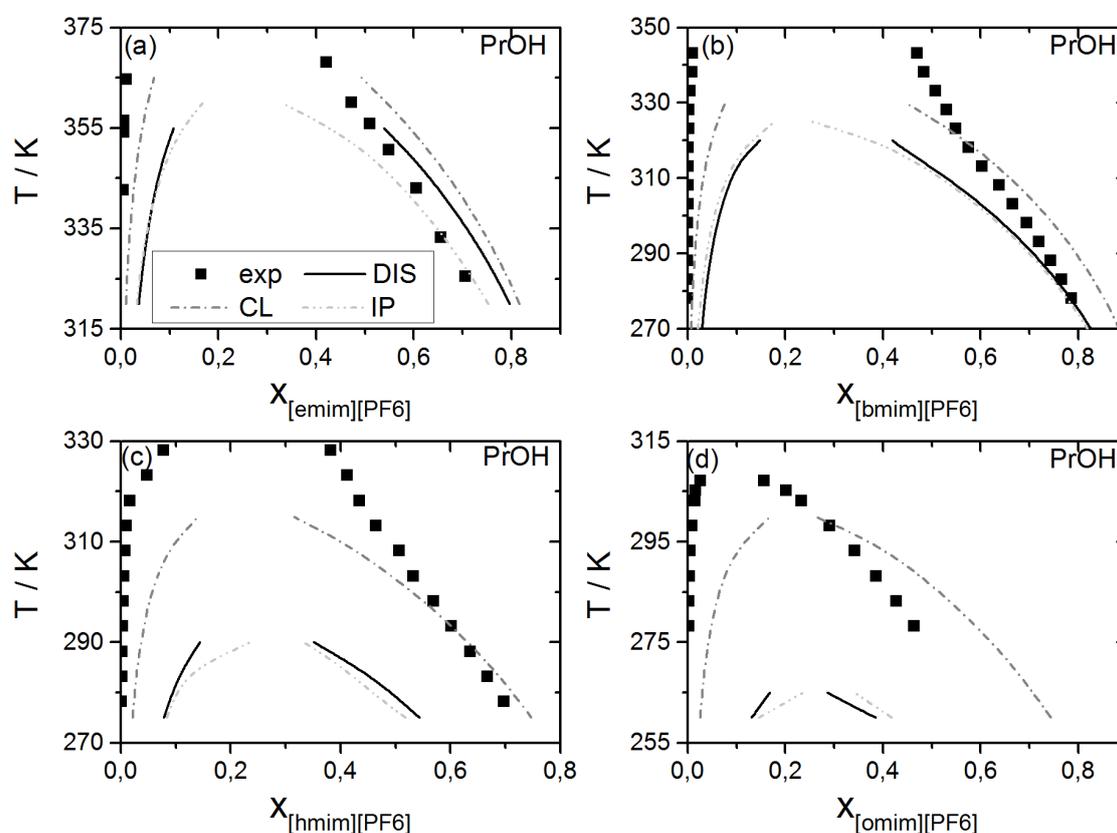
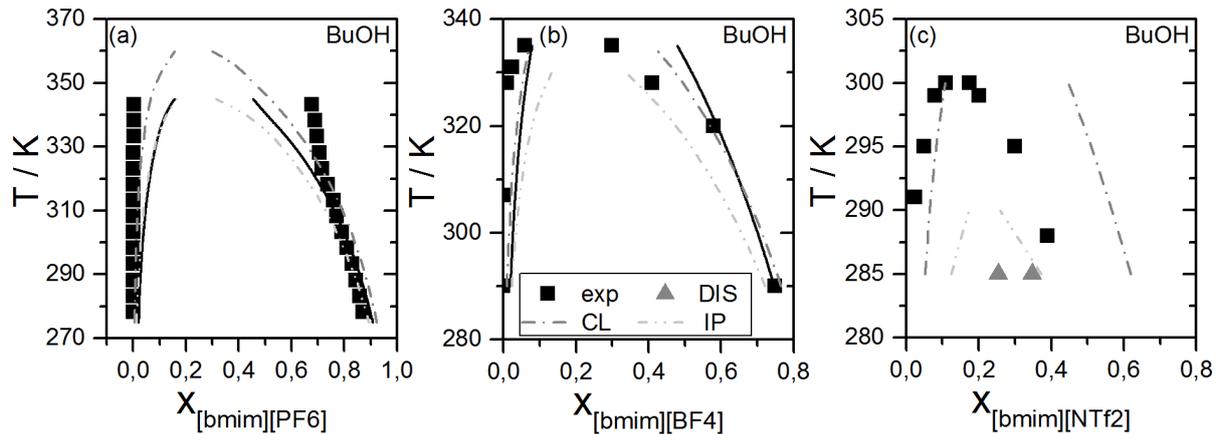


ABBILDUNG 5-48: VARIATION DES KATIONS DER IL FÜR DIE SYSTEME [C_NMIM][PF₆] - PROPANOL (MIT N= 2, 4, 6 UND 8) UND DESSEN EINFLUSS AUF DAS JEWEILIGE LLE (EXP. DATEN SIND DER LITERATUR FÜR SYSTEM (A) VON DOMANSKA ET AL.^[129] UND FÜR DIE SYSTEME (B), (C) UND (D) VON PEREIRO UND RODRIGUEZ^[127] ENTNOMMEN)

Hier ist ersichtlich, dass sich die Mischungslücke der Systeme mit sinkendem lipophilen Charakter des Kations von [omim][PF₆] hin zu [emim][PF₆] vergrößert.



ABILDUNG 5-49: VARIATION DES ANIONS DER IL FÜR DIE SYSTEME [BMIM]Y - BUTANOL (MIT $Y = [PF_6]^-$, $[BF_4]^-$, $[NTf_2]^-$) UND DESSEN EINFLUSS AUF DAS JEWEILIGE LLE (EXP. DATEN SIND DER LITERATUR FÜR SYSTEM (A) VON PEREIRO UND RODRIGUEZ^[127], FÜR DIE SYSTEME (B) UND (C) VON FREIRE ET AL.^[64] ENTNOMMEN)

Zum Abschluss der Bestimmung von LLEs auf Basis von Stoffmengenanteilen wurde systematisch die Zusammensetzung der IL aus den drei Pseudokomponenten DIS, IP und CL im System [emim][NTf₂] - Propanol bei einer Temperatur von 290 K variiert. Hieraus konnte, wie in Abbildung 5-50(a) dargestellt, die Breite der Mischungslücke auf Basis der Differenz der Molenanteile des Lösungsmittels in beiden Phasen $\Delta x_{PrOH} (=x_{LM}^I - x_{LM}^{II})$ in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Feed-IL ermittelt werden. Dabei nimmt die Breite der Mischungslücke analog der Farbskala von blau nach rot zu und der schwarz schraffierte Bereich stellt die Breite der experimentell bestimmten Mischungslücke dar. Abbildung 5-50(b) zeigt die anhand der in Abbildung 5-50(a) markierten Feed-Zusammensetzungen (blauer Punkt: 1, oranger Punkt: 2) errechneten LLEs für das untersuchte System [emim][NTf₂] - Propanol im Vergleich zum experimentell ermittelten Phasengleichgewicht.

In Abbildung 5-50(a) wird im Allgemeinen ersichtlich, dass sich die Mischungslücke vergrößert, je mehr Clusterstrukturen (CL) zur Beschreibung der IL eingesetzt werden. Die kleinste Mischungslücke ergibt sich hingegen für eine IL bestehend aus nahezu gleichen Anteilen der beiden Pseudokomponenten IP und DIS. Aus der Analyse der Breite der Mischungslücke wird im Vergleich mit der Breite der experimentellen Mischungslücke ein Bereich an unterschiedlichen IL-Zusammensetzungen erhalten, für welchen die Größe der Mischungslücke aus Simulation und Experiment übereinstimmt. Bei Verwendung so bestimmter IL-Zusammensetzungen (Punkte 1 und 2 im schwarz schraffierten Bereich) zur Ermittlung des Phasengleichgewichts zeigt sich, dass die Mischungslücke mit einem größeren Anteil an Ionenpaaren (blauer Punkt 1) besser beschrieben wird als dies für die IL-Zusammensetzung aus einem größeren Anteil an dissoziierten Ionen und Clustern (oranger Punkt 2) der Fall ist. Somit kann festgehalten werden, dass die Form der Mischungslücke zwar qualitativ beschrieben wird, jedoch dies vorerst nur möglich ist, wenn auch die experimentell bestimmten Daten für das jeweilige LLE vorhanden sind und dadurch ein Abgleich zwischen gemessenen und errechneten Daten durchgeführt werden kann.

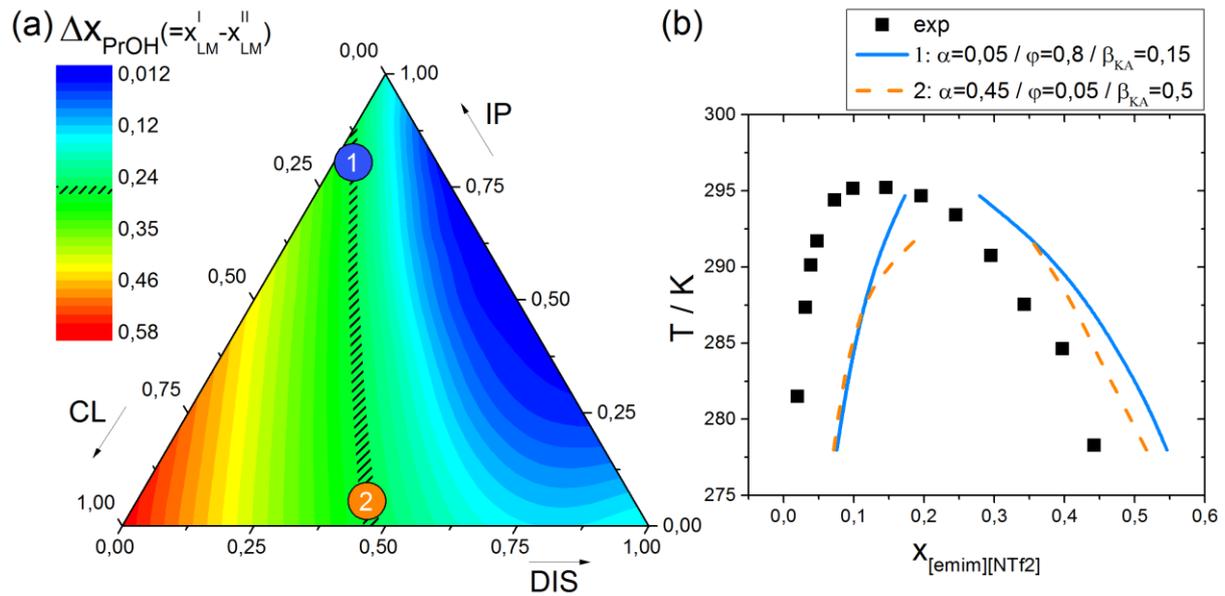


ABBILDUNG 5-50: (A) THEORETISCH BERECHNETE BREITE DER MISCHUNGSLÜCKE FÜR DAS SYSTEM [EMIM][NTF₂] - PROPANOL BEI T = 290 K IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ZUSAMMENSETZUNG DER IL IN FORM VON DISOZIIERTEN IONEN, IONENPAAREN UND CLUSTERN, (B) LLE FÜR DAS SYSTEM [EMIM][NTF₂] - PROH UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER IL-ZUSAMMENSETZUNG ANHAND DER SICH ERGEBENEN BREITE DER MISCHUNGSLÜCKE AUS (A), EXP. DATEN DES SYSTEMS SIND VON VALE ET AL.^[32] ENTNOMMEN

Wird die aus der Analyse der Breite der Mischungslücke erhaltene Zusammensetzung der IL für die Bestimmung des LLEs dieses System mit der beobachteten Menge an vollständig dissoziierten, freien Ionen, einfachen Ionenpaaren und Clustern aus der MD-Simulation verglichen, so liegen die Relationen der einzelnen Pseudokomponenten in guter Näherung zueinander (siehe Abbildung 5-26) und bestätigen die in der Parameterstudie hinsichtlich der Dissoziationskonstanten erhaltene Zusammensetzung der IL. Zur besseren Veranschaulichung sind in Abbildung 5-51 die Ergebnisse der MD-Simulation für das System [emim][NTf₂] - Propanol noch einmal zusammengefasst. Hierbei sind die Anteile der freien Ionen, Kationen und Anionen, sowie die Anteile der ersten Cluster, positiver und negativer Cluster, im System aufsummiert, um ein Gesamtbild über die Verhältnisse zwischen Ionenpaar, freien Ionen und Clustern zu erhalten. Dabei wird ersichtlich, dass die aus der MD-Simulation erhaltene Verteilung zwischen den einzelnen IL-Strukturen die zur Ermittlung des LLEs verwendete Zusammensetzung (siehe blauer Punkt 1, Abbildung 5-50) für die Beschreibung der Form der experimentellen Mischungslücke gut widerspiegelt. Folglich könnte es möglich sein, die Pseudokomponenten-Zusammensetzung einer IL mittels MD-Simulation für die rechnerische Bestimmung des LLEs vorherzusagen. Jedoch ist das hier aufgezeigte Beispiel für sich noch nicht ausreichend, um eine Verlässlichkeit über die zu verwendende IL-Zusammensetzung zur Berechnung eines LLEs ohne den Abgleich mit experimentellen Daten aus der MD-Simulation zu erhalten.

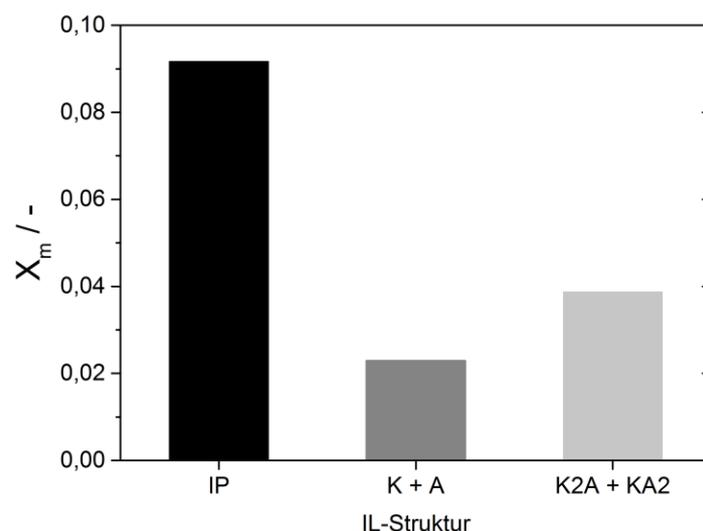


ABBILDUNG 5-51: CLUSTERVERTEILUNG AUS MD-SIMULATION MIT FOKUS AUF DIE IL IN DISSOZIIERTER FORM (K+A) SOWIE DIE KLEINSTMÖGLICHEN AGGREGATIONEN (IP UND K2A+KA2) IM SYSTEM [EMIM][NTf₂]-PROH BEI $C_{[CNMIM]CL} = 500 \text{ MMOL L}^{-1}$

Ermittlung auf Basis von Ionenanteilen

Zur Validierung der Gewichtungsmethode nach Ionenanteilen soll zunächst ein Vergleich für die Grenzfälle der Pseudokomponenten DIS, IP und CL im System [emim][NTf₂] - Propanol betrachtet werden. Die Ergebnisse hierfür sind in Abbildung 5-52 dargestellt. Um visuell einen besseren Vergleich zwischen den beiden Methoden zu ermöglichen, sind in diesem Fall die simulierten Daten auf Basis der Stoffmengenverhältnisse als Symbole und die auf Basis der Ionenanteile erhaltenen Ergebnisse als Linien dargestellt.

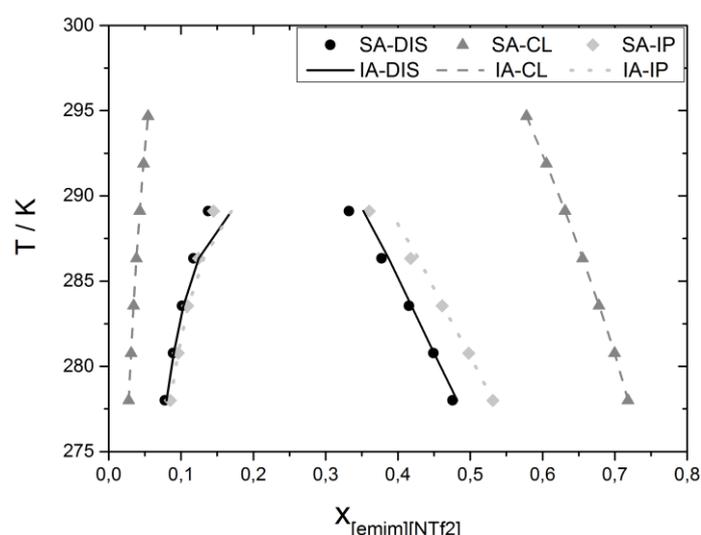


ABBILDUNG 5-52: VERGLEICH DER BERECHNETEN MISCHUNGSLÜCKEN FÜR DAS SYSTEM [EMIM][NTf₂]-PROPANOL AUF BASIS VON STOFFMENGENANTEILEN (SA) UND IONENANTEILEN (IA) FÜR DIE DREI IL-BESCHREIBUNGSFORMEN DIS, IP UND CL

Beim Vergleich der beiden Berechnungsmethoden für das gezeigte LLE wird deutlich, dass prinzipiell eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beiden vorliegt. Lediglich in der Nähe

der UCST kommt es für die Beschreibungsformen der IL als dissoziierte Ionen sowie als Ionenpaare zu einer Differenz und einer leichten Verschiebung der Mischungslücke. Die Ergebnisse bestätigen jedoch die Anwendbarkeit der Gewichtungsmethode der Komponenten auf Basis ihrer Ionenanteile. Daher soll nachfolgend ein Vergleich angestellt werden, bei welchem die Berechnung mittels Ionenanteilen der Ermittlung auf Basis von Stoffmengenanteilen bei Beschreibung der IL als Mischung aus unterschiedlichen Pseudokomponenten gegenübergestellt ist. Hierfür wird ebenfalls exemplarisch das System [emim][NTf₂] - PrOH herangezogen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-53 dargestellt.

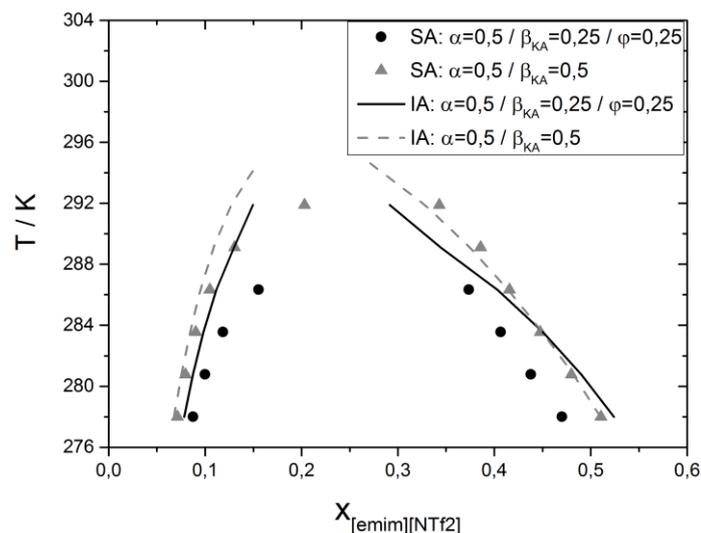


ABBILDUNG 5-53: VERGLEICH DER BERECHNETEN MISCHUNGSLÜCKEN FÜR DAS SYSTEM [EMIM][NTF₂]-PROPANOL AUF BASIS VON STOFFMENGENANTEILEN (SA) UND IONENANTEILEN (IA) FÜR DIE IL BESTEHEND AUS EINER MISCHUNG DER PSEUDOKOMPONENTEN DIS, IP UND CL

Bei der Betrachtung der IL als Mischung aus unterschiedlichen Pseudokomponenten zeigt sich für die verschiedenen Gewichtungsmethoden - Ionenanteil oder Stoffmengenanteil - ein unterschiedliches Ergebnis für die Vorhersage des LLEs. Existieren in einem System Clusterstrukturen parallel zu dissoziierten Ionen oder Ionenpaaren, so werden diese mit Hilfe der Ionenanteile stärker gewichtet als auf Basis der Stoffmengenanteile, da in diesen mehrere Ionen gebunden sind. Daher verbreitert sich die Mischungslücke der Systeme tendenziell bei Verwendung von Ionenanteilen im Vergleich zur Verwendung von Stoffmengenanteilen, da die größeren IL-Strukturen eine schlechtere Löslichkeit aufweisen als bspw. die dissoziierten Ionen und dieser Effekt durch die Ionenanteile verstärkt abgebildet wird. Es lässt sich hierbei jedoch nicht generell identifizieren, welche Gewichtungsmethodik eine qualitativ bessere Beschreibung der Mischungslücken von IL-Alkohol-Systemen liefert, jedoch werden an diesem Beispiel die Unterschiede der beiden deutlich.

Nach der Gegenüberstellung der beiden Gewichtungsmethoden soll abschließend für diesen Abschnitt noch die Ermittlung des LLEs ausschließlich unter Zuhilfenahme von Ionenanteilen beispielhaft für zwei Systeme aufgezeigt werden, bei welchen zum einen die IL ein [PF₆]-

Anion und zum anderen die IL ein $[\text{BF}_4]^-$ -Anion besitzt. Die Ergebnisse für die Systeme $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ - BuOH und $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ - BuOH sind in Abbildung 5-54 ersichtlich.

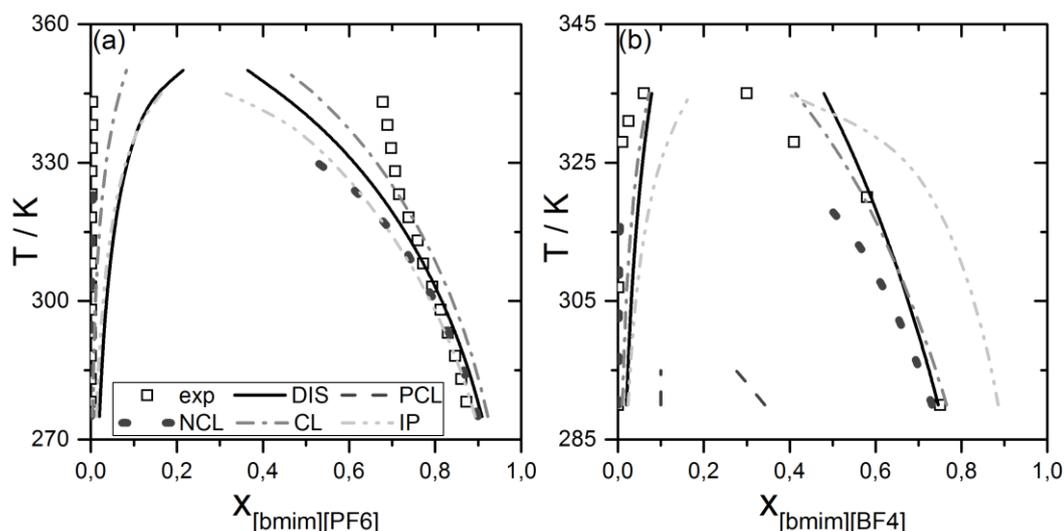


ABBILDUNG 5-54: LLEs AUF BASIS VON IONENANTEILEN FÜR DIE SYSTEME (A) $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ -BUOH UND (B) $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ -BUOH UNTER BESCHREIBUNG DER IL ALS EINZELNE PSEUDOKOMPONENTEN DIS, PCL, NCL, CL UND IP (EXP. DATEN SIND DER LITERATUR FÜR SYSTEM (A) VON PEREIRO UND RODRIGUEZ^[127] UND FÜR DAS SYSTEM (B) VON FREIRE ET AL.^[64] ENTNOMMEN)

Bei Betrachtung der Mischungslücke - ermittelt auf Basis von Ionenanteilen - fällt auf, dass insbesondere die Pseudokomponenten NCL die Beschreibung der Lösungsmittel-reichen Phase gut widerspiegelt, die Mischungslücke insgesamt jedoch unterschätzt wird. Die Vorhersagen mit Hilfe der Pseudokomponenten PCL hingegen weisen eine starke Abweichung von der experimentell bestimmten Mischungslücke auf und für den Fall der IL $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ im abgebildeten System eine vollständige Mischbarkeit mit dem Alkohol Butanol. Die Pseudokomponente PCL bildet somit einen Extremfall der IL ab, der zur deutlichsten Abweichung zwischen Vorhersage und experimentellen Werten führt. Hierdurch zeigt die Vorhersage des LLEs auf Basis des COSMO-RS Modells eine bessere Löslichkeit des positiven Clusters im Gegensatz zum negativen Cluster innerhalb des verwendeten Solvents Butanol. Dies bestätigt die in Kapitel 5.1.4.2 vorgestellten Ergebnisse zur Solvationsenergie der unterschiedlichen IL-Strukturen (vgl. Abbildung 5-39). Der Unterschied der Solvationsenergien zwischen Kation und Anion liegen für den Fall der hier untersuchten Anionen $[\text{PF}_6]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$ auf einem ähnlichen Niveau und haben daher einen geringeren Einfluss auf das Verhalten der jeweiligen Pseudokomponente PCL bzw. NCL. Die tendenziell beste Vorhersagequalität liefert die Verwendung der Pseudokomponente CL zur Beschreibung der IL für die in Abbildung 5-54 gezeigten Systeme. Dabei wird jedoch ersichtlich, dass für das System $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ -BuOH die Löslichkeit der Pseudokomponente IP noch schlechter als die der Pseudokomponente CL ist und zu einer breiteren Mischungslücke führt. Dies wurde so bisher noch nicht beobachtet und kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden, wieso sich das Ionenpaar der IL in diesem System auf diese Art verhält. Wird erneut die Sol-

vationsenergie des Ionenpaars (vgl. Abbildung 5-39) herangezogen, so kann lediglich festgehalten werden, dass diese sich in einer identischen Größenordnung mit dem kleinsten positiven und negativen Cluster der IL befindet.

5.2.1.3 IL als eine Komponente

Bei der Betrachtung der IL als eine Komponente erfolgt die Ermittlung der Aktivität der IL auf Basis von bis zu fünf verschiedenen IL-Beschreibungsformen, welche sich aus den verwendeten Pseudokomponenten ableiten. Die IL als eine Komponente ist nötig, um eine gesamte Aktivität für die IL bestehend aus mehreren Pseudokomponenten zu erhalten und damit die Ermittlung von SLEs IL-haltiger Systeme nach Gleichung 3.15 unter Beschreibung der IL als Cluster zu ermöglichen. Daher wird als erster Schritt diese Variante anhand der Berechnung von LLEs binärer IL-Alkohol-Systeme validiert. Die Betrachtung der IL als eine Komponente erfolgt lediglich unter Berücksichtigung der Gewichtungsmethode nach Ionenanteilen.

Mit Hilfe der Gewichtung nach Ionenanteilen ist es möglich eine Aktivität a_{IL} für die IL über alle verwendeten Pseudokomponenten hinweg zu bestimmen. Dies erfolgt mit Formel 5.1:

$$RT \ln(a_{IL}) = AIP \cdot \mu_{IP} + KAT \cdot \mu_+ + AN \cdot \mu_- + CP \cdot \mu_{Cl+} + CN \cdot \mu_{Cl-} - \mu_{0,IL} + RT \ln(x_{IP}^{IP} \cdot x_+^{KAT} \cdot x_-^{AN} \cdot x_{Cl+}^{CP} \cdot x_{Cl-}^{CN}) \quad 5.1$$

Die Ionenanteile zur Gewichtung der einzelnen Bestandteile der IL werden je nach Zusammensetzung der IL für die Pseudokomponenten bestimmt und daraus für die beschriebenen IL-Strukturen abgeleitet. Dies erfolgt nach der im vorherigen Abschnitt (Kapitel 5.2.1.2) beschriebenen Methodik.

Beispielhaft wurden LLEs berechnet, bei welchen zum einen die Aktivitäten der einzelnen Pseudokomponenten zur Findung des thermodynamischen Phasengleichgewichts verwendet wurde und zum anderen die in Formel 5.1 dargestellte Aktivität für die IL. Es sei hierbei erwähnt, dass neue Schätzwerte für die Zusammensetzung der Phasen innerhalb der Iterationsschleife zur Bestimmung des LLEs weiterhin auf Basis der Aktivitäten für die Pseudokomponenten ermittelt wurden, das Abbruchkriterium für das LLE jedoch einzig über die Aktivität der IL als Komponente geregelt wurde. Ein Vergleich dieser mit der im vorherigen Kapitel 5.2.1.2 erläuterten Methode ist in Abbildung 5-55 und Abbildung 5-56 aufgezeigt.

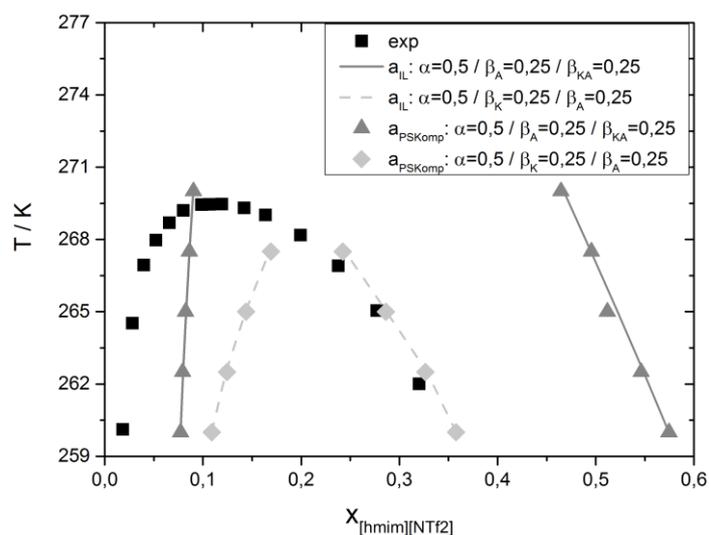


ABBILDUNG 5-55: VERGLEICH DER AUF BASIS VON IONENANTEILEN THEORETISCH ERRECHNETEN LLEs DES SYSTEMS [HMIM][NTF₂]-BUOH BEI EINER VARIIERENDEN IL-ZUSAMMENSETZUNG AUS DEN PSEUDOKOMPONENTEN DIS, NCL, PCL, CL UNTER VERWENDUNG DER EINZELNEN AKTIVITÄTEN DER PSEUDOKOMPONENTEN A_{PSKOMP} BZW. EINER GESAMTEN AKTIVITÄT FÜR DIE IL A_{IL} (EXP. DATEN VON LACHWA ET. AL.^[130])

Die in Abbildung 5-55 gezeigten LLEs für die Bestimmung der Mischungslücke unter Berücksichtigung der Differenzen der Aktivität der IL bzw. der Aktivitäten der einzelnen Pseudokomponenten der IL der beiden Phasen des LLEs als Abbruchkriterium liefern eine gute Übereinstimmung und bestätigen somit die Möglichkeit der Verwendung einer Aktivität für die IL. Hierfür wurde die IL zum einen als eine Komponente als Mischung aus den Pseudokomponenten DIS, NCL und PCL sowie zum anderen aus den Pseudokomponenten DIS, NCL und CL eingesetzt, um eine Überschneidung der einzelnen IL-Beschreibungsformen innerhalb der unterschiedlichen Pseudokomponenten zu erhalten und deren Einfluss zu untersuchen. Die Studie die IL als eine Komponente aus mehreren einzelnen Pseudokomponenten zu betrachten, wurde zudem für weitere Lösungsmittel anhand der IL [hmim][NTf₂] untersucht. Die Abweichungen der Molenbrüche für die IL- sowie Lösungsmittel-reichen Phasen des LLEs unter Verwendung unterschiedlicher Aktivitäten der IL als Abbruchkriterium sind in Abbildung 5-56 dargestellt.

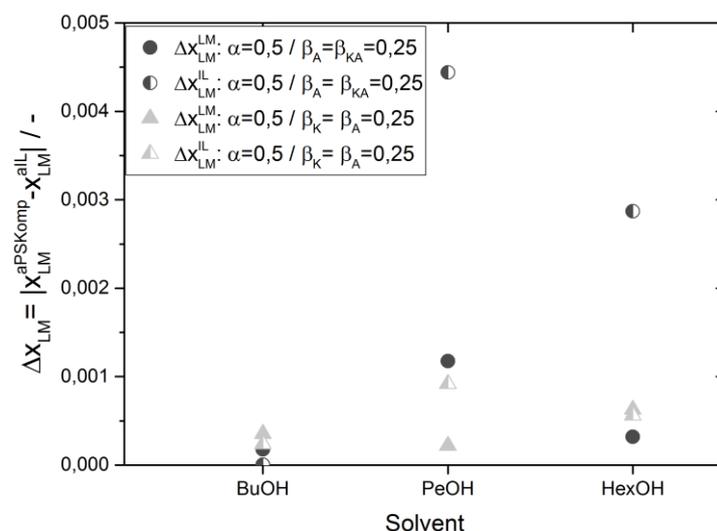


ABBILDUNG 5-56: ÜBERSICHT DER DIFFERENZEN DER MOLENBRÜCHE DES LÖSUNGSMITTELS FÜR DIE IL- SOWIE LM-REICHE PHASE DER BINÄREN SYSTEME [HMIM][NTF₂]-C_NOH (MIT N=4, 5 UND 6) UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER IL ALS EINE KOMPONENTE BZW. MEHRERE PSEUDOKOMPONENTEN

Die Differenzen im Molenbruch des Lösungsmittels für die jeweiligen Phasen des LLEs zeigen in den beiden IL-Zusammensetzungen tendenziell eine größere Abweichung der beiden Phasen mit einer Verlängerung der Kohlenstoffkette im Alkohol auf. Jedoch liegt die maximale Abweichung für die drei untersuchten Systeme bei 0,0044 und damit noch in einem für die Vorhersage vertretbaren Bereich der Ungenauigkeit, da diese allein auf die Numerik des Lösungsverfahrens der thermodynamischen Phasengleichgewichtsbedingungen zurückzuführen sein könnte. Folgerichtig kann die Anwendbarkeit der Betrachtung der IL als eine Komponente auch für den Einsatz der unterschiedlichen Alkohole bestätigt werden.

5.2.2 Zusammenfassung zu Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichten

Basierend auf den gezeigten Ergebnissen kann Abbildung 5-57 für die Ermittlung von LLEs der untersuchten ILs als Empfehlung zur Auswahl der geeigneten IL-Beschreibungsform abgeleitet werden. Den dargestellten, empfohlenen Beschreibungsformen der IL liegen die Berechnungen der LLEs anhand von Stoffmengenverhältnissen zugrunde.

Dabei zeigt sich, dass für Imidazolium-ILs mit [PF₆]-Anion keine Unterscheidung für die Beschreibung der IL- bzw. LM-reichen Phase nötig ist und für diesen Fall eine Vorhersage anhand der Pseudokomponente CL immer die qualitativ besten Ergebnisse liefert. Hingegen geben für die anderen beiden betrachteten Anionen unterschiedliche Beschreibungsformen der IL die genaueste Beschreibung der jeweiligen IL- bzw. LM-reichen Phase wider. Für das Anion [BF₄]⁻ kann die Binodale für Mischungen mit Alkoholen am besten durch eine Mischung der Pseudokomponenten CL und DIS für die Solvent-reiche bzw. durch eine Mischung aus DIS und IP für die IL-reiche Phase erhalten werden. LLEs für Systeme [C_nmim][NTf₂]-Alkohol können mit Hilfe des COSMO-RS Modells durch die Pseudokomponente CL im Fall der Solvent-reichen Phase und durch eine Mischung aus DIS, IP und CL im

Fall der IL-reichen Phase abgebildet werden. Generell kann festgehalten werden, dass eine Reproduzierung der experimentellen Daten unter Zuhilfenahme von IL-Clusterstrukturen möglich ist, jedoch derzeit noch keine quantitative Vorhersage der gesamten Binodale möglich ist. Die Vorhersagequalität der jeweiligen Mischungslücke ist von der Natur des Lösungsmittels sowie des jeweiligen Kations und Anions der eingesetzten IL.

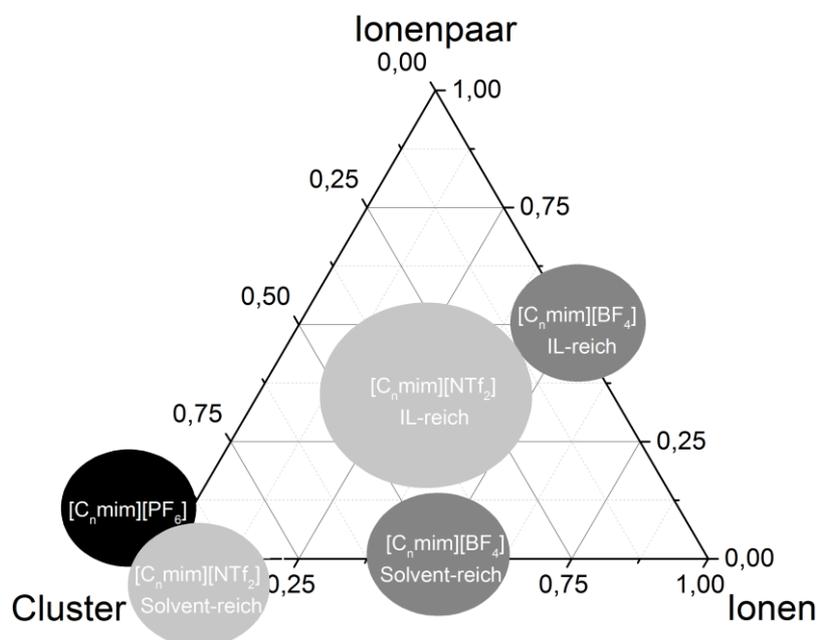


ABBILDUNG 5-57: ÜBERSICHT EMPFOHLENER BESCHREIBUNGSFORMEN DER ILs IN IL-ALKANOL SYSTEMEN

Die Ermittlung von LLEs mit Hilfe von Ionenanteilen führt zu abweichenden Ergebnissen. Da diese Methode neu entwickelt ist und von der konventionellen Vorgehensweise zur Betrachtung von Elektrolyten in Lösung abweicht, wird für den Fall der LLEs die konventionelle Vorgehensweise empfohlen. Allerdings zeigt die Verwendung von Ionenanteilen und damit die stärkere Gewichtung von Clusterstrukturen bei der Beschreibung der Lösungsmittel-reichen Phase, speziell im Fall von [PF₆]-ILs, einen positiven Einfluss auf die Vorhersagequalität und bestätigt damit generell den ihr zugrunde liegenden Ansatz, Assoziate bzw. Aggregate von ILs differenziert im Vergleich zu einfach Ionen betrachten zu müssen. Zudem soll hier nicht unerwähnt bleiben, dass die konventionelle Methode basierend auf den Stoffmengenverhältnissen der unterschiedlichen IL-Beschreibungsformen bisher nicht für Strukturen, wie den in dieser Arbeit verwendeten Clustern, angewendet wurde. Die mittels Ionenanteilen entwickelte Methode zur Gewichtung der einzelnen IL-Strukturen wird für die Vorhersage binärer SLEs IL-haltiger Systeme, bei denen die IL mit Hilfe von fünf Pseudokomponenten beschrieben wird, sowie für LLEs mit bestimmter Kombination der IL-Pseudokomponenten benötigt und wurde daher auch auf ihre Anwendbarkeit hinsichtlich der Vorhersage von LLEs untersucht. Die Validierung dieser Methode kann als erfolgreich angesehen werden und wird daher im folgenden Kapitel dieser Arbeit auch für die Vorhersage von SLEs eingesetzt und untersucht.

Eine Übersichtsmatrix, welche IL-Alkohol-Systeme berechnet wurden und damit in die zusammenfassende Bewertung eingeflossen sind, ist im Anhang in Tabelle A-4 zu finden.

5.3 Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte

Bei der Untersuchung von Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten (*eng. Solid-liquid equilibrium*, SLE) wird zunächst der Einfluss von Schmelztemperatur sowie –enthalpie betrachtet, ehe auf die in dieser Arbeit entwickelte Gruppenbeitragsmethode zur Bestimmung der Schmelztemperatur und die Vorhersage von SLEs in Systemen mit ILs eingegangen wird.

5.3.1 Einfluss von Schmelztemperatur und –enthalpie auf das SLE

Im vorliegenden Unterkapitel zu Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten soll der Einfluss von Schmelztemperatur und –enthalpie der Systemkomponenten untersucht werden. Aufgrund einer mangelnder Datenbasis sind speziell für den Fall Ionischer Flüssigkeiten lediglich lückenhaft experimentelle Daten hinsichtlich ihrer Schmelzeigenschaften vorzufinden. Dies bedingt den Einsatz von Vorhersagemethoden zur Ermittlung der Schmelzeigenschaften und damit einhergehende Abweichungen vom realen Schmelzverhalten der Ionischen Flüssigkeit. Daher sollen in diesem Kapitel die Auswirkungen solcher Unsicherheiten in der Bestimmung der Schmelzeigenschaften betrachtet werden.

5.3.1.1 Untersuchungen für ideales Verhalten

Im ersten Teil dieser Parameterstudie wird für ein binäres System aus IL und Alkanol (hier: [bmim]Cl und Ethanol) ideales Verhalten der Systemkomponenten angenommen ($\gamma_i = 1$) und die Schmelztemperatur sowie die Schmelzenthalpie der IL variiert. Als Bewertungskriterium hinsichtlich des Einflusses der unterschiedlichen Schmelzeigenschaften dient hierbei die eutektische Temperatur T_{eut} des Systems. Mit Hilfe der Schröder-van-Laar-Gleichung (Kapitel 0, Gleichung 3.15) werden die Liquidus-Linie für [bmim]Cl und Ethanol berechnet und aus dem Schnittpunkt beider die eutektische Temperatur bestimmt. Die Variation der Schmelzeigenschaften erfolgt prozentual zu den bekannten, experimentellen Schmelzeigenschaften von [bmim]Cl. Der Variationsbereich beschränkt sich auf $\pm 50\%$ hinsichtlich des Referenzwertes.

Abbildung 5-58 zeigt die unterschiedlichen untersuchten Schmelztemperaturen und -enthalpien sowie den Einfluss auf die eutektische Temperatur des Systems. Dabei wird deutlich, dass eine falsche Berechnung oder Bestimmung der Schmelztemperatur einen größeren Einfluss auf die Vorhersage der eutektischen Temperatur hat als die Schmelzenthalpie. Im gezeigten Beispiel führt eine Abweichung von $\pm 50\%$ im Falle der Schmelztemperatur zu einer Verschiebung der Lage der eutektischen Temperatur um bis zu $|\Delta T_{\text{eut}}| = 135\text{ K}$, wohingegen eine identische Variation der Schmelzenthalpie in einer maximalen Abweichung

von $|\Delta T_{\text{eut}}| = 85 \text{ K}$ resultiert. Folglich bleibt festzuhalten, dass im Falle einer idealen Betrachtung des Systems ein fehlerhafter Eingangswert bzgl. der Schmelzeigenschaften der IL für die Berechnung des SLEs zu einer sehr großen Unsicherheit führen kann. Speziell in Bezug auf die Schmelztemperatur können bereits kleine Abweichungen einen großen Fehler nach sich ziehen.

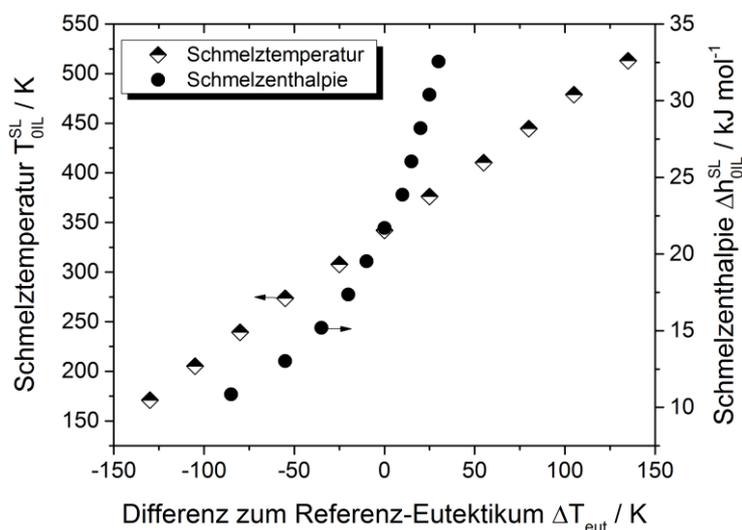


ABBILDUNG 5-58: EINFLUSS DER SCHMELZTEMPERATUR UND -ENTHALPIE AUF DIE LAGE DER EUTEKTISCHEN TEMPERATUR AM BEISPIEL VON [BMIM]Cl-ETHANOL.

5.3.1.2 Untersuchungen für nicht-ideales Verhalten mittels COSMOthermX

Auf Basis des COSMO-RS Modells soll der Einfluss von Schmelztemperatur und –enthalpie der IL auf das SLE bei nicht-idealem Verhalten der Systemkomponenten untersucht werden. Dabei werden erneut – analog zur Studie unter der Annahme idealen Verhaltens der Systemkomponenten - die Schmelzeigenschaften der IL um $\pm 50 \%$ variiert.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 5-59 dargestellt, wobei Abbildung (a) den Einfluss der Schmelztemperaturvariation und Abbildung (b) den Einfluss der Schmelzenthalpievariation aufzeigt. Auffällig ist hierbei, dass in beiden Fällen die Abweichungen der eutektischen Temperatur relativ gering ausfallen, der Fest-Flüssig-Bereich bei der Untersuchung der Schmelztemperatur jedoch einer sehr großen Streuung unterliegt und daher eine große Abweichung zur Liquidus-Linie der Referenzdaten liefert.

Die maximale Abweichung für die variierten Schmelztemperaturen liegt bei $|\Delta T_{\text{eut}}| = 40 \text{ K}$ und für die untersuchten Schmelzenthalpien bei $|\Delta T_{\text{eut}}| = 35 \text{ K}$. Dies zeigt, dass bei der Betrachtung eines nicht-idealen Systems der Einfluss der Schmelzeigenschaften der IL im Hinblick auf die eutektische Temperatur des Systems einen geringeren Beitrag annimmt als im Falle eines idealen Systems. Allerdings zeigt die Streuung der Liquidus-Linie der IL für nicht-ideale Systeme, dass insbesondere die Ermittlung, experimentell oder modelliert, genauerer Be-

trachtung unterzogen werden muss und von entscheidender Bedeutung für die Vorhersage des SLEs ist.

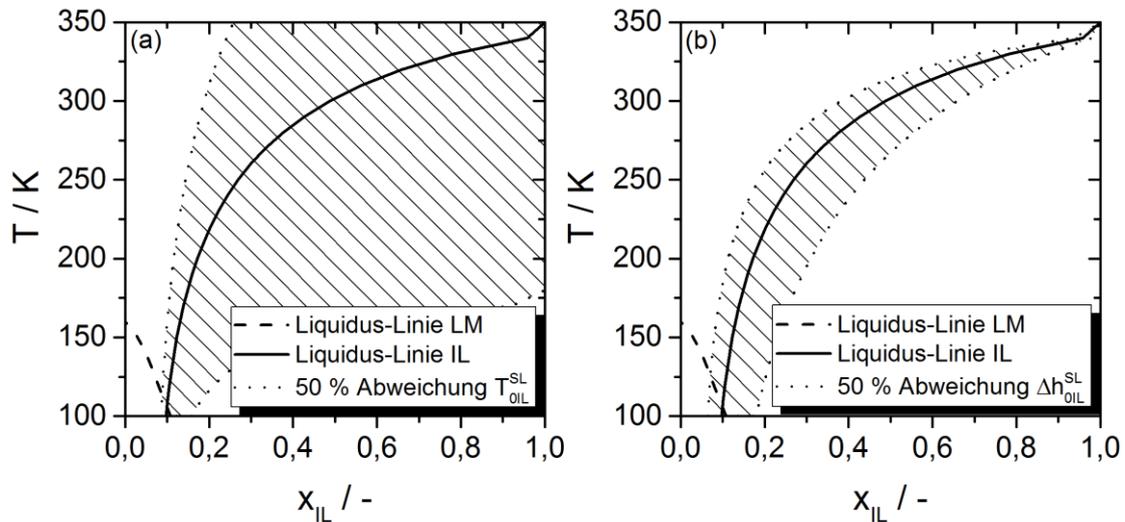


ABBILDUNG 5-59: PARAMETERSTUDIE HINSICHTLICH SCHMELZTEMPERATUR UND SCHMELZENTHALPIE AUF DIE VORHERSAGE DER LIQUIDUS-LINIE DER IL AM BEISPIEL VON [BMIM]Cl/ETHANOL: VARIATION DER (A) SCHMELZTEMPERATUR BZW. (B) SCHMELZENTHALPIE VON [BMIM]Cl UM $\pm 50\%$ VOM EXP. REFERENZWERT.

5.3.2 Gruppenbeitragsmethode zur Ermittlung der Schmelztemperatur

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der entwickelten Gruppenbeitragsmethode zur Ermittlung der Schmelztemperatur dargestellt. Alle hierfür verwendeten ILs inklusive ihrer experimentell bestimmten sowie mittels Gruppenbeitragsmethode berechneten Schmelztemperaturen sind im Anhang zu finden. (siehe Tabelle A-5)

5.3.2.1 Vorstellung der entwickelten Gruppenbeitragsmethode

Zunächst werden in Tabelle 5-4 die errechneten Fehlerwerte für die geprüften Gleichungen 4.3 bis 4.6 gegenübergestellt, da hierauf die Auswahl des qualitativ besten mathematischen Ansatzes zur Beschreibung der Schmelztemperatur ermittelt wurde.

TABELLE 5-4: ÜBERSICHT DER ERMITTELTEN FEHLERMAßE FÜR DIE UNTERSUCHTEN MATHEMATISCHEN ANSÄTZE ZUR ENTWICKLUNG EINER GRUPPENBEITRAGSMETHODE ZUR VORHERSAGE VON SCHMELZTEMPERATUREN IONISCHER FLÜSSIGKEITEN

	Formel 4.3	Formel 4.4	Formel 4.5	Formel 4.6
MAPE (Training)	7,7 %	7,7 %	7,8 %	5,3 %
MAPE (Subset)	11,1 %	11,1 %	15,8 %	71,4 %
R ²	0,58	0,58	0,56	0,76
Q ² (LOO)	0,13	0,16	-4,78	-389,98
Q ² (LMO)	-0,31	-0,21	-12,18	-827,54
R ² (Y-Random)	0,23	0,3	0,3	0,54
Q ² (Y-Random)	-1,64	-1,29	-4,94	-51704,37

Aus den dargestellten Fehlerwerten wird ersichtlich, dass die Gleichungen 4.3 und 4.4 sich hinsichtlich ihrer Vorhersagequalität lediglich geringfügig voneinander unterscheiden. Die

Gleichungen 4.5 und 4.6 zeigen hingegen bei der Betrachtung der kreuzvalidierten Bestimmtheitsmaße Q^2 große Abweichungen und werden daher für die GBM nicht weiter verfolgt. Bei der Entscheidung zwischen den ersten beiden Ansätzen, Gleichung 4.3 und 4.4, fällt die Wahl aufgrund minimal besserer Bestimmtheitsmaße Q^2 auf Gleichung 4.4.

$$T_{0i}^{SL} = A + \sum_{i=1}^n \nu_i B_i \quad 5.2$$

Anhand der in Kapitel 4.3 beschriebenen Vorgehensweise wurden in Tabelle 5-5 aufgelistete Werte für die einzelnen Gruppenbeiträge mit Hilfe von Gleichung 4.4 ermittelt, welche die qualitativ besten Resultate für den untersuchten Datensatz lieferte. Dabei ergab sich für den fixen Parameter A der Gleichung 4.4 die mittlere Schmelztemperatur der ILs aus dem Trainingsset mit einem Wert von 322,16 K.

TABELLE 5-5: EINTEILUNG DER GRUPPEN SOWIE DEREN ERMITTELTE GRUPPENBEITRÄGE

Gruppenbeitrag		Gruppenbeitrag	
Kohlenstoffgruppen		Stickstoffgruppen	
-CH ₃	-12,1317	C≡N	-198,8328
-CH ₂ -	0,6385	-N<	-18,5230
>CH-	17,2854	>N ⁺ <	81,8003
-CH=	-5,9453	>N ⁺ =	85,6156
>C=	20,5678	>NH ⁺ -	91,2666
>C<	10,6089	-NH ₃ ⁺	30,4819
=CH ₂	-27,0381	-N ⁻	281,8592
Fremdatome/Ionen		Sauerstoffgruppen	
F	-16,8411	-O-	42,6854
S	128,8360	=O	-135,9126
-S ⁻	76,9435	-O ⁻	100,0228
-P ⁻	86,3144	-OH	5,8044
-Cl ⁻	-38,8561		
ClO ₄ ⁻	14,8297		
-I ⁻	-3,2848		
-Br ⁻	2,9556	Fixer Parameter	
NO ₃ ⁻	-28,6253	A	322,16 K
BF ₄ ⁻	-47,0980		

Auf Basis der ermittelten Gruppenbeiträge konnten Paritätsdiagramme als Vergleich zwischen experimentellen und mit Hilfe der GBM vorhergesagten Werten sowohl für das Trainings- als auch das Testset erstellt werden. Diese sind in Abbildung 5-60 dargestellt.

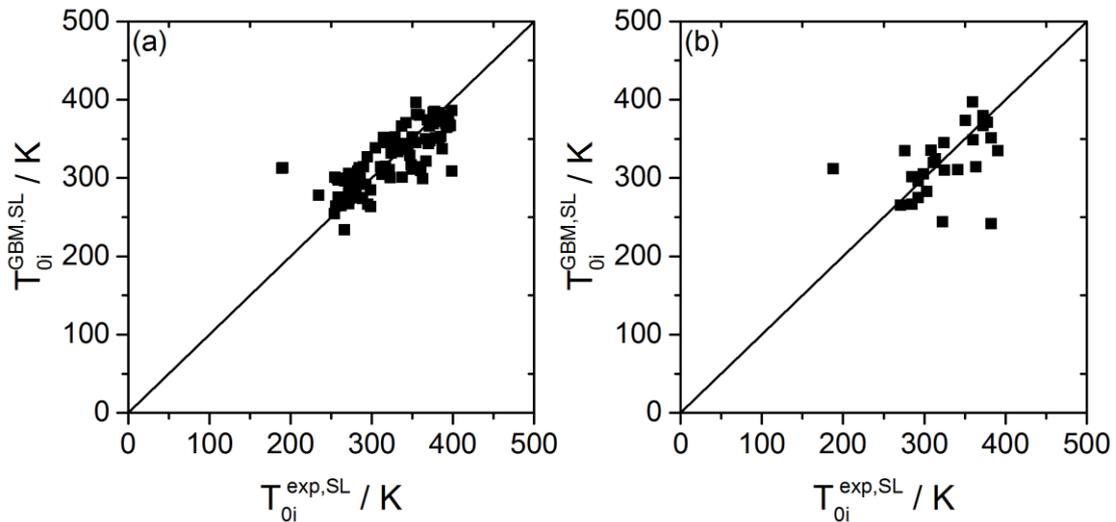


ABBILDUNG 5-60: PARITÄTSDIAGRAMME ZUR BEWERTUNG DER ENTWICKELTEN FÜR DAS TRAININGSSET (A) UND DAS TESTSET (B)

Dabei wird ersichtlich, dass sowohl für das Trainings- als auch für das Testset mit wenigen Ausnahmen eine gute Übereinstimmung für experimentellen und berechneten Wert der Schmelztemperatur erzielt werden kann. Die relativen Abweichungen zwischen der GBM und den experimentellen Werten der Schmelztemperatur der ILs sind in nachfolgender Abbildung 5-61 anhand der Fehlerverteilung abgebildet.

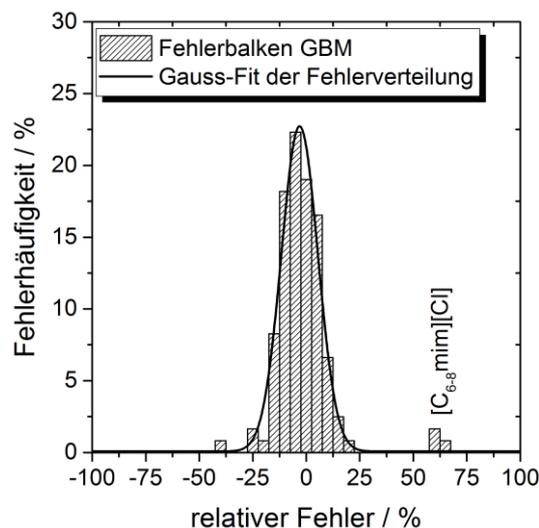


ABBILDUNG 5-61: FEHLERVERTEILUNG DER SCHMELZPUNKTBESTIMMUNG ANHAND DER IN DIESER ARBEIT ENTWICKELTEN GBM

Mit Ausnahme der mittels Beschriftung separat gekennzeichneten CI-ILs folgt die Fehlerverteilung einer Gauss-Verteilung. Abschließend werden für die ausgewählte Formel zur Beschreibung der Schmelztemperatur die in Tabelle 5-6 aufgelisteten Werte für das Fehlermaß der relative und absolute CEPU im Trainings- sowie Testset bestimmt. Dies dient als zusätzliche Validierung der entwickelten GBM, da in diesem Fehlermaß eine gesamtheitliche Bewertung durch die Kombination experimenteller sowie vorhergesagter Fehler ermöglicht wird.

TABELLE 5-6: ÜBERSICHT DER ERMITTELTEN CEPU-WERTE FÜR DIE ENTWICKELTE GRUPPENBEITRAGSMETHODE ZUR VORHERSAGE VON SCHMELZTEMPERATUREN IONISCHER FLÜSSIGKEITEN

Formel 4.4	
CEPU_{rel} (Training)	7,8 %
CEPU_{abs} (Training)	23,4 K
CEPU_{rel} (Test)	10,6 %
CEPU_{abs} (Test)	32,1 K

Die erhaltenen Werte für die relative CEPU von maximal 10,6 % sowie für die absolute CEPU von maximal 32,1 K bestätigen daher die Tauglichkeit der in dieser Arbeit entwickelten GBM zur Vorhersage von Schmelztemperaturen von ILs. Diese Einstufung wird zudem durch einen Vergleich mit der GBM von JOBACK und REID^[77] zur Vorhersage von Schmelztemperaturen nicht-ionischer, organischer Stoffe bekräftigt, welche mit einer durchschnittlichen absoluten Abweichung von 22,6 K bei einer Standardabweichung von 24,7 K qualitativ ähnliche Resultate erzielt. Die Ergebnisse der in dieser Arbeit entwickelten GBM sowie der Vergleich mit der GBM von JOBACK und REID zeigen jedoch ebenso, dass die Stärke von GBM nicht in der Vorhersage von Phasenwechseltemperaturen liegt.

5.3.2.2 Vergleich mit bestehender Vorhersagemethode nach PREISS ET AL.

Zur Bewertung der entwickelten GBM erfolgte neben der Betrachtung der erhaltenen Fehlermaße ein Vergleich der Vorhersagequalität der Schmelztemperaturen von ILs mit der Vorhersagemethode von PREISS ET AL.^[131] (implementiert in der Software COSMOthermX). Dabei wurden für ILs, welche sowohl in der COSMOthermX-Datenbank vorhanden waren als auch bei der Entwicklung der GBM in dieser Arbeit verwendet wurden, die Schmelztemperaturen mit Hilfe der Methode nach PREISS ET AL. berechnet. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 5-62 in Form eines Paritätsdiagrammes veranschaulicht.

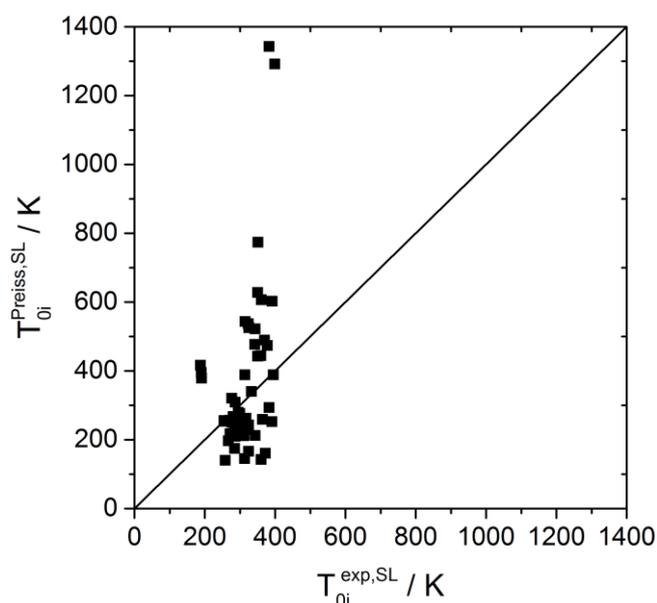


ABBILDUNG 5-62: PARITÄTSDIAGRAMM ZUR BEWERTUNG DER METHODE NACH PREISS ET AL.^[131]

Bei der Gegenüberstellung von experimentell bestimmten und berechneten Schmelztemperaturen wird eine große Abweichung, speziell im Hinblick auf die Überschätzung der Schmelztemperaturen mit Hilfe der Vorhersagemethode, ersichtlich. Zur besseren Auflösung der Abweichung dient die Fehlerhäufigkeitsverteilung in Abhängigkeit des relativen Fehlers zwischen Experiment und Vorhersage. Diese ist in Abbildung 5-63 abgebildet.

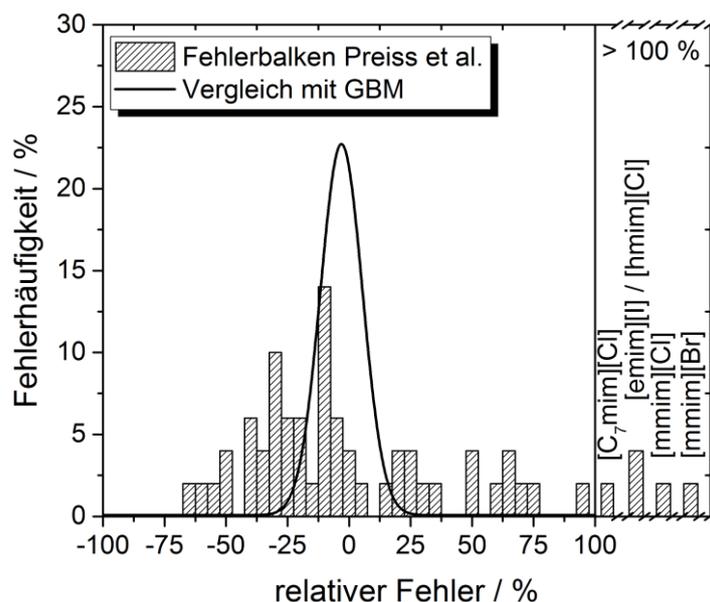


ABBILDUNG 5-63: FEHLERVERTEILUNG DER SCHMELZPUNKTBESTIMMUNG ANHAND DER METHODE NACH PREISS ET AL. ^[131]

Abbildung 5-63 zeigt eine stark verbreiterte Fehlerverteilung der Methode nach PREISS ET AL. im Vergleich zur in dieser Arbeit entwickelten GBM. Auffällig sind hierbei insbesondere die relativen Fehler von größer 100 % für die separat gekennzeichneten Halogenid-ILs. Daher wird für die Ermittlung der Schmelztemperaturen von ILs empfohlen, die hier entwickelte GBM der in COSMOthermX implementierten Vorhersagemethode von PREISS ET AL. vorzuziehen, wenn es die verfügbaren Gruppen und deren Beiträge zulassen.

Auf Basis der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse hinsichtlich der Vorhersage der Schmelztemperaturen mit Hilfe der Vorhersagemethode nach PREISS ET AL. ^[131] wurde die Möglichkeit der Vorhersage der Schmelztemperaturen Halogenid-haltiger ILs in der Nachfolgeversion von COSMOthermX durch die Softwarefirma COSMOlogic ausgeschlossen.

5.3.3 Vorhersage binärer Phasengleichgewichte IL-Alkanol

Nach Aufzeigen des Einflusses der Clusterbildung von ILs auf die Vorhersage binärer LLEs in Kapitel 5.2 werden in diesem Punkt die Ergebnisse hinsichtlich der Untersuchungen zu binären SLEs dargestellt und erläutert. Dabei soll zunächst auf die konventionelle Ermittlung von SLEs auf Basis von Stoffmengenanteilen eingegangen werden, ehe anschließend die Betrachtung auf Basis von Ionenanteilen erfolgt. Zur Untersuchung des Einflusses von IL-

Clustern auf das SLE wurde die IL [bmim]Cl in Kombination mit einer Reihe von Alkoholen C_nOH mit $n = 2, 4, 6, 8, 10$ und 12 herangezogen.

5.3.3.1 Ermittlung auf Basis von Stoffmengenanteilen

Die mit Hilfe von Stoffmengenanteilen ermittelten SLEs der Systeme [bmim]Cl - C_nOH sind in Abbildung 5-64 gezeigt.

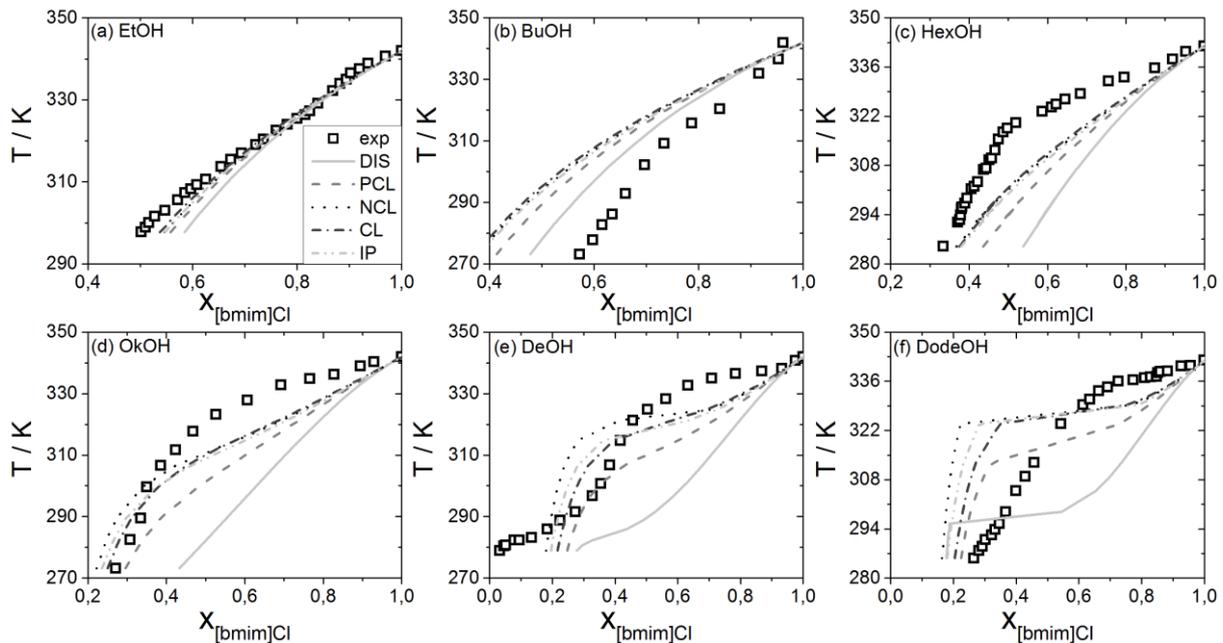


ABBILDUNG 5-64: ÜBERSICHT AUF BASIS VON STOFFMENGENANTEILEN ERMITTELTEN SLEs FÜR DIE SYSTEME [BMIM]CL- C_nOH MIT $n = 2, 4, 6, 8, 10$ UND 12 UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER FÜNF REINEN PSEUDOKOMPONENTEN DIS, PCL, NCL, CL UND IP ((A) EtOH, (B) BuOH, (C) HexOH, (D) OkOH, (E) DeOH, (F) DODEOH, ALLE EXP. DATEN SIND DER LITERATUR VON DOMANSKA ET. AL.^[132] ENTNOMMEN)

Auffällig bei der Ermittlung der SLEs ist bei den untersuchten Systemen das System [bmim]Cl-BuOH, da in diesem Fall die Mischungslücke deutlich überschätzt wird, wohingegen die Mischungslücke für die anderen Systeme tendenziell immer unterschätzt werden. Dies könnte damit verbunden sein, dass das Lösungsmittel Butanol sowie das Kation [bmim]⁺ eine identische Kohlenstoffkettenlänge aufweisen und daher die einzelnen Kationen eine sehr gute Solvatisierbarkeit besitzen, wodurch die Ausbildung höherwertiger IL-Strukturen eingeschränkt wird. Die restlichen fünf Systeme zeigen, dass mit steigender Kettenlänge des Alkohols - Butanol einmal ausgenommen - eine Betrachtung der IL als separate Ionen zu stark abweichenden Ergebnissen von der experimentell bestimmten Liquidus-Kurve führt. Somit ist der Einsatz assoziierter IL-Strukturen für die Vorhersage Chlorid-IL-haltiger Systeme in Kombination mit Alkoholen als Lösungsmittel notwendig. Hierbei sind allen voran die SLEs auf Basis der Pseudokomponenten CL, NCL und IP nahezu identisch bei Betrachtung von Ethanol, Hexanol und Oktanol und liefern hierbei die qualitativ beste Vorhersage. Jedoch ist bereits für Hexanol eine Unterschätzung der Mischungslücke zu sehen, wohingegen die Liquidus-Kurve im Fall von Ethanol noch sehr gut beschrieben werden kann. Für

längerkettige Alkohole, wie Dekanol und Dodekanol, zeigt sich, dass der Verlauf der Liquidus-Linie nicht mehr mit einer reinen Pseudokomponente wiedergegeben werden kann. Hierbei scheint eine temperaturabhängige Mischung von Pseudokomponenten mit assoziierten IL-Strukturen und der Pseudokomponente DIS nötig, um den Verlauf korrekt abbilden zu können. Nach dem aktuellen Stand dieser Arbeit ist jedoch generell für die aufgezeigten Systeme, mit Ausnahme des Systems [bmim]Cl-BuOH, eine Beschreibung der IL in Form der reinen Pseudokomponente CL am besten für die Ermittlung des jeweiligen SLEs geeignet. Für das System [bmim]Cl-BuOH empfiehlt sich die IL zusammengesetzt aus dissoziierten Ionen zu beschreiben, um eine Mischungslücke zu erhalten, welche sich analog der experimentellen Daten ausbildet.

5.3.3.2 Ermittlung auf Basis von Ionenanteilen

Zum Vergleich der Methoden der Ermittlung eines Phasengleichgewichts auf Basis von Stoffmengenanteilen bzw. Ionenanteilen wurden identische SLEs, wie in vorherigem Kapitel 5.3.3.1, ebenfalls auf Basis der Gewichtungsmethoden mit Ionenanteilen berechnet. Die hieraus erhaltenen Ergebnisse sind in nachfolgender Abbildung 5-65 zusammengefasst.

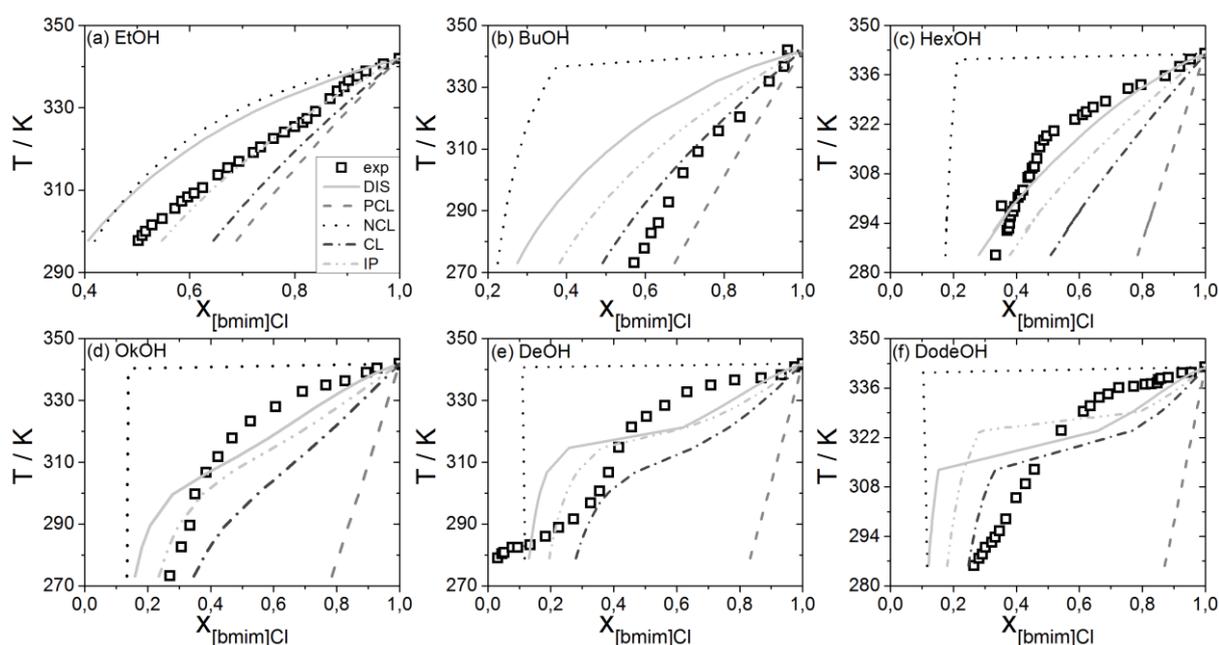


ABBILDUNG 5-65: ÜBERSICHT AUF BASIS VON IONENANTEILEN ERMITTLTER SLEs FÜR DIE SYSTEME [BMIM]CL-C_nOH MIT N = 2, 4, 6, 8, 10 UND 12 UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER FÜNF REINEN PSEUDOKOMPONENTEN DIS, PCL, NCL, CL UND IP ((A) EtOH, (B) BuOH, (C) HexOH, (D) OkOH, (E) DeOH, (F) DodeOH, ALLE EXP. DATEN SIND DER LITERATUR VON DOMANSKA ET. AL.^[132] ENTNOMMEN)

Die vorhergesagten SLEs auf Basis von Ionenanteilen in Abbildung 5-65 zeigen zu den Ergebnissen auf Basis von Stoffmengenanteilen im vorherigen Abschnitt eine deutliche Abweichung auf. Allein die Vorhersage mit Hilfe der Pseudokomponente IP liefert exakt die gleichen Ergebnisse für beide Gewichtungsmethoden. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass der Einfluss des Referenzzustandes der IL für die Bestimmung des Fest-Flüssig-

Phasengleichgewichts von entscheidender Bedeutung und dieser lediglich für das Ionenpaar identisch ist. (siehe Formeln aus Kapitel 4.7.2 und 5.2.1.2) Für die Ermittlung eines LLEs sind die Referenzzustände der IL in der flüssigen Phase nicht von Bedeutung, da diese für die Beschreibung der flüssigen Phase auf beiden Seiten der Gleichung vorkommen und sich damit rechnerisch aufheben. Im Vergleich dazu wird bei der theoretischen Ermittlung des SLEs die Flüssigphase mit einer definierten Feststoffphase ins Gleichgewicht gebracht, wodurch der Referenzzustand der IL in flüssiger Phase einen wesentlichen Einfluss auf die Lage des Phasengleichgewichts besitzt. Daher stellt sich die Frage, wie der Referenzzustand der IL korrekt gewählt werden muss. Möglichkeiten hierfür sind klassisch die IL als Reinstoff immer in Form vollständig dissoziierter Ionen auf Basis von Stoffmengenanteilen zu betrachten, sie als Reinstoff der jeweiligen eingesetzten Pseudokomponente auf Basis der verwendeten Gewichtungsmethode zu beschreiben oder sie immer als Mischung aller in dieser Arbeit aufgeführten Pseudokomponenten anzusehen.

Die Vorhersage der SLEs auf Basis von Ionenanteilen lassen in den in Abbildung 5-65 dargestellten Systemen keine eindeutige Aussage über die bestmögliche Beschreibungsform der IL zu. Die qualitativ am nächsten an der experimentellen Mischungslücke liegenden Vorhersagen werden je nach System durch unterschiedliche Pseudokomponenten erhalten. Dies ist entweder durch die reinen Pseudokomponenten DIS, IP und CL der Fall oder die experimentelle Liquidus-Linie liegt zwischen den theoretisch errechneten SLEs dieser drei Pseudokomponenten. Die Gewichtungsmethode nach Ionenanteilen kann folglich nicht direkt die Erwartungen erfüllen, welche in die stärkere Gewichtung der IL-Clusterstrukturen gesetzt wurden. Es bedarf daher einer weiterführenden Untersuchung der Gewichtungsmethode nach Ionenanteilen und deren Anwendbarkeit auf die Vorhersage von SLEs IL-haltiger Systeme.

5.3.4 Zusammenfassung zu Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten

Beim Thema der Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte binärer IL-haltiger Systeme zeigte sich, dass die Wahl der richtigen Schmelztemperatur einer IL eine entscheidende Rolle in der Vorhersagequalität eines SLEs besitzt. Daher ist es wichtig, die Schmelztemperatur einer IL entweder experimentell zu bestimmen oder eine qualitativ verwendbare Methode zu haben, um die Schmelztemperatur einer IL zu ermitteln. Diese Methode konnte auf Basis von Gruppenbeiträgen der IL in dieser Arbeit erhalten werden.

Für die Untersuchung binärer SLEs mit ILs und Alkohol als Solvent wurden in dieser Arbeit Imidazolium-basierte Cl⁻-ILs verwendet. Dabei konnte für die gezeigten Systeme [bmim]Cl-C_nOH (n=2, 4, 6, 8, 10 und 12) auf Basis von Stoffmengenanteilen festgehalten werden, dass die Vorhersage mittels der Pseudokomponente CL, mit Ausnahme für das System mit BuOH, die beste Vorhersagequalität des SLEs liefert. Daher kann der Einsatz von IL-

Clustern für die Vorhersage von SLEs als erfolgreich angesehen werden. Die Ergebnisse hinsichtlich der Bestimmung von SLEs IL-haltiger Systeme zeigen zudem, dass die Ionizität einer IL nicht alleine als charakteristische Größe dienen kann, um die Zusammensetzung des simulativen IL-Feeds zu bestimmen, da der Einfluss des Lösungsmittels einen deutlichen Effekt auf das Verhalten der IL zeigen kann (Bsp. [bmim]Cl-BuOH). Für die Ermittlung von SLEs auf Basis von Ionenanteilen bleibt festzuhalten, dass der aktuelle Reifegrad dieser Gewichtungsmethode für die Vorhersage von SLEs noch nicht ausreichend ist und in diesem Zusammenhang ebenso der Einfluss des Referenzzustandes und die damit verbundene Beschreibung der IL in der flüssigen Phase näher untersucht werden muss.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit erfolgte eine systematische Untersuchung des Assoziationsverhaltens ionischer Flüssigkeiten in Lösung mit Alkoholen sowie dessen Einfluss auf die Vorhersage von Flüssig-Flüssig- und Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten. Dabei wurde das Assoziationsverhalten für ILs auf Basis experimenteller Messungen am Massenspektrometer, anhand von Molekulardynamik-Simulationen, der Kontaktstatistik zwischen Kation und Anion und dem Verhalten von Aktivitätskoeffizienten und Solvatationsenergien der ILs in Lösung ermittelt und diskutiert. Vorbereitend auf die Vorhersage von Fest-Flüssig-Gleichgewichten wurde im Zuge dieser Arbeit zudem eine Gruppenbeitragsmethode zur Berechnung von Schmelztemperaturen ionischer Flüssigkeiten entwickelt.

Die Studien hinsichtlich des Assoziationsverhaltens von ILs mit Hilfe von experimentellen Beobachtungen am Massenspektrometer sowie theoretischer Betrachtungen zeigten eine starke Tendenz ionischer Flüssigkeiten zur Clusterbildung. Dabei standen allen voran Ionenpaare sowie die kleinstmöglichen, geladenen Cluster im Fokus. Allgemein kann festgehalten werden, dass Imidazolium-basierte ILs mit steigender Seitenkettenlänge zur Ausbildung größerer Clusterstrukturen führen. Für die untersuchten ILs war zudem eine Sonderstellung der Chlorid-ILs ersichtlich. Dies ist dem Charakter des monoatomaren Halogenids zuzuschreiben, der sich im Vergleich von den anderen, untersuchten Anionen ($[\text{PF}_6]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$) abhebt. Durch seine monoatomare Form ist die negative Ladung auf einem im Verhältnis zu den übrigen Anionen kleinen Durchmesser verteilt und weist dadurch eine erhöhte Ladungsdichte auf. Zudem ist das Chlorid-Ion aufgrund seiner Größe und Form nicht hinsichtlich sterischer Hinderungen in seinen Koordinationsmöglichkeiten limitiert. Dies zeigt auch die Tatsache des vergleichsweise hohen Schmelzpunktes der Cl^- -ILs. Dabei folgen die gezeigten Trends der Clusterbildung bei Variation der Kat- und Anionen der Reihenfolge der den ILs zugeordneten Ionizitäten. Diese Trends werden durch den Einsatz unterschiedlicher Lösungsmittel weitestgehend lediglich in der Stärke ihrer Ausprägung beeinflusst, jedoch verändert sich bei Verwendung unterschiedlicher Solvents die Clusterbildung der ILs nicht relativ zueinander. Speziell mit Hilfe der MD-Simulationen sowie der Kontaktstatistik zwischen den Ionen einer IL ist es möglich, geometrischen Strukturen von Ionenpaaren und größeren sowie höherwertigen Clustern zu ermitteln. Über nahezu alle Untersuchungen hinweg zeigte das Lösungsmittel Propanol für die betrachteten Imidazolium-basierten ILs eine Sonderstellung unter den Alkoholen an. Die ILs neigten in Systemen mit Propanol im Vergleich zu den restlichen Lösungsmitteln der homologen Reihe der Alkohole zu einer stärker ausgebildeten Clusterbildung.

Die bzgl. des Assoziationsverhaltens von ILs erhaltenen Ergebnisse wurden anschließend zur Vorhersage von Flüssig-Flüssig- und Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten binärer Sys-

teme von ILs und Alkanolen verwendet, um deren Einsetzbarkeit und Übertragbarkeit auf die Ermittlung von Phasengleichgewichten zu prüfen. Dabei wurde im Zuge der LLEs eine neue Gewichtungsmethodik (Ionenanteile gegenüber Stoffmengenanteile) zur Kombination der einzelnen Beschreibungsformen der IL entwickelt, um eine Vorhersage von LLEs bzw. SLEs unter Beschreibung der IL aus mehreren Pseudokomponenten zu ermöglichen. Für die Vorhersage von LLEs zeigt sich hierbei (vgl. Abbildung 5-57), dass $[\text{PF}_6]^-$ -ILs für eine qualitative und quantitative Vorhersage der Mischungslücke am besten in Form von geladenen Clusterstrukturen beschrieben werden sollten. Für den Fall von $[\text{BF}_4]^-$ - und $[\text{NTf}_2]^-$ -ILs eignen sich hingegen unterschiedliche Beschreibungsformen der IL für IL- und Lösungsmittel-reiche Phase. Die Ergebnisse widersprechen hierbei jedoch der Reihenfolge der Ionizitäten der ILs, welche für $[\text{PF}_6]^-$ -ILs eine geringe Assoziation und damit die Beschreibung mit Hilfe von dissoziierten Ionen bedeuten würde. Sie stehen somit auch im Gegensatz zu den Ergebnissen, welche hinsichtlich des Assoziationsverhaltens in Kapitel 5.1 gefunden wurden. Die Berechnungen von LLEs auf Basis von Ionenanteilen lieferten von den Ergebnissen auf Stoffmengenanteilen abweichende Ergebnisse. Jedoch konnte die Einsetzbarkeit dieser Gewichtungsmethode durch die Ermittlung von LLEs, bei welchen die IL mit Hilfe einer Pseudokomponente (DIS, CL oder IP, siehe Abbildung 5-52) beschrieben wurde, bestätigt werden.

Für SLEs wurden zur Untersuchung des Einflusses der Clusterbildung von ILs Systeme bestehend aus $[\text{bmim}]\text{Cl}$ und Alkoholen C_nOH ($n=2-12$) herangezogen. Dabei konnte für die gezeigten Systeme $[\text{bmim}]\text{Cl}-\text{C}_n\text{OH}$ ($n=2, 4, 6, 8, 10$ und 12) auf Basis von Stoffmengenanteilen festgehalten werden, dass die Vorhersage mittel der Pseudokomponente CL, mit Ausnahme für das System mit BuOH , die beste Vorhersagequalität des SLEs liefert. Somit konnte der Einsatz von Clustern für die Vorhersage von SLEs IL-haltiger Systeme als richtiger Schritt nachgewiesen werden. Beim Einsatz der Gewichtungsmethode anhand von Ionenanteilen bleibt festzuhalten, dass die Ergebnisse analog der LLEs von den Ergebnissen auf Basis von Stoffmengenanteilen abweichen. Eine weitere Verwendung der Gewichtungsmethode mit Ionenanteilen muss daher zunächst noch evaluiert werden.

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit der Grundstein für die Vorhersage von LLEs und SLEs IL-haltiger Systeme unter Einbeziehung von IL-Clusterstrukturen gelegt werden. Durch die aufgezeigten Ergebnisse wurden die Existenz assoziierter IL-Strukturen sowie die Sinnhaftigkeit, diese für die Vorhersage von Phasengleichgewichten miteinzubeziehen, bestärkt. Jedoch gibt es offene Themen, die einer detaillierteren und weiterführenden Betrachtung bedürfen. Darunter fallen die Betrachtung größerer Aggregate von ILs, eine erweiterte Studie der Vorhersage mit einer Mischung aus unterschiedlichen Pseudokomponenten für LLEs und SLEs, die Suche nach einer charakteristischen Größe einer IL zur Bestimmung der IL-Feed-Zusammensetzung aus unterschiedlichen Pseudokomponenten sowie die genauere Betrachtung der Beschreibung des Referenzzustandes der reinen IL.

Literaturverzeichnis

1. Walden, P., *Molecular Weights and Electrical Conductivity of Several Fused Salts*. Bulletin of the Russian Academy of Sciences, 1914: p. 405-422.
2. Allen, M., D.F. Evans, R. Lumry, *Thermodynamic properties of the ethylammonium nitrate + water system: Partial molar volumes, heat capacities, and expansivities*. Journal of Solution Chemistry, 1985. **14**(8): p. 549-560.
3. Freemantle, M., *DESIGNER SOLVENTS*. Chemical & Engineering News Archive, 1998. **76**(13): p. 32-37.
4. Wasserscheid, P., T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*. Vol. 1. 2008: Wiley Online Library.
5. Maase, M., *Erstes technisches Verfahren mit ionischen Flüssigkeiten*. Chemie in unserer Zeit, 2004. **38**(6): p. 434-435.
6. Klamt, A., *Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena*. The Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(7): p. 2224-2235.
7. Klamt, A., F. Eckert, *COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids*. Fluid Phase Equilibria, 2000. **172**(1): p. 43-72.
8. Eckert, F., A. Klamt, *Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach*. AIChE Journal, 2002. **48**(2): p. 369-385.
9. Klamt, A., F. Eckert, W. Arlt, *COSMO-RS: An Alternative to Simulation for Calculating Thermodynamic Properties of Liquid Mixtures*. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2010. **1**(1): p. 101-122.
10. Klamt, A., *The COSMO and COSMO-RS solvation models*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2011. **1**(5): p. 699-709.
11. Sponsel-Lorenz, E., *Modellierung des Phasenverhaltens in komplexen Tensid- und IL-haltigen Systemen*. 2015, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg: Erlangen.
12. Wasserscheid, P., *Ionische Flüssigkeiten: Innovative Lösungsmittel für die Zweiphasenkatalyse*. Chemie in unserer Zeit, 2003. **37**(1): p. 52-63.
13. Marsh, K.N., J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review*. Fluid Phase Equilibria, 2004. **219**(1): p. 93-98.
14. Ludwig, R., U. Kragl, *Do We Understand the Volatility of Ionic Liquids?* Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(35): p. 6582-6584.
15. MacFarlane, D.R., K.R. Seddon, *Ionic Liquids Progress on the Fundamental Issues*. Australian Journal of Chemistry, 2007. **60**(1): p. 3-5.
16. Koel, M., *Ionic Liquids in Chemical Analysis*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2005. **35**(3): p. 177-192.
17. Rogers, R.D., K.R. Seddon, *Ionic Liquids-Solvents of the Future?* Science, 2003. **302**(5646): p. 792-793.
18. Seddon, K.R., *Ionic Liquids for Clean Technology*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1997. **68**(4): p. 351-356.
19. Zhang, Y., E.J. Maginn, *Molecular dynamics study of the effect of alkyl chain length on melting points of [C_nMIM][PF₆] ionic liquids*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(26): p. 13489-13499.
20. Earle, M.J., J.M.S.S. Esperanca, M.A. Gilea, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, J.A. Widegren, *The distillation and volatility of ionic liquids*. Nature, 2006. **439**(7078): p. 831-834.
21. Zaitsau, D.H., G.J. Kabo, A.A. Strechan, Y.U. Paulechka, A. Tschersich, S.P. Verevkin, A. Heintz, *Experimental Vapor Pressures of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a Correlation Scheme for Estimation of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids*. The Journal of Physical Chemistry A, 2006. **110**(22): p. 7303-7306.

22. Tokuda, H., K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, *Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(42): p. 16593-16600.
23. Tokuda, H., K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, *Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(13): p. 6103-6110.
24. Tokuda, H., K. Ishii, M.A.B.H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, M. Watanabe, *Physicochemical Properties and Structures of Room-Temperature Ionic Liquids. 3. Variation of Cationic Structures*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(6): p. 2833-2839.
25. Ueno, K., H. Tokuda, M. Watanabe, *Ionicity in ionic liquids: correlation with ionic structure and physicochemical properties*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(8): p. 1649-1658.
26. MacFarlane, D.R., M. Forsyth, E.I. Izgorodina, A.P. Abbott, G. Annat, K. Fraser, *On the concept of ionicity in ionic liquids*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(25): p. 4962-4967.
27. Tokuda, H., S. Tsuzuki, M.A.B.H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(39): p. 19593-19600.
28. Simoni, L.D., *Predictive modeling of fluid phase equilibria for systems containing ionic liquids*. 2009: University of Notre Dame.
29. Rupp, A., N. Roznyatovskaya, H. Scherer, W. Beichel, P. Klose, C. Sturm, A. Hoffmann, J. Tübke, T. Koslowski, I. Crossing *Size Matters! On the Way to Ionic Liquid Systems without Ion Pairing*. Chemistry – A European Journal, 2014. **20**(31): p. 9794-9804.
30. Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 2004: Wiley.
31. Gebbie, M.A., M. Valtiner, X. Banquy, E.T. Fox, W.A. Henderson, J.N. Israelachvili, *Ionic liquids behave as dilute electrolyte solutions*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013. **110**(24): p. 9674-9679.
32. Vale, V.R., S. Will, W. Schröer, B. Rathke, *The General Phase Behavior of Mixtures of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide Ionic Liquids with n-Alkyl Alcohols*. ChemPhysChem, 2012. **13**(7): p. 1860-1867.
33. Weingärtner, H., *Zum Verständnis ionischer Flüssigkeiten auf molekularer Ebene: Fakten, Probleme und Kontroversen*. Angewandte Chemie, 2008. **120**(4): p. 664-682.
34. Chen, S., S. Zhang, X. Liu, J. Wang, J. Wang, K. Dong, J. Sun, B. Xu, *Ionic liquid clusters: structure, formation mechanism, and effect on the behavior of ionic liquids*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(13): p. 5893-5906.
35. Hesse, M., H. Meier, S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 8. überarb. Auflage 2011*. 2014: Thieme.
36. Jackson, G.P., D.C. Duckworth, *Electrospray mass spectrometry of undiluted ionic liquids*. Chemical Communications, 2004(5): p. 522-523.
37. Keil, P., M. Schwiertz, A. König, *Metathesis of Ionic Liquids: Continuous Ion Exchange by Donnan Dialysis*. Chemical Engineering & Technology, 2012. **37**(6): p. 919-926.
38. Nousiainen, M., A. Tolstogouzov, S. Holopainen, J. Jänis, M. Sillanpää, *Study of Imidazolium And Pyrrolidinium Ionic Liquids By Ion Mobility Spectrometry And Electrospray Ionization Mass Spectrometry*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011. **25**(17): p. 2565-2569.
39. Kitaoka, S., K. Nobuoka, Y. Ishikawa, A. Wakisaka, *Cluster structure of imidazolium salts in methanol controlled by the balance of interactions: Cation-anion, cation-solvent, and anion-solvent*. Analytical Sciences, 2008. **24**(10): p. 1311-1314.
40. Dorbritz, S., W. Ruth, U. Kragl, *Investigation on Aggregate Formation of Ionic Liquids*. Advanced Synthesis & Catalysis, 2005. **347**(9): p. 1273-1279.
41. Klembt, S., *Analytik von und mit ionischen Flüssigkeiten*. 2012, Universität Rostock: Rostock.

42. Stassen, H.K., R. Ludwig, A. Wulf, J. Dupont, *Imidazolium Salt Ion Pairs in Solution*. Chemistry – A European Journal, 2015. **21**(23): p. 8324-8335.
43. Shigeto, S., H.-o. Hamaguchi, *Evidence for mesoscopic local structures in ionic liquids: CARS signal spatial distribution of Cnmim[PF6] (n=4,6,8)*. Chemical Physics Letters, 2006. **427**(4): p. 329-332.
44. Triolo, A., O. Russina, H.-J. Bleif, E. Di Cola, *Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids*. The Journal of Physical Chemistry B, 2007. **111**(18): p. 4641-4644.
45. Miskolczy, Z., K. Sebők-Nagy, L. Biczók, S. Göktürk, *Aggregation and micelle formation of ionic liquids in aqueous solution*. Chemical Physics Letters, 2004. **400**(4–6): p. 296-300.
46. Łuczak, J., C. Jungnickel, M. Joskowska, J. Thöming, J. Hupka, *Thermodynamics of micellization of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **336**(1): p. 111-116.
47. Wei, Y., F. Wang, Z. Zhang, C. Ren, Y. Lin, *Micellization and Thermodynamic Study of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids in Aqueous Solution*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014. **59**(4): p. 1120-1129.
48. Singh, T., A. Kumar, *Aggregation Behavior of Ionic Liquids in Aqueous Solutions: Effect of Alkyl Chain Length, Cations, and Anions*. The Journal of Physical Chemistry B, 2007. **111**(27): p. 7843-7851.
49. Sarangi, S.S., B.L. Bhargava, S. Balasubramanian, *Nanoclusters of room temperature ionic liquids: a molecular dynamics simulation study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(39): p. 8745-8751.
50. Urahata, S.M., M.C.C. Ribeiro, *Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: A systematic computer simulation study*. The Journal of Chemical Physics, 2004. **120**(4): p. 1855-1863.
51. Hunt, P.A., I.R. Gould, *Structural Characterization of the 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride Ion Pair Using ab Initio Methods*. The Journal of Physical Chemistry A, 2006. **110**(6): p. 2269-2282.
52. Bühl, M., A. Chaumont, R. Schurhammer, G. Wipff, *Ab Initio Molecular Dynamics of Liquid 1,3-Dimethylimidazolium Chloride*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(39): p. 18591-18599.
53. Turner, E.A., C.C. Pye, R.D. Singer, *Use of ab Initio Calculations toward the Rational Design of Room Temperature Ionic Liquids*. The Journal of Physical Chemistry A, 2003. **107**(13): p. 2277-2288.
54. Hunt, P.A., B. Kirchner, T. Welton, *Characterising the Electronic Structure of Ionic Liquids: An Examination of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Ion Pair*. Chemistry - A European Journal, 2006. **12**(26): p. 6762-6775.
55. Wang, Y., H. Li, S. Han, *Structure and conformation properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium halide ionic liquids: A density-functional theory study*. The Journal of Chemical Physics, 2005. **123**(17): p. 174501.
56. Lopes, J.N.C., M.F. Costa Gomes, A.A.H. Pádua, *Nonpolar, Polar, and Associating Solutes in Ionic Liquids*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(34): p. 16816-16818.
57. Lopes, J.N.A.C., A.A.H. Pádua, *Nanostructural Organization in Ionic Liquids*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(7): p. 3330-3335.
58. Méndez-Morales, T., J. Carrete, O. Cabeza, L.J. Gallego, L.M. Varela, *Molecular Dynamics Simulations of the Structural and Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquid Mixtures*. The Journal of Physical Chemistry B, 2011. **115**(38): p. 11170-11182.
59. Koßmann, S., J. Thar, B. Kirchner, P.A. Hunt, T. Welton, *Cooperativity in ionic liquids*. The Journal of Chemical Physics, 2006. **124**(17): p. 174506.
60. Morrow, T.I., E.J. Maginn, *Molecular Dynamics Study of the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(49): p. 12807-12813.

61. Cremer, T., C. Kolbeck, K.R.J. Lovelock, N. Paape, R. Wölfel, P.S. Schulz, P. Wasserscheid, H. Weber, J. Thar, B. Kirchner, F. Maier, H.-P. Steinrück, *Towards a Molecular Understanding of Cation–Anion Interactions—Probing the Electronic Structure of Imidazolium Ionic Liquids by NMR Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Calculations*. *Chemistry – A European Journal*, 2010. **16**(30): p. 9018-9033.
62. Hollóczki, O., F. Malberg, T. Welton, B. Kirchner, *On the origin of ionicity in ionic liquids. Ion pairing versus charge transfer*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. **16**(32): p. 16880-16890.
63. Kirchner, B., F. Malberg, D.S. Firaha, O. Hollóczki, *Ion pairing in ionic liquids*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015. **27**(46): p. 463002.
64. Freire, M.G., L.M.N.B.F. Santos, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, *Evaluation of COSMO-RS for the prediction of LLE and VLE of alcohols + ionic liquids*. *Fluid Phase Equilibria*, 2007. **255**(2): p. 167-178.
65. Wlazło, M., E.I. Alevizou, E.C. Voutsas, U. Domańska, *Prediction of ionic liquids phase equilibrium with the COSMO-RS model*. *Fluid Phase Equilibria*, 2016. **424**: p. 16-31.
66. Lee, B.-S., S.-T. Lin, *A Priori Prediction of Dissociation Phenomena and Phase Behaviors of Ionic Liquids*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015. **54**(36): p. 9005-9012.
67. Mokrushina, L.S., E.; Hausmann, P.; Arlt, W. *Liquid-Liquid Equilibria in Systems Containing Ionic Liquids Using COSMO-RS*. in *AIChE Annual Meeting*. 2013. San Francisco, CA, USA.
68. Gmehling, J., B. Kolbe, M. Kleiber, J. Rarey, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. 2012: Wiley-VCH.
69. Prausnitz, J.M., R.N. Lichtenthaler, E.G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 1999: Pearson Education.
70. Baerns, M., A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*. 2006: Wiley-VCH.
71. Atkins, P.W., J. De Paula, *Physikalische Chemie*. 2013: Wiley-VCH.
72. Kubinyi, H., *QSAR, QSAR: Hansch Analysis and Related Approaches*. 1993: Wiley.
73. Brown, A.C., T.R. Fraser, *On the connection between chemical constitution and physiological action; with special reference to the physiological action of the salts of the ammonium bases derived from strychnia, brucia, thebaia, codeia, morphia, and nicotia*. *Journal of anatomy and physiology*, 1868. **2**(2): p. 224.
74. Klebe, G., *Wirkstoffdesign: Entwurf und Wirkung von Arzneistoffen*. 2009: Spektrum Akademischer Verlag.
75. Nantasenamat, C., C. Isarankura-Na-Ayudhya, T. Naenna, V. Prachayasittikul, *A practical overview of quantitative structure-activity relationship*. *EXCLI J*, 2009. **8**(7).
76. Benson, S.W., J.H. Buss, *Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties*. *The Journal of Chemical Physics*, 1958. **29**(3): p. 546-572.
77. Joback, K.G., R.C. Reid, *Estimation of pure-component properties from group-contributions*. *Chemical Engineering Communications*, 1987. **57**(1-6): p. 233-243.
78. Fredenslund, A., R.L. Jones, J.M. Prausnitz, *Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures*. *AIChE Journal*, 1975. **21**(6): p. 1086-1099.
79. Fredenslund, Å., J. Gmehling, P. Rasmussen, *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC, a group-contribution method*. 1977, Amsterdam: Elsevier.
80. Vollhardt, K.P.C., N.E. Schore, H. Butenschön, *Organische Chemie*. 2005: Wiley.
81. Christen, H.R., F. Vögtle, *Organische Chemie: von den Grundlagen zur Forschung*. Vol. 1. 1988: O. Salle.
82. Höltje, H.D., G. Folkers, R. Mannhold, H. Kubinyi, H. Timmerman, *Molecular Modeling: Basic Principles and Applications*. 2008: Wiley.
83. Leach, A.R., *Molecular Modelling: Principles and Applications*. 2001: Prentice Hall.
84. Hinchliffe, A., *Molecular Modelling for Beginners*. 2008: Wiley.
85. Hinchliffe, A., *Modelling molecular structures*. 2000: John Wiley.

86. Allen, M.P., D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. 1989: Clarendon Press.
87. Abraham, M.J., D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, and the GROMACS development team, *GROMACS User Manual version 5.0.6*. www.gromacs.org, 2015.
88. Kohn, W., *Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals*. *Reviews of Modern Physics*, 1999. **71**(5): p. 1253-1266.
89. Schrödinger, E., *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*. *Physical Review*, 1926. **28**(6): p. 1049-1070.
90. Capelle, K., *A bird's-eye view of density-functional theory*. *Brazilian Journal of Physics*, 2006. **36**(4A): p. 1318-1343.
91. Klamt, A., F. Eckert, *COSMOtherm, Version C3.0, Release 16.01*. 2015, COSMOlogic GmbH & Co. KG: Leverkusen, Germany.
92. Tomasi, J., B. Mennucci, R. Cammi, *Quantum Mechanical Continuum Solvation Models*. *Chemical Reviews*, 2005. **105**(8): p. 2999-3094.
93. Tomasi, J., M. Persico, *Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent*. *Chemical Reviews*, 1994. **94**(7): p. 2027-2094.
94. Cramer, C.J., D.G. Truhlar, *Implicit Solvation Models: Equilibria, Structure, Spectra, and Dynamics*. *Chemical Reviews*, 1999. **99**(8): p. 2161-2200.
95. Klamt, A., G. Schuurmann, *COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient*. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1993(5): p. 799-805.
96. Klamt, A., *COSMO-RS: from quantum chemistry to fluid phase thermodynamics and drug design*. 2005: Elsevier.
97. Diedenhofen, M., A. Klamt, *COSMO-RS as a tool for property prediction of IL mixtures—A review*. *Fluid Phase Equilibria*, 2010. **294**(1): p. 31-38.
98. Klamt, A., V. Jonas, T. Bürger, J.C.W. Lohrenz, *Refinement and Parametrization of COSMO-RS*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998. **102**(26): p. 5074-5085.
99. Ben-Naim, A., *Solvation thermodynamics*. 1987, New York: Plenum Press.
100. Moré, J.J., *The Levenberg-Marquardt algorithm: Implementation and theory*, in *Numerical Analysis: Proceedings of the Biennial Conference Held at Dundee, June 28–July 1, 1977*, G.A. Watson, Editor. 1978, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 105-116.
101. Baumann, K., *Cross-validation as the objective function for variable-selection techniques*. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003. **22**(6): p. 395-406.
102. Browne, M.W., *Cross-Validation Methods*. *Journal of Mathematical Psychology*, 2000. **44**(1): p. 108-132.
103. Gramatica, P., *Principles of QSAR models validation: internal and external*. *QSAR & Combinatorial Science*, 2007. **26**(5): p. 694-701.
104. Rücker, C., G. Rücker, M. Meringer, *y-Randomization and Its Variants in QSPR/QSAR*. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2007. **47**(6): p. 2345-2357.
105. Tropsha, A., P. Gramatica, V.K. Gombar, *The Importance of Being Earnest: Validation is the Absolute Essential for Successful Application and Interpretation of QSPR Models*. *QSAR & Combinatorial Science*, 2003. **22**(1): p. 69-77.
106. Müller, K., *Combined Experimental and Predictive Uncertainty of Quantitative Structure Property Relationship Models*. *Chemical Engineering & Technology*, 2016. **39**(2): p. 365-370.
107. Sousa da Silva, A.W., W.F. Vranken, *ACPYPE - AnteChamber PYthon Parser interfacE*. *BMC Research Notes*, 2012. **5**(1): p. 367.
108. Jorgensen, W.L., D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids*. *Journal of the American Chemical Society*, 1996. **118**(45): p. 11225-11236.
109. Lopes, J.N.C., J. Deschamps, A.A.H. Pádua, *Modeling Ionic Liquids of the 1-Alkyl-3-methylimidazolium Family Using an All-Atom Force Field*, in *Ionic Liquids III A: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities*. 2005, American Chemical Society. p. 134-149.

110. Sambasivarao, S.V., O. Acevedo, *Development of OPLS-AA Force Field Parameters for 68 Unique Ionic Liquids*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2009. **5**(4): p. 1038-1050.
111. Doherty, B., X. Zhong, S. Gathiaka, B. Li, O. Acevedo, *Revisiting OPLS Force Field Parameters for Ionic Liquid Simulations*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2017. **13**(12): p. 6131-6145.
112. Lopes, J.N.C., J. Deschamps, A.A.H. Pádua, *Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(6): p. 2038-2047.
113. Bernardes, C.E.S., J.N.C. Lopes, *Modeling Halogen Bonds in Ionic Liquids: A Force Field for Imidazolium and Halo-Imidazolium Derivatives*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2017. **13**(12): p. 6167-6176.
114. Ahlrichs, R., M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole*. Chemical Physics Letters, 1989. **162**(3): p. 165-169.
115. Eichkorn, K., F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials*. Theoretical Chemistry Accounts, 1997. **97**(1): p. 119-124.
116. Schäfer, A., C. Huber, R. Ahlrichs, *Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr*. The Journal of Chemical Physics, 1994. **100**(8): p. 5829-5835.
117. Perdew, J.P., *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*. Physical Review B, 1986. **33**(12): p. 8822-8824.
118. Perdew, J.P., J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Physical Review B, 1992. **46**(11): p. 6671-6687.
119. Schafer, A., A. Klamt, D. Sattel, J.C.W. Lohrenz, F. Eckert, *COSMO Implementation in TURBOMOLE: Extension of an efficient quantum chemical code towards liquid systems*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000. **2**(10): p. 2187-2193.
120. Eichkorn, K., O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials*. Chemical Physics Letters, 1995. **240**(4): p. 283-290.
121. Buggert, M., C. Cadena, L. Mokrushina, I. Smirnova, E.J. Maginn, W. Arlt, *COSMO-RS Calculations of Partition Coefficients: Different Tools for Conformation Search*. Chemical Engineering & Technology, 2009. **32**(6): p. 977-986.
122. Hypercube Inc., *HyperChem Computational Chemistry*. HyperChem Manual, 1996.
123. Allinger, N.L., *Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms*. Journal of the American Chemical Society, 1977. **99**(25): p. 8127-8134.
124. Hocquet, A., M. Langgård, *An Evaluation of the MM+ Force Field*. Molecular modeling annual, 1998. **4**(3): p. 94-112.
125. Becke, A.D., *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Physical Review A, 1988. **38**(6): p. 3098-3100.
126. Lee, C., W. Yang, R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical Review B, 1988. **37**(2): p. 785-789.
127. Pereiro, A.B., A. Rodríguez, *Experimental Liquid-Liquid Equilibria of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate with 1-Alcohols*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2007. **52**(4): p. 1408-1412.
128. Rehage, V.G., D. Möller, O. Ernst, *Entmischungerscheinungen in lösungen von molekularuneinheitlichen hochpolymeren*. Die Makromolekulare Chemie, 1965. **88**(1): p. 232-255.
129. Domańska, U., A. Marciniak, *Solubility of Ionic Liquid [emim][PF6] in Alcohols†*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(7): p. 2376-2382.

130. Łachwa, J., P. Morgado, J.M.S.S. Esperança, H.J.R. Guedes, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, *Fluid-Phase Behavior of {1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl) Imide, [C6mim][NTf2], + C2-C8 n-Alcohol} Mixtures: Liquid-Liquid Equilibrium and Excess Volumes*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2006. **51**(6): p. 2215-2221.
131. Preiss, U.P., W. Beichel, A.M.T. Erle, Y.U. Paulechka, I. Krossing, *Is Universal, Simple Melting Point Prediction Possible?* *ChemPhysChem*, 2011. **12**(16): p. 2959-2972.
132. Domańska, U., E. Bogel-Łukasik, *Solid-liquid equilibria for systems containing 1-butyl-3-methylimidazolium chloride*. *Fluid Phase Equilibria*, 2004. **218**(1): p. 123-129.

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1-1: ANZAHL GEFUNDENER VERÖFFENTLICHUNGEN ZUM SUCHBEGRIFF "IONIC LIQUID", QUELLE: SCIFINDER®, STAND: 01.03.2022	1
ABBILDUNG 3-1: ÜBERSICHT TYPISCHER KATIONEN UND ANIONEN FÜR IONISCHE FLÜSSIGKEITEN (FÜR DIESE ARBEIT RELEVANTE IONEN SIND MIT IHRER ABKÜRZUNG VERSEHEN).....	6
ABBILDUNG 3-2: VERGLEICH EXPERIMENTELL BESTIMMTER IONIZITÄTEN VON TOKUDA ^[27] , SIMONI ^[28] UND RUPP ^[29] DER ILS [C _N MIM][NTF ₂]	8
ABBILDUNG 3-3: SCHEMATISCHER AUFBAU INKLUSIVE FUNKTIONSWEISE EINES MASSENSPEKTROMETERS NACH HESSE ET AL. ^[35]	11
ABBILDUNG 3-4: SCHEMATISCHER ABLAUF BEI DER ELEKTROSPRAY-IONISATION NACH HESSE ET AL. ^[35]	11
ABBILDUNG 3-5: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER TANDEM-MASSENSPEKTROMETRIE FÜR DAS ZERFALLSMUSTER DES MOLEKÜL-IONS B EINER MISCHUNG DER KOMPONENTEN A, B UND C NACH HESSE ET AL. ^[35]	12
ABBILDUNG 3-6: WAHRSCHEINLICHKEITSDICHTE DER LOKALISIERUNG DES ZUM IMIDAZOL-RING NÄCHSTEN NACHBAR-ANIONS (HIER CL ⁻) FÜR DIE ILS (A) [MMIM]CL, (B) [EMIM]CL UND (C) [BMIM]CL (QUELLE ABBILDUNG: URAHATA ET RIBEIRO ^[50])	16
ABBILDUNG 3-7: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER POSITIONEN MIT EINEM LOKALEN ENERGIEMINIMUM FÜR EIN CHLORID-ION (DARGESTELLT ALS SCHWARZER/GRAUER PUNKT) IN UMGEBUNG EINES IMIDAZOLIUM-BASIERTEN KATIONS (QUELLE ABBILDUNG: WASSERSCHIED UND WELTON ^[4] , BESCHRIFTUNG ERGÄNZT) 16	
ABBILDUNG 4-1: (A) MASSENSPEKTRUM FÜR DAS SYSTEM [BMIM]CL-METHANOL, C= 5 MMOL L ⁻¹ ; (B) NORMIERTES MASSENSPEKTRUM FÜR DAS SYSTEM [BMIM]CL-METHANOL, C= 5 MMOL L ⁻¹	32
ABBILDUNG 4-2: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES ENTWICKLUNGSPROZESSES EINER GRUPPENBEITRAGSMETHODE FÜR STOFFGRÖßEN VON IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN	33
ABBILDUNG 4-3: BEISPIELHAFTER DARSTELLUNG DER STRUKTURGRUPPENEINTEILUNG FÜR [BMIM][TFO]	34
ABBILDUNG 4-4: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER VORGEHENSWEISE FÜR IN DIESER ARBEIT DURCHGEFÜHRTE MOLEKULARDYNAMIK-SIMULATIONEN	38
ABBILDUNG 4-5: SCHEMATISCHER ABLAUF ZUR ERMITTLUNG DES AKTIVITÄTSKOEFFIZIENTEN MIT ANGABE DER VERWENDETEN SOFTWARE.....	42
ABBILDUNG 4-6: SCHEMATISCHER PROZESS ZUR ERMITTLUNG EINES FLÜSSIG-FLÜSSIG PHASENGLEICHGEWICHTES.....	48
ABBILDUNG 4-7: : SCHEMATISCHER PROZESS ZUR ERMITTLUNG EINES FEST-FLÜSSIG PHASENGLEICHGEWICHTES	49
ABBILDUNG 5-1: ZERFALLSMUSTER FÜR POSITIVEN CLUSTER K ₄ A ₃ 663,1 DA, SYSTEM [BMIM]CL-PENTANOL ...	56
ABBILDUNG 5-2: BEISPIELHAFTES ISOTOPENMUSTER FÜR DAS EINFACHE KATION UND DEN ERSTEN POSITIVEN CLUSTER IM SYSTEM [HMIM]CL-BUTANOL BEI EINER IL-KONZENTRATION VON 5 MMOL L ⁻¹	57
ABBILDUNG 5-3: (A) KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER CLUSTERBILDUNG IM SYSTEM [HMIM]CL-PROPANOL IM POSITIVEN MODUS; (B) KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER AUSBILDUNG DES ERSTEN	

UND KLEINSTEN POSITIVEN CLUSTERS K_2A FÜR DIE SYSTEME $[C_NMIM]CL$ -PROPANOL FÜR $N= 2, 4, 6$ UND 8	59
ABBILDUNG 5-4: (A) CLUSTERBILDUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER SEITENKETTENLÄNGE IM KATION BEI EINER IL-KONZENTRATION VON 5 MMOL L^{-1} FÜR DIE SYSTEME $[C_NMIM][CL]$ -PROPANOL FÜR $N= 2, 4, 6$ UND 8 IM POSITIVEN MODUS; (B) BILDUNG DES ERSTEN, POSITIVEN CLUSTERS K_2A FÜR DIE SYSTEME MIT $[C_NMIM]CL$ ($N= 2, 4, 6$ UND 8) UND DEN LÖSUNGSMITTELN METHANOL, ETHANOL, PROPANOL UND BUTANOL BEI $C_{IL}= 5 \text{ MMOL L}^{-1}$	60
ABBILDUNG 5-5: (A) CLUSTERBILDUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER POLARITÄT DES LÖSUNGSMITTELS FÜR DIE IL $[OMIM]CL$ BEI EINER KONZENTRATION VON 5 MMOL L^{-1} IM POSITIVEN MODUS; (B) BILDUNG DES ERSTEN, POSITIVEN CLUSTERS FÜR ALLE UNTERSUCHTEN ILS IN ABHÄNGIGKEIT DES LÖSUNGSMITTELS BEI EINER KONZENTRATION VON 5 MMOL L^{-1}	61
ABBILDUNG 5-6: (A) CLUSTERBILDUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER SEITENKETTENLÄNGE IM KATION BEI EINER IL-KONZENTRATION VON 5 MMOL L^{-1} FÜR DIE SYSTEME $[C_NMIM][CL]$ -WASSER FÜR $N= 2, 4, 6$ UND 8 IM POSITIVEN MODUS; (B) BILDUNG DES ERSTEN, POSITIVEN CLUSTERS K_2A FÜR DIE SYSTEME MIT $[C_NMIM]CL$ ($N= 2, 4, 6$ UND 8) UND WASSER BEI $C_{IL}= 5 \text{ MMOL L}^{-1}$	62
ABBILDUNG 5-7: (A) KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER CLUSTERBILDUNG IM SYSTEM $[HMIM]CL$ -METHANOL IM NEGATIVEN MODUS; (B) KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER AUSBILDUNG DES ERSTEN UND KLEINSTEN NEGATIVEN CLUSTERS KA_2 FÜR DIE SYSTEME $[C_NMIM]CL$ -METHANOL FÜR $N= 2, 4, 6$ UND 8	63
ABBILDUNG 5-8: (A) CLUSTERBILDUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER SEITENKETTENLÄNGE IM KATION BEI EINER IL-KONZENTRATION VON 5 MMOL L^{-1} FÜR DIE SYSTEME $[C_NMIM][CL]$ -ETHANOL FÜR $N= 2, 4, 6$ UND 8 IM NEGATIVEN MODUS; (B) BILDUNG DES ERSTEN, NEGATIVEN CLUSTERS KA_2 FÜR DIE SYSTEME MIT $[C_NMIM]CL$ ($N= 2, 4, 6$ UND 8) UND DEN LÖSUNGSMITTELN METHANOL, ETHANOL, PROPANOL UND BUTANOL BEI $C_{IL}= 5 \text{ MMOL L}^{-1}$	64
ABBILDUNG 5-9: (A) CLUSTERBILDUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER POLARITÄT DES LÖSUNGSMITTELS FÜR DIE IL $[OMIM]CL$ BEI EINER KONZENTRATION VON 5 MMOL L^{-1} IM NEGATIVEN MODUS; (B) BILDUNG DES ERSTEN, NEGATIVEN CLUSTERS FÜR ALLE UNTERSUCHTEN ILS IN ABHÄNGIGKEIT DES LÖSUNGSMITTELS BEI EINER KONZENTRATION VON 5 MMOL L^{-1}	65
ABBILDUNG 5-10: (A) CLUSTERBILDUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER SEITENKETTENLÄNGE IM KATION BEI EINER IL-KONZENTRATION VON 5 MMOL L^{-1} FÜR DIE SYSTEME $[C_NMIM][CL]$ -WASSER FÜR $N= 2, 4, 6$ UND 8 IM NEGATIVEN MODUS; (B) BILDUNG DES ERSTEN, NEGATIVEN CLUSTERS KA_2 FÜR DIE SYSTEME MIT $[C_NMIM]CL$ ($N= 2, 4, 6$ UND 8) UND WASSER BEI $C_{IL}= 5 \text{ MMOL L}^{-1}$	66
ABBILDUNG 5-11: CLUSTERGRÖßENVERTEILUNG IM SYSTEM $[EMIM]CL$ -BUTANOL BEI EINER KONZENTRATION VON $C_{IL} = 500 \text{ MMOL L}^{-1}$ (ANZAHL ERMITTELTEN CLUSTERS IN ABHÄNGIGKEIT VON DER GRÖßE, ABGEBILDET DURCH DIE ANZAHL DER ATOME EINES CLUSTERS)	68
ABBILDUNG 5-12: VISUALISIERUNG DER MOLEKULARDYNAMIKSIMULATIONEN DER SYSTEME (A) $[OMIM]CL$ -PROPANOL UND (B) $[EMIM][NTF_2]$ -PROPANOL BEI $C_{IL} = 500 \text{ MMOL L}^{-1}$ (KATIONEN: GRAU, ANIONEN: SCHWARZ)	69

ABBILDUNG 5-13: ÜBERSICHT ÜBER KONZENTRATIONSABHÄNGIGE AUSBILDUNG VON CLUSTERN IM SYSTEM [EMIM]CL - PROPANOL HINSICHTLICH DER IM SYSTEM VORHANDENEN ANZAHL AN CLUSTERN SOWIE DEREN DURCHSCHNITTLICHE UND MAXIMALE CLUSTERGRÖÖE ($C_{IL} = 100, 250 \text{ UND } 500 \text{ MMOL L}^{-1}$)	70
ABBILDUNG 5-14: KONZENTRATIONSABHÄNGIGE LADUNGSVERTEILUNG INNERHALB DER CLUSTER FÜR DAS SYSTEM [EMIM]CL - PROH BEI $C_{[EMIM]CL} = 100, 250, 500, 750 \text{ UND } 1.000 \text{ MMOL L}^{-1}$	70
ABBILDUNG 5-15: DETAILLIERTE BETRACHTUNG DER GELADENEN IONEN BZW. CLUSTER IN ABHÄNGIGKEIT IHRER GRÖÖE UND SOMIT DER GEBUNDENEN IONEN IM SYSTEM [EMIM]CL-PROH BEI $C_{IL} = 500 \text{ MMOL L}^{-1}$	71
ABBILDUNG 5-16: KONZENTRATIONSABHÄNGIGE CLUSTERVERTEILUNG MIT FOKUS AUF DIE IL IN DISSOZIIERTER FORM SOWIE DIE KLEINSTMÖGLICHEN AGGREGATIONEN (NEUTRAL UND MIT LADUNG) IM SYSTEM [EMIM]CL-PROH BEI $C_{[EMIM]CL} = 100, 250, 500, 750 \text{ UND } 1.000 \text{ MMOL L}^{-1}$	72
ABBILDUNG 5-17: SCHEMATISCHE ÜBERSICHT DER KONZENTRATIONSABHÄNGIGEN AUSBILDUNG UNTERSCHIEDLICHER CLUSTERGRÖÖEN EINGETEILT IN VIER KLASSEN BEI $C_{IL} = 100, 250, 500, 750 \text{ UND } 1.000 \text{ MMOL L}^{-1}$	73
ABBILDUNG 5-18: EINFLUSS DES LÖSUNGSMITTELS AUF DIE ANZAHL VON CLUSTERN SOWIE DEREN MAXIMALE UND DURCHSCHNITTLICHE GRÖÖE FÜR DIE SYSTEME [EMIM]CL- C_N OH MIT $N = 1-8$ UND [EMIM]CL-WASSER BEI $C_{IL} = 500 \text{ MMOL L}^{-1}$	74
ABBILDUNG 5-19: LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGE LADUNGSVERTEILUNG INNERHALB DER CLUSTER IN DEN SYSTEMEN [EMIM]CL- C_N OH ($N=1-8$) UND [EMIM]CL-WASSER BEI $C_{[EMIM]CL} = 500 \text{ MMOL L}^{-1}$	75
ABBILDUNG 5-20: LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGE CLUSTERVERTEILUNG MIT FOKUS AUF DIE IL IN DISSOZIIERTER FORM SOWIE DIE KLEINSTMÖGLICHEN AGGREGATIONEN (NEUTRAL UND MIT LADUNG) IN DEN SYSTEMEN [EMIM]CL- C_N OH ($N=1-8$) UND [EMIM]CL-WASSER BEI $C_{[EMIM]CL} = 500 \text{ MMOL L}^{-1}$	76
ABBILDUNG 5-21: EINFLUSS DES KATIONS AUF DIE ANZAHL VON CLUSTERN SOWIE DEREN MAXIMALE UND DURCHSCHNITTLICHE GRÖÖE FÜR DIE SYSTEME $[C_N\text{MIM}]$ CL-PROH BEI $C_{IL} = 500 \text{ MMOL L}^{-1}$	76
ABBILDUNG 5-22: LADUNGSVERTEILUNG INNERHALB DER IONEN BZW. CLUSTER IN ABHÄNGIGKEIT DER SEITENKETTENLÄNGE DES IMIDAZOLIUM-BASIERTEN KATIONS $[C_N\text{MIM}]^+$ (MIT $N = 2, 4, 6 \text{ UND } 8$) IM SYSTEM $[C_N\text{MIM}]$ CL-PROH BEI $C_{IL} = 500 \text{ MMOL L}^{-1}$	77
ABBILDUNG 5-23: KATIONEN-ABHÄNGIGE CLUSTERVERTEILUNG MIT FOKUS AUF DIE IL IN DISSOZIIERTER FORM SOWIE DIE KLEINSTMÖGLICHEN AGGREGATIONEN (NEUTRAL UND GELADEN) IN DEN SYSTEMEN $[C_N\text{MIM}]$ CL-PROH BEI $C_{[C_N\text{MIM}]CL} = 500 \text{ MMOL L}^{-1}$	78
ABBILDUNG 5-24: EINFLUSS DES ANIONS AUF DIE ANZAHL VON CLUSTERN SOWIE DEREN MAXIMALE UND DURCHSCHNITTLICHE GRÖÖE FÜR DIE SYSTEME [EMIM]X-PROH BEI $C_{IL} = 500 \text{ MMOL L}^{-1}$	79
ABBILDUNG 5-25: LADUNGSVERTEILUNG INNERHALB DER IONEN BZW. CLUSTER IN ABHÄNGIGKEIT DER ANIONEN Cl^- , $[NTF_2]$ UND $[PF_6]$ IM SYSTEM [EMIM]X-PROH BEI $C_{IL} = 500 \text{ MMOL L}^{-1}$	80
ABBILDUNG 5-26: ANIONEN-ABHÄNGIGE CLUSTERVERTEILUNG MIT FOKUS AUF DIE IL IN DISSOZIIERTER FORM SOWIE DIE KLEINSTMÖGLICHEN AGGREGATIONEN (NEUTRAL UND GELADEN) IN DEN SYSTEMEN [EMIM]X-PROH (MIT $X = Cl^-$, $[NTF_2]$ UND $[PF_6]$) BEI $C_{[C_N\text{MIM}]CL} = 500 \text{ MMOL L}^{-1}$	81
ABBILDUNG 5-27: SCHEMATISCHE STRUKTUR DES KATIONS $[EMIM]^+$ MIT ZUGEHÖRIGER BESCHRIFTUNG DER EINZELNEN ATOME	83

ABBILDUNG 5-28: NORMIERTE KONTAKTWAHRSCHEINLICHKEITEN $P_{[EMIM]X}$ HINSICHTLICH DER ANIENEN CL^- , $[NTF_2]^-$, $[BF_4]^-$ UND $[PF_6]^-$	84
ABBILDUNG 5-29: NORMIERTE KONTAKTWAHRSCHEINLICHKEITEN $P_{[CNMIM]CL}$ FÜR DIE KATIONEN MIT N= 1, 2, 4, 6 UND 8	85
ABBILDUNG 5-30: (A) SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER (IN ABSTEIGENDER REIHENFOLGE) DREI WAHRSCHEINLICHSTEN KONTAKTPUNKTE EINES ANIONS BEI EINEM IMIDAZOLIUM-BASIERTEN KATION, (B) BEISPIELHAFTE ABBILDUNG FÜR EINE MITTELS COSMOTHERMX AUF KONTAKTWAHRSCHEINLICHKEITEN BASIERENDE, ERZEUGTE STRUKTUR FÜR EIN IONENPAAR DER IL $[EMIM]CL$	86
ABBILDUNG 5-31: SCHEMATISCHE STRUKTUR DES ANIONS $[NTF_2]^-$ MIT ZUGEHÖRIGER BESCHRIFTUNG DER EINZELNEN ATOME.....	86
ABBILDUNG 5-32: NORMIERTE KONTAKTWAHRSCHEINLICHKEITEN $P_{[NTF_2][CNMIM]}$ FÜR DIE KATIONEN MIT N= 1, 2, 4, 6 UND 8	87
ABBILDUNG 5-33: SCHEMATISCHE STRUKTUR DES IONENPAARS $[EMIM][BF_4]$ MIT ZUGEHÖRIGER BESCHRIFTUNG DER EINZELNEN ATOME	88
ABBILDUNG 5-34: NORMIERTE KONTAKTWAHRSCHEINLICHKEITEN $P_{[EMIMBF_4]X}$ FÜR DIE EINZELNEN ATOME DES IONENPAARS $[EMIMBF_4]$ IN BEZUG AUF DAS DER IL ZUGEHÖRIGE KATION $[EMIM]^+$ SOWIE ANION $[BF_4]^-$	88
ABBILDUNG 5-35: AKTIVITÄTSKOEFFIZIENT IN UNENDLICHER VERDÜNNUNG AUF BASIS UNTERSCHIEDLICHER BESCHREIBUNGSFORMEN DER IL FÜR DIE SYSTEME $[BMIM]X$ - PROPANOL MIT X = $[PF_6]$, CL, $[NTF_2]$ UND $[BF_4]$	89
ABBILDUNG 5-36: AKTIVITÄTSKOEFFIZIENTEN DER IL IN UNENDLICHER VERDÜNNUNG FÜR POSITIVE CLUSTER IN DEN SYSTEMEN $[C_NMIM]X$ - PROPANOL (MIT N=2, 4, 6, 8 UND X= CL, $[BF_4]$, $[PF_6]$, $[NTF_2]$) IN ABHÄNGIGKEIT (A) VOM KATION UND (B) ANION DER IL	90
ABBILDUNG 5-37: AKTIVITÄTSKOEFFIZIENTEN DER IL IN UNENDLICHER VERDÜNNUNG FÜR POSITIVE CLUSTER IN DEN SYSTEMEN (A) $[C_NMIM]CL$ - C_MOH (MIT N=2, 4, 6, 8 UND M= 1-8) UND (B) $[HMIM]X$ - C_MOH (MIT X= CL, $[BF_4]$, $[PF_6]$, $[NTF_2]$ UND M= 1-8).....	91
ABBILDUNG 5-38: VERGLEICH DER (A) ERMITTELTEN AKTIVITÄTSKOEFFIZIENTEN FÜR DIE IL IN FORM EINES POSITIVEN CLUSTERS MIT DEN (B) IM MASSENSPEKTROMETER EXPERIMENTELL BESTIMMTEN CLUSTERSTRUKTUREN FÜR DIE SYSTEME $[C_NMIM]CL$ - C_MOH (MIT N= 2, 4, 6, 8 UND M= 1-4).....	92
ABBILDUNG 5-39: SOLVATIONSENERGIEN DER IL-STRUKTUREN FÜR DIE SYSTEME $[BMIM]X$ - PROPANOL (MIT X = $[PF_6]$, CL, $[NTF_2]$ UND $[BF_4]$)	93
ABBILDUNG 5-40: SOLVATIONSENERGIEN DER POSITIVEN CLUSTER FÜR DIE SYSTEME $[C_NMIM]X$ - PROPANOL (MIT N= 2, 4, 6, 8 UND X = $[PF_6]$, CL, $[NTF_2]$ UND $[BF_4]$) IN ABHÄNGIGKEIT DES (A) KATIONS UND (B) ANIONS.....	94
ABBILDUNG 5-41: SOLVATIONSENERGIEN IN ABHÄNGIGKEIT DER KETTENLÄNGE DES ALKOHOLS FÜR DIE SYSTEME (A) $[EMIM]X$ - C_NOH (MIT X= CL, $[PF_6]$, $[NTF_2]$ UND $[BF_4]$ UND N= 1-8) FÜR POSITIVE CLUSTER UND (B) $[EMIM][PF_6]$ - C_NOH (MIT N= 1-8) FÜR UNTERSCHIEDLICHE IL-STRUKTUREN	94
ABBILDUNG 5-42: LLE-VORHERSAGE AUF BASIS DES COSMO-RS MODELLS FÜR DAS SYSTEM $[BMIM][PF_6]$ -BUOH IN ABHÄNGIGKEIT DER EINGANGSSTRUKTUR DES IONENPAARS DER IL (EXP. DATEN AUS LITERATUR ^[127]).....	97

ABBILDUNG 5-43: LLE-VORHERSAGE MIT HILFE DES COSMO-RS MODELLS FÜR DAS SYSTEM [EMIM][NTF ₂]-PROH IN ABHÄNGIGKEIT DER MITTELS UNTERSCHIEDLICHER VORGEHENSWEISEN ERHALTENEN EINGANGSSTRUKTUREN DES IONENPAARS DER IL (EXP. DATEN AUS LITERATUR ^[32]).....	98
ABBILDUNG 5-44: PHASENGLEICHGEWICHTSKURVEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER FEED-KONZENTRATION UND TRÜBUNGSKURVE IM SYSTEM POLYSTYROL-CYCLOHEXAN VON REHAGE ET AL. ^[128]	99
ABBILDUNG 5-45: ÜBERSICHT DER MISCHUNGSLÜCKE EINES LLES UNTER BERÜCKSICHTIGUNG VERSCHIEDENER KOMBINATIONEN DER BESCHREIBUNGSFORMEN EINER IL.....	101
ABBILDUNG 5-46: EINFLUSS DER IL-BESCHREIBUNGSFORM AUF DIE VORHERSAGE DES LLES MIT HILFE DES COSMO-RS MODELLS FÜR DAS SYSTEM [EMIM][NTF ₂] PROH (EXP. WERTE SIND DER LITERATUR ^[32] ENTNOMMEN).....	102
ABBILDUNG 5-47: EINFLUSS UNTERSCHIEDLICHER ALKOHOLE AUF DIE MISCHUNGSLÜCKE DER SYSTEME [EMIM][NTF ₂] - C _N OH UND DESSEN AUSWIRKUNGEN AUF DIE VORHERSAGEQUALITÄT VERSCHIEDENER IL-BESCHREIBUNGSFORMEN (SOLVENT IN DEN JEWEILIGEN SYSTEMEN:(A) PROPANOL, (B) BUTANOL, (C) PENTANOL, (D) HEXANOL UND (E) HEPTANOL, EXP. DATEN ALLER SYSTEME VON VALE ET AL. ^[32]).....	103
ABBILDUNG 5-48: VARIATION DES KATIONS DER IL FÜR DIE SYSTEME [C _N MIM][PF ₆] - PROPANOL (MIT N= 2, 4, 6 UND 8) UND DESSEN EINFLUSS AUF DAS JEWEILIGE LLE (EXP. DATEN SIND DER LITERATUR FÜR SYSTEM (A) VON DOMANSKA ET AL. ^[129] UND FÜR DIE SYSTEME (B), (C) UND (D) VON PEREIRO UND RODRIGUEZ ^[127] ENTNOMMEN).....	104
ABBILDUNG 5-49: VARIATION DES ANIONS DER IL FÜR DIE SYSTEME [BMIM]Y - BUTANOL (MIT Y= [PF ₆], [BF ₄], [NTF ₂]) UND DESSEN EINFLUSS AUF DAS JEWEILIGE LLE (EXP. DATEN SIND DER LITERATUR FÜR SYSTEM (A) VON PEREIRO UND RODRIGUEZ ^[127] , FÜR DIE SYSTEME (B) UND (C) VON FREIRE ET AL. ^[64] ENTNOMMEN).....	105
ABBILDUNG 5-50: (A) THEORETISCH BERECHNETE BREITE DER MISCHUNGSLÜCKE FÜR DAS SYSTEM [EMIM][NTF ₂] - PROPANOL BEI T = 290 K IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ZUSAMMENSETZUNG DER IL IN FORM VON DISSOZIIERTEN IONEN, IONENPAAREN UND CLUSTERN, (B) LLE FÜR DAS SYSTEM [EMIM][NTF ₂] - PROH UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER IL-ZUSAMMENSETZUNG ANHAND DER SICH ERGEBENEN BREITE DER MISCHUNGSLÜCKE AUS (A), EXP. DATEN DES SYSTEMS SIND VON VALE ET AL. ^[32] ENTNOMMEN....	106
ABBILDUNG 5-51: CLUSTERVERTEILUNG AUS MD-SIMULATION MIT FOKUS AUF DIE IL IN DISSOZIIERTER FORM (K+A) SOWIE DIE KLEINSTMÖGLICHEN AGGREGATIONEN (IP UND K ₂ A+K _A 2) IM SYSTEM [EMIM][NTF ₂]-PROH BEI C _{[CNMIM]CL} = 500 MMOL L ⁻¹	107
ABBILDUNG 5-52: VERGLEICH DER BERECHNETEN MISCHUNGSLÜCKEN FÜR DAS SYSTEM [EMIM][NTF ₂]-PROPANOL AUF BASIS VON STOFFMENGENANTEILEN (SA) UND IONENANTEILEN (IA) FÜR DIE DREI IL-BESCHREIBUNGSFORMEN DIS, IP UND CL.....	107
ABBILDUNG 5-53: VERGLEICH DER BERECHNETEN MISCHUNGSLÜCKEN FÜR DAS SYSTEM [EMIM][NTF ₂]-PROPANOL AUF BASIS VON STOFFMENGENANTEILEN (SA) UND IONENANTEILEN (IA) FÜR DIE IL BESTEHEND AUS EINER MISCHUNG DER PSEUDOKOMPONENTEN DIS, IP UND CL.....	108
ABBILDUNG 5-54: LLES AUF BASIS VON IONENANTEILEN FÜR DIE SYSTEME (A) [BMIM][PF ₆]-BUOH UND (B) [BMIM][BF ₄]-BUOH UNTER BESCHREIBUNG DER IL ALS EINZELNE PSEUDOKOMPONENTEN DIS, PCL, NCL,	

CL UND IP (EXP. DATEN SIND DER LITERATUR FÜR SYSTEM (A) VON PEREIRO UND RODRIGUEZ ^[127] UND FÜR DAS SYSTEM (B) VON FREIRE ET AL. ^[64] ENTNOMMEN)	109
ABBILDUNG 5-55: VERGLEICH DER AUF BASIS VON IONENANTEILEN THEORETISCH ERRECHNETEN LLES DES SYSTEMS [HMIM][NTF ₂]-BUOH BEI EINER VARIIERENDEN IL-ZUSAMMENSETZUNG AUS DEN PSEUDOKOMPONENTEN DIS, NCL, PCL, CL UNTER VERWENDUNG DER EINZELNEN AKTIVITÄTEN DER PSEUDOKOMPONENTEN A_{PSKOMP} BZW. EINER GESAMTEN AKTIVITÄT FÜR DIE IL A_{IL} (EXP. DATEN VON LACHWA ET. AL. ^[130])	111
ABBILDUNG 5-56: ÜBERSICHT DER DIFFERENZEZEN DER MOLENBRÜCHE DES LÖSUNGSMITTELS FÜR DIE IL- SOWIE LM-REICHE PHASE DER BINÄREN SYSTEME [HMIM][NTF ₂]-C _N OH (MIT N=4, 5 UND 6) UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER IL ALS EINE KOMPONENTE BZW. MEHRERE PSEUDOKOMPONENTEN	112
ABBILDUNG 5-57: ÜBERSICHT EMPFOHLENER BESCHREIBUNGSFORMEN DER ILS IN IL-ALKANOL SYSTEMEN .	113
ABBILDUNG 5-58: EINFLUSS DER SCHMELZTEMPERATUR UND -ENTHALPIE AUF DIE LAGE DER EUTEKTISCHEN TEMPERATUR AM BEISPIEL VON [BMIM]CL-ETHANOL.	115
ABBILDUNG 5-59: PARAMETERSTUDIE HINSICHTLICH SCHMELZTEMPERATUR UND SCHMELZENTHALPIE AUF DIE VORHERSAGE DER LIQUIDUS-LINIE DER IL AM BEISPIEL VON [BMIM]CL/ETHANOL: VARIATION DER (A) SCHMELZTEMPERATUR BZW. (B) SCHMELZENTHALPIE VON [BMIM]CL UM ±50 % VOM EXP. REFERENZWERT.....	116
ABBILDUNG 5-60: PARITÄTSDIAGRAMME ZUR BEWERTUNG DER ENTWICKELTEN FÜR DAS TRAININGSSET (A) UND DAS TESTSET (B)	118
ABBILDUNG 5-61: FEHLERVERTEILUNG DER SCHMELZPUNKTBESTIMMUNG ANHAND DER IN DIESER ARBEIT ENTWICKELTEN GBM.....	118
ABBILDUNG 5-62: PARITÄTSDIAGRAMM ZUR BEWERTUNG DER METHODE NACH PREISS ET AL. ^[131]	119
ABBILDUNG 5-63: FEHLERVERTEILUNG DER SCHMELZPUNKTBESTIMMUNG ANHAND DER METHODE NACH PREISS ET AL. ^[131]	120
ABBILDUNG 5-64: ÜBERSICHT AUF BASIS VON STOFFMENGENANTEILEN ERMITTELTEN SLES FÜR DIE SYSTEME [BMIM]CL-C _N OH MIT N = 2, 4, 6, 8, 10 UND 12 UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER FÜNF REINEN PSEUDOKOMPONENTEN DIS, PCL, NCL, CL UND IP ((A) ETOH, (B) BUOH, (C) HEXOH, (D) OKOH, (E) DEOH, (F) DODEOH, ALLE EXP. DATEN SIND DER LITERATUR VON DOMANSKA ET. AL. ^[132] ENTNOMMEN)	121
ABBILDUNG 5-65: ÜBERSICHT AUF BASIS VON IONENANTEILEN ERMITTELTEN SLES FÜR DIE SYSTEME [BMIM]CL-C _N OH MIT N = 2, 4, 6, 8, 10 UND 12 UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER FÜNF REINEN PSEUDOKOMPONENTEN DIS, PCL, NCL, CL UND IP ((A) ETOH, (B) BUOH, (C) HEXOH, (D) OKOH, (E) DEOH, (F) DODEOH, ALLE EXP. DATEN SIND DER LITERATUR VON DOMANSKA ET. AL. ^[132] ENTNOMMEN)	122

Tabellenverzeichnis

TABELLE 4-1: ÜBERSICHT DER IN DIESER ARBEIT VERWENDETEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN.....	30
TABELLE 4-2: ÜBERSICHT DER IN DIESER ARBEIT VERWENDETEN LÖSUNGSMITTEL.....	30
TABELLE 4-3: GERÄTESPEZIFISCHE PARAMETER DES MS ZUR ANALYSE DER IL-ALKOHOL-LÖSUNGEN	31
TABELLE 4-4: ÜBERSICHT DER IN DER ERSTELLTEN STOFFDATENBANK VORKOMMENDEN STRUKTURGRUPPEN HINSICHTLICH DER GRUPPENBEITRAGSMETHODE FÜR DIE SCHMELZEIGENSCHAFTEN VON ILS	35
TABELLE 4-5: ÜBERSICHT GETESTETER MATHEMATISCHER ANSÄTZE FÜR DIE GBM ZUR VORHERSAGE DER SCHMELZTEMPERATUR VON ILS	35
TABELLE 4-6: REFERENZZUSTAND DER IL FÜR IHRE JEWEILIGE PSEUDOKOMPONENTE UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER STOFFMENGENANTEILE	50
TABELLE 4-7: ÜBERSICHT DER IONENANTEILE DER IL-EINZELKOMPONENTEN INNERHALB DER GRENZFÄLLE DER JEWEILIGEN PSEUDOKOMPONENTEN IP, DIS, PCL, NCL UND CL.....	52
TABELLE 4-8: ÜBERSICHT DER IONENANTEILE DER JEWEILIGEN PSEUDOKOMPONENTEN FÜR DEN FALL EINER IL BESTEHEND AUS DEN PSEUDOKOMPONENTEN IP, DIS, PCL, NCL UND CL	53
TABELLE 5-1: ÜBERSICHT DER ISOTOPENVERTEILUNG IM SYSTEM [HMIM]CL-BUTANOL FÜR DAS KATION SOWIE DEN ERSTEN CLUSTER BEI EINER IL-KONZENTRATION VON 5 MMOL L ⁻¹	57
TABELLE 5-2: ZUSAMMENFASSUNG DER DURCHGEFÜHRTEN MS-ANALYSEN IM POSITIVEN MODUS FÜR EINE IL- KONZENTRATION VON 5 MMOL L ⁻¹	62
TABELLE 5-3: ZUSAMMENFASSUNG DER DURCHGEFÜHRTEN MS-ANALYSEN IM NEGATIVEN MODUS FÜR EINE IL-KONZENTRATION VON 5 MMOL L ⁻	66
TABELLE 5-4: ÜBERSICHT DER ERMITTELTEN FEHLERMAÙE FÜR DIE UNTERSUCHTEN MATHEMATISCHEN ANSÄTZE ZUR ENTWICKLUNG EINER GRUPPENBEITRAGSMETHODE ZUR VORHERSAGE VON SCHMELZTEMPERATUREN IONISCHER FLÜSSIGKEITEN.....	116
TABELLE 5-5: EINTEILUNG DER GRUPPEN SOWIE DEREN ERMITTELTE GRUPPENBEITRÄGE	117
TABELLE 5-6: ÜBERSICHT DER ERMITTELTEN CEPU-WERTE FÜR DIE ENTWICKELTE GRUPPENBEITRAGSMETHODE ZUR VORHERSAGE VON SCHMELZTEMPERATUREN IONISCHER FLÜSSIGKEITEN.....	119
TABELLE A-1: ÜBERSICHT DES WASSERGEHALTES DER FÜR DIE MS-UNTERSUCHUNGEN VERWENDETEN ILS ..	141
TABELLE A-2: ÜBERSICHT IN DIESER ARBEIT VERWENDETER PARAMETER FÜR DIE MOLEKULADYNAMIK- SIMULATION	141
TABELLE A-3: ÜBERSICHT ÜBER IONENANTEILE DER EINZELNEN PSEUDOKOMPONENTEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ZUSAMMENSETZUNG DER IL	141
TABELLE A-4: ÜBERSICHTSMATRIX DER IN DIESER ARBEIT SIMULATIV ERMITTELTEN LLES BESTEHEND AUS IL UND ALKOHOL	142
TABELLE A-5: ÜBERSICHT FÜR DIE ENTWICKLUNG DER GRUPPENBEITRAGSMETHODE ZUR BESTIMMUNG DER SCHMELZTEMPERATUR EINER IL VERWENDETER ILS UND EXPERIMENTELLER DATEN SOWIE DIE MITTELS GRUPPENBEITRAGSMETHODE ERHALTENEN SCHMELZTEMPERATUREN (QUELLE: NIST DATENBANK - IONIC LIQUIDS STANDARD REFERENCE DATABASE #147 ILTHERMO (V2.0))	143

A. Anhang

TABELLE A-1: ÜBERSICHT DES WASSERGEHALTES DER FÜR DIE MS-UNTERSUCHUNGEN VERWENDETEN ILS

IL	Wassergehalt $w_{\text{Wasser, IL}} / g_{\text{Wasser}} g_{\text{IL}}^{-1}$
emimCl	0,0047
bmimCl	0,0090
hmimCl	0,0271
omimCl	0,0189

TABELLE A-2: ÜBERSICHT IN DIESER ARBEIT VERWENDETER PARAMETER FÜR DIE MOLEKULADYNAMIK-SIMULATION

Parameter	EM / EM Vakuum	NVT / NVT Vakuum	NPT	Production
integrator	steep	md	md	md
dt / ps	0,001 / -	0,002 / 0,0005	0,002	0,002
nsteps	100.000 / 10.000	100.000 / 4.000.000	100.000	5.000.000
cutoff-scheme	Verlet	Verlet	Verlet	-
nstlist	10	10	5	5
ns-type	grid	grid / simple	grid	grid
pbcs	xyz / -	xyz	xyz	xyz
rlist	1,0	0,9 / 0	0,9	0,9
coulombtype	cut-off	reaction-field / cut-off	reaction-field	reaction-field
rcoulomb	1,0	1,4 / 0	1,4	1,4
vdw-type	cut-off	cut-off	cut-off	cut-off
rvdw	1,0	1,4 / 0	1,4	1,4
tcoupl	-	v-rescale	v-rescale	v-rescale
tau-t	-	0,1	0,1	0,1
pcoupl	-	-	Berendsen	Berendsen
Tau-p	-	-	1	1

TABELLE A-3: ÜBERSICHT ÜBER IONENANTEILE DER EINZELNEN PSEUDOKOMPONENTEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ZUSAMMENSETZUNG DER IL

Nr.	φ	α	β_K	β_A	β_{KA}	IP	DIS	PCL	NCL	CL
1	0	$0 < x < 1$	0	2/16	4/16	4/16	6/16			
2	0	0	$0 < x < 1$	$0 < x < 1$	$0 < x < 1$	0	0	4/14	4/14	6/14
3	0	0	0	$0 < x < 1$	$0 < x < 1$	0	0	0	4/10	6/10
4	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1
5	$0 < x < 1$	0	$0 < x < 1$	$0 < x < 1$	$0 < x < 1$	2/16	0	4/16	4/16	6/16
6	$0 < x < 1$	0	0	$0 < x < 1$	$0 < x < 1$	2/12	0	0	4/12	6/12
7	$0 < x < 1$	0	0	0	$0 < x < 1$	2/8	0	0	0	6/8
8	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
9	$0 < x < 1$	$0 < x < 1$	0	$0 < x < 1$	$0 < x < 1$	2/14	2/14	0	4/14	6/14

10	0 < x < 1	0 < x < 1	0	0	0 < x < 1	2/10	2/10	0	0	6/10
11	0 < x < 1	0 < x < 1	0	0	0	2/4	2/4	0	0	0
12	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0
13	0 < x < 1	0 < x < 1	0 < x < 1	0	0 < x < 1	2/12	2/12	4/12	0	6/12
14	0 < x < 1	0 < x < 1	0 < x < 1	0	0	2/8	2/8	4/8	0	0
15	0	0 < x < 1	0 < x < 1	0	0	0	2/6	4/6	0	0
16	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0
17	0 < x < 1	0 < x < 1	0 < x < 1	0 < x < 1	0	2/12	2/12	4/12	4/12	0
18	0	0 < x < 1	0 < x < 1	0 < x < 1	0	0	2/10	4/10	4/10	0
19	0	0	0 < x < 1	0 < x < 1	0	0	0	4/8	4/8	0
20	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0
21	0	0 < x < 1	0	0 < x < 1	0 < x < 1	0	2/12	0	4/12	6/12
22	0	0 < x < 1	0 < x < 1	0	0 < x < 1	0	2/12	4/12	0	6/12
23	0 < x < 1	0	0 < x < 1	0	0 < x < 1	2/12	0	4/12	0	6/12
24	0 < x < 1	0	0 < x < 1	0 < x < 1	0	2/10	0	4/10	4/10	0
25	0 < x < 1	0 < x < 1	0	0 < x < 1	0	2/8	2/8	0	4/8	0
26	0 < x < 1	0	0 < x < 1	0	0	2/6	0	4/6	0	0
27	0	0 < x < 1	0	0 < x < 1	0	0	2/6	0	4/6	0
28	0	0	0 < x < 1	0	0 < x < 1	0	0	4/10	0	6/10
29	0 < x < 1	0	0	0 < x < 1	0	2/6	0	0	4/6	0
30	0	0 < x < 1	0	0	0 < x < 1	0	2/8	0	0	6/8
31	0 < x < 1	0 < x < 1	0 < x < 1	0 < x < 1	0 < x < 1	2/18	2/18	4/18	4/18	6/18

TABELLE A-4: ÜBERSICHTSMATRIX DER IN DIESER ARBEIT SIMULATIV ERMITTELTEN LLEs BESTEHEND AUS IL UND ALKOHOL

Anion	[PF ₆] ⁻	[BF ₄] ⁻	[NTf ₂] ⁻
Kation			
[mmim] ⁺			PrOH, BuOH, PeOH, HexOH, HepOH, OkOH
[emim] ⁺	EtOH, PrOH, BuOH		PrOH, BuOH, PeOH, HexOH, HepOH, OkOH
[bmim] ⁺	EtOH, PrOH, BuOH, PeOH	PrOH, BuOH, PeOH	BuOH
[hmim] ⁺	MeOH, EtOH, PrOH, BuOH, PeOH, HexOH, HepOH, OkOH	BuOH, PeOH, HexOH	BuOH, PeOH, HexOH, HepOH, OkOH, NoOH, DeOH
[omim] ⁺	BuOH, PeOH	BuOH, PeOH, HexOH, OkOH	OkOH, NoOH, DeOH

TABELLE A-5: ÜBERSICHT FÜR DIE ENTWICKLUNG DER GRUPPENBEITRAGSMETHODE ZUR BESTIMMUNG DER SCHMELZTEMPERATUR EINER IL VERWENDETER ILS UND EXPERIMENTELLER DATEN SOWIE DIE MITTELS GRUPPENBEITRAGSMETHODE ERHALTENEN SCHMELZTEMPERATUREN (QUELLE: NIST DATENBANK - IONIC LIQUIDS STANDARD REFERENCE DATABASE #147 ILTHERMO (v2.0))

Nr.	IL	Summenformel	$T_{0i}^{\text{exp,SL}}$ / K	$T_{0i}^{\text{GBM,SL}}$ / K
1	1-hexyl-3-methylimidazolium-bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid	$C_{12}H_{19}F_6N_3O_4S_2$	272.1	266.4
2	Tetrabutylammoniumhydrogencarbonat	$C_{17}H_{37}NO_3$	343.1	343.6
3	Tetrabutylammoniumbromid	$C_{16}H_{36}BrN$	395.0	366.1
4	Heptyltriethylammonium nitrat	$C_{25}H_{54}N_2O_3$	345.2	340.2
5	Heptyltriethylammonium perchlorat	$C_{25}H_{54}ClNO_4$	376.2	383.7
6	Tetrapentylammoniumchlorid	$C_{20}H_{44}ClN$	295.2	326.8
7	Tetrapentylammoniumbromid	$C_{20}H_{44}BrN$	376.2	368.6
8	Tetrahexylammonium tetrafluoroborate	$C_{24}H_{52}BF_4N$	367.2	321.1
9	Tetrahexylammoniumnitrat	$C_{24}H_{52}N_2O_3$	345.2	339.6
10	Tetrapentylammoniumnitrat	$C_{20}H_{44}N_2O_3$	387.2	337.0
11	Butyltris(3-methylbutyl)ammonium bromid	$C_{19}H_{42}BrN$	395.2	379.6
12	Tetraheptylammonium bromid	$C_{28}H_{60}BrN$	369.2	373.7
13	Heptyltriethylammonium bromid	$C_{25}H_{54}BrN$	381.2	371.8
14	Heptyltriethylammonium iodid	$C_{25}H_{54}IN$	371.2	365.6
15	Tetraheptylammonium perchlorat	$C_{28}H_{60}ClNO_4$	399.2	385.6
16	Diheptyldiethylammonium perchlorat	$C_{26}H_{56}ClNO_4$	378.2	384.3
17	Tetrahexylammoniumperchlorat	$C_{24}H_{52}ClNO_4$	383.2	383.0
18	Tetraheptylammonium iodid	$C_{28}H_{60}IN$	396.2	367.5
19	Butyl-(2-hydroxyethyl)-dimethylammonium bromid	$C_8H_{20}BrNO$	359.3	379.5
20	Hexyl-(2-hydroxyethyl)-dimethylammonium bromid	$C_{10}H_{24}BrNO$	355.3	380.8
21	1-hexyl-3-methylpyridinium tosylat	$C_{19}H_{27}NO_3S$	329.3	345.7
22	1-decyl-3-methylimidazolium chlorid	$C_{14}H_{27}ClN_2$	311.2	314.0
23	(2-hydroxyethyl)-dimethylundecyloxymethylammonium dicyanamid	$C_{18}H_{36}N_4O_2$	283.5	308.5
24	(2-decanoyloxyethyl)dimethylpentyl-oxymethylammonium trifluoroacetat	$C_{22}H_{42}F_3NO_5$	279.8	279.8
25	1,3-diethylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid	$C_9H_{13}F_6N_3O_4S_2$	262.6	264.5
26	1-ethyl-3-methylimidazolium tosylat	$C_{13}H_{18}N_2O_3S$	322.3	310.0
27	1-hexylquinolinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	$C_{17}H_{20}F_6N_2O_4S_2$	317.2	314.4
28	1-hexyl-3-methylpyridinium trifluoromethanesulfonat	$C_{13}H_{20}F_3NO_3S$	337.8	300.6
29	1-butyl-1-methylpyrrolidinium thiocyanat	$C_{10}H_{20}N_2S$	295.4	266.1

30	1-methylimidazolium nitrat	$C_4H_7N_3O_3$	343.6	336.3
31	1-ethyl-3-methylimidazolium iodid	$C_6H_{11}IN_2$	351.0	344.5
32	Butylammonium formiat	$C_5H_{13}NO_2$	275.1	300.6
33	Methylammonium formiat	$C_2H_7NO_2$	286.1	298.7
34	Ethylammonium acetat	$C_4H_{11}NO_2$	360.1	313.7
35	Ethylammonium hydrogensulfat	$C_2H_9NO_4S$	313.1	304.0
36	Ethanolammonium glycolat	$C_4H_{11}NO_4$	379.1	350.8
37	Ethylammonium formiat	$C_3H_9NO_2$	258.1	299.3
38	Propylammonium formiat	$C_4H_{11}NO_2$	323.1	300.0
39	2-methylbutylammonium formiat	$C_6H_{15}NO_2$	272.1	305.1
40	3-methylbutylammonium formiat	$C_6H_{15}NO_2$	320.1	305.1
41	Ethanolammonium methylsulfat	$C_3H_{11}NO_5S$	372.1	347.3
42	Ethylammonium nitrat	$C_2H_8N_2O_3$	285.1	312.5
43	Ethanolammonium nitrat	$C_2H_8N_2O_4$	324.1	331.1
44	1-ethyl-1-methylpyrrolidinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid	$C_9H_{16}F_6N_2O_4S_2$	363.1	298.9
45	1-butyl-3-methylpyridinium tosylat	$C_{17}H_{23}NO_3S$	315.8	344.5
46	1-pentylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	$C_{12}H_{16}F_6N_2O_4S_2$	272.8	284.5
47	1-butylpyridinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid	$C_{11}H_{14}F_6N_2O_4S_2$	299.1	283.9
48	Ethyl-dimethylpropylammonium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid	$C_9H_{18}F_6N_2O_4S_2$	263.1	273.4
49	1-pentyl-1-methylpyrrolidinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid	$C_{12}H_{22}F_6N_2O_4S_2$	281.1	300.9
50	1-methyl-1-propylpyrrolidinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid	$C_{10}H_{18}F_6N_2O_4S_2$	281.1	299.6
51	1-(2-methoxyethyl)-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat	$C_{14}H_{18}F_{18}NOP$	273.3	273.0
52	Ethyl-(2-hydroxyethyl)-dimethylammonium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid	$C_8H_{16}F_6N_2O_5S_2$	279.2	291.3
53	Didecyldimethylammonium nitrat	$C_{22}H_{48}N_2O_3$	304.8	338.3
54	1-methyl-1-propylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	$C_{11}H_{20}F_6N_2O_4S_2$	285.7	300.2
55	3,5-dimethyl-1-octylpyridinium tetrafluoroborat	$C_{15}H_{26}BF_4N$	329.1	352.1
56	2,3,5-trimethyl-1-octylpyridinium thiocyanat	$C_{17}H_{28}N_2S$	293.1	291.6
57	3,5-dimethyl-1-octylpyridinium thiocyanat	$C_{16}H_{26}N_2S$	235.1	277.3
58	1-butyl-3,5-dimethylpyridinium thiocyanat	$C_{12}H_{18}N_2S$	286.1	274.7
59	3,5-dimethyl-1-octylpyridinium iodid	$C_{15}H_{26}IN$	355.1	395.9
60	1-butyl-2,3-dimethylpyridinium trifluoromethansulfonat	$C_{12}H_{18}F_3NO_3S$	290.1	313.7
61	1-butyl-2,3,5-trimethylpyridinium trifluoromethansulfonat	$C_{13}H_{20}F_3NO_3S$	347.1	328.1
62	3,5-dimethyl-1-octylpyridinium trifluoromethansulfonat	$C_{16}H_{26}F_3NO_3S$	349.1	316.3
63	1-butyl-3,5-dimethylpyridinium dicyanamid	$C_{13}H_{18}N_4$	272.1	280.8

64	Butyltrimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	$C_9H_{18}F_6N_2O_4S_2$	289.1	273.4
65	1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamid	$C_{10}H_{15}N_5$	267.0	233.3
66	1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid	$C_{11}H_{20}F_6N_2O_4S_2$	255.1	300.2
67	1-tetradecyl-3-methylpyridinium chlorid	$C_{20}H_{36}ClN$	366.8	349.7
68	1-hexyl-3-methylpyridinium chlorid	$C_{12}H_{20}ClN$	355.1	344.6
69	1-butyl-3-methylpyridinium chlorid	$C_{10}H_{16}ClN$	370.1	343.4
70	3-methyl-1-octadecylpyridinium chlorid	$C_{24}H_{44}ClN$	385.4	352.3
71	1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat	$C_6H_{11}F_6N_2P$	332.8	333.1
72	4-(1-hexadecylheptadecyl)-1-methylpyridinium chlorid	$C_{39}H_{74}ClN$	337.1	365.8
73	4-dodecylpyridium chlorid	$C_{17}H_{30}ClN$	397.1	366.2
74	4-nonylpyridium chlorid	$C_{14}H_{24}ClN$	392.6	364.3
75	1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid	$C_8H_{11}F_6N_3O_4S_2$	256.2	263.8
76	1,3-dimethylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid	$C_7H_9F_6N_3O_4S_2$	299.1	263.2
77	1,2-dimethyl-3-propylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid	$C_{10}H_{15}F_6N_3O_4S_2$	281.0	278.9
78	1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat	$C_6H_{11}BF_4N_2$	277.6	300.7
79	1,3-dimethylimidazolium bromid	$C_5H_9BrN_2$	383.0	350.1
80	1,3-dimethylimidazolium chlorid	$C_5H_9ClN_2$	399.1	308.3
81	1-heptyl-3-methylimidazolium chlorid	$C_{11}H_{21}ClN_2$	190.0	312.1
82	1-methyl-3-octylimidazolium chlorid	$C_{12}H_{23}ClN_2$	191.0	312.8
83	1-methyl-3-pentylimidazolium chlorid	$C_9H_{17}ClN_2$	350.0	310.9
84	1-ethyl-3-methylimidazolium bromid	$C_6H_{11}BrN_2$	350.0	350.7
85	1-n-butyl-3-methylimidazolium bromid	$C_8H_{15}BrN_2$	351.0	352.0
86	1-methyl-3-propylimidazolium bromid	$C_7H_{13}BrN_2$	314.7	351.4
87	1-ethyl-3-methylimidazolium chlorid	$C_6H_{11}ClN_2$	360.7	308.9
88	1-propylpyridinium bromid	$C_8H_{12}BrN$	342.8	370.1
89	1-methyl-1-propylpyrrolidinium chlorid	$C_8H_{18}ClN$	323.5	344.7
90	1-ethylpyridinium bromid	$C_7H_{10}BrN$	391.3	369.5
91	N-allyl-N-methylprop-2-en-1-ammonium trifluoromethansulfonat	$C_8H_{14}F_3NO_3S$	254.2	253.7
92	Diethylpropylammonium trifluoromethansulfonat	$C_8H_{18}F_3NO_3S$	259.1	296.7
93	N,N-dimethylprop-2-en-1-ammonium trifluoromethansulfonat	$C_6H_{12}F_3NO_3S$	289.1	273.9
94	Diethylmethylammonium trifluoromethansulfonat	$C_6H_{14}F_3NO_3S$	267.1	295.4
95	N,N-diethylprop-2-en-1-ammonium trifluoromethansulfonat	$C_8H_{16}F_3NO_3S$	259.1	275.2
96	1-butyl-3-methylimidazolium chlorid	$C_8H_{15}ClN_2$	341.9	310.2
97	1-hexadecyl-3-methylpyridinium chlorid	$C_{22}H_{40}ClN$	383.1	351.0

98	Propyl-(2-hydroxyethyl)-dimethylammonium bromid	C ₇ H ₁₈ BrNO	372.6	378.9
99	N-butyl-4-methylpyridinium tosylat	C ₁₇ H ₂₃ NO ₃ S	324.9	344.5
100	Diheptyldihexylammonium iodid	C ₂₆ H ₅₆ IN	373.2	366.2
101	1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat	C ₈ H ₁₅ F ₆ N ₂ P	276.4	334.3
102	5-ethyl-2-methyl-1-octylpyridinium iodid	C ₁₆ H ₂₈ IN	360.1	396.5
103	1-butyl-3,5-dimethylpyridinium trifluoromethansulfonat	C ₁₂ H ₁₈ F ₃ NO ₃ S	364.1	313.7
104	1-methyl-3-propylimidazolium chlorid	C ₇ H ₁₃ ClN ₂	325.2	309.6
105	1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid	C ₁₀ H ₁₅ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂	271.1	265.1
106	1-butylpyridinium bromid	C ₉ H ₁₄ BrN	378.0	370.8
107	1,3-dimethylimidazolium methylsulfat	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	308.9	334.7
108	Tetrapentylammonium thiocyanat	C ₂₁ H ₄₄ N ₂ S	322.7	243.8
109	1-hexyl-3-methylimidazolium chlorid	C ₁₀ H ₁₉ ClN ₂	188.0	311.5
110	Pentylammonium formiat	C ₆ H ₁₅ NO ₂	285.1	301.2
111	Tetrabutylammoniumthiocyanat	C ₁₇ H ₃₆ N ₂ S	383.1	241.2
112	1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethansulfonat	C ₉ H ₁₅ F ₃ N ₂ O ₃ S	285.0	266.2
113	Dimethylpropylammonium trifluoromethansulfonat	C ₆ H ₁₄ F ₃ NO ₃ S	293.1	295.4
114	1-ethylpyridinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid	C ₉ H ₁₀ F ₆ N ₂ O ₄ S ₂	303.6	282.6
115	Trioktylpropylammoniumbromid	C ₂₇ H ₅₈ BrN	351.2	373.1
116	Butyldimethylpropylammonium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid	C ₁₁ H ₂₂ F ₆ N ₂ O ₄ S ₂	293.1	274.7
117	Tetrabutylammonium nitrat	C ₁₆ H ₃₆ N ₂ O ₃	391.1	334.5
118	Tetrabutylammoniumchlorid	C ₁₆ H ₃₆ ClN	314.1	324.2
119	1-dodecyl-3-methylpyridinium chlorid	C ₁₈ H ₃₂ ClN	360.8	348.5
120	2-methylpropylammonium formiat	C ₅ H ₁₃ NO ₂	299.1	304.5
121	1-ethyl-3-methylimidazolium nitrat	C ₆ H ₁₁ N ₃ O ₃	311.8	319.2