

Analyse von Ionischen Flüssigkeiten mittels Ionenchromatographie - Methodenentwicklung und Anwendung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Anna Christina Rutz

aus Bonn

Düsseldorf, Oktober 2015

aus dem Institut für Anorganische und Strukturchemie I
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Christoph Janiak

Korreferent: Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 24.11.2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2011 bis Oktober 2015 an der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christoph Janiak angefertigt.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides statt, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ an der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf erstellt worden ist. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

.....

Ort, Datum

.....

Unterschrift

„Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.“

Albert Einstein

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak für die Möglichkeit, meine Dissertation unter hervorragenden Arbeitsbedingungen in seinem Arbeitskreis anzufertigen, sowie für vielen hilfreichen Denkanstöße und Diskussionen. Ebenso möchte ich ihm für den Freiraum, den er mir sowohl bei der Planung und Durchführung „meines“ Analytik-Praktikums als auch bei der Betreuung meiner Bachelorstudenten gewährt hat, bedanken.

Herrn Prof. Dr. Christian Ganter danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und die vielen netten Gespräche über Chemie oder über Urlaubsziele.

Frau Claudia Schäfer bin ich unendlich dankbar dafür, dass es auch im größten Chaos immer jemanden gab, der den Überblick nicht verloren hatte und dabei auch noch gut gelaunt war.

Auch wenn die meisten der Messungen in dieser Arbeit gar nicht auftauchen, danke ich Peter Behm, Maria Beuer, Ralf Bürgel, Beate Rau, Annette Ricken, Birgit Tommes und Dr. Peter Tommes für die Anfertigung unzähliger AAS-, IR-, Massen und NMR-Spektren. Annette danke ich außerdem für das gemeinsame Kopfzerbrechen, wenn eins meiner Geräte mal wieder meinte, die Zusammenarbeit zu beenden.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitskreise Janiak und Ganter danke ich für das immer nette und hilfsbereite Arbeitsklima.

Meinen Bachelorstudenten Franziska Merkt, Sandra Nießing, Nikita Schützek, Rebecca Schmitz, Dina Amsif, Christoph Groh, Patrick Eisenschmidt, Thorsten Bunte, Stefan Knecht, Jessica Nickle, Roland Kietz, Adrianna Kolberg, Tim Knedel, Laura Schmolke, Melanie Gerding, Laura Stephan und Vasily Gvilava danke ich für ihre engagierte Mitarbeit und dass sie dafür gesorgt haben, dass mir nie auch nur ansatzweise langweilig werden konnte ;-). Ich freue mich, dass aus dieser Zusammenarbeit einige Freundschaften entstanden sind, die ich nicht mehr missen möchte!

Laura Schmolke und Vasily Gvilava haben durch ihre Arbeiten mit der IC zu dieser Arbeit beigetragen. Dafür danke ich ihnen herzlich. Vor allem Laura bin ich sehr dankbar dafür, dass sie auch lange nach Ende ihrer eigenen Arbeit immer wieder bereit war, sich in neue Problem einzudenken, egal zu welcher Tages- oder Nachtzeit...

Sushi Frick und Philipp Po Otte danke ich für die kurzfristige Behebung meines vorübergehenden sprachlichen Black-Outs.

Ich bin froh, einen Platz im vermutlich besten Büro der Welt zu haben ☺ Wer sonst weiß genau, wann gerade Zeit zum Arbeiten, Quatschen, für Schokolade (am liebsten belgische Pralinen), Taschentücher oder einfach nur dafür ist, mal wortlos in den Arm genommen zu werden. Dafür danke ich von ganzem Herzen Anna Christin Kautz, Raquel Marcos Esteban (und natürlich Herrn Esteban, Herrn Marcos, Herrn Raquel, Raquelita und Raquelsky☺), Laure Cignet sowie Kika Alberti und allen vorübergehenden und doch ständig wiederkehrenden Bewohnern.

Dem Büro rund um Sandra Nießing, Irina Gruber und Max Klotowski danke ich für die schier endlosen Keksspenden!

Für viele tolle, verrückte und manchmal seeehr mädchenhafte, aber immer liebenswerte Abende danke ich meinem Lieblingswiesel Annika Herbst, Sandra Nießing und natürlich „meiner“ Anna. Egal, ob bei der Arbeit oder in der Freizeit, ich bin glücklich, dich als Freundin zu haben. ☺

Gerne behalte ich die vielen schönen Unternehmungen außerhalb des Arbeitsalltags in Erinnerung, wie z.B. Spieleabende, Kinobesuche, Cocktailabende in Hürth, Geburtstagspartys, Faschingsumzüge in Köln oder Düsseldorf oder Ausflüge in das ferne Land bei Dänemark: Vielen Dank an Anna, Annette, Annika, Basti, Casi, Dani, Dennis, Didi, Ines, Irina, Laura, Laure, Martin, Max, Melanie, Mike, Raquel, Sandra und Tim.

Karen Geisel und Florian Rubach, auch wenn wir unabhängig voneinander durch die halbe Republik ziehen, kriegt man uns trotzdem nicht getrennt. Dafür bin ich unendlich dankbar.

Sushi Frick, Jens Bärchen Eckelmann, Franziska Otte und Bettina Schwager danke ich dafür, dass sie sich nicht davon abschrecken lassen, dass man jetzt eben ein bisschen länger unterwegs ist, wenn man uns besuchen möchte.

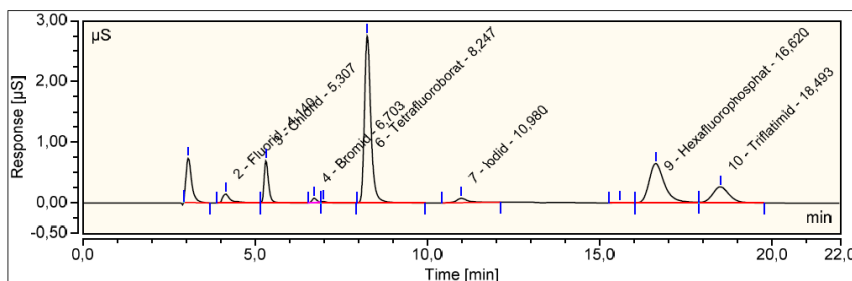
Ich danke meiner Familie für die liebevolle Unterstützung. Danke für die vielen schönen Besuche und die Care-Pakete voller Dinge, die es hier im Süden nicht gibt. ;-)

Hajo, ich weiß nicht, wer oder wo ich wäre, wenn ich dich nicht hätte. Ich will es aber auch gar nicht wissen! Danke für alles! Ich freue mich auf die nächsten Lebensabschnitte mit dir!

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, mit dem bereits vorhandenen Ionenchromatographiesystem ICS 1100 eine Methode zu erarbeiten, die die schnelle und simultane Analyse verschiedener Anionen in Ionischen Flüssigkeiten ermöglicht. Die Herausforderung dabei stellte die Beschränkung auf das verwendete System dar, da eine Analyse mit einem Basissystem wie der ICS 1100 bislang nicht bekannt ist.

Unter Verwendung eines Eluenten aus Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonatlösung und dem Zusatz von Acetonitril konnte eine Trennung aller zu untersuchenden Anionen bei einer akzeptablen Laufzeit und guter Auflösung erreicht werden.



Mit der erfolgreich entwickelten Methode wurden Tetrafluoroborat-, Hexafluorophosphat-, Triflatimid- und

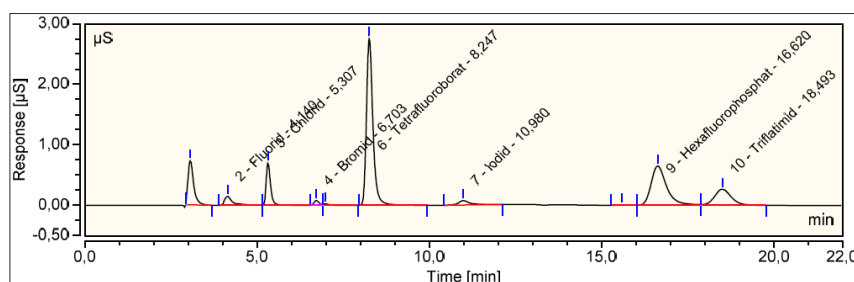
Tosylat-basierte Ionische Flüssigkeiten bezüglich ihrer Reinheit analysiert. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf dem Gehalt des jeweiligen Anions im Vergleich zu dem theoretischen Gehalt sowie auf der prozentualen Verunreinigung mit Halogeniden. Dabei wurden Tendenzen aufgrund der Struktur der Ionischen Flüssigkeit herausgearbeitet. Die Triflatimid- und Tosylat-basierten Ionischen Flüssigkeiten zeigten dabei generell eine sehr hohe Reinheit. Die Reinheit der Hexafluorophosphat-basierten Ionischen Flüssigkeiten hing dagegen von ihrer kationischen Grundstruktur ab. Ein Grundgerüst aus Imidazol bzw. Pyridin führte zu recht reinen Proben, Tetrahydrothiophen dagegen sorgte für deutliche Verunreinigungen. Auch die Reinheit der Tetrafluoroborat-basierten Ionischen Flüssigkeiten hing von der Struktur des Kations ab. Des Weiteren konnte hier der Einfluss der Synthesemethode diskutiert werden. Die Verwendung von schwerlöslichen Tetrafluoroborat-Salzen führte allgemein zu einem zu hohen Gehalt an Tetrafluoroborat.

Zusätzlich wurde die Hydrolyse von Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat und Triflatimid untersucht. Dabei zeigte sich, dass Tetrafluoroborat innerhalb der vorgegebenen Zeit deutlich hydrolysierte. Auch bei Hexafluorophosphat konnte eine Hydrolyse nachgewiesen werden, allerdings war dieser Effekt hier deutlich weniger stark ausgeprägt. Die Hydrolyse von Triflatimid fiel vernachlässigbar gering aus.

Abstract

In this thesis a method with the existing ion chromatography system ICS 1100 was successfully developed. This method enables a quick and simultaneous analysis of different anions in ionic liquids. The challenge was the restriction to use the existing system, because an analysis with a basic system like ICS 1100 was so far unknown to literature.

Using an eluent solution of sodium carbonate and sodium bicarbonate and additional acetonitrile a separation of all investigated anions within an acceptable run-time and good resolution was achieved.



With this successfully developed method ionic liquids based on tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, triflimide and tosylate were analyzed regarding the purity. In this analysis the main focus of attention was to determine the content of the particular anion compared to the theoretical value as well as the percental contamination with halides. Doing this, tendencies due to the structure of these ionic liquids were carved out in detail. Triflimide and tosylate based ionic liquids showed in general a very high purity, whereas the purity of hexafluorophosphate ionic liquids varied depending on their cationic basic structure. An imidazole or pyridine basic structure respectively resulted in pure samples, tetrahydrothiophene on the other hand showed obvious contaminations. The purity of tetrafluoroborate based ionic liquids was as well depending from the structure of the cation. Additionally the impact of the synthesis method was discussed in detail. The usage of hardly soluble tetrafluoroborate salts led in general to a high content of tetrafluoroborate.

Furthermore the hydrolysis of tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and triflimide was investigated. It was shown that tetrafluoroborate obviously hydrolyzed on the monitored time scale. Hexafluorophosphate hydrolyzed as well, nevertheless the effect was in comparison not as distinctive. The hydrolysis of triflimide was insignificantly small.

Furthermore the hydrolysis of tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and triflimide was investigated. It was shown that tetrafluoroborate obviously hydrolyzed on the monitored time scale. Hexafluorophosphate hydrolyzed as well, nevertheless the effect was in comparison not as distinctive. The hydrolysis of triflimide was insignificantly small.

Verbindungs- und Abkürzungsverzeichnis

Es existiert keine einheitliche Systematik zur Abkürzung von IUPAC-Molekülnamen der Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten. Daher wurde in dieser Arbeit nachfolgenden Abkürzungen durch Kombination der Kationen und Anionen verwendet:

[Ath][BF ₄]	1-Allyl-Tetrahydro-1 <i>H</i> -thiophenium-Tetrafluoroborat
[BMIm][BF ₄]	1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium-Tetrafluoroborat
[Bupy][BF ₄]	1-Butyl-Pyridinium-Tetrafluoroborat
[C ₃ CNpy][BF ₄]	4-Butyronitril-Pyridinium-Tetrafluoroborat
[Lpy][BF ₄]	1-Lauryl-Pyridinium-Tetrafluoroborat
[OMIm][BF ₄]	1-Octyl-3-Methyl-Imidazolium-Tetrafluoroborat
[OTh][BF ₄]	1-Octyl-Tetrahydro-1 <i>H</i> -thiophenium-Tetrafluoroborat
[AMIm][PF ₆]	1-Allyl-3-Methyl-Imidazolium-Hexafluorophosphat
[Ath][PF ₆]	1-Allyl-Tetrahydro-1 <i>H</i> -thiophenium-Hexafluorophosphat
[BMIm][PF ₆]	1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium-Hexafluorophosphat
[Bupy][PF ₆]	1-Butyl-Pyridinium-Hexafluorophosphat
[C ₃ CNpy][PF ₆]	4-Butyronitril-Pyridinium-Hexafluorophosphat
[Lpy][PF ₆]	1-Lauryl-Pyridinium-Hexafluorophosphat
[OMIm][PF ₆]	1-Octyl-3-Methyl-Imidazolium-Hexafluorophosphat
[Opy][PF ₆]	1-Octyl-Pyridinium-Hexafluorophosphat
[AMIm][NTf ₂]	1-Allyl-3-Methyl-Imidazolium-Triflatimid
[Ath][NTf ₂]	1-Allyl-Tetrahydro-1 <i>H</i> -thiophenium-Triflatimid
[BMIm][NTf ₂]	1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium-Triflatimid
[Bupy][NTf ₂]	1-Butyl-Pyridinium-Triflatimid

[BuTh][NTf ₂]	1-Butyl-Tetrahydro-1 <i>H</i> -thiophenium-Triflatimid	[C ₃ CNpy][NTf ₂]	4-Butyronitril-Pyridinium-Triflatimid
[LMIm][NTf ₂]	1-Lauryl-3-Methyl-Imidazolium-Triflatimid		
[Lpy][NTf ₂]	1-Lauryl-Pyridinium-Triflatimid		
[OMIm][NTf ₂]	1-Octyl-3-Methyl-Imidazolium-Triflatimid		
[Opy][NTf ₂]	1-Octyl-Pyridinium-Triflatimid		
[OTh][NTf ₂]	1-Octyl-Tetrahydro-1 <i>H</i> -thiophenium-Triflatimid		
[Bupy][Tos]	1-Butyl-Pyridinium-Tosylat		
[EMIm][Tos]	1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium-Tosylat		

Physikalische Einheiten:

°C	Grad Celsius
L	Liter
mg	Milligramm
mL	Milliliter
µL	Mikroliter
mA	Milliampere
mg	Milligramm
mol	Mol (Stoffmengeneinheit, $6.023 \cdot 10^{23}$ Teilchen)
psi	Pound-force per square inch, Druckeinheit, 1 psi ≈ 0.07 bar
µS	Mikrosiemens

Sonstige Abkürzungen:

Abb.	Abbildung
ACN	Acetonitril

bzw.	beziehungsweise
d	Tag
engl.	englisch
μeq	Mikroäquivalent
Fa.	Firma
Gl.	Gleichung
h	Stunde
i.d.R.	in der Regel
IL	Ionische Flüssigkeit
Kap.	Kapitel
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
min	Minute
n.a.	nicht angegeben
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
sog.	sogenannt
Tab.	Tabelle
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Grüne Chemie und Ionische Flüssigkeiten	1
1.2	Synthese von Ionischen Flüssigkeiten	7
1.3	Ionenaustauschchromatographie	11
1.4	Geräteaufbau	17
1.5	Peakanalyse.....	20
2	Zielsetzung und Motivation	25
3	Ergebnisse und Diskussionen	26
3.1	Methodenentwicklung.....	29
3.1.1	Trennsäule AS 14	29
3.1.2	Testmessungen ohne Säule.....	39
3.1.3	Trennsäule AS 22	48
3.2	Ionische Flüssigkeiten	63
3.2.1	Anionenanalyse der Tetrafluoroborat-basierten Ionischen Flüssigkeiten	65
3.2.2	Hydrolyse von Tetrafluoroborat	82
3.2.3	Anionenanalyse der Hexafluorophosphat-basierten Ionischen Flüssigkeiten	84
3.2.4	Hydrolyse von Hexafluorophosphat	100
3.2.5	Anionenanalyse der Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeiten	103
3.2.6	Hydrolyse von Triflatimid	120
3.2.7	Anionenanalyse der Tosylat-basierten Ionischen Flüssigkeiten	122
4	Zusammenfassung und Ausblick	127
5	Hinweise zum Experimentellen Teil	133
5.1	Geräte	133
5.2	Chemikalien.....	133
5.3	Lösungsmittel	134
5.4	Abschätzung der Messunsicherheiten.....	134
5.4.1	Berechnung des theoretischen Gehalts	135
5.4.2	Abschätzung der Messunsicherheit der Ergebnisse der Ionenchromatographie.....	141
6	Experimenteller Teil	144
6.1	Inbetriebnahme	144
6.2	Eluent	144
6.2.1	Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonateluent	145

6.2.2	Natriumcarbonateluent.....	146
6.2.3	Natriumborateluent.....	146
6.2.4	Natriumhydroxid eluent	146
6.3	Reinigung	147
6.4	Umbau für AS 22.....	147
6.4.1	Wechsel der Trennsäule	147
6.4.2	Anschluss des externen Wassermoduls und Einbau der Rückdruckschleifen	147
6.5	Kalibrierung	149
6.6	Messung der Ionischen Flüssigkeiten mittels Ionenchromatographie	155
6.6.1	Testmessungen mit der Trennsäule AS 14	155
6.6.2	Testmessungen ohne Trennsäule.....	158
6.6.3	Messungen mit der Trennsäule AS 22	158
6.7	Qualitativer Kationennachweis	164
6.8	Bestimmung des Wassergehalts	169
6.9	Bestimmung des Schmelzpunktes	170
6.10	Atomabsorptionsspektrometrie.....	171
7	Messdaten der Ionenchromatographie.....	172
7.1	Tetrafluoroborat-basierte Ionische Flüssigkeiten.....	172
7.2	Hexafluorophosphat-basierte Ionische Flüssigkeiten	179
7.3	Triflatimid-basierte Ionische Flüssigkeiten.....	186
7.4	Tosylat-basierte Ionische Flüssigkeiten.....	196
8	Literatur.....	198

1 Einleitung

1.1 Grüne Chemie und Ionische Flüssigkeiten

Spätestens seit den großen Chemiekatastrophen von Seveso oder Bhopal rückt der Aspekt der sogenannten *Grünen Chemie* in den Mittelpunkt vieler aktueller Forschungsarbeiten. Wo früher eher profitorientiert geforscht und im großen Maßstab hergestellt wurde, stellt sich heute immer mehr die Frage nach Arbeitssicherheit und ökologischer Nachhaltigkeit. Weitere Ziele der Grünen Chemie sind die Verminderung der Umweltverschmutzung sowie ein Einsparen von Energie durch Verwendung neuer Technologien.

Vor allem Arbeiten von P. T. Anastas, J. C. Warner, J. Clark und P. J. Dunn machten die Grüne Chemie mit ihren Publikationen bekannt.^{[1] [2] [3]}

Im Jahr 1997 veröffentlichten P. T. Anastas und J. C. Warner eine Auflistung über die Grundprinzipien der Grünen Chemie.^[4] Diese zwölf Prinzipien sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1: Die 12 Prinzipien der Grünen Chemie^[4]:

1	Abfallvermeidung	Umweltverschmutzung o.ä. durch Abfallvermeidung minimieren
2	Atomökonomie	Größtmöglicher Umsatz von Ausgangsmaterial zu Produkten
3	Ungefährlichere Synthesen	Verwendete oder erzeugte Substanzen ungiftig für Mensch und Umwelt
4	Sicherere Chemikalien	Verwendung von ungiftigen Chemikalien
5	Sicherere Lösungsmittel	Verwendung von Lösungsmittel und Hilfsreagenzien minimieren
6	Minimaler Energieverbrauch	Möglichst geringer Energieverbrauch durch Nutzung angepasster Technologien
7	Nachwachsende Rohstoffe	Nutzung nachwachsender Rohstoffe als Ausgangsmaterialien
8	Einfache Chemie	Minimierung der Modifikation von Molekülen
9	Katalyse	Verwendung effizienter Katalysatoren
10	Abbaubarkeit	Produkte nach Gebrauch umweltfreundlich abbaubar

1 Einleitung

11	Echtzeitanalysen	Vermeidung von Schadstoffemission durch Echtzeitkontrolle chemischer Verfahren
12	Unfallverhütung	Verwendung von Chemikalien mit geringem Gefährdungspotential

Unter Berücksichtigung dieser Grundsätze ist es ein fester Bestandteil der aktuellen Forschung, bewährte Reaktionstypen nach „grünen“ Maßstäben zu optimieren oder neu zu definieren. So gelang es 2012 Lipshutz et al., palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen, für die R. F. Heck, A. Suzuki und E. Negishi im Jahr 2010 den Nobelpreis verliehen bekamen, durch Verwendung von micellarer Katalyse in Wasser und bei Raumtemperatur durchzuführen.^[5]

Eine Substanzklasse, deren Eigenschaften nach den Grundzügen der Grünen Chemie als umweltfreundlich gewertet werden können, sind die Ionischen Flüssigkeiten (engl. Ionic Liquids, kurz: IL).^{[6] [7] [8]} Diese Einstufung sorgt jedoch für Diskussionen unter Kritikern.

Ionische Flüssigkeiten sind salzartige Verbindungen bestehend aus großen, schwach koordinierenden Anionen und Kationen. Diese können sowohl organischer als auch anorganischer Natur sein.^{[9] [10]} Einige wichtige Ionen sind in Abb. 1 dargestellt.

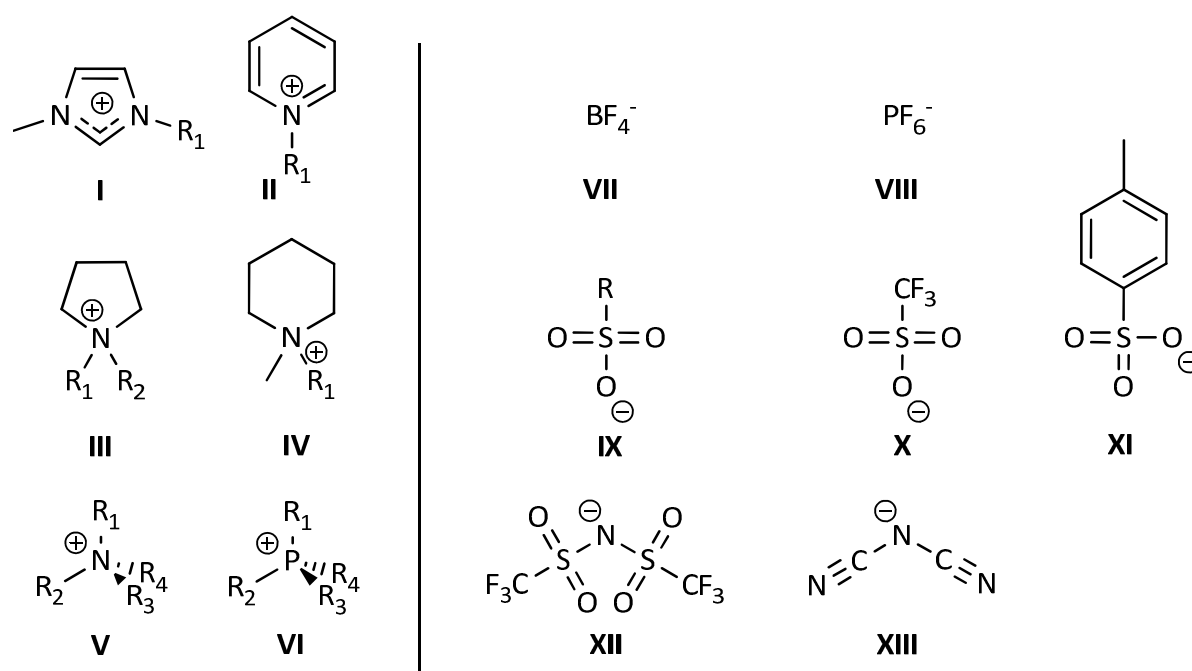


Abb. 1: Häufig genutzte Kationen (links) und Anionen (rechts) zur Darstellung Ionischer Flüssigkeiten. I: 1-Alkyl-3-methylimidazolium; II: N-Alkylpyridinium; III: N-Dialkylpyrrolidinium; IV: N-Methyl-N-Alkylpiperidinium; V: Tetraalkylammonium; VI: Tetraalkylphosphonium; VII: Tetrafluoroborat; VIII: Hexafluorophosphat; IX: Alkylsulfat; X: Trifluormethansulfonat; XI: Tosylat; XII: Bis(trifluormethansulfonyl)amid; XIII: Dicyanimid.^[10,11]

1 Einleitung

Häufig eingesetzte Kationen sind vor allem 1-Alkyl-3-methylimidazoliumionen (**I**), auch Pyridinium- (**II**), Pyrrolidinium- (**III**) und Piperidiniumionen (**IV**) finden neben quartären Ammonium- (**V**) und Phosphoniumverbindungen (**VI**) Anwendung.^[10] Diese Kationen werden in der Regel durch *N*-Alkylierung eines Imidazols o.ä. hergestellt.^[9,12] Statt klassischen *n*-Alkylketten, wie sie in einer Vielzahl von Ionischen Flüssigkeiten verwendet werden, ist es auch möglich, die Seitenkette je nach gewünschter Eigenschaft zu funktionalisieren, indem beispielsweise chirale oder polare Ketten verwendet werden.^[10] Im Anschluss an die Kationensynthese wird das Halogenid, das nach der Alkylierung als Gegenion gebunden ist, durch das in der Ionischen Flüssigkeit gewünschte Anion ausgetauscht.^[13] Hierbei werden häufig Tetrafluoroborat (**VII**) oder Hexafluorophosphat (**VIII**) verwendet. Dies ist jedoch nur in Abwesenheit von Wasser sinnvoll, da sowohl Tetrafluoroborat als auch Hexafluorophosphat im wässrigen Medium zur Hydrolyse neigen, wobei unter anderem Flusssäure (HF) gebildet wird.^[14] Daher werden vermehrt entweder halogenfreie Anionen wie Alkylsulfat (**IX**), Tosylat (**XI**) oder Dicyanimid (**XIII**) oder aber komplexere perfluorierte Anionen wie Trifluormethansulfonat (**X**) oder Bis(trifluormethansulfonyl)amid (**XII**) verwendet.^[8,15] Neben der beschriebenen zweistufigen Synthese ist je nach Ionischer Flüssigkeit auch eine Direktsynthese in einem Schritt möglich.^[9,12]

Per Definition liegt ihr Schmelzpunkt unter 100 °C.^[12] Solch eine Temperaturgrenze scheint zunächst willkürlich gewählt, doch bei genauer Betrachtung fällt auf, dass die Anwendungsgebiete der Ionischen Flüssigkeiten unterhalb dieser Temperatur sprunghaft ansteigen.^{[16] [17] [18]} Somit wird eine Abgrenzung zu Salzschnmelzen deutlich, die im Gegensatz zu recht niedrigviskosen Ionischen Flüssigkeiten ein hochviskoses, hochschmelzendes und sehr korrosives Verhalten zeigen.^{[19] [20]} Ionische Flüssigkeiten sind im konventionellen Sinne keine Flüssigkeit, sondern Mesophasen mit einer Nanostruktur, die aus der Richtungsabhängigkeit der elektrostatischen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen resultiert.^{[21] [22]} So können beispielsweise Imidazoliumsalz-basierte Ionische Flüssigkeiten als polymeres, auf Wasserstoffbrücken basierendes supramolekulares dreidimensionales Netzwerk betrachtet werden (vgl. Abb. 2.)^[21,23,24]

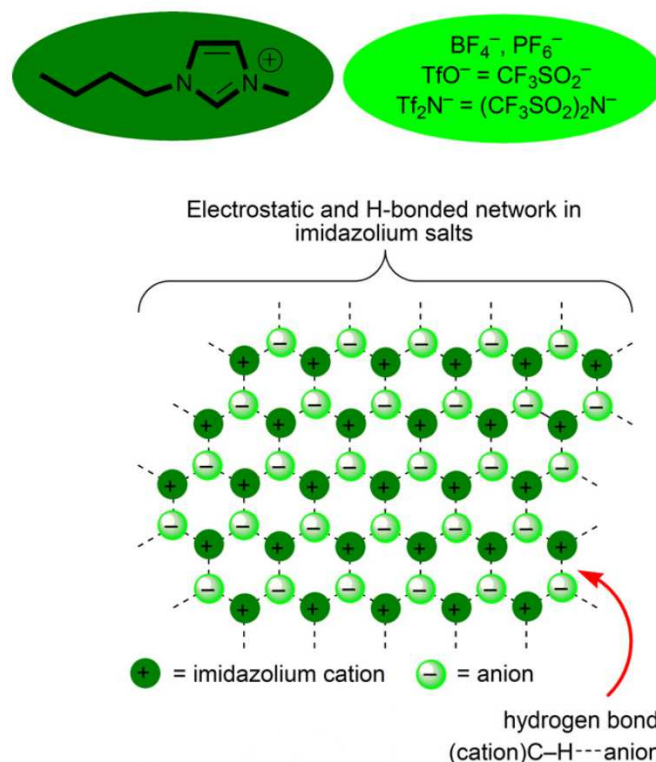


Abb. 2: Schematische Darstellung der Netzwerkstruktur aus Wasserstoffbrücken in Imidazolium-basierten Ionischen Flüssigkeiten. Die Abbildung wurde angepasst aus Publikation [24] entnommen.

Die Größe und Konformationsflexibilität der Ionen begünstigt dabei den flüssigen Zustand der Ionischen Flüssigkeiten.^[25] Die negative freie Gibbs-Energie für den Phasenübergang von fest nach flüssig resultiert aus der geringen Gitterenthalpie sowie der großen Entropieänderung, die mit dem Schmelzvorgang einhergeht.^[25]

Die Länge der Alkylketten des Kations beeinflusst das Kristallisationsverhalten der Ionischen Flüssigkeit. Je länger die Ketten sind, desto eher kristallisiert die Ionische Flüssigkeit bei tiefen Temperaturen.^[26] Dies lässt sich am Beispiel von 1-Alkyl-3-Methylimidazoliumtetrafluoroborat verdeutlichen. Für Alkylketten mit einer Länge von zwei Kohlenstoffatomen liegt die Ionische Flüssigkeit aufgrund des Schmelzpunktes von 15 °C erst bei Raumtemperatur in flüssigen Zustand vor (sog. Raumtemperatur-Ionische Flüssigkeiten, kurz RT-ILs), verlängert man die Kette auf beispielsweise acht Kohlenstoffatome, verschiebt sich der Schmelzpunkt zu -88 °C.^[26] Doch nicht nur die Wahl des Kations beeinflusst die Eigenschaften einer Ionischen Flüssigkeit. Über das Anion lässt sich unter anderem die Hydrophilie bzw. Hydrophobie der Ionischen Flüssigkeit einstellen.^[27] Aufgrund dieser vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten werden Ionische Flüssigkeiten oft als „Designer Solvents“ bezeichnet.^[28] Dadurch bieten sie eine einzigartige Plattform für das

1 Einleitung

anwendungsorientierte Design neuer Materialien.^[29] Neben den individuell einstellbaren Eigenschaften verfügen Ionische Flüssigkeiten über eine Reihe allgemeiner Eigenschaften. Sie besitzen eine hohe thermische Stabilität, einen kaum messbaren Dampfdruck, eine hohe ionische Leitfähigkeit, einen breiten Bereich, in dem sie flüssig sind sowie die Fähigkeit, viele Stoffe zu lösen.^{[30] [31] [32]} Zudem sind sie meist chemisch stabil und im Gegensatz zu vielen organischen Lösungsmitteln weder flammbar noch flüchtig.^{[13] [33]}

In Tab. 2 werden einige wichtige Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten den organischen Lösungsmitteln vergleichend gegenübergestellt.

Tab. 2: Gegenüberstellung von organischen Lösungsmitteln und Ionischen Flüssigkeiten.^[11]

Eigenschaft	Organische Lösungsmittel	Ionische Flüssigkeiten
Anzahl	> 1000	>1 000 000
Anwendbarkeit	monofunktional	multifunktional
Kosten	meist günstig	2-20fach höhere Kosten
Katalysevermögen	selten	einstellbar
Chiralität	selten	einstellbar
Flammbarkeit	i.d.R. flammbar	i.d.R. nicht flammbar
Solvatation	schwach	stark
Dampfdruck	meist erheblich	vernachlässigbar

Die hohen Kosten der Ionischen Flüssigkeiten mögen auf den ersten Blick erschreckend wirken. Diese Kosten lassen sich allerdings durch die Rezyklisierung minimieren. Nach etwa 20 Zyklen sind die Kosten mit denen der organischen Lösungsmittel vergleichbar, bei weiteren Zyklen werden sie deutlich günstiger.^[11]

Die Kombination dieser umweltfreundlichen Eigenschaften führt dazu, dass Ionische Flüssigkeiten ein fester Bestandteil der Grünen Chemie geworden sind, wo sie organische Lösungsmittel ersetzen.^[6-8] Auch im Bereich der Katalyse konnten sich Ionische Flüssigkeiten als umweltfreundliche Reagenzien behaupten.^[34] Dort zeichnen sie sich als Katalysator oder Lösungsmittel mit leichter Rezyklisierbarkeit aus, da die Reaktionsprodukte nach der Katalyse einfach abgetrennt werden können und die Ionische Flüssigkeit somit ohne weitere Aufreinigung wiederverwendet werden kann.^[9,12,35] Hilfreich bei der Abtrennung ist, dass die

1 Einleitung

Ionische Flüssigkeit mit den meist organischen Reagenzien in der Regel nicht mischbar ist und somit als Zweiphasensystem vorliegt.^[9] Andernfalls lässt sich das organische Produktgemisch leicht destillativ entfernen, die Ionische Flüssigkeit bleibt aufgrund ihres niedrigen Dampfdrucks zurück.^[12] Viele Katalysereaktionen konnten so schon unter Aspekten der Grünen Chemie in Ionischen Flüssigkeiten durchgeführt werden.^[36] Doch gerade in Zuge der Grünen Chemie liegt das Augenmerk der aktuellen Forschung neben Aspekten an Synthese, Analyse und Anwendung inzwischen vermehrt auf dem Risikopotential der Ionischen Flüssigkeiten bezüglich Stabilität, Giftigkeit und biologischer Abbaubarkeit.^{[37] [38]}

Neben Synthese und Katalyse (auch Biokatalyse) finden Ionische Flüssigkeiten unter anderem Anwendung in der Elektrochemie, der Analytischen Chemie, in Trennverfahren und Nanotechnologie.^{[8] [9] [12] [19] [25] [39] [40] [41]} Gerade in der Analytischen Chemie ist die Anwendung der Ionischen Flüssigkeiten in letzter Zeit enorm gestiegen.^[42] Dort werden sie unter anderem im Bereich der Extraktion eingesetzt.^[43] In der Gaschromatographie finden sie Anwendung als stationäre Phase.^{[44] [45] [46]} Als Additive in der Flüssigchromatographie sind Ionische Flüssigkeiten in der Lage, die Trennleistung zu verbessern.^{[47] [48]} Bedingt durch ihre besonderen Eigenschaften eignen sie sich als Matrix in der MALDI-Massenspektrometrie.^{[49] [50]}

In der Industrie werden Ionische Flüssigkeiten von der BASF erfolgreich im sogenannten BASIL™ (Biphasic Acid Scavenging Ionic Liquids) Verfahren genutzt.^[20,51] Die dort genutzte Reaktion ist in Abb. 3 gezeigt.

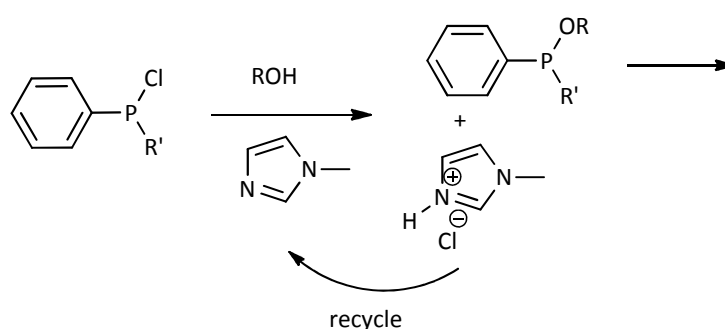


Abb. 3: Der BASIL™ Prozess.^[11]

Dort ersetzt Methylimidazol das zuvor genutzte Triethylamin, um die im Prozess freiwerdenden Protonen abzufangen. Das 1-Methylimidazoliumchlorid kann leicht abgetrennt, aufbereitet und erneut eingesetzt werden.^[52] Der Umsatz konnte so erheblich

1 Einleitung

gesteigert werden. Auch die Ausbeute wurde von 50 % auf 98 % erhöht und brachte der BASF im Jahr 2004 den ECN Innovation Award ein.^[53]

Aufgrund der vielfältigen Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten ist das Verständnis für die molekularen Grundlagen dieser Verbindungsklasse schwierig, da aus der elektrischen Ladung der Ionen zusammen mit der molekularen und elektronischen Struktur eine komplexe Interaktion der zwischenmolekularen Kräfte resultiert.^[10] Obwohl es oft schwierig ist, Experimente von molekularen Flüssigkeiten auf Ionische Flüssigkeiten zu übertragen, sind die physikalisch-chemischen Daten vieler Ionischer Flüssigkeiten mittlerweile in Datenbanken (z. B. *ILThermo*) gelistet.^[10,54]

1.2 Synthese von Ionischen Flüssigkeiten

Im Folgenden werden die Synthesen der Ionischen Flüssigkeiten, die in der vorliegenden Arbeit analysiert wurde, vorgestellt. Dazu werden zunächst die Reaktionswege der Ionischen Flüssigkeiten, getrennt nach ihrer kationischen Grundstruktur in der Übersicht gezeigt. Sehr häufig wird in der ersten Stufe, der *N*-Alkylierung, ein Alkylchlorid eingesetzt. Da dies jedoch in vielen Fällen eine Verunreinigung der Ionischen Flüssigkeit mit Chlorid nach sich zieht, sollen Alternativen für die verschiedenen Synthesen aufgezeigt werden. Aufgrund der Vielzahl der Synthesemöglichkeiten soll jedoch hier nur eine Auswahl vorgestellt werden.

In Abb. 4 ist der Syntheseweg der Ionischen Flüssigkeiten mit Imidazol-Grundgerüst dargestellt.

1 Einleitung

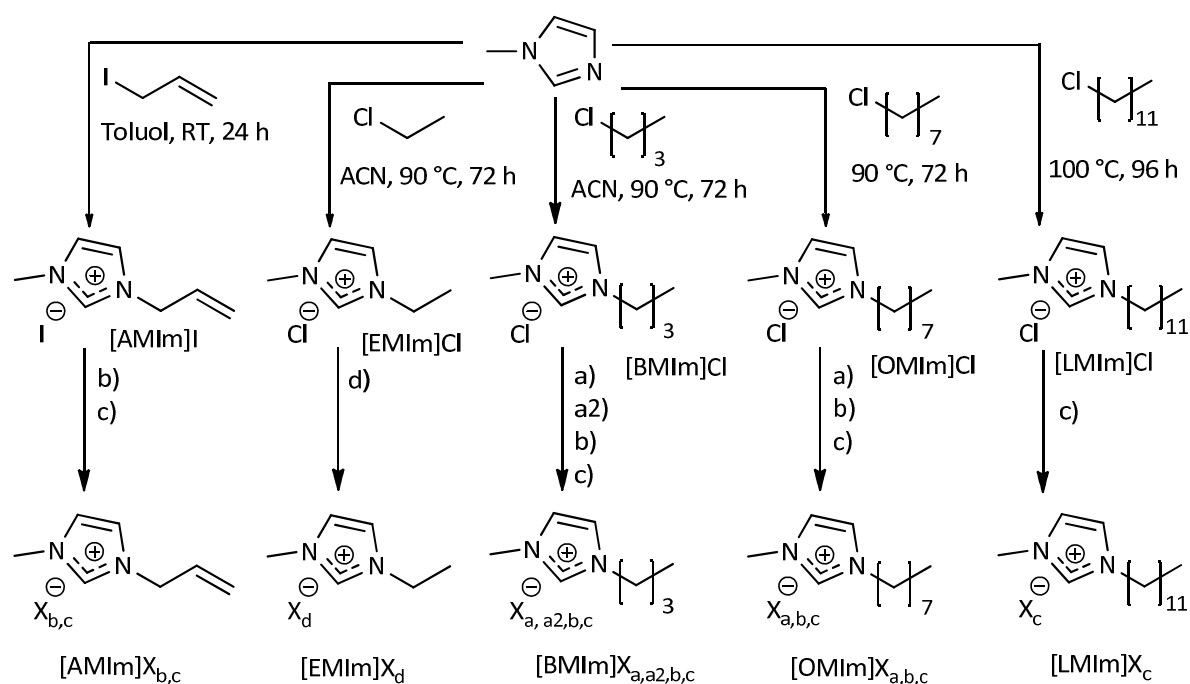
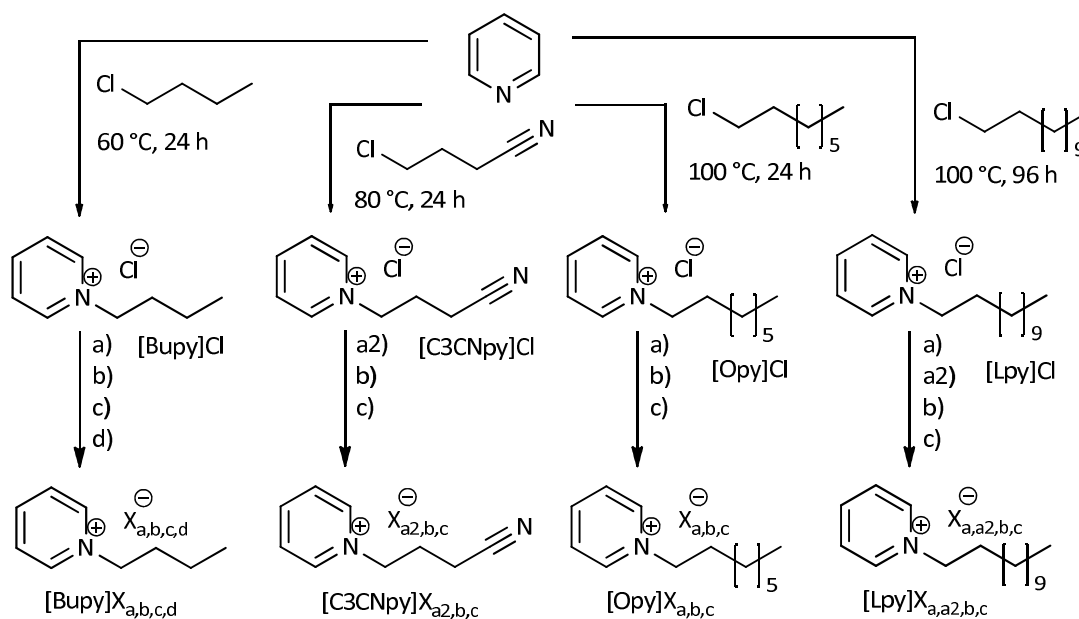


Abb. 4: Reaktionswege der Ionischen Flüssigkeiten mit Imidazol-Grundkörper. Die Reaktionsbedingungen entsprechen den Angaben in den Literaturstellen [55] und [56].

In Abb. 5 ist der Syntheseweg der Ionischen Flüssigkeiten mit Pyridin-Grundgerüst dargestellt.

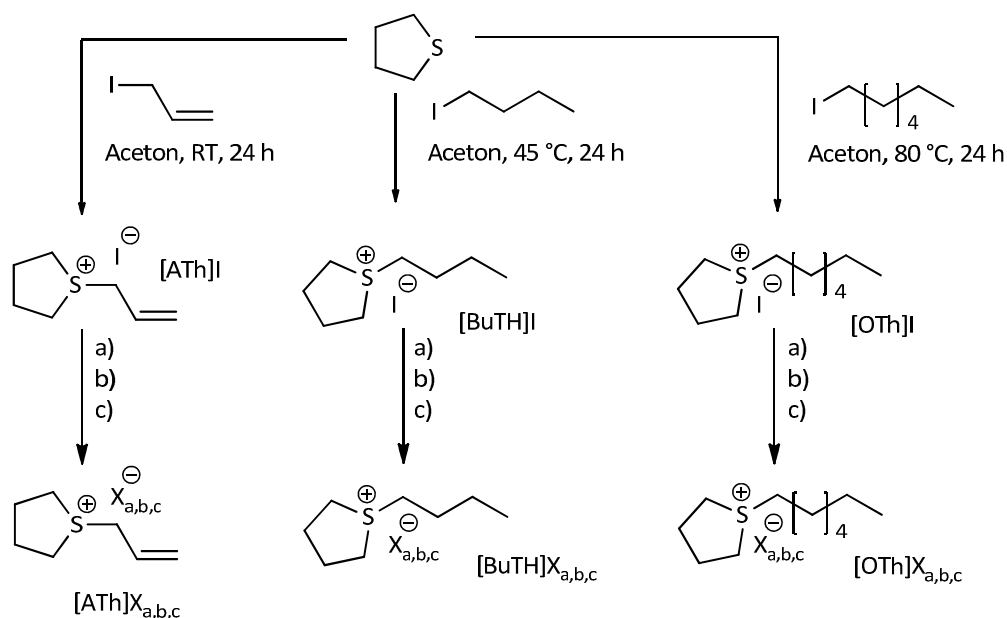
1 Einleitung



- a) KBF_4 , H_2O , RT, 24 h. $\text{X} = \text{BF}_4^-$ a2) HBF_4 , H_2O , RT, 24 h. $\text{X} = \text{BF}_4^-$ b) NH_4PF_6 , H_2O , RT, 24 h. $\text{X} = \text{PF}_6^-$
 c) LiNTf_2 , H_2O , RT, 24 h. $\text{X} = \text{NTf}_2^-$ d) NaTos , H_2O , RT, 24 h. $\text{X} = \text{Tos}^-$

Abb. 5: Reaktionswege der Ionischen Flüssigkeiten mit Pyridin-Grundkörper. Die Reaktionsbedingungen entsprechen den Angaben in den Literaturstellen [55] und [56].

In Abb. 6 ist der Syntheseweg der Ionischen Flüssigkeiten mit Tetrahydrothiophen-Grundgerüst dargestellt.



- a) KBF_4 , H_2O , RT, 24 h. $\text{X} = \text{BF}_4^-$ b) NH_4PF_6 , H_2O , RT, 24 h. $\text{X} = \text{PF}_6^-$ c) LiNTf_2 , H_2O , RT, 24 h. $\text{X} = \text{NTf}_2^-$

Abb. 6: Reaktionswege der Ionischen Flüssigkeiten mit Tetrahydrothiophen-Grundkörper. Die Reaktionsbedingungen entsprechen den Angaben in den Literaturstellen [55] und [56].

1 Einleitung

Mit Ausnahme von [Ath][BF₄], [Ath][PF₆], [OTh][NTf₂] und [OTh][NTf₂] sind die Synthesen sämtlicher aufgeführter Ionischen Flüssigkeiten literaturbekannt. Vielfach wird auch in den dort vorgestellten Synthese ein Alkylchlorid zur *N*-Alkylierung verwendet.^{[57][58][59]} In der Mehrzahl der Reaktionen allerdings wird das entsprechende Bromid verwendet.^{[60][57][61][62]} Auch die Verwendung von Alkyljodid ist bekannt und wurde in den Synthesen für die vorliegenden Ionischen Flüssigkeiten eingesetzt.^[63] Die halogenidfreie Synthese Ionischer Flüssigkeiten ist ebenfalls möglich. Die notwendige Reaktivität des Alkylierungsreagenz wird in diesen Fällen über Ester oder Anhydride erreicht.^{[64][65][66]} Bei der Wahl des Anionenaustauschreagenz gibt es vielfältige Möglichkeiten. Gängig ist der Einsatz der entsprechenden Alkaliverbindung wie Natriumtetrafluoroborat, Kaliumtetrafluoroborat, Natriumhexafluorophosphat oder Lithiumtriflatimid.^[57,59,59–62] Für Tetrafluoroborat und Hexafluorophosphat ist die Verwendung der entsprechenden Säure möglich.^[59] Für den Fall von Tetrafluoroborat werden die Auswirkungen der unterschiedlichen Austauschreagenzien in Kap. 3.2.1 diskutiert.

Zur Charakterisierung von Ionischen Flüssigkeiten werden grundsätzliche gängige Analysemethoden wie NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie oder IR-Spektroskopie genutzt.^[57,60] Auch der Schmelzpunkt trägt zur Identifizierung bei.^[67,68] Weitere Charakterisierungsmethoden hängen stark von der Struktur der Ionischen Flüssigkeit ab, sind aber vielfältig.

Schwieriger wird es jedoch, wenn die Reinheit der Ionischen Flüssigkeit genauer untersucht werden soll. Oftmals werden mögliche Verunreinigungen mit den oben genannten Methoden nicht erfasst. So sind beispielsweise Halogenide in einem ¹H-NMR-Spektrum nicht zu sehen. Genauso sind sie meist zu leicht, um mit den gängigen Methoden der Massenspektrometrie detektiert zu werden.

Daher ist es Gegenstand der aktuellen Forschung, Methoden zur gezielten Analyse von Ionischen Flüssigkeiten zu optimieren.^[69] Genutzt werden dabei Reversed-Phase Flüssigchromatographie (RPLC)^{[70][71][72][73][74]}, Ionenpaarchromatographie (IPC)^{[75][76][77]}, Ionenchromatographie^{[78][79]}, hydrophile Interaktionschromatographie (HILIC)^{[80][81]} sowie Kapillarelektrophorese.^{[82][83]}

In der vorliegenden Arbeit soll die Methode der Ionenchromatographie genutzt werden, die in den folgenden Kapiteln vorgestellt wird.

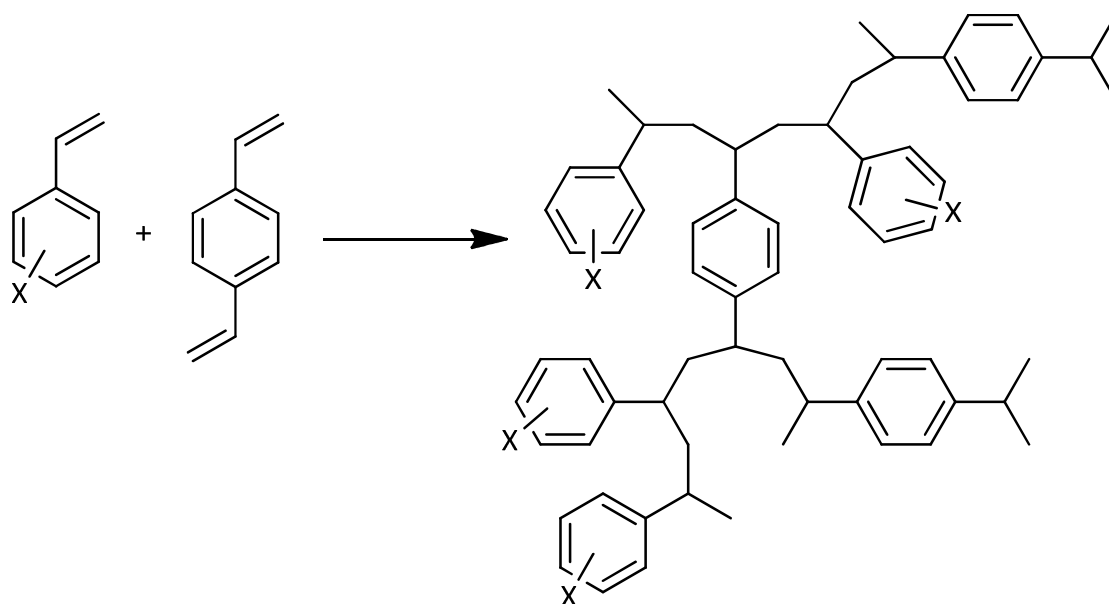
1.3 Ionenaustauschchromatographie

Die Ionenaustauschchromatographie ist ein Verfahren der Säulenchromatographie. Es wird zur Trennung und Analyse von Anionen und Kationen verwendet.^[84] Das Wort Chromatographie setzt sich aus den griechischen Begriffen *chroma* für Farbe und *graphein* für Schreiben zusammen. Dies ist historisch gesehen auf Michael Semjeowitch Tswett, einen russischen Botaniker, zurückzuführen. Bereits im Jahr 1903 befüllte er eine Glassäule mit feinverteiltem Calciumcarbonat, um es zur Trennung verschiedener Chlorophylle und Xanthophylle zu nutzen. Die auf diese Art getrennten Substanzen zeichneten sich als farbige Banden ab und prägten so den Begriff der Chromatographie.^[85]

Chromatographische Verfahren zeichnen sich durch die Trennung eines Gemischs ohne Stoffumwandlung aus. In der Regel schließt sich an die Trennung eine qualitative oder quantitative Analyse an.^[86] Chromatographien stellen eines der weltweit am häufigsten genutzten analytischen Verfahren dar. Dies ist vor allem der Entwicklung der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) zu verdanken, die aufgrund einer minutenschnellen Analyse als Standardverfahren in modernen Laboratorien nicht mehr wegzudenken ist.

Das chromatographische Verfahren beruht auf der kontinuierlichen Verteilung von Substanzen zwischen zwei nicht mischbaren Phasen. Bei der Flüssigchromatographie stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht der zu trennenden Probe zwischen der stationären, festen oder flüssigen Phase und der mobilen Phase, die sich mit einer definierten Flussrichtung bewegt, ein.^[84] Die stationäre Phase stellt im Fall der Ionenaustauschchromatographie ein Ionenaustauscherharz dar, die mobile Phase ist eine Flüssigkeit, der Eluent. Diese Zusammensetzung ist allerdings je nach Verfahren variabel. So wird beispielsweise bei der Gaschromatographie eine feste oder flüssige stationäre Phase mit einer gasförmigen mobilen Phase kombiniert, bei der Extraktionschromatographie können beide Phasen flüssig sein.

Als Austauscherharz der stationären Phase wird häufig ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat verwendet, das je nach Anwendungsbedarf funktionalisiert wird.



Anionentauscher:

$X = -\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{OH}^-)$ (stark basisch)

$X = -\text{NR}_2$ (schwach basisch)

Kationentauscher:

$X = -\text{SO}_3^-(\text{H}^+)$ (stark sauer)

Abb. 7: Schematische Darstellung eines Austauschharzes aus einem funktionalisierten Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat.

Zur Anionentrennung werden quartäre Ammoniumverbindungen oder primäre Amine genutzt. Die Kationentrennung bedarf funktionelle Gruppen entgegengesetzter Ladung, dort werden Sulfonat- oder Carboxylatgruppen eingesetzt.^[84] Um die funktionellen Gruppen nach außen hin elektrisch neutral zu halten, werden entsprechende Gegenionen in das Ionenaustauscherharz eingebracht.^[86,87]

Da die Art des Säulenmaterials einen wesentlichen Einfluss auf die vorliegende Arbeit hat, werden im Folgenden die beiden verwendeten Ionenaustauschersäulen AS14 und AS22 der Firma Thermo Scientific (Dionex) kurz vorgestellt. Die Unterschiede der beiden Säulen werden in mehreren Punkten deutlich. Während die AS14 quartäre Ammoniumgruppen mit Alkylresten als funktionelle Gruppe besitzt, ist die AS22 mit quartären Ammoniumgruppen mit Alkoholresten ausgestattet, was unter anderem Auswirkungen auf die Hydrophobie der Säulenmaterialien hat.^[88] ^[89] Die AS14 ist hydrophober, hat einen größeren Partikeldurchmesser (9.0 μm) und eine geringere Säulenkapazität (65 $\mu\text{eq/Säule}$) als die AS22 (Partikeldurchmesser: 6.5 μm ; Säulenkapazität: 210 $\mu\text{eq/Säule}$).^[88,89] All diese

1 Einleitung

Unterschiede, kombiniert mit einer unterschiedlichen Resistenz gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln, sorgen für die unterschiedlichen Trennverhalten der Säulen.

Das zu trennende Substanzgemisch wird im Eluenten gelöst über die stationäre Phase in der Trennsäule transportiert. Dort kommt es zu diversen Wechselwirkungen zwischen den beiden Phasen, ausschlaggebend ist dabei in der Regel die Coulomb-Wechselwirkung.^[84,86,90]

Passiert der Eluent die stationäre Phase, werden solange Eluentmoleküle adsorbiert, bis die stationäre Phase gesättigt ist. In dem Fall fließt der Eluent ohne Verzögerung durch die Säule.^[91] Befinden sich Analytionen in der Eluentlösung, so gehen diese stärkere Wechselwirkungen mit der stationären Phase ein und verdrängen die Eluentionen von den Austauscherplätzen des Harzes.^[84] Der Austausch verläuft nach dem in Abb. 8 dargestellten Schema.

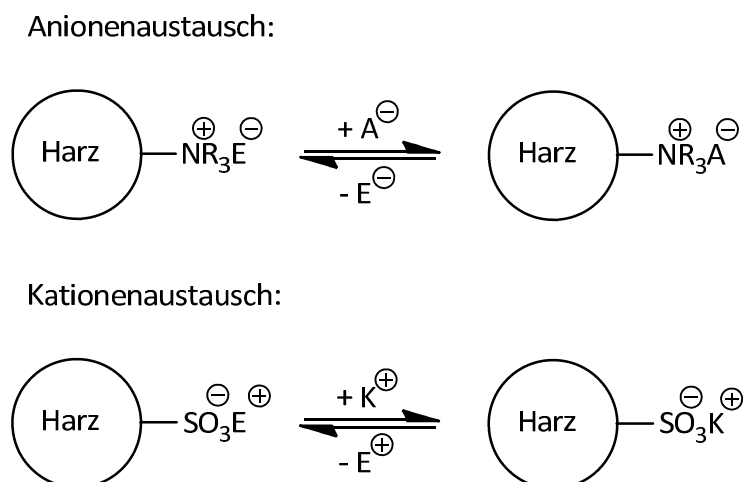


Abb. 8: Schematische Darstellung der Austauschreaktionen an der stationären Phase. Die Eluentionen ($E^{+/-}$) werden beim Anionenaustausch (oben) durch die Analytanionen (A^-) und beim Kationenaustausch (unten) durch die Analytkationen (K^+) ausgetauscht.

Für jedes Analytion geht genau ein Elutionen in Lösung über, so dass sich folgendes Verteilungsgleichgewicht (1) der Analytionen einstellt.^[86,87] K ist dabei der Verteilungskoeffizient.

$$K = \frac{c_{\text{Analytion am Austauscher}}}{c_{\text{Analytion in Lösung}}} \quad (1)$$

Die Lage des Gleichgewichts ist ionenspezifisch, sodass einzelne Ionen unterschiedlich lange auf der Säule verweilen. Dieses Konzept führt zur Trennung der verschiedenen Ionen. Die Verweilzeit der jeweiligen Substanz an der Säule wird als Retentionszeit t_R

1 Einleitung

bezeichnet.^[84,86,90] Die Retentionszeit ist abhängig von der Ionenladung, der Polarität und der Ionengröße im solvatisierten Zustand (Hydratradius).^[92] Bei gleicher Ladung verringert sich die Affinität zum Austauscherharz mit größer werdendem Hydratradius. Die Affinität der Elutionen sollte ähnlich der stationären Phase sein, um eine ausreichende Trennung zu erzielen.^[84] Dies wird bei Anionenaustauschsystemen typischerweise mit einem Gemisch aus Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonatlösungen erreicht.^[84] Auch Eluenten auf Basis von Natriumhydroxid oder Natriumborat sind praktikabel.

Für die Detektion der Analytionen gibt es vielfältige Möglichkeiten. Grundsätzlich wird zwischen spektroskopischen Verfahren, wie beispielsweise Fluoreszenz- oder UV/Vis-Messungen, und elektrochemischen Verfahren (zum Beispiel Leitfähigkeitsmessungen) unterschieden.^[86,91] Die Leitfähigkeitsdetektion, auch konduktometrische Detektion, ist ein häufig eingesetztes Verfahren, das auf der spezifischen Leitfähigkeit λ der einzelnen Ionen beruht. Da die Leitfähigkeit der Ionen konzentrationsabhängig ist, eignet sich dieses Verfahren zur quali- und quantitativen Bestimmung der Analytionen.^[91] Die Anhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration wird mit der Kohlrausch-Gleichung **(2)** beschrieben. K steht dabei für die Leitfähigkeit in der Lösung, λ_i für die Äquivalentleitfähigkeit der Ionen i und c_i für deren Konzentration.

$$K = 10^{-3} \sum_i \lambda_i c_i \quad (2)$$

Ein Problem, das bei der Leitfähigkeitsmessung bedingt durch die ebenfalls ionische Struktur des Eluenten zwangsläufig auftritt, ist die hohe Grundleitfähigkeit. Diese ist insofern problematisch, dass Analytsignale überdeckt und somit nicht detektiert werden können.^[84]

Um dieses Problem zu umgehen, muss die Grundleitfähigkeit des Eluenten gesenkt werden. Dies geschieht in der Regel mit Hilfe eines Suppressorsystems, über das die mobile Phase nach der Auftrennung geleitet wird.^[86] Ein Suppressor fungiert im Falle der Anionenanalytik als Kationentauscher, bei der Kationenanalytik ist es umgekehrt, dort dient er als Anionentauscher. Für den in der Anionenanalytik gängigen Fall des Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonateluenten bedeutet das, dass das Gegenion des Eluenten, in diesem Fall Natrium, durch ein Proton ausgetauscht wird. Somit entsteht aus der konjugierten Base einer schwachen Säure ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$) eine schwach dissoziierte Säure (H_2CO_3). Die Kohlensäure zerfällt zu CO_2 und H_2O , wird somit aus dem Gleichgewicht

1 Einleitung

entfernt und setzt die Grundleitfähigkeit herab.^[93] Der Suppressionsvorgang wird in Abb. 9 verdeutlicht.

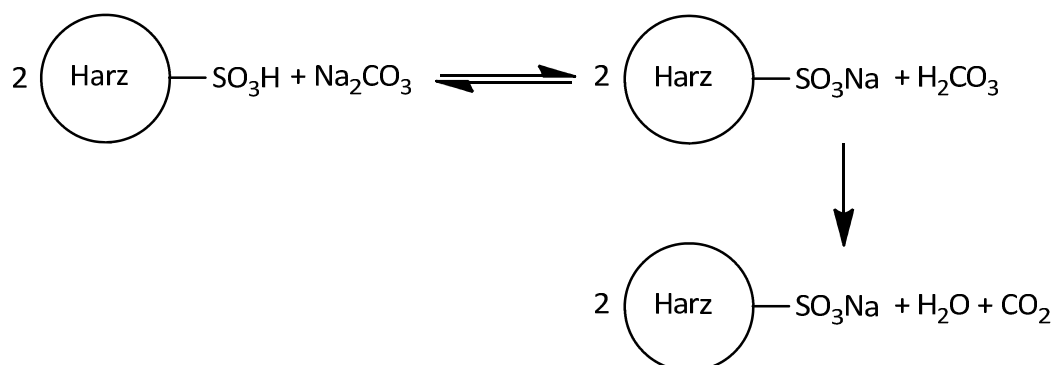


Abb. 9: Schematische Darstellung des Suppressionsvorgangs. Durch den Kationenaustausch des Eluentkations entsteht Kohlensäure, diese dissoziiert zu Kohlenstoffdioxid und Wasser.

Die Verwendung eines derartigen Suppressors ist allerdings dadurch limitiert, dass die Protonen aus dem System entfernt werden. Somit wird eine regelmäßige Regeneration notwendig.^[94] Des Weiteren würde eine Kationentauschersäule ein relativ großes Volumen erfordern, was eine Peakverbreiterung im Chromatogramm zur Folge hat. Somit kann die Auswertung erschwert und im schlimmsten Fall sogar verfälscht werden.^[95]

Daher werden in der Praxis Mikromembran-Suppressoren eingesetzt, die im kontinuierlichen Gegenstromprinzip arbeiten und somit einer Erschöpfung des Suppressors entgegenwirken.^[87] In Abb. 10 wird das Funktionsprinzip beispielhaft anhand von Natriumhydroxidlösung als Eluent bei einer Anionenanalyse veranschaulicht. Die Eluentlösung mit den Analytionen fließt durch den mittleren Hohlraum des Suppressors, an den beiden Außenseiten der Membran werden die benötigten Protonen durch Elektrolyse von Wasser zur Verfügung gestellt. Die für Oxonium- und Natriumionen durchlässige Membran erlaubt den Austausch zwischen Eluent- und Regenerationslösung und ermöglicht so die Protonierung des Eluenten, ohne dass eine Erschöpfung des Suppressors auftritt.

1 Einleitung

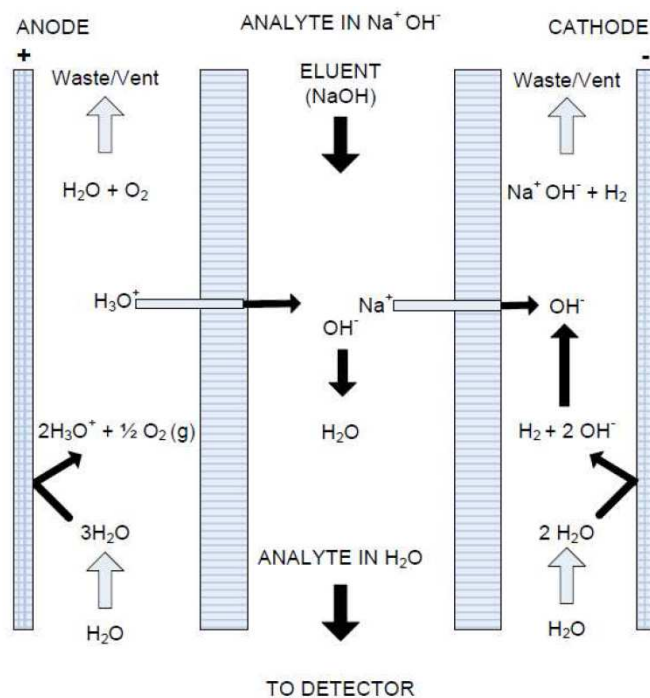


Abb. 10: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Mikromembransuppressors mit einem Natriumhydroxid-eluenten. Die Abbildung wurde aus Publikation [96] entnommen.

Der Einsatzbereich von Ionenaustauschchromatographen ist weitreichend. Häufig genutzt wird die Technik vor allem in der Umwelt- und Lebensmittelanalytik für die Untersuchung von Gewässer-, Boden- und Luftproben sowie die Bestimmung diverser Ionen in Getränken (z. B. Trinkwasser oder Wein) und Nahrungsmitteln wie Obst und Gemüse.^[97] Vielfach wird die Bestimmung derartiger Proben mittels DIN EN ISO-Norm geregelt. Doch auch viele Industriezweige profitieren von der Selektivität und hohen Empfindlichkeit der Methode. So wird die Ionenchromatographie in der Halbleiterindustrie genutzt, um beispielsweise Kontamination der Passivierungsschichten zu erfassen; die Wasch- und Haushaltsmittelindustrie erhält zuverlässig Aufschluss über die Zusammensetzung von z. B. Tensiden und Bleichmitteln und die Galvanische Industrie ist um eine Routinemethode zur Überprüfung der Beschichtungsbäder reicher.^[97] Eine weitere wichtige Rolle spielt die Ionenchromatographie in der Kraftwerksbranche, dort wird sie zur Wasseranalyse des Kühlwassers oder der Aufbereitungsanlagen genutzt.^[97] Des Weiteren hat sich die Analysemethode in der Medizinischen bzw. Klinischen Analytik durchgesetzt und gibt dort innerhalb von weniger Minuten Aufschluss über Inhaltsstoffe in beispielsweise Blut oder Urin.^[97]

1.4 Geräteaufbau

Der grundlegende Aufbau eines Ionenchromatographen wird im folgenden Kapitel anhand des ICS 1100 der Firma Thermo Scientific (Dionex) beschrieben, da dieses Modell für die vorliegende Arbeit verwendet wurde. Auf Modifikationen des Basismodells sowie die Auswahl verschiedener Ionentauschersäulen wird im späteren Verlauf der Arbeit eingegangen. In Abb. 11 ist auf der linken Seite ein Foto des ICS 1100 mit geöffneter Frontabdeckung zu sehen, rechts ist zur Übersichtlichkeit das Fließschema in der Standardkonfiguration des Geräts dargestellt.^[98]

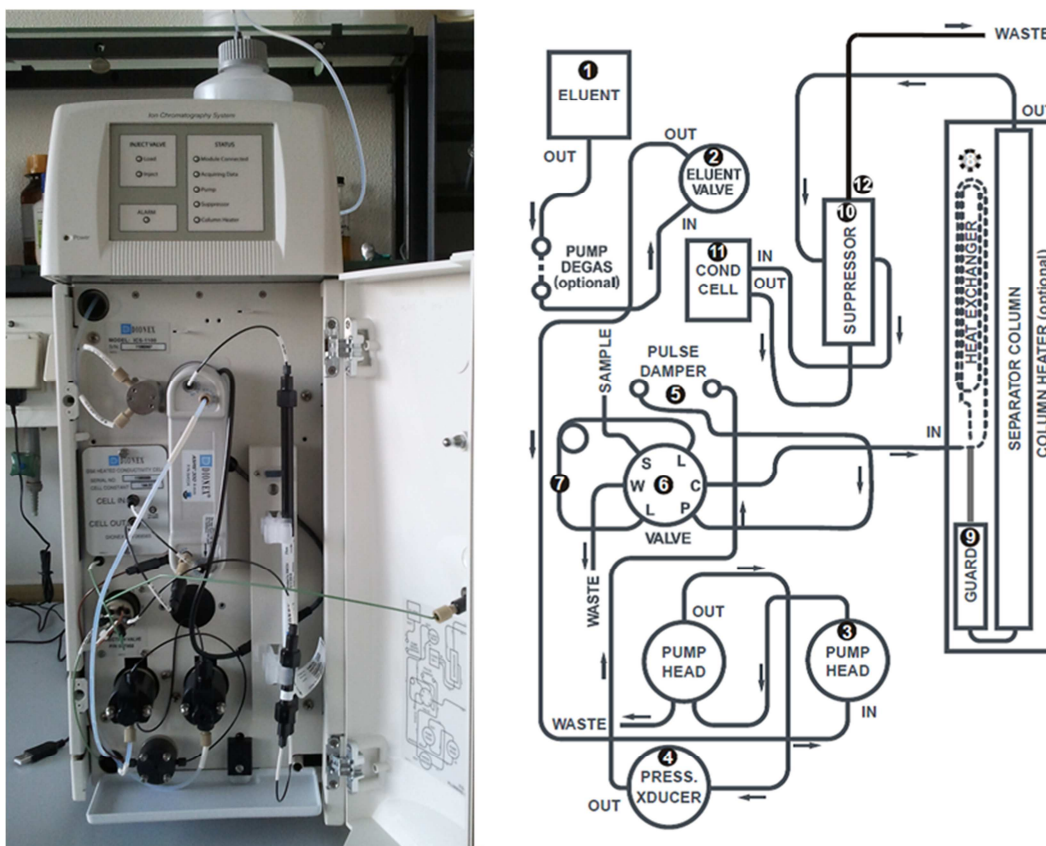


Abb. 11: Links: Frontansicht des ICS 1100 mit geöffneter Frontabdeckung; rechts: Fließschema des ICS 1100 in der Standardkonfiguration.^[98] Beschriftung der Einzelkomponenten (rechts):
1: Elutionsmittelreservoir; **2:** Ventil; **3:** Hochdruckpumpe; **4:** Druckmessumformer;
5: Pulsationsdämpfer; **6:** Injektionsventil; **7:** Injektionsschleife; **8:** Wärmetauscher (für beheizbare Säulen); **9:** Vor- und Hauptsäule; **10:** Suppressor; **11:** Leitfähigkeitsmesszelle; **12:** Abfall.

Aus dem Reservoir (**1**) wird der Eluent durch das Ventil (**2**) von der Hochdruckpumpe (**3**) angezogen. Von dort aus gelangt er über den Druckmessumformer (**4**), der den Druck des Eluenten im System misst, und den Pulsationsdämpfer (**5**) zum Injektionsventil (**6**). Bei dem

1 Einleitung

Injektionsventil handelt es sich um ein 6-Wege-Ventil, welches mit Hilfe der Software geöffnet oder geschlossen werden kann. Ihm angeschlossen ist die Injektionsschleife (7), welche im geschlossenen Zustand des Ventils (6) mit 25 µL Probelösung beladen werden kann. Wird das Ventil (6) geöffnet, fließt der Eluent über die Probenschleife (7) und transportiert die Probelösung über die Vor- und Hauptsäule (9) zum Suppressor (10) und anschließend zur Leitfähigkeitsmesszelle (11). Die Vorsäule dient dabei dem Schutz der Hauptsäule und kann bei Bedarf ausgetauscht werden. Bevor die Analytlösung in den Abfall gelangt, passiert sie ein zweites Mal den Suppressor (10), diesmal, um als Regenerationslösung und Protonendonator zur Verfügung zu stehen.

Der Ionenchromatograph ICS 1100 kann statt eines reinen wässrigen Eluenten auch mit einem Eluenten betrieben werden, der bis 100 % organische Reversed-Phase-Lösungsmittel wie Acetonitril oder Methanol enthalten kann. Da allerdings in diesem Fall die Autoregeneration des Systems aufgrund der verringerten Wassermenge nicht gewährleistet werden kann, muss das Basisgerät modifiziert und ein externes Wassermodul angeschlossen werden. Der Aufbau mit externem Wassermodul wird in Abb. 12 gezeigt.

1 Einleitung

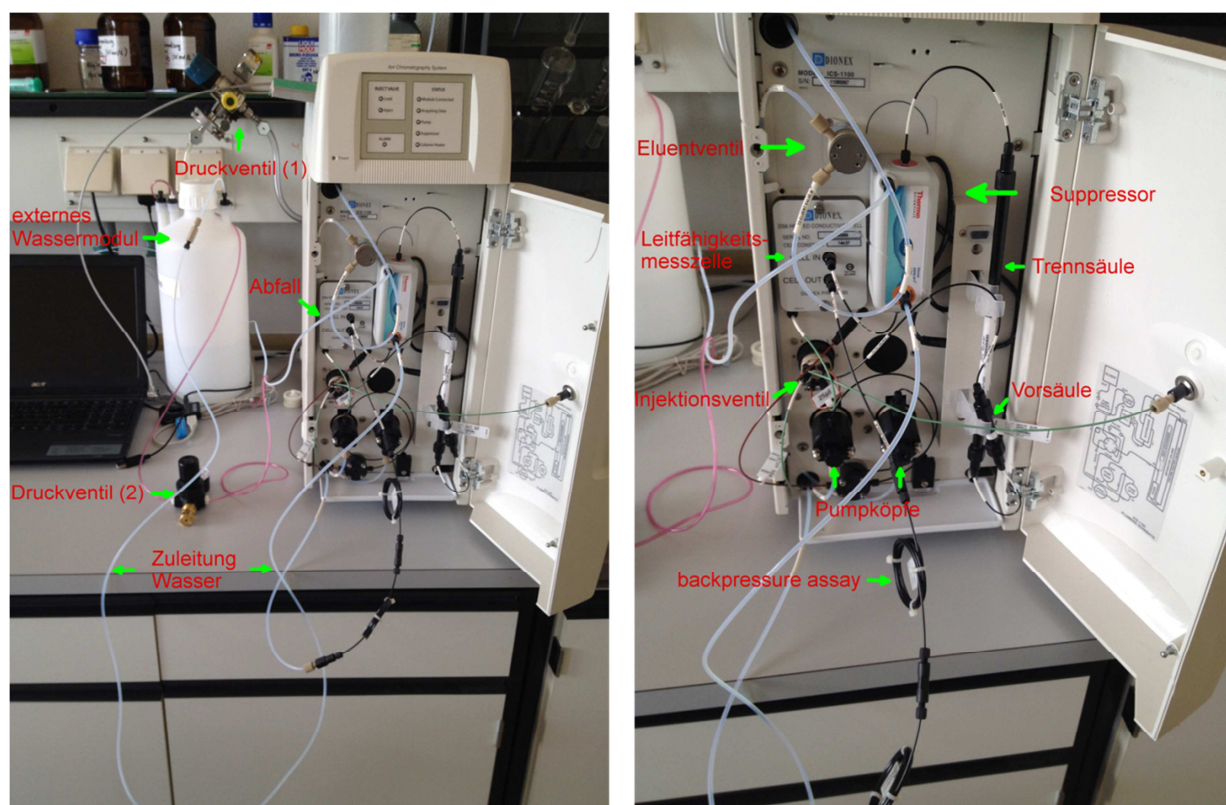


Abb. 12: Modifizierung des Basisgeräts ICS 1100 durch Anschluss eines externen Wassermoduls zur Regeneration des Suppressors. Links: Übersichtsaufnahme, rechts: detaillierte Ansicht der Komponenten (zur besseren Übersicht vgl. Abb. 11 und Abb. 13).

Das externe Wassermodule dient der Regeneration des Suppressors. Daher wird es mit dem Suppressor direkt verbunden, mittels Druckluft wird anschließend Reinstwasser aus dem Reservoir durch den Suppressor transportiert. Da die Analytlösung nun nach der Leitfähigkeitsmesszelle direkt in den Abfall transportiert wird, ist es notwendig, zwischen Leitfähigkeitsmesszelle und Abfall sog. Rückdruckschleifen einzubauen, die den Druck des Systems stabilisieren. Für den Fall der Autosuppression des ICS 1100 entfällt dieser Schritt, da der Fluss des Eluenten durch den Suppressor als Regeationslösung für die nötige Druckkonstanz sorgt. Zur besseren Übersicht ist das Fließschema der notwendigen Modifikationen bei Verwendung eines externen Wassermoduls in Abb. 13 gezeigt.

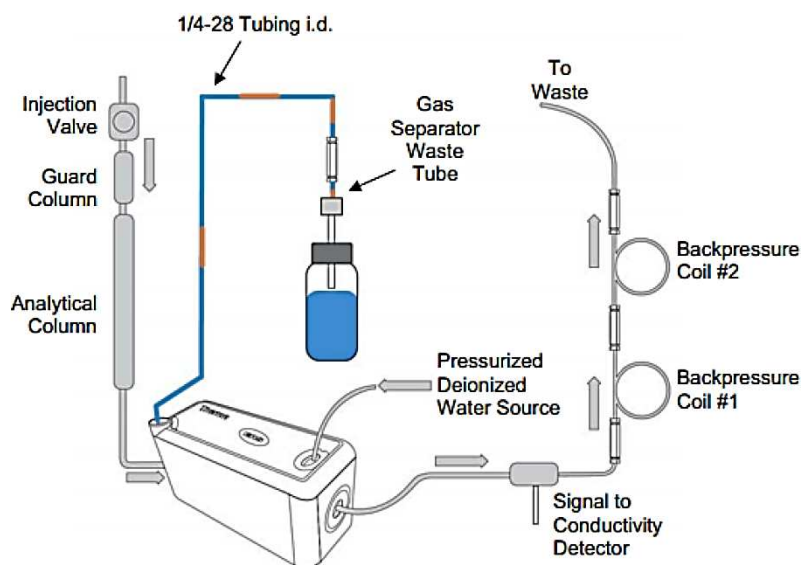


Abb. 13: Fließschema bei Verwendung eines externen Wassermoduls. Die Abbildung wurde aus Publikation [96] entnommen.

Die ICS 1100 ist ein Basissystem für Ionenaustauschchromatographen. Er wird vor allem in der Wasseranalytik für die Bestimmung einfacher anorganischer Anionen eingesetzt.^[99] Neben der Umrüstung auf das oben beschriebene externe Wassermodul ist es beispielsweise möglich, den Chromatographen für die Verwendung beheizbarer Austauschersäulen nachzurüsten.^[99] Auch die Nachrüstung mit automatischem Probengeber oder einem Modul für die Entgasung des Eluenten im Vakuum wäre möglich.^[99] Allerdings ist das System des ICS 1100 auf eine isokratische Eluentenzusammensetzung limitiert.^[98] Soll die Zusammensetzung oder Konzentration des Eluenten während einer Messung variiert werden, um eine bessere Auftrennung oder höhere Symmetrie der Peaks im Chromatogramm zu erreichen, ist ein Ionenchromatographiesystem mit mehr als einer Pumpe notwendig. Über mehrere Pumpen könnte ein Lösungsmittelgradient eingestellt werden.^[100]

1.5 Peakanalyse

Die Dokumentation und Auswertung der ermittelten Daten erfolgt über die Auftragung des Detektorsignals gegen die Zeit. Diese Darstellung wird in der Chromatographie als Chromatogramm bezeichnet (Abb. 14).

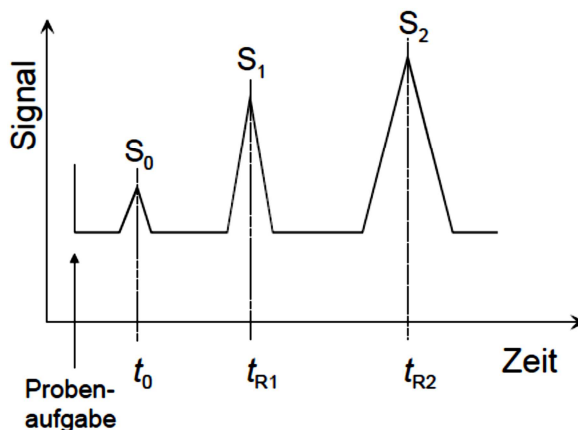


Abb. 14: Schematische Darstellung eines Chromatogramms. Die Abbildung wurde aus Publikation [101] entnommen.

Die Auswertung der Signale des Detektors erfolgt über die Retentionszeit (t_R). Dabei handelt es sich um die registrierte Zeit des Detektors von der Injektion bis zur Elution am Ende der Säule. Sie ist unter den angewandten Messparametern spezifisch für einen Analyten.^[84,102]

Die Retentionszeit eines Peaks wird anhand des Peakmaximums bestimmt. Sie dient zur Identifizierung durch den Vergleich mit Standardsubstanzen oder angelegten Bibliotheken. Die angewandten Bedingungen müssen für eine Qualifizierung identisch sein.^[84]

In Abb. 14 werden die beiden Substanzen S_1 und S_2 über eine Trennsäule zeitlich verzögert aufgetrennt und werden im Chromatogramm zu ihren charakteristischen Retentionszeiten t_{R1} und t_{R2} angezeigt. Die Substanz S_0 markiert die Totzeit t_0 des Systems. Es handelt es um die benötigte Zeit von der Injektion bis zur Detektion ohne jegliche Wechselwirkungen mit der stationären Phase. Diese Substanz wird ausschließlich von der Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase beeinflusst. Bei den in Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen markiert der Reinstwasserpeak die Totzeit t_0 . Um nun die Nettoretentionszeit t'_R (Gl. 3) eines Peaks zu bestimmen, wird die Durchflusszeit t_0 von der Retentionszeit t_R subtrahiert.^[84]

$$t'_R = t_R - t_0 \quad (3)$$

Die erhaltenen Signale entsprechen im Idealfall der Form der Gauß-Kurve und werden Peaks genannt. Mit Hilfe des Chromatogramms kann eine qualitative und quantitative Aussage über die getrennten Analyten einer Probe getroffen werden. Sowohl die Peakhöhe (h) als auch die Peakfläche sind proportional zur Analytkonzentration und können zur quantitativen Auswertung dienen. Jedoch kann die Peakhöhe abhängig von der Säulentemperatur oder der

1 Einleitung

Fließgeschwindigkeit der Eluenten sein. Die Peakfläche dagegen bleibt konstant und bietet sich deshalb für die Verwendung zur Quantifizierung an.

Aus den Peaks lassen sich weitere Kenngrößen ableiten, die zur Charakterisierung der chromatographischen Trennung erforderlich sind. Dies sind beispielsweise die Peakbasisbreite w_b oder die Peakbreite in halber Höhe w_h (Abb. 15).

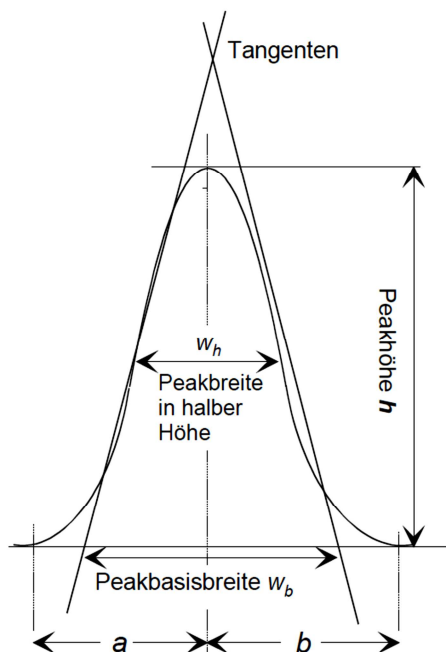


Abb. 15: Darstellung eines Peakprofils mit den zugehörigen Kenngrößen. Die Abbildung wurde aus Publikation [101] entnommen.

Das Trennvermögen der Säule wird anhand der Auflösung R beurteilt, die sich jeweils auf 2 benachbarte Peaks bezieht. R ist definiert als der Quotient aus dem Abstand der beiden Peakmaxima, der bestimmt wird durch die Differenz der Retentionszeiten t_{R1} und t_{R2} , und dem Mittel der Peakbasisbreiten w_{b1} und w_{b2} (Gl. 4).

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{w_{b1} + w_{b2}} \quad (4)$$

Ab einer Auflösung vom $R = 1.5$ erfolgt eine Basislinientrennung der beiden Peaks. Dies entspricht einem Optimum. Quantitative Auswertungen sind für $R \leq 0.8$ nicht möglich.^[101]

Der Kapazitätsfaktor k' beschreibt den Aufenthalt eines Analyten auf der stationären Phase und gibt an, welche Verzögerung die retardierende Substanz gegenüber einer nicht retardierenden Substanz erfährt (Gl. 5).

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{t'_R}{t_0} \quad (5)$$

1 Einleitung

Einen optimalen Kapazitätsfaktor k' gibt es nicht, in der Literatur werden Werte von 1 – 5 bzw. 10 angestrebt.^[84,103]

Die Selektivität α ist ein Maß für die Trennung der Peakmaxima zweier Substanzen mit den Kapazitätsfaktoren k'_1 und k'_2 (Gl. 6).

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} \quad (6)$$

Erstrebenswert sind hier Werte von 1.05 – 3.^[103]

Da die Symmetrie der Peaks eine große Herausforderung in der vorliegenden Arbeit darstellte, soll im Folgenden ausführlich auf den Asymmetriefaktor eingegangen werden. In Abb. 16 ist ein asymmetrischer Peak dargestellt.

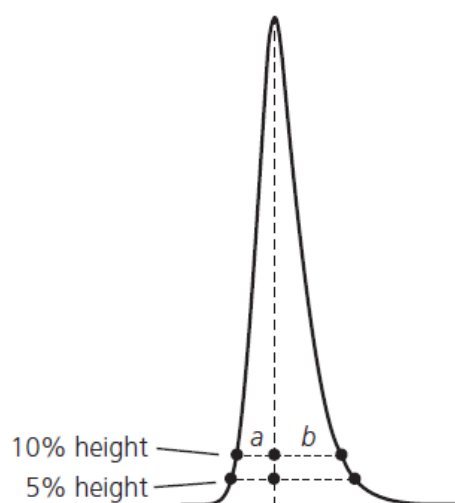


Abb. 16: Bestimmung des Asymmetriefaktors bei 10 % der Peak Höhe als Maß für die Asymmetrie des Peaks. Die Abbildung wurde aus der Publikation [104] entnommen.

Der Asymmetriefaktor (A_S) ist definiert als das Verhältnis der Strecke a zu b bei der Peakhöhe von 10 % eines Peaks ($h_{10\%}$) beginnend von der Basislinie (Gl. 7).

$$A_S = \frac{b}{a} \quad (7)$$

Bei einer Gaußverteilung sind die Strecken a und b identisch und der Asymmetriefaktor $A_S = 1$. Werte > 1 werden als Tailing bezeichnet, da die Strecke $b > a$ ist. Hierbei beobachtet man einen schnellen Anstieg und einen langsamen Abfall des Peaks. Umgekehrt spricht man vom Fronting und die ermittelten Werte sind < 1 . Hier steigt der Peak langsam an und fällt schnell ab.^[84,104] Tailing ist häufiger zu beobachten als Fronting.^[84,103]

1 Einleitung

Eine quantitative Analyse ist nur mit großem Fehler möglich, denn asymmetrische Peaks haben eine niedrigere Höhe als symmetrische Peaks. Hierbei gilt: Je breiter der Peak umso niedriger ist dieser, denn die Fläche des Peaks bleibt immer gleich groß.^[95] Es ändert sich die Breite und somit auch die Höhe der Peaks bei Messungen gleicher Substanz. Eine qualitative Analyse wird ebenfalls erschwert, weil dazu in der Regel der Startpunkt und der Endpunkt des Peaks detektiert werden müssen.^[95] Diese ändern sich jedoch bei asymmetrischen Peaks, auch bei gleichem Analyt. Asymmetrische Peaks entstehen dann, wenn mehr als ein Retentionsmechanismus abläuft und einer dieser Mechanismen überladen ist.^[95] Allgemein werden Werte zwischen 0.9 bis 1.1 angestrebt.^[104,105] Werte bis 1.5 werden jedoch auch toleriert.^[95]

2 Zielsetzung und Motivation

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit dem vorhandenen Ionenchromatographiesystem ICS 1100 eine Methode zu erarbeiten, die die schnelle und simultane Analyse der Anionen in Ionischen Flüssigkeiten ermöglicht. Die Herausforderung dabei stellte die Beschränkung auf das verwendete System dar, da eine Analyse mit einem Basissystem wie der ICS 1100 bislang nicht bekannt ist. Bisher gängig genutzte Methoden der Ionenaustauschchromatographie zur quali- und quantitativen Analyse Ionischer Flüssigkeiten sind in Kap. 1.2 und Kap. 0 dargestellt. Oft sind diese Systeme in ihrer Modifikation allerdings auf die Analytik bestimmter Anionen einer Ionischen Flüssigkeit begrenzt, sodass es eine Modifikation oder Neuanschaffung eines weiteren Ionenaustauschchromatographen für andere Anwendungsgebiete erfordert.

Die Verwendung der ICS 1100 als kostengünstiges Basisgerät sollte somit eine Alternative zu anderen bereits bekannten Methoden darstellen. Gleichzeitig sollte die Analytik einfacher anorganischer Anionen weiterhin möglich bleiben, sodass das System neben der Analytik der Ionischen Flüssigkeiten nach wie vor für die Umwelt- oder Trinkwasseranalytik zur Verfügung steht.

Mit der so entwickelten Methode galt es, verschiedene Tetrafluoroborat-, Hexafluorophosphat-, Triflatimid- und Tosylat-basierte Ionische Flüssigkeiten zu analysieren. Die Ionischen Flüssigkeiten wurden von Herrn Dr. Kai Schütte und Frau. Dipl. Chem. Susann Wegner zur Verfügung gestellt. Im Anschluss sollte die Anionenreinheit der Ionischen Flüssigkeiten unter Berücksichtigung verschiedener Faktoren beurteilt werden. Ein Augenmerk sollte dabei auf dem Vergleich verschiedener Chargen untereinander liegen. Ebenso sollten, sofern möglich, unterschiedliche Synthesewege für eine Ionische Flüssigkeit in Bezug auf die resultierende anionische Reinheit diskutiert werden. Auch sollten einige Proben aus Kooperationen analysiert und mit den arbeitskreisinternen Proben verglichen werden. Dies dient der Beurteilung der arbeitskreisintern durchgeführten Synthesen und den daraus erhaltenen Ionischen Flüssigkeiten.

Abschließend sollte die Hydrolyse der Ionischen Flüssigkeiten für Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat und Triflatimid untersucht werden. Dazu sollte je Anion beispielhaft eine Probe einmal frisch hergestellt und einmal nach einer Alterung von 7 Tagen analysiert werden.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Die Methode der Ionenchromatographie für die Analyse von Ionischen Flüssigkeiten ist nicht neu. Sie wird bereits vielfach für die Analyse der Anionen oder Kationen der Ionischen Flüssigkeiten sowie deren Verunreinigungen eingesetzt. Dabei ist jedoch die Auflösung der Chromatogramme nicht trivial. So kann es vorkommen, dass zwar Fluorid, Bromid und Chlorid gut von dem Anion der Ionischen Flüssigkeit (in diesem Fall Tetrafluoroborat) getrennt werden können, Iodid sich aber mit Tetrafluoroborat überlagert.^[106] Auch veröffentlicht sind Messungen, in denen zwar eine gute Trennung der einzelnen Bestandteile erreicht wurde, die Asymmetrie der Peaks aber inakzeptabel hoch ist.^[107,108] Ein solches Chromatogramm ist in Abb. 17 gezeigt.

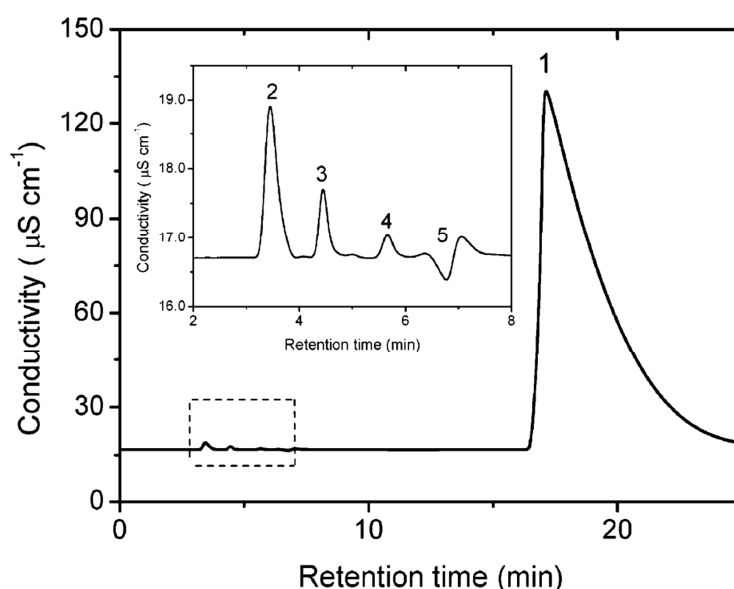


Abb. 17: Chromatogramm von [BMIm][BF₄]. Flussrate: 1.00 mL/min, nach 10 min: 1.60 mL/min; Eluent: 3.2 mmol/L Natriumcarbonat und 1.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat. Die Abbildung wurde der Publikation [107] entnommen.

Deutlich bessere Auflösungen werden meist durch Verwendung eines Gradientensystems erzielt.^[109,110] In Abb. 18 ist ein Beispielchromatogramm zur Trennung von Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat und Perchlorat unter Verwendung eines Gradientensystems gezeigt.

3 Ergebnisse und Diskussionen

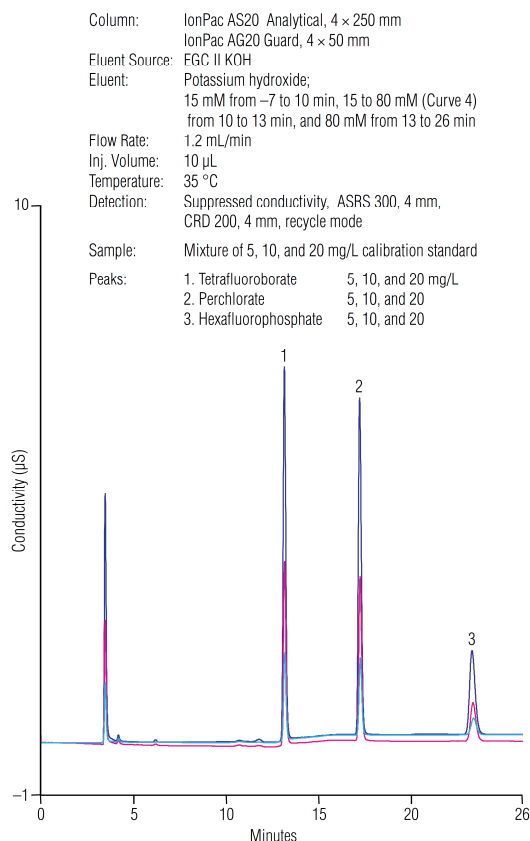


Abb. 18: Chromatogramm von Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat und Perchlorat. Flussrate: 1.20 mL/min, nach 10 min: 1.60 mL/min; Eluent: Kaliumhydroxidlösung in veränderlicher Konzentration, genaue Angaben in der Abb. aufgeführt. Die Abbildung wurde der Publikation [110] entnommen.

Ebenfalls positiv auf die Auflösung der Chromatogramme wirken sich sogenannte reagenzfreie Eluentengeneratoren aus, bei denen der hochreine Eluent in kontinuierlich regenerierten Kartuschen direkt im System erzeugt wird.^[97] Somit entfällt die störungsanfällige manuelle Herstellung des Eluenten. Auf diese Art ist es beispielsweise gelungen, die Hydrolyse von Hexafluorophosphat in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen.^[111]

Häufig ist zwar die Analyse eines Anions einer Ionischen Flüssigkeit mit der Ionenchromatographie publiziert, jedoch sind kaum Methoden bekannt, die ohne Modifikation des Systems verschiedene Ionische Flüssigkeiten nachweisen können.^[106,112]

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit dem vorhandenen Ionenchromatographiesystem ICS 1100 eine Methode zu erarbeiten, die die schnelle und simultane Analyse der Anionen in Ionischen Flüssigkeiten ermöglicht.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde zunächst versucht, eine Methode in der ursprünglichen Gerätekonfiguration (ICS 1100, Anionenaustauschersäule AS 14, Suppressor AERS 500 (Autoregeneration), Leitfähigkeitsdetektion; die genauen Parameter sind Kap. 5.1 zu entnehmen) zu entwickeln. Die Ergebnisse zu diesem Teil der Arbeit sind in Kap. 3.1.1 beschrieben.

Um zu testen, ob das System der ICS 1100 grundsätzlich für die Analyse der gewünschten Anionen geeignet ist, wurden Testmessungen ohne Trennsäule durchgeführt. Alle Ergebnisse hierzu finden sich in Kap. 3.1.2.

Da die Methode mit der Trennsäule AS 14 allerdings nicht zielführend war, wurde das Ionenchromatographiesystem modifiziert (ICS 1100, Anionenaustauschersäule AS 22, Suppressor AERS 500 (externes Wassermodul zu Regeneration), Leitfähigkeitsdetektion; die genauen Parameter sind Kap. 5.1 zu entnehmen). Alle Ergebnisse zu diesem Teil der Arbeit finden sich in Kap. 3.1.3.

Mit der erfolgreich entwickelten Methode wurden die Tetrafluoroborat-basierten (3.2.1), Hexafluorophosphat-basierten (3.2.3), Triflatimid-basierten (3.2.5) und Tosylat-basierten (3.2.7) Ionischen Flüssigkeiten bezüglich ihrer Reinheit analysiert.

Zusätzlich wurde die Hydrolyse von Tetrafluoroborat (3.2.2), Hexafluorophosphat (3.2.4) und Triflatimid (3.2.6) untersucht.

Vor jedem Messzyklus wurde Reinstwasser als Blindprobe vermessen. Auffällige Befunde in den Blindproben wurden, wenn nötig, von den Messwerten subtrahiert. Wenn jedoch Verunreinigungen auftraten, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten, wurde angenommen, dass es sich um Verunreinigungen im Chromatographen handelte. In diesem Fall wurde das System des ICS 1100 gründlich gespült, bevor mit der nächsten Messung fortgefahren wurde.

3.1 Methodenentwicklung

3.1.1 Trennsäule AS 14

Das Ionenaustauschchromatographiegerät ICS 1100 ist ein System, das standardmäßig zur Analyse einfacher anorganischer Anionen in wässriger Lösung (wie beispielsweise Trinkwasser) genutzt wird. Dafür ist es mit der Anionenaustauschersäule AS 14, dem Suppressor AERS 500 (Autoregeneration) und einer Leitfähigkeitsmesszelle ausgestattet. Die genauen Parameter sind Kap. 5.1 zu entnehmen. Auf Basis von diesem System sollte zunächst versucht werden, eine Methode für die Auftrennung sowie die quali- und quantitative Analyse der Anionen in ionischen Flüssigkeiten zu entwickeln.

Der Unterschied zu der in Kap. 3.1.3 beschriebenen Methode liegt in der Wahl der Anionenaustauschersäule. Die hier verwendete Säule AS 14 wird in der Regel zur Analyse kleiner ein- und mehrwertiger Anionen in Wasserproben genutzt. In Abb. 19 ist ein Beispielchromatogramm aller gängigen mit der AS 14 trennbaren Anionen gezeigt.

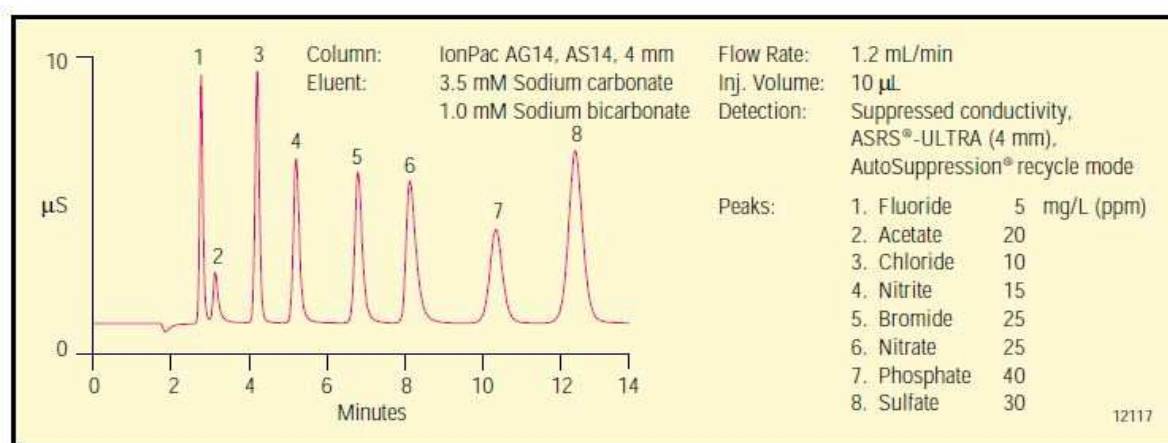


Abb. 19: Beispielchromatogramm aller gängigen Anionen, die Auftrennung erfolgte mittels der Austauschersäule AS 14. Die Abbildung wurde aus Publikation [88] entnommen.

Das Substrat des Anionenaustauschers in der Säule ist eine stark vernetzte Schicht makroporöser Harzkügelchen mit dem Durchmesser von 9 μ m. Sie besteht aus Ethylenvinylbenzol, welches zu 55 % mit Divinylbenzol vernetzt ist.^[88] Funktionalisiert ist das Polymer mit quartären Ammoniumgruppen mit Alkylresten, daraus resultiert eine mittelhohe Hydrophobie des Materials.^[97] Die Säulenkapazität beträgt 65 μ eq/Säule.^[88]

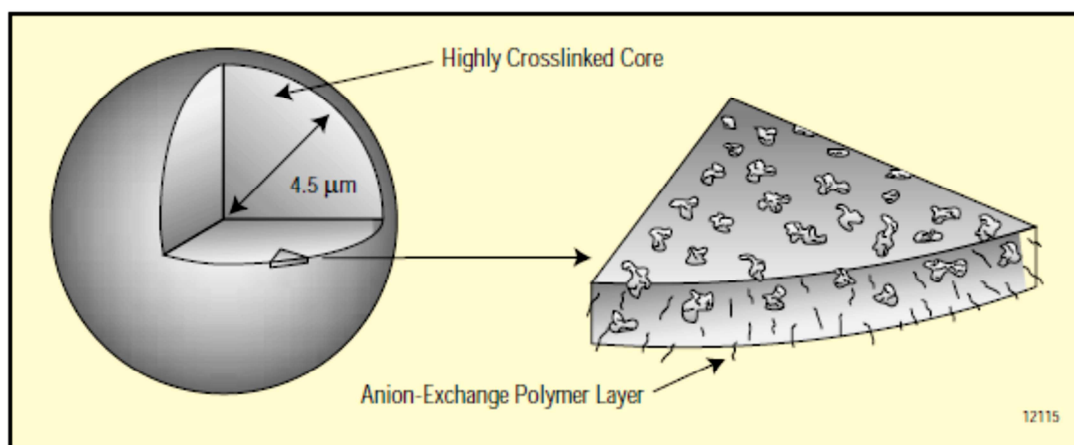


Abb. 20: Struktur einer Harzkugel, die als Säulenmaterial der AS 14 dient. Die Abbildung wurde der Publikation [88] entnommen.

Sämtliche Testmessungen wurden zunächst mit den entsprechenden Salzen der Anionen durchgeführt. Als Test für alle tetrafluorborathaltigen ionischen Flüssigkeiten wurde Kaliumtetrafluoroborat verwendet, Ammoniumhexafluorophosphat diente als Testsubstanz für alle hexafluorophosphathaltigen ionischen Flüssigkeiten und Lithiumtriflatimid ersetzte die Verwendung triflatimidhaltiger ionischer Flüssigkeiten.

Es wurden verschiedene Eluenten, Eluentengemische und -konzentrationen auf ihre Eignung zur Auftrennung mit Hilfe der Trennsäule AS 14 getestet. Die einzelnen Testmessungen sollen in den folgenden Kapiteln diskutiert werden.

Alle Messungen wurden grundsätzlich dreimal durchgeführt, bei starken Abweichungen oder anderen Vorkommnissen wurden einzelne Messungen auch mehrmals wiederholt.

Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonateluente

Vor jeder Messreihe wurde eine Blindprobe mit Reinstwasser vermessen. Die meisten im Chromatogramm auftretenden Störsignale sind auf Verunreinigungen des Reinstwassers oder des Chromatographiesystems zurückzuführen und werden daher als Blindwert bei der Auswertung abgezogen.

Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonatlösungen sind gängige Eluenten in der Anionenchromatographie. Dort werden sie in verschiedenen Konzentrationen und Verhältnissen eingesetzt.^[97] Daher wurde dieses Eluentengemisch in verschiedenen Konzentrationen als erste Tests für die Trennung und Analyse der Salze eingesetzt.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Das Eluentengemisch von 2.5 mmol/L Natriumcarbonat und 2.5 mmol/L Natriumhydrogencarbonat ergab für Kaliumtetrafluoroborat das in Abb.21 gezeigte Chromatogramm

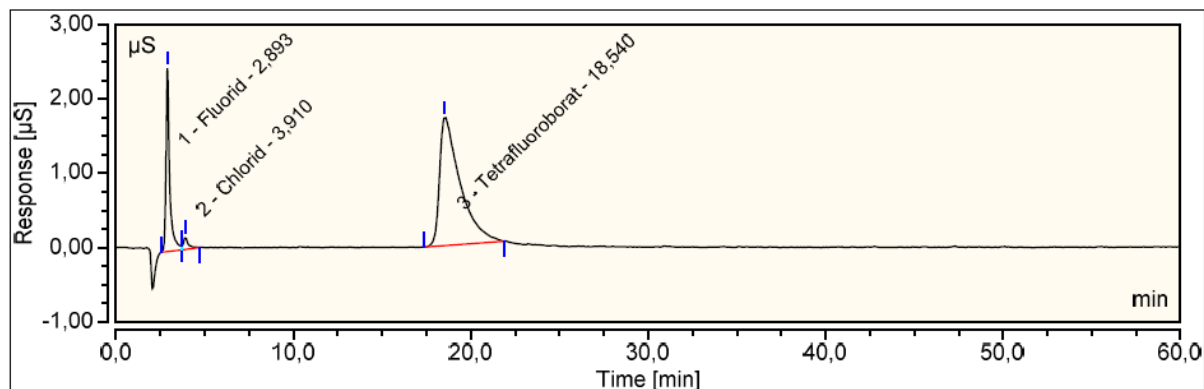


Abb. 21: Chromatogramm von Kaliumtetrafluoroborat. Säule: AS 14; Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 2.5 mmol/L Natriumcarbonat und 2.5 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 60 min.

Neben dem Tetrafluoroboratpeak bei $t_R = 18.5$ min sind Verunreinigungen von Fluorid ($t_R = 2.9$ min) und Chlorid ($t_R = 3.9$ min) zu erkennen. Der Chloridpeak ist auf Verunreinigungen im System zurückzuführen. Er würde bei einer quantitativen Auswertung berücksichtigt und der Blindwert abgezogen werden. Die Anwesenheit von Fluorid dagegen lässt auf eine Hydrolyse des Tetrafluoroborats in wässriger Lösung schließen. Dieses Phänomen ist literaturbekannt.^[113] Auf die Hydrolyse der Anionen der Ionischen Flüssigkeiten wird im späteren Verlauf der Arbeit ausführlicher eingegangen (vgl. z. B. Kap. 3.2.2). Da die Hydrolyse Einfluss auf den Tetrafluoroboratgehalt hat, wurden die Lösungen von Tetrafluoroborat jeden Tag frisch angesetzt und innerhalb eines Tages verbraucht.

Es fällt auf, dass der Tetrafluoroboratpeak eine hohe Asymmetrie aufweist. Der Asymmetriefaktor liegt bei $A_S = 2.4$. Dieser Wert ist inakzeptabel hoch für eine korrekte Analyse (vgl. Kap. 1.5). Die Eluentenzusammensetzung von 2.5 mmol/L Natriumcarbonat und 2.5 mmol/L Natriumhydrogencarbonat ist somit nicht geeignet für die Trennung und Analyse von Tetrafluoroborat.

Dennoch wurden mit dem Eluentengemisch Testmessungen von Hexafluorophosphat (Abb. 22) und Triflatimid (Abb. 23) durchgeführt.

3 Ergebnisse und Diskussionen

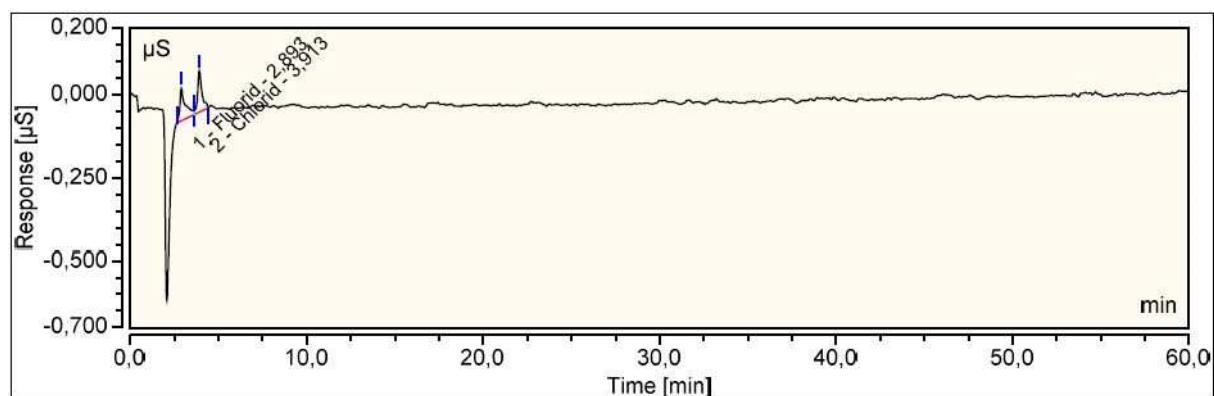


Abb. 22: Chromatogramm von Ammoniumhexafluorophosphat. Säule: AS 14; Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 2.5 mmol/L Natriumcarbonat und 2.5 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 60 min.

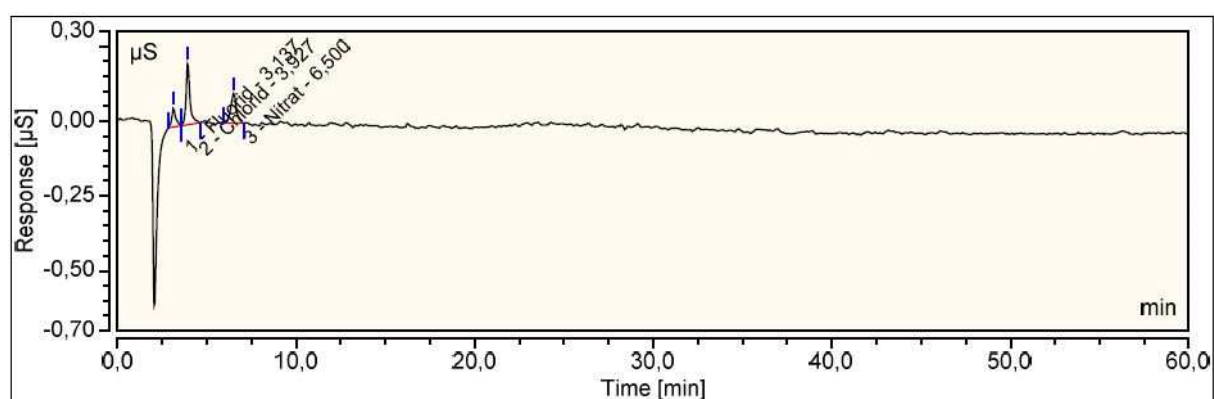


Abb. 23: Chromatogramm von Lithiumtriflatimid. Säule: AS 14; Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 2.5 mmol/L Natriumcarbonat und 2.5 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 60 min

In beiden Chromatogrammen finden sich Spuren von Chlorid und Fluorid. Diese sind, wie schon bei Tetrafluoroborat, auf Verunreinigungen zurückzuführen. Der Fluoridpeak bei der Messung von Hexafluorophosphat kann auch ein Hinweis auf mögliche Hydrolyse in wässriger Lösung sein (vgl. z. B. Kap. 3.2.2). Da die Hydrolyse Einfluss auf den Hexafluorophosphatgehalt hat, wurden die Lösungen von Hexafluorophosphat jeden Tag frisch angesetzt und innerhalb eines Tages verbraucht.

Auffällig ist jedoch, dass weder Hexafluorophosphat noch Triflatimid in einem der Chromatogramme zu sehen ist. Daran änderte sich auch bei folgenden Messungen mit unterschiedlicher Eluentenkonzentration an Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat nichts.

Des Weiteren wurden Testmessung mit einem Eluentengemisch von 3.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat durchgeführt. Diese

3 Ergebnisse und Diskussionen

Eluentenkonzentration gilt als Standardkonzentration für die Verwendung der Trennsäule AS 14.^[88]

Tetrafluorborat kann mit dieser Eluentenkonzentration aufgetrennt und detektiert werden (Abb. 24).

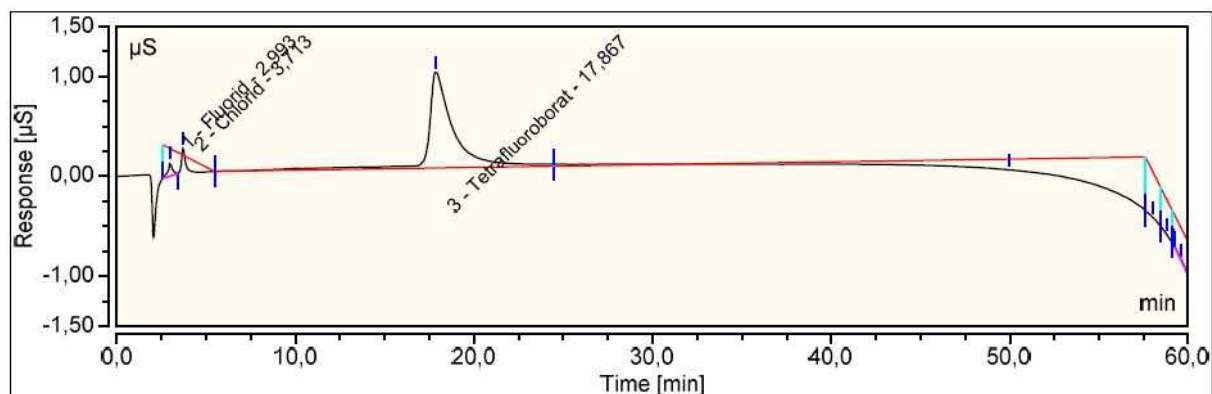


Abb. 24: Chromatogramm von Kaliumtetrafluorborat. Säule: AS 14; Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 3.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 60 min.

Auffällig ist der starke Abfall der Grundlinie nach etwa 50 min. Dieser ist vermutlich auf einen Defekt des Pumpenkopfes zurückzuführen. Dieser Defekt trat zwar erst im späteren Verlauf der Arbeit auf, es ist jedoch möglich, dass auch bei dieser Messung schon anfängliche Mängel vorhanden waren. Im Bereich der Peaks von Fluorid, Chlorid und Tetrafluorborat verläuft die Basislinie konstant, daher kann die Messung in diesem Bereich ausgewertet werden. Da die Messung jedoch aufgrund der hohen Asymmetrie des Tetrafluorboratpeaks (Asymmetriefaktor $A_S = 2.6$) unabhängig von der abfallenden Basislinie nicht zielführend war, wurde dem Problem hier nicht weiter nachgegangen. Die Retentionszeit von $t_R = 17.9$ min ist kleiner als die der Messung zuvor bei äquimolarer Eluentenkonzentration. Dies lässt auf eine höhere Affinität des Eluenten schließen.

Die Testmessungen für Hexafluorophosphat und Triflatimid blieben bei der Eluentenzusammensetzung von 3.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat erfolglos, in beiden Fällen wurde in den Chromatogrammen lediglich Chlorid (bei der Messung von Triflatimid) sowie Chlorid und Fluorid (bei der Messung von Hexafluorophosphat) detektiert. Weder Hexafluorophosphat noch Triflatimid tauchen im Chromatogramm auf.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Anschließend wurde ein Eluentengemisch aus ein 6.4 mmol/L Natriumcarbonat- und 2.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat getestet, da dieses auch häufig in Kombination mit der Trennsäule AS 14 verwendet wird.^[98] Das Chromatogramm der Testmessung mit Tetrafluoroborat ist in Abb. 25 gezeigt.

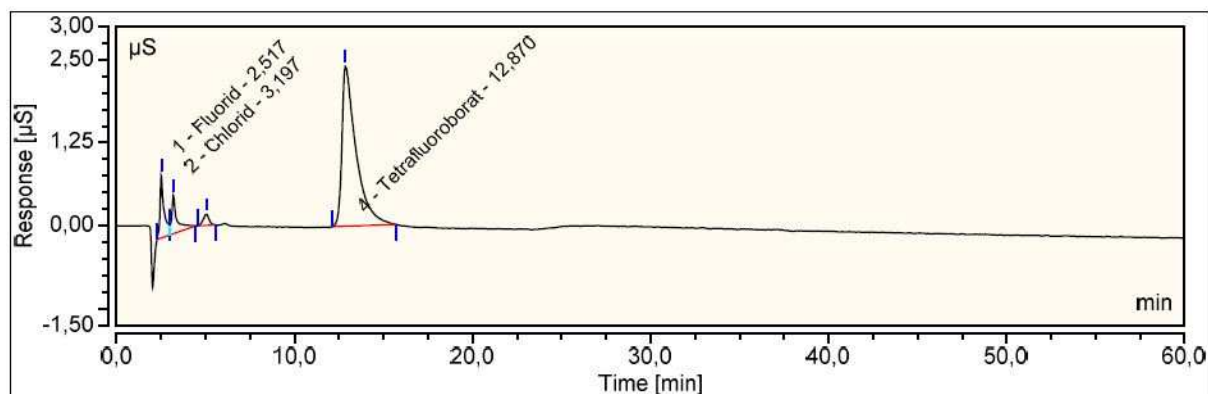


Abb. 25: Chromatogramm von Kaliumtetrafluoroborat. Säule: AS 14; Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 6.4 mmol/L Natriumcarbonat und 2.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 60 min.

Neben Fluorid und Chlorid wird Tetrafluoroborat als asymmetrischer Peak ($A_S = 2.4$) bei einer Retentionszeit von $t_R = 12.9$ min detektiert. Zwischen dem Chlorid- und dem Tetrafluoroboratpeak ist ein weiterer Peak zu erkennen, der allerdings in Abb. 25 nicht beschriftet ist. Aufgrund seiner Retentionszeit kann er Nitrat zugeordnet werden. Eine automatische Zuordnung über die Software des ICS 1100 hat allerdings nicht stattgefunden, da die Retentionszeit von Nitrat in der genutzten Methode nicht definiert wurde. Die erneut verkürzte Retentionszeit von $t_R = 12.9$ min bestätigt die Annahme der letzten Messung, dass eine höhere Salzkonzentration des Eluenten eine erhöhte Affinität zur Folge hat und somit die Retentionszeit verkürzt.

Aufgrund der hohen Asymmetrie erwies sich letztendlich auch die Eluentenzusammensetzung von 6.4 mmol/L Natriumcarbonat- und 2.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat als nicht geeignet für die Analyse von Tetrafluoroborat. Weitere Versuche der Trennung und Analyse von Tetrafluoroborat wurden mit Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat nicht unternommen.

Auch die Testmessungen von Hexafluorophosphat und Triflatimid blieben erfolglos. Die Chromatogramme der beiden Analysen zeigten erneut lediglich Spuren von Fluorid und Chlorid, weder Hexafluorophosphat noch Triflatimid konnten detektiert werden.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Anstatt wie bisher die Salzkonzentration weiter zu erhöhen, wurde bei einem letzten Versuch eine niedrigere Konzentration an Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat gewählt (3.3 mmol/L Natriumcarbonat, 1.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat). Auf die Messung von Tetrafluorborat wurde hier verzichtet, die Messungen von Hexafluorophosphat und Triflatimid blieben erfolglos. Keines der Anionen konnte detektiert werden.

Zusammenfassend waren alle Gemische aus Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonateluents für die Analyse von Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat und Triflatimid ungeeignet. Während Hexafluorophosphat und Triflatimid gar nicht detektiert werden konnten, zeigte sich Tetrafluorborat in Kombination mit der verwendeten Säule AS 14 als Peak mit einer inakzeptabel hohen Asymmetrie.

Natriumborateluents

Natriumborat ist ein Salz, das neben Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat häufig als Eluent für die Ionenchromatographie genutzt wird.^[88,114] Da das Material der Trennsäule AS 14 mit diesem Salz kompatibel ist, wurde eine Natriumboratlösung mit einer Konzentration von 10.0 mmol/L als Eluent getestet. Die übrigen Parameter der Messungen mit Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat wurden beibehalten. Abb. 26 zeigt das Chromatogramm von Tetrafluorborat.

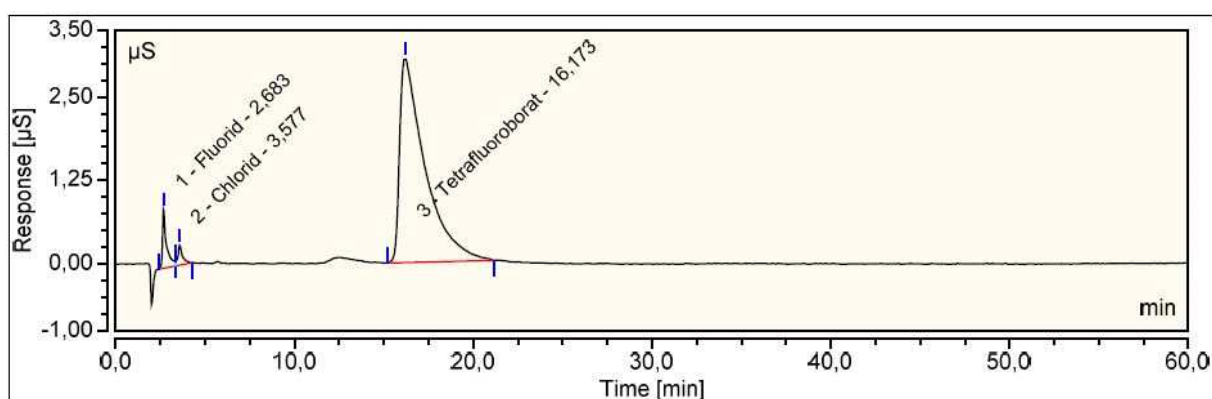


Abb. 26: Chromatogramm von Kaliumtetrafluorborat. Säule: AS 14; Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 10.0 mmol/L Natriumborat; Laufzeit: 60 min.

Wiederrum zeigen sich Verunreinigungen von Fluorid und Chlorid sowie ein schwacher Peak bei etwa $t_R = 12$ min, der allerdings nicht zugeordnet werden konnte. Tetrafluorborat ist bei

3 Ergebnisse und Diskussionen

einer Retentionszeit von $t_R = 16.2$ min als stark asymmetrischer Peak mit einem Asymmetriefaktor von $A_s = 3.5$ zu sehen. Die Asymmetrie des Peaks ist deutlich höher als die bei den vorherigen Messungen mit Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat. Da jedoch aufgrund der starken Retentionsmechanismen von Borat nicht zu erwarten ist, dass andere Eluentkonzentrationen das Peaktailing minimieren können, wird von weiteren Testmessungen mit Natriumborat als Eluent zur Trennung und Analyse von Kaliumtetrafluoroborat abgesehen.

Ammoniumhexafluorophosphat und Lithiumtriflatimid wurden ebenfalls mit einem Natriumborateluenten der Konzentration 10.0 mmol/L vermessen (Abb. 27).

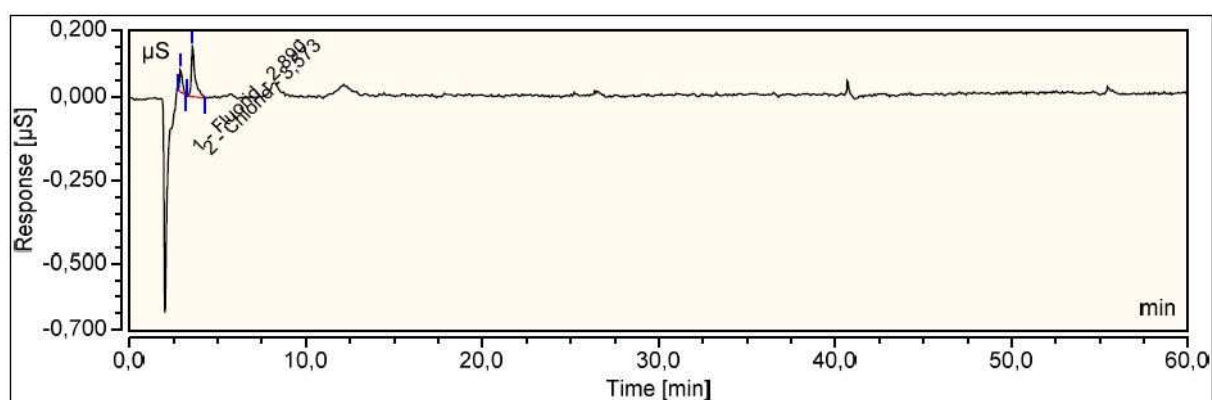


Abb. 27: Chromatogramm von Ammoniumhexafluorophosphat. Säule: AS 14; Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 10.0 mmol/L Natriumborat; Laufzeit: 60 min.

Auch der Wechsel des Eluenten von Carbonat zu Borat brachte keine Besserung im Hinblick auf die Analyse von Hexafluorophosphat. Es wird nicht detektiert, im Chromatogramm sind nur die üblichen Verunreinigungen von Fluorid und Chlorid zu sehen. Vermutlich ist die Affinität von Natriumborat nicht groß genug ist, um die Anionen von der Säule zu lösen.

Der gleiche Verlauf zeigt sich in Abb. 28 für die Messung von Lithiumtriflatimid. Triflatimid wird dabei nicht detektiert.

3 Ergebnisse und Diskussionen

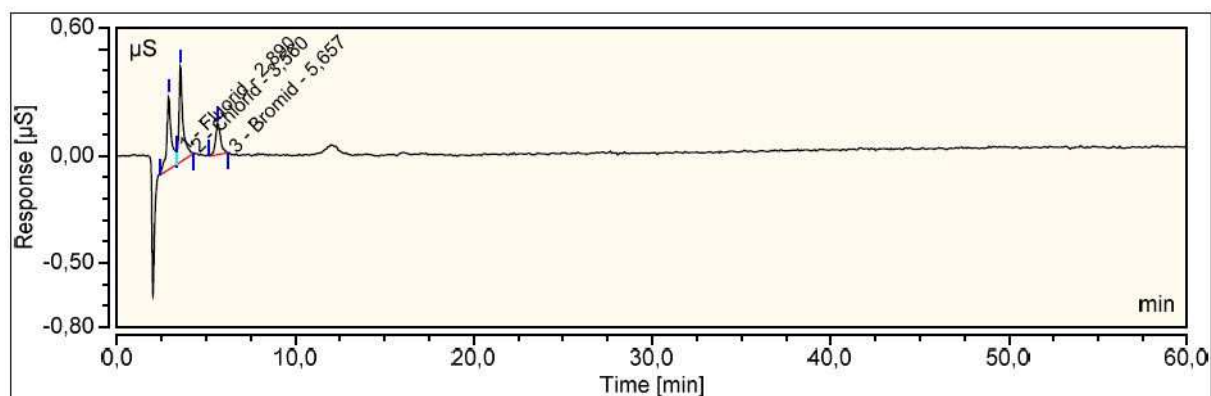


Abb. 28: Chromatogramm von Lithiumtriflatimid. Säule: AS 14; Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 10.0 mmol/L Natriumborat; Laufzeit: 60 min.

Auch hier wiederholt sich die Beobachtung, die schon bei den Messungen mit Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat aufgefallen ist. Statt Triflatimid werden nur Verunreinigungen wie Fluorid oder Chlorid sowie weitere Verunreinigungen, die nicht weiter analysiert werden, detektiert. Wie bei Hexafluorophosphat liegt es auch hier wahrscheinlich an der Affinität des Eluenten, die zu klein ist, um das Anion von der Säule zu lösen. Aufgrund der Retentionsmechanismen scheint es nicht sinnvoll, andere Konzentrationen des Natriumborateluents als Eluent zu testen.

Natriumborat ist als Eluent für die Analyse von Ionischen Flüssigkeiten mit der Trennsäule AS 14 nicht geeignet.

Natriumcarbonateluents

Neben einem Gemisch aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat besteht auch die Möglichkeit, einen Eluenten aus reinem Natriumcarbonat zu verwenden. Ein solcher Eluent wurde bereits erfolgreich für die Analyse von Hexafluorophosphat eingesetzt.^[115] Obwohl bei dem Applikationsbericht eine andere Trennsäule (AG 9 Vorsäule) verwendet wurde und der Peakverlauf recht asymmetrisch ist, wurde versucht, diese Messung auf das vorliegende System mit der Trennsäule AS 14 zu übertragen. Das Chromatogramm der Messung von Tetrafluoroborat mit einem Eluenten von 14.0 mmol/L Natriumcarbonatlösung ist in Abb. 29 gezeigt.

3 Ergebnisse und Diskussionen

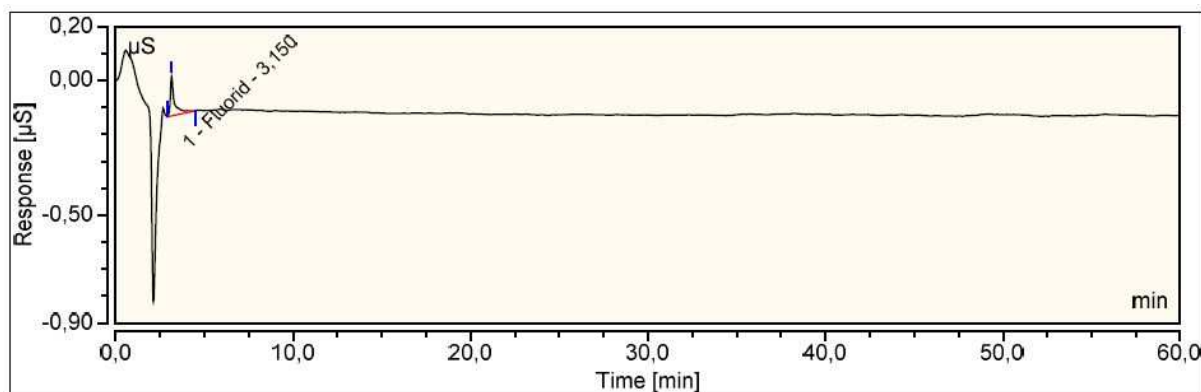


Abb. 29: Chromatogramm von Kaliumtetrafluoroborat. Säule: AS 14; Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 14.0 mmol/L Natriumcarbonat; Laufzeit: 60 min.

Tetrafluoroborat wird nicht detektiert.

Bei der Testmessung von Hexafluorophosphat wurde statt des Ammoniumsalzes die Ionische Flüssigkeit $[C_3CNpy][PF_6]$ verwendet. Auf diesem Weg soll sichergestellt werden, dass die Messung bzw. die Detektion nicht durch das Ammonium-Kation gestört werden. Eine Ammoniumverbindung könnte beispielsweise über den pH-Wert Einfluss auf die Messung haben. Das Chromatogramm der Testmessung ist in Abb. 30 gezeigt.

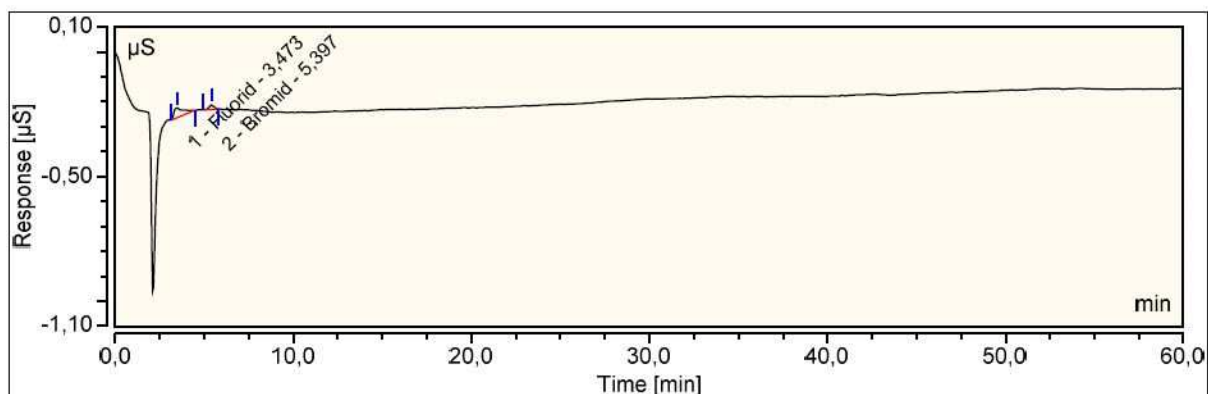


Abb. 30: Chromatogramm von $[C_3CNpy][PF_6]$. Säule: AS 14; Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 14.0 mmol/L Natriumcarbonat; Laufzeit: 60 min.

Auch in dieser Messung konnte Hexafluorophosphat nicht detektiert werden.

Ein reiner Natriumcarbonateluents scheint für die Analyse von Ionischen Flüssigkeiten bei Verwendung der Trennsäule AS 14 ungeeignet zu sein.

Somit war es mit allen verwendeten Eluenten nicht möglich, die drei möglichen Anionen für Ionische Flüssigkeiten Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat und Triflatimid zu trennen und zu detektieren. Tetrafluoroborat konnte mehrmals nachgewiesen werden, allerdings war die

3 Ergebnisse und Diskussionen

Peaksymmetrie derart unzureichend, dass die jeweiligen Messparameter nicht für die Analyse ionischer Flüssigkeiten verwendet werden sollten. Hexafluorophosphat und Triflatimid konnten in keiner der Messungen detektiert werden. Es ist von Hexafluorophosphat bekannt, dass es stärker mit *n*-Hexan wechselwirkt als beispielsweise Tetrafluoroborat.^[116] Da jedoch das Säulenmaterial der AS 14 unter anderem mit Alkylketten funktionalisiert ist, ist es möglich, dass die Wechselwirkung zwischen Hexafluorophosphat und dem Säulenmaterial so groß ist, dass keiner der getesteten Eluenten in der Lage war, das Anion wieder von der Säule abzulösen. In der Literatur ist keine erfolgreiche Messung des Anions mit der vorliegenden Säule beschrieben.* Auch zur Hilfe gezogene Mitarbeiter der Firma Thermo Scientific konnten nicht zur Aufklärung der Fragestellung beitragen. Für Triflatimid wurde eine ähnliche Begründung vermutet, die jedoch ebenfalls nicht klar belegt werden konnte.

Aufgrund der vermuteten Probleme mit dem Säulenmaterial wurde auf die weitere Verwendung der Trennsäule AS 14 verzichtet.

3.1.2 Testmessungen ohne Säule

Neben der möglichen starken Bindungsaffinität der Anionen Hexafluorophosphat und Triflatimid an die Säule kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass die recht großen Anionen im Suppressor zerfallen. Eine Testmessung ohne Trennsäule soll Aufschluss darüber geben, ob der Detektor generell in der Lage ist, die vermessenen Anionen zu detektieren.^[117] Sollte dies der Fall sein, lässt sich das Problem der vorangegangenen erfolglosen Messungen eindeutig auf das Säulenmaterial der Trennsäule AS 14 zurückführen. Grundsätzlich ist bei einer Messung ohne Trennsäule kein Eluent nötig. Wasser würde als Eluent genügen, da keine Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial stattfinden können. Dennoch wurden alle Messungen ohne Trennsäule mit verschiedenen Eluentkonzentrationen durchgeführt. So konnte gleichzeitig geprüft werden, ob das Detektionssystem inklusive Suppressor

* Recherchiert wurde hierzu in den gängigen Datenbanken SciFinder (Chemical Abstracts), Reaxys (Beilstein, Gmelin) sowie Google Scholar unter Angabe der Stichworte „ICS 1100“, „AS 14“, „ionische Flüssigkeit“, „Tetrafluoroborat“, „Hexafluorophosphat“, „Triflatimid“ sowie diverse Kombinationen dieser Stichworte in deutscher und englischer Sprache, Stand September 2014.

3 Ergebnisse und Diskussionen

grundsätzlich in der Lage ist, die Leitfähigkeit der Anionen in dem jeweiligen Eluenten zu erfassen.

Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonateluents

Da die Testmessungen in Kap. 3.1.1 bereits gezeigt haben, dass Tetrafluoroborat mit dem verwendeten System detektiert werden konnte, werden keine Testmessungen ohne Trennsäule mit diesem Anion durchgeführt.

Für die Testmessungen ohne Trennsäule wurden mehrere unterschiedliche Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonatkonzentrationen als Eluentengemisch verwendet.

Zunächst wurde ein Eluentengemisch von 3.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat für die Salze Ammoniumhexafluorophosphat und Lithiumtriflatimid getestet. In Abb. 31 wird das Chromatogramm von Ammoniumhexafluorophosphat gezeigt.

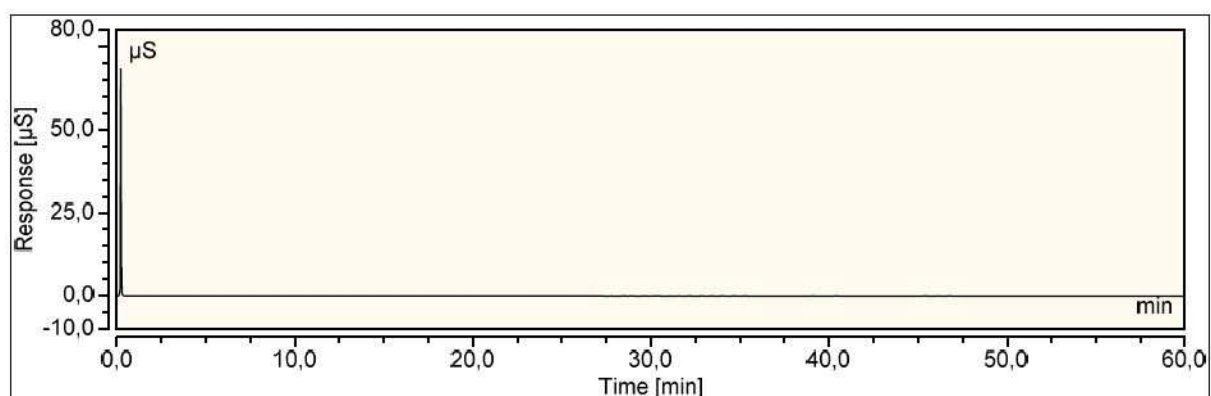


Abb. 31: Chromatogramm von Ammoniumhexafluorophosphat. Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 3.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 60 min; ohne Verwendung einer Trennsäule.

Im Chromatogramm ist ein deutlicher Peak nach wenigen Sekunden sichtbar. Abb. 32 zeigt zur besseren Darstellung eine Vergrößerung des Peaks.

3 Ergebnisse und Diskussionen

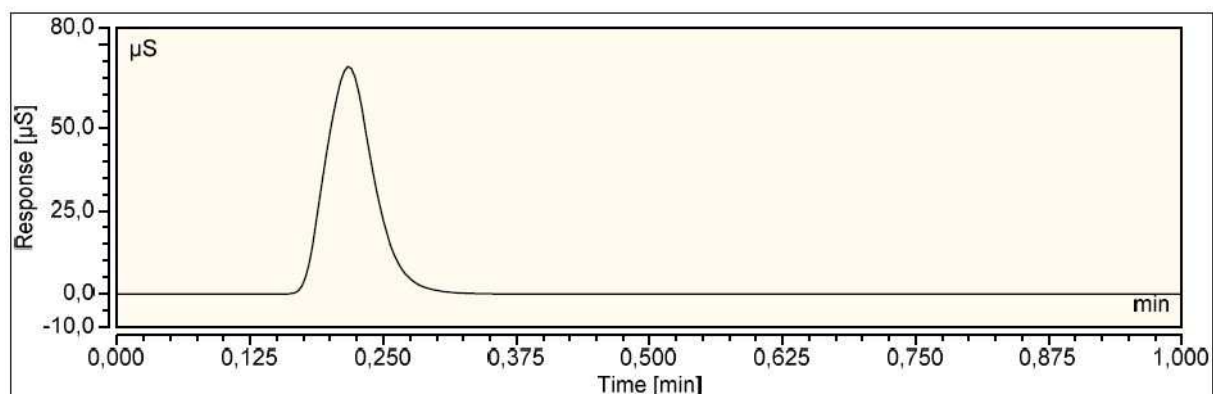


Abb. 32: Chromatogramm von Ammoniumhexafluorophosphat vergrößert. Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 3.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 60 min; ohne Verwendung einer Trennsäule.

Die frühe Retentionszeit (hier $t_R = 0.2$ min) des Peaks war zu erwarten, da der Analyt ohne Wechselwirkungen mit der Säule ohne Verzögerung zum Suppressor und anschließend zur Leitfähigkeitsmesszelle gelangen. Das Auftreten des Peaks deutet darauf hin, dass Hexafluorophosphat problemlos mittels Suppression und Leitfähigkeitsdetektion nachgewiesen werden kann. Bemerkenswert ist auch die hohe Symmetrie des Peaks ($A_S = 1.2$). Da die Wechselwirkung des Analyten mit der Säule jedoch die Peakform maßgeblich beeinflusst, ist es nicht verwunderlich, dass die Symmetrie bei einer Messung ohne Trennsäule aufgrund der fehlenden Wechselwirkungen deutlich erhöht ist. Ein leichtes Tailing ist nach wie vor vorhanden, allerdings in einem akzeptablen Bereich.

In Abb. 33 wird das Chromatogramm von Lithiumtriflatimid gezeigt.

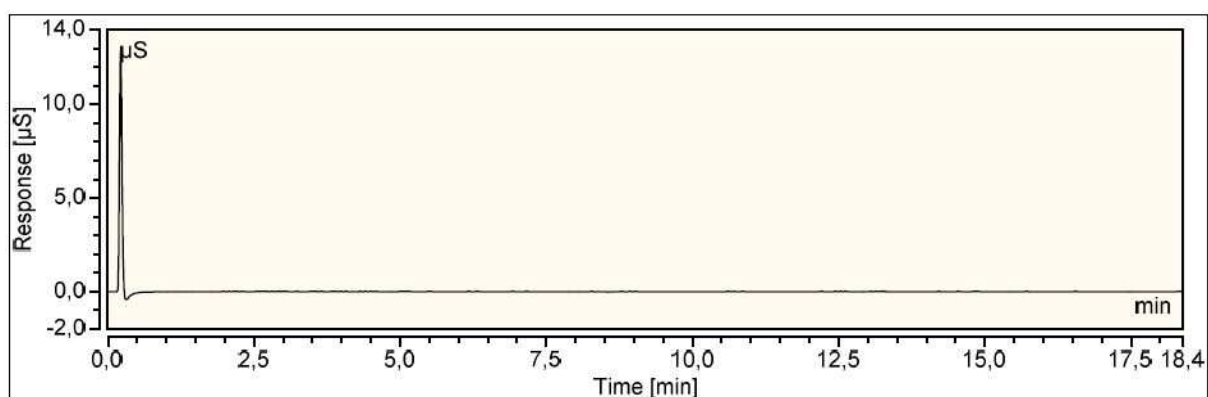


Abb. 33: Chromatogramm von Lithiumtriflatimid. Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 3.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 19 min; ohne Verwendung einer Trennsäule.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Im Chromatogramm ist ein deutlicher Peak nach wenigen Sekunden sichtbar. Abb. 32 zeigt zur besseren Darstellung eine Vergrößerung des Peaks.

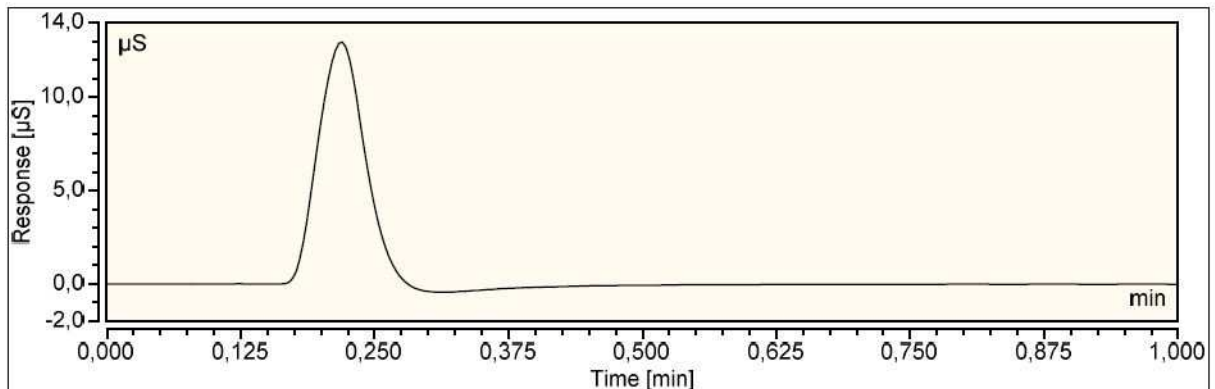


Abb. 34: Chromatogramm von Lithiumtriflatimid vergrößert. Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 3.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 19 min; ohne Verwendung einer Trennsäule.

Ändert man die Konzentration und Zusammensetzung des Eluenten, zeigte sich für die Testmessung von Hexafluorophosphat mit dem 6.4 mmol/L Natriumcarbonat und 2 mmol/L Natriumhydrogencarbonat eluenten folgendes Chromatogramm (Abb. 35).

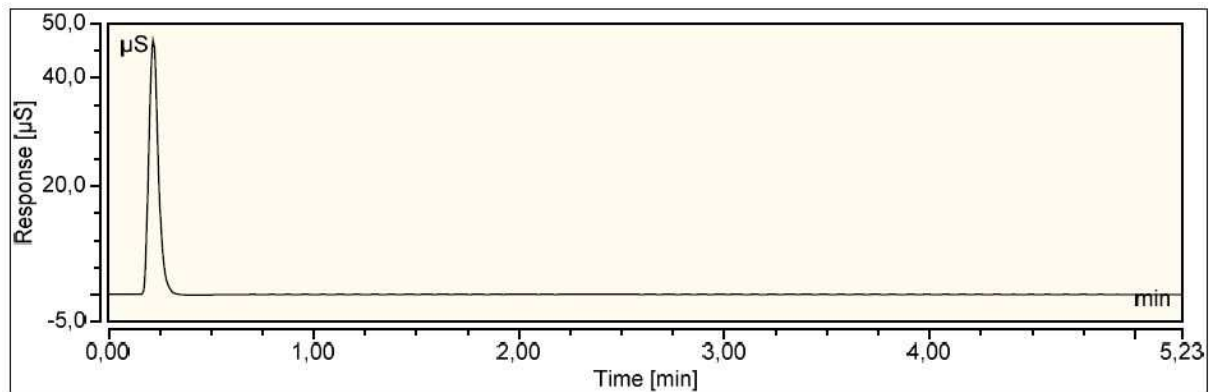


Abb. 35: Chromatogramm von Ammoniumhexafluorophosphat. Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 6.4 mmol/L Natriumcarbonat und 2.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 5.5 min; ohne Verwendung einer Trennsäule.

Im Chromatogramm ist ein deutlicher Peak nach wenigen Sekunden sichtbar. Abb. 36 zeigt zur besseren Darstellung eine Vergrößerung des Peaks.

3 Ergebnisse und Diskussionen

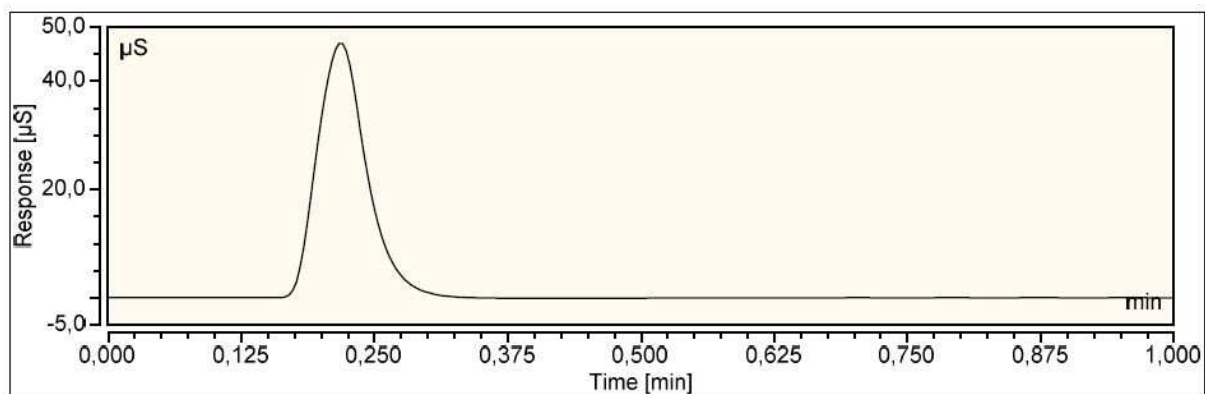


Abb. 36: Chromatogramm von Ammoniumhexafluorophosphat vergrößert. Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 6.4 mmol/L Natriumcarbonat und 2.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 5.5 min; ohne Verwendung einer Trennsäule.

In Abb. 37 wird das Chromatogramm von Lithiumtriflatimid gezeigt.

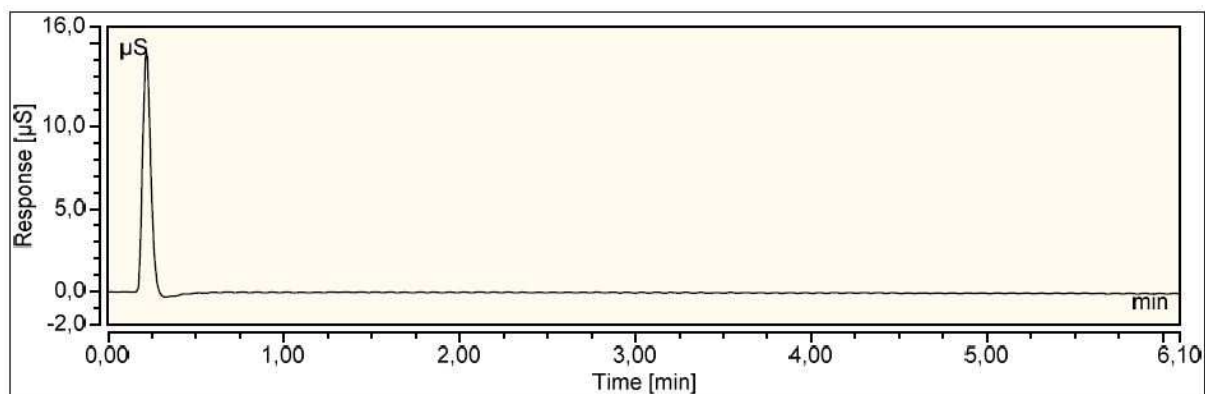


Abb. 37: Chromatogramm von Lithiumtriflatimid. Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 6.4 mmol/L Natriumcarbonat und 2.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 6.1 min; ohne Verwendung einer Trennsäule.

Im Chromatogramm ist ein deutlicher Peak nach wenigen Sekunden sichtbar. Abb. 38 zeigt zur besseren Darstellung eine Vergrößerung des Peaks.

3 Ergebnisse und Diskussionen

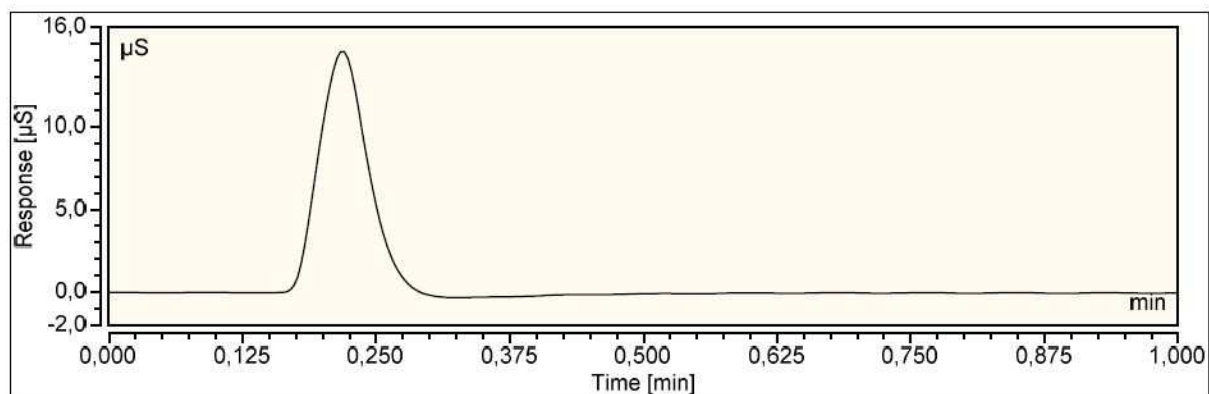


Abb. 38: Chromatogramm von Lithiumtriflatimid vergrößert. Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 6.4 mmol/L Natriumcarbonat und 2.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 6.1 min; ohne Verwendung einer Trennsäule.

Ein Vergleich der Peaks in der vergrößerten Darstellung macht deutlich, dass sich die Retentionszeit nicht ändert, weder bei Wechsel der Konzentration und Zusammensetzung des Eluenten, noch macht es im Hinblick auf die Retentionszeit einen Unterschied, welches Anion vermessen wurde. Der Analyt braucht von dem Start der Messung bis zur Detektion ohne Trennsäule immer $t_R = 0.2$ min. Weitere Konzentrationsänderungen für die Testmessungen ohne Säule erscheinen daher nicht notwendig. Grundsätzlich kann somit ein Gemisch von Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonatlösungen als Eluent für die Analyse von Hexafluorophosphat und Triflatimid genutzt werden. Der bisherige Misserfolg der Messungen ist auf das Säulenmaterial der Trennsäule AS 14 zurückzuführen.

Natriumhydroxid eluent

Neben Eluentengemischen aus Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat werden für die Analytik kleiner Anionen wie beispielsweise Chlorid, Phosphat oder Sulfat häufig auch Natriumhydroxid eluenten verwendet.^[118] Natriumhydroxid ist allerdings mit dem Säulenmaterial der Trennsäule AS 14 nicht kompatibel, weshalb dieser Eluent bisher nicht verwendet werden konnte. Da jedoch der Rest des ICS 1100 für die Verwendung eines Natriumhydroxid eluenten geeignet ist, könnte dieser Eluent in Kombination mit einer anderen Trennsäule eine Alternative zur Analyse der ionischen Flüssigkeiten darstellen.^[88]

Natriumhydroxid verfügt über ein deutlich schwächeres Elutionsvermögen. Da Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat eine sieben- bis achtfach höhere Elutionskraft aufweisen, muss die Konzentration der Natriumhydroxidlösung entsprechend

3 Ergebnisse und Diskussionen

höher gewählt werden. Es wurden Testmessungen von Kaliumtetrafluoroborat mit einem 80.0 mmol/L Natriumhydroxid eluenten ohne Trennsäule durchgeführt (Abb. 39).^[110]

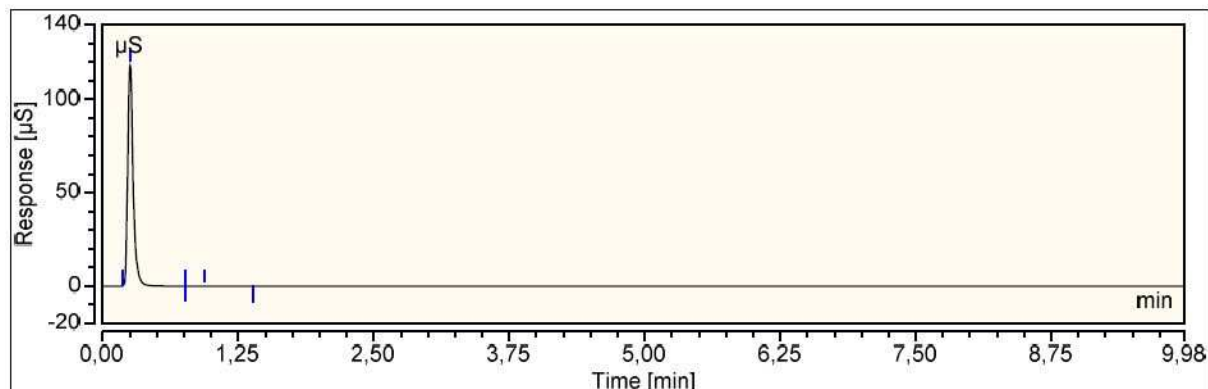


Abb. 39: Chromatogramm von Kaliumtetrafluoroborat. Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 80.0 mmol/L Natriumhydroxid; Laufzeit: 10.0 min; ohne Verwendung einer Trennsäule.

Im Chromatogramm ist ein deutlicher Peak nach wenigen Sekunden sichtbar. Abb. 40 zeigt zur besseren Darstellung eine Vergrößerung des Peaks.

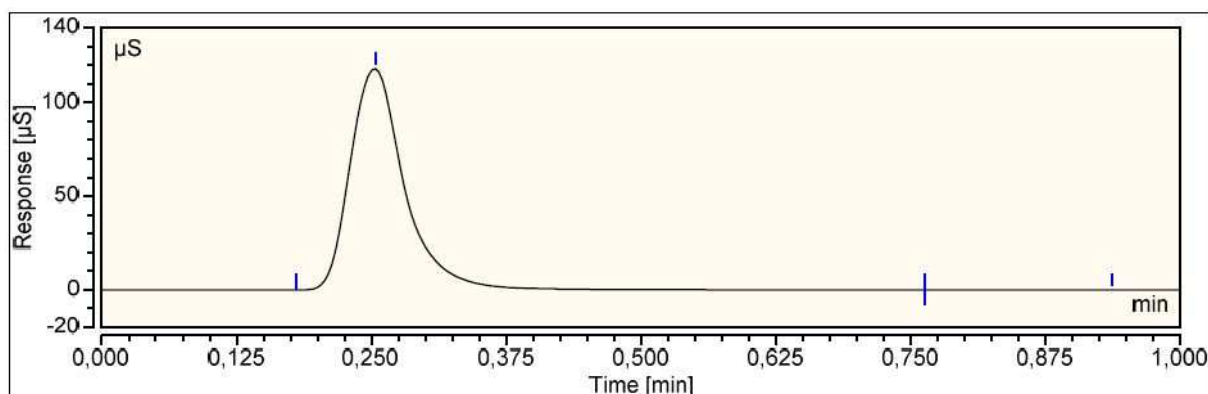


Abb. 40: Chromatogramm von Kaliumtetrafluoroborat vergrößert. Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 80.0 mmol/L Natriumhydroxid; Laufzeit: 10.0 min; ohne Verwendung einer Trennsäule.

Die Peakform gleich der der Messungen mit Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonat eluent.

Des Weiteren werden Testmessungen mit Ammoniumhexafluorophosphat und einem 80.0 mmol/L Natriumhydroxid eluenten ohne Trennsäule durchgeführt (Abb. 41)

3 Ergebnisse und Diskussionen

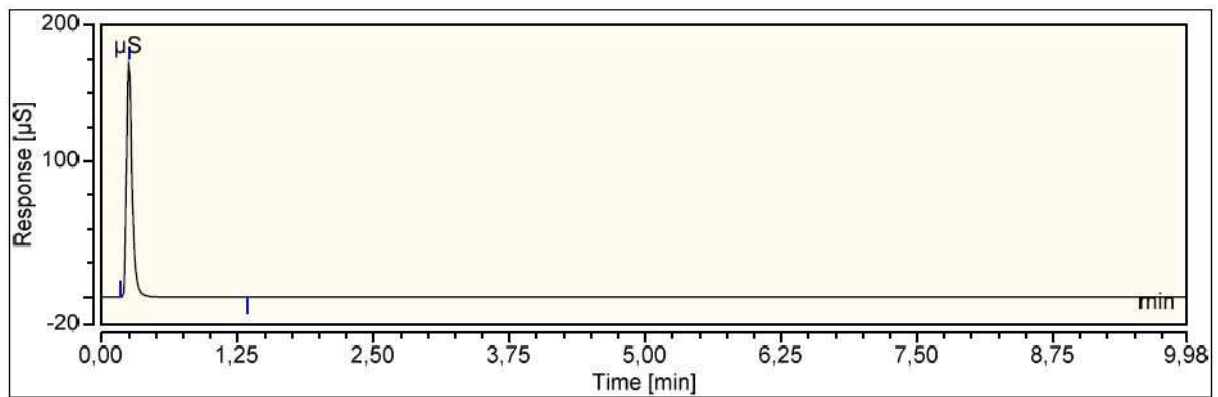


Abb. 41: Chromatogramm von Ammoniumhexafluorophosphat. Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 80.0 mmol/L Natriumhydroxid; Laufzeit: 10.0 min; ohne Verwendung einer Trennsäule.

Im Chromatogramm ist ein deutlicher Peak nach wenigen Sekunden sichtbar. Abb. 42 zeigt zur besseren Darstellung eine Vergrößerung des Peaks.

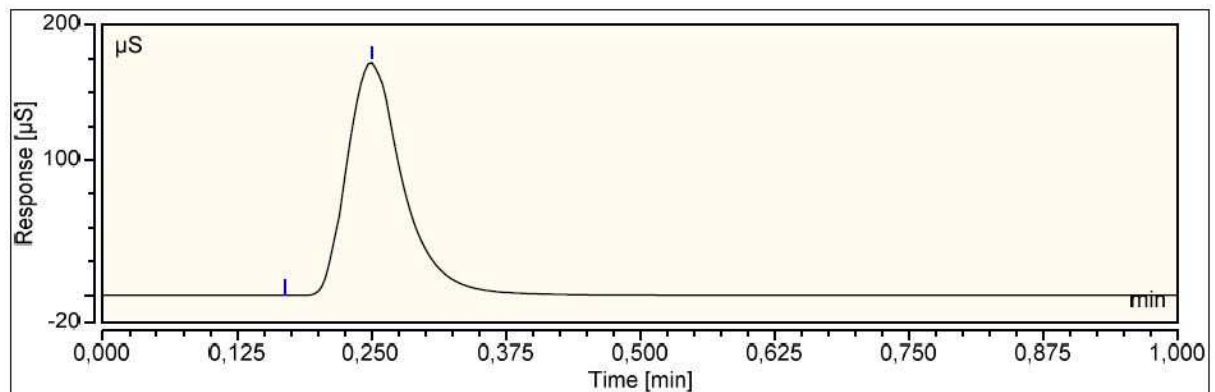


Abb. 42: Chromatogramm von Ammoniumhexafluorophosphat vergrößert. Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 80.0 mmol/L Natriumhydroxid; Laufzeit: 10.0 min; ohne Verwendung einer Trennsäule.

Wie schon bei der Messung von Kaliumtetrafluoroborat zeigt sich, dass der Hexafluorophosphatpeak später retardiert als bei der Messung mit einem Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonateluents. Die Retentionszeit gleicht der von Tetrafluoroborat bei einem 80.0 mmol/L Natriumhydroxideluents.

Zuletzt wurde eine Testmessung mit Lithiumtriflatimid unter Verwendung des 80.0 mmol/L Natriumhydroxideluents durchgeführt. Das Chromatogramm ist in Abb. 43 gezeigt.

3 Ergebnisse und Diskussionen

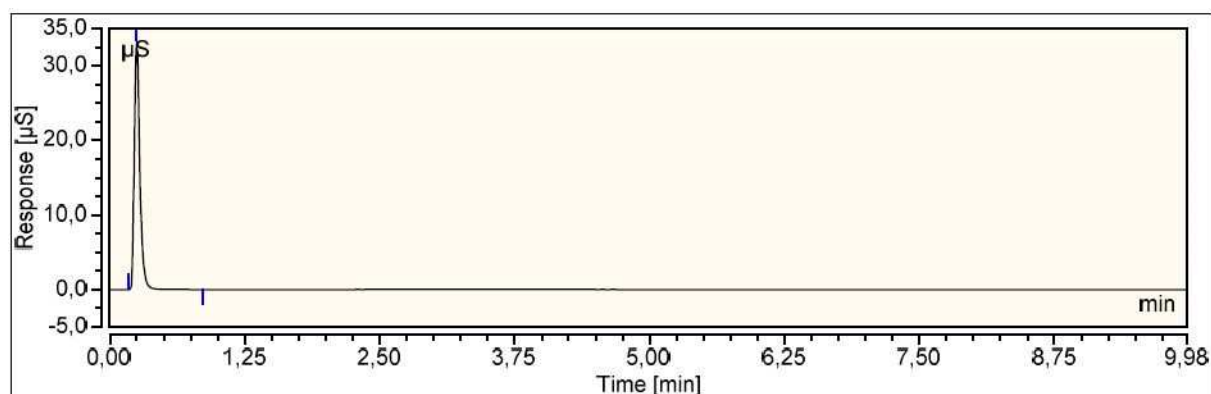


Abb. 43: Chromatogramm von Lithiumtriflatimid. Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 80.0 mmol/L Natriumhydroxid; Laufzeit: 10.0 min; ohne Verwendung einer Trennsäule.

Im Chromatogramm ist ein deutlicher Peak nach wenigen Sekunden sichtbar. Abb. 44 zeigt zur besseren Darstellung eine Vergrößerung des Peaks.

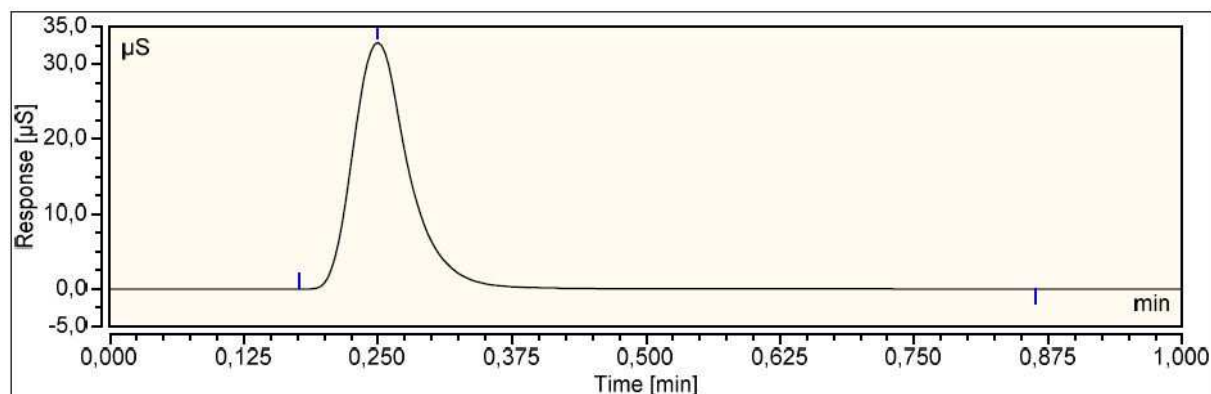


Abb. 44: Chromatogramm von Lithiumtriflatimid vergrößert. Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 80.0 mmol/L Natriumhydroxid; Laufzeit: 10.0 min; ohne Verwendung einer Trennsäule.

Die Beobachtungen bezüglich Peakform und Retentionszeit gleichen denen bei Kaliumtetrafluoroborat und Ammoniumhexafluorophosphat.

Die Verwendung eines Eluenten aus einer Natriumhydroxidlösung stellt scheinbar eine Alternative für Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonat eluenten dar. Die Anionen der ionischen Flüssigkeiten lassen sich in diesem Eluenten problemlos detektieren. Ob die schwächere Elutionskraft gegenüber Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonat allerdings ausreicht, um die Anionen auch über eine mögliche Trennsäule zu transportieren, kann anhand dieser Testmessungen ohne Trennsäule nicht beantwortet werden.

3.1.3 Trennsäule AS 22

Nachdem die Analyseversuche mit der Trennsäule AS 14 ohne Erfolg blieben, die Anionen aber mit dem ICS 1100-System ohne Trennsäule detektiert werden konnten, war der nächste logische Schritt ein Wechsel der Trennsäule. Obwohl in der Literatur zahlreiche erfolgreiche Analysemethoden für ionischen Flüssigkeiten bekannt sind, gestaltete sich die Wahl des Säulenmaterials in der vorliegenden Arbeit schwierig, da die Trennung auf das ICS 1100 limitiert sein sollte. Mit diesem System ist die Trennung und Detektion der Anionen in ionischen Flüssigkeiten noch weitgehend unbekannt.* Allerdings veröffentlichte die Arbeitsgruppe um Z. Hu, G. Pan und M. Ye im Jahr 2009 eine erfolgreiche Analyse von Hexafluorophosphat mit der ICS 1100.^[119] Dabei verwendeten sie als Trennsäule die AS 22. Das Säulenmaterial besteht aus einem hyperverzweigten Anionenaustauscher Kondensationspolymer, auf dessen Oberfläche sich ein weitporiges Polymersubstrat befindet, welches oberflächensulfoniert ist.^[89] Durch eine alternierende Behandlung von Epoxidmonomer und Aminen entsteht eine Schicht an der Oberfläche. Durch die Anzahl der abwechselnden Beschichtungszyklen kann die Harzkapazität gesteuert werden.^[89] ^[120] Die Säulenkapazität beträgt 210 µeq/Säule bei einem Partikeldurchmesser von 6.5 µm.^[89] Das Material zeigt eine sehr niedrige Hydrophobie.^[97] Wie schon die AS 14 ist ihr Hauptanwendungsgebiet die schnelle Analyse der Standardanionen wie Chlorid, Fluorid, Phosphat oder ähnlichen.^[97] Ein Beispielchromatogramm dieser Standardanionen ist in Abb. 45 gezeigt.

* Recherchiert wurde hierzu in den gängigen Datenbanken SciFinder (Chemical Abstracts), Reaxys (Beilstein, Gmelin) sowie Google Scholar unter Angabe der Stichworte „ICS 1100“, „AS 14“, „Ionische Flüssigkeit“, „Tetrafluoroborat“, „Hexafluorophosphat“, „Triflatimid“ sowie diverse Kombinationen dieser Stichworte in deutscher und englischer Sprache, Stand September 2014.

3 Ergebnisse und Diskussionen

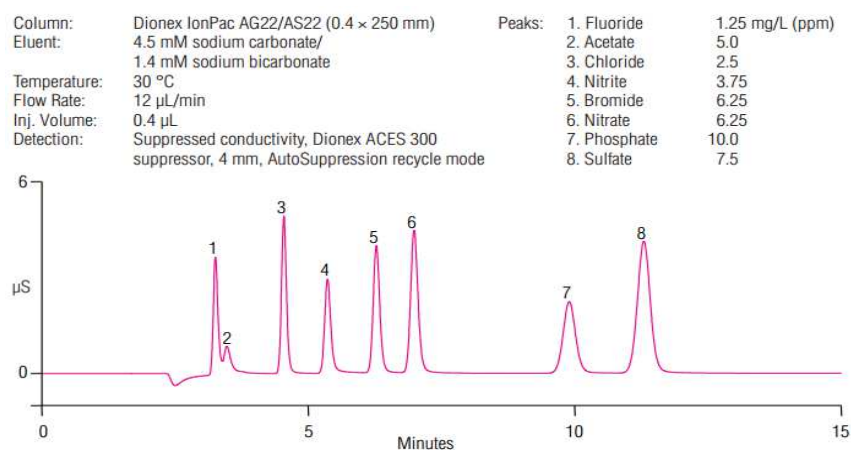


Abb. 45: Beispielchromatogramm einer Ionenaustauschchromatographie zu Trennung von Standardanionen mit der Trennsäule AS 22. Die Abbildung wurde der Publikation [89] entnommen.

Hu *et al.* zeigten, dass auch die Analyse von Hexafluorophosphat mit der Trennsäule AS 22 möglich ist. Dazu verwendeten sie zunächst ein Eluentengemisch von 4.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat.^[119] Damit waren sie zwar in der Lage, Hexafluorophosphat, Chlorid, Fluorid und Bromid aufzutrennen, jedoch war der Hexafluorophosphatpeak recht asymmetrisch und die Retentionszeit von $t_R > 40$ min auch nicht zufriedenstellend. Wenn sie allerdings organische Lösungsmittel wie Methanol, Acetonitril oder 4-Cyanophenol zu dem Eluenten mischten, änderte sich die Affinität des hydrophoben Anions zu dem Austauschermaterial der Trennsäule.^[119] Dies zeigten Versuche mit verschiedenen hohen Anteilen an Acetonitril von 10, 20 und 30 %. Innerhalb dieser Reihe nahm die Retentionszeit ab und die Peaksymmetrie zu. Die besten Ergebnisse für die Analyse von Hexafluorophosphat wurde bei einem Eluentengemisch von 4.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat (70 % Anteil am Eluenten) und Acetonitril (30 % Anteil am Eluenten) erzielt.^[119] Die Retentionszeit des Hexafluorophosphatpeaks betrug hierbei $t_R = 18.6$ min.

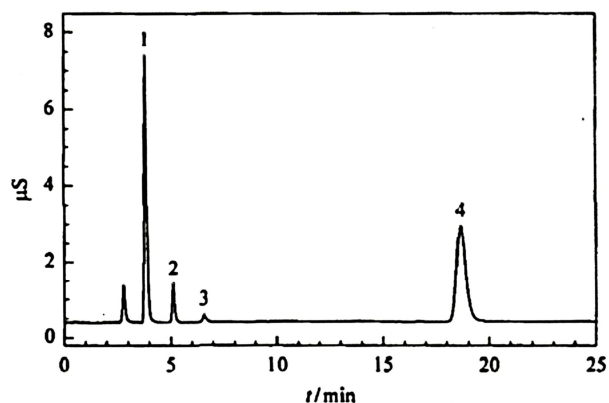


Abb. 46: Beispielchromatogramm von Fluorid (1), Chlorid (2), Bromid (3) und Hexafluorophosphat (4), Säule AS 22; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril. Die Abbildung wurde der Publikation [119] entnommen.

Ein Problem bei der Verwendung von organischen Lösungsmittel als Eluent ist die Autoregeneration des Suppressors (vgl. Kap. 1.4). Hu *et al.* lösten dieses Problem mithilfe einer chemischen Kationentauschersäule mit Schwefelsäure.

Auf Basis dieser Ergebnisse sollte versucht werden, die Methode anzuwenden und auch Tetrafluoroborat und Triflatimid zu übertragen. Die Regeneration des Suppressors sollte mittels externen Wassermoduls geregelt werden.

Testmessungen

Zunächst wurden Testmessungen mit einem Eluentengemisch ohne Zusatz von organischem Lösungsmittel durchgeführt. In der Literatur sind erfolgreiche Analysen für diesen Eluenten allerdings mit anderen Chromatographiesystemen bekannt.^[112] Die Eluentenkonzentration betrug 4.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat.

3 Ergebnisse und Diskussionen

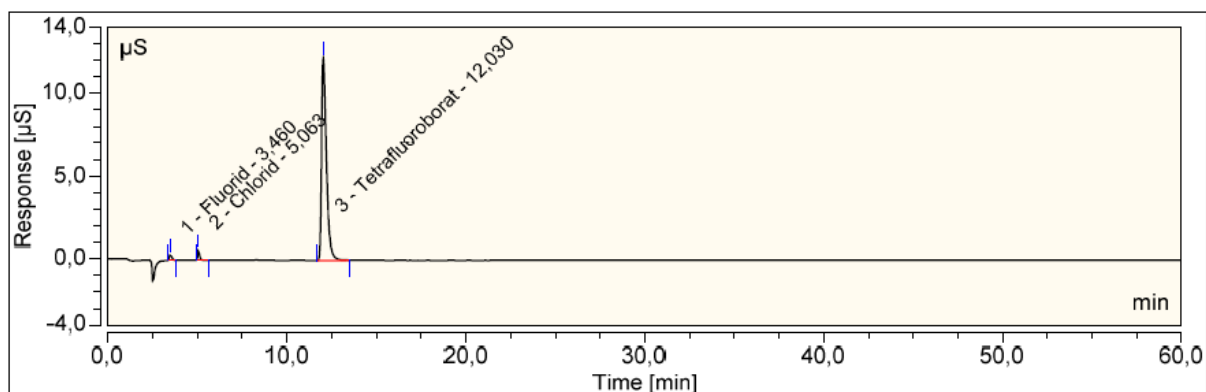


Abb. 47: Chromatogramm von Kaliumtetrafluorborat. Säule: AS 22; Flussrate: 1.00 mL/min; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 60 min.

Das Chromatogramm zeigt einen deutlichen Tetrafluorboratpeak mit einer Retentionszeit von $t_R = 12.0$ min. Jedoch ist der Peak leicht asymmetrisch ($A_S = 1.7$), daher scheint das Eluentengemisch aus 4.5 mmol/L Natriumcarbonat- und 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonatlösung nicht optimal für die Analyse von Tetrafluorborat geeignet zu sein.

Die Testmessungen von Ammoniumhexafluorophosphat und Lithiumtriflatimid ergaben keine verwertbaren Ergebnisse. Während Triflatimid gar nicht detektiert wurde, zeigte sich bei der Messung von Hexafluorophosphat nur ein asymmetrischer Peak ($A_S = 2.2$) bei einer Retentionszeit von $t_R = 55$ min. Das Chromatogramm ist in Abb. 48 gezeigt. Zur besseren Darstellung des Hexafluorophosphatpeaks wurde das Chloridsignal nicht vollständig gezeigt, sondern bei 10 µS abgeschnitten.

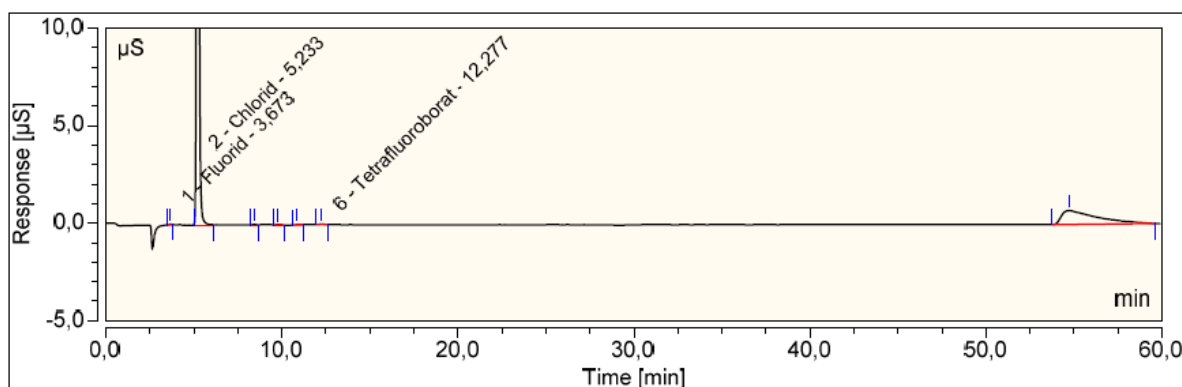


Abb. 48: : Chromatogramm von Ammoniumhexafluorophosphat. Säule: AS 22; Flussrate: 1.00 mL/min; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 60 min. Zur besseren Darstellung des Hexafluorophosphatpeaks wurde das Chloridsignal nicht vollständig gezeigt, sondern bei 10 µS abgeschnitten.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Da ein Eluent auf rein wässriger Basis nicht zu einer erfolgreichen Analyse der Anionen der Ionischen Flüssigkeiten führte, sollte nun 30 % des wässrigen Eluenten durch Acetonitril ersetzt werden. Dieses Eluentengemisch konnte bereits erfolgreich bei der Trennung und Detektion von Hexafluorophosphat eingesetzt werden.^[119] Die Änderung auf einen derart hohen organischen Lösungsmittelanteil brachte einige Probleme und Veränderungen mit sich. Einerseits wurde die Grundleitfähigkeit des Eluenten deutlich erniedrigt, da Wasser bzw. wässrige Salzlösungen eine höhere Leitfähigkeit besitzen als Acetonitril. Die Suppressoreinstellungen mussten entsprechend angepasst werden (vgl. Kap. 6.1). Der Injektionspeak von Reinstwasser wurde fortan als positiver Peak detektiert.

Weitaus größere Probleme ergaben sich mit dem Druck des Eluenten im System. Da der Druck aufgrund des hohen Anteils an organischem Lösungsmittel im Eluenten zunächst den zulässigen Maximaldruck des Systems überstieg, musste die Flussrate von 1.2 mL/min auf 0.9 mL/min herabgesetzt werden. Zusätzlich musste der Anteil an Acetonitril erst langsam erhöht werden und konnte nicht direkt auf 30 % gesetzt werden, da es sonst zu starken Druckschwankungen kam. Trotz dieser Maßnahmen kam es während der Messungen häufig zu Druckschwankungen und Druckabfällen. Als eine mögliche Ursache kann ein defekter Pumpenkopf angesehen werden, dessen Defekt allerdings erst im Laufe der Arbeit erkannt wurde. Nach Austausch des Pumpenkopfes blieb der Druck während der Messungen deutlich häufiger konstant. Ganz eliminieren ließen sich die Schwankungen aufgrund der unterschiedlichen Dampfdruckeigenschaften der beiden unterschiedlichen Lösungsmittel nicht. Traten während der Messungen Druckschwankungen außerhalb des Toleranzbereichs auf, wurde die jeweilige Messung verworfen und wiederholt.

Resultierend aus den Druckschwankungen traten Schwankungen der Leitfähigkeit auf. Vor allem die Grundleitfähigkeit des Eluenten ist stark von der Zusammensetzung des Eluenten im System abhängig. Druckschwankungen deuten auf eine inhomogene Verteilung des Eluentengemischs in dem System hin. Die Schwankungen in der Leitfähigkeit führten allerdings dazu, dass die Software des Systems statt der Schwankungen Peaks detektiert hat, die teilweise gar nicht da sein können, sofern diese Schwankung etwa zur Retentionszeit der jeweiligen Substanz passt. Dies sei anhand des Chromatogramms von Reinstwasser in Abb. 49 genauer erläutert.

3 Ergebnisse und Diskussionen

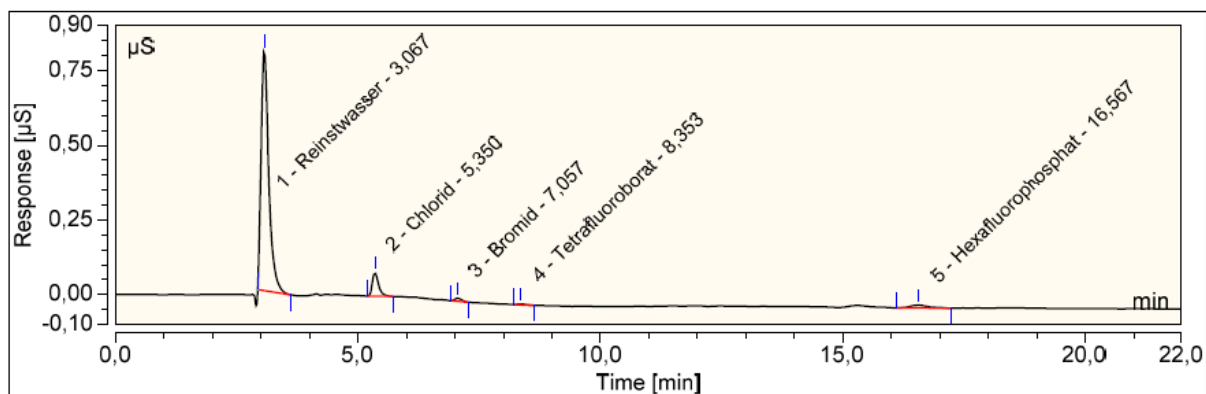


Abb. 49: Chromatogramm von Reinstwasser. Säule: AS 22; Flussrate: 0.90 mL/min; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril; Laufzeit: 22 min.

In Abb. 49 ist deutlich das Signal von Reinstwasser mit einer Retentionszeit von $t_R = 3.1$ min zu sehen. Auch das Chloridsignal ist als deutlicher Peak bei $t_R = 5.4$ min zu erkennen. Die Signale von Bromid, Tetrafluoroborat und Hexafluorophosphat dagegen sind kaum wahrnehmbar. Eine Vergrößerung des Hexafluorophosphatsignals in Abb. 50 zeigt deutlich, dass keine klare Peakform gegeben ist, sondern eine Schwankung der Basislinie als Hexafluorophosphat erkannt wurde.

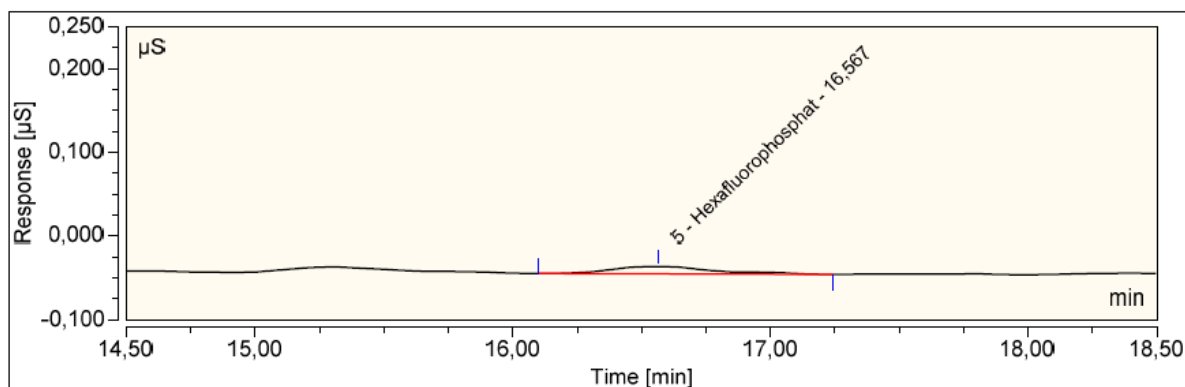


Abb. 50: Vergrößerter Ausschnitt des Chromatogramms von Reinstwasser. Säule: AS 22; Flussrate: 0.90 mL/min; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril; Laufzeit: 22 min.

Eine weitere Bestätigung dafür, dass es sich bei den Peaks wirklich um Phantompeak und nicht um Verunreinigungen während der Messung handelt, liefert die unzureichende Reproduzierbarkeit der Messungen. Die in Abb. 49 gezeigte Messung von Reinstwasser wurde zweimal wiederholt, nur bei einer Messung wurden Tetrafluoroborat und Hexafluorophosphat detektiert.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Sobald die anfänglichen Probleme behoben wurden, konnte mit den eigentlichen Testmessungen gestartet werden. In Abb. 51 ist die Testmessung von Kaliumtetrafluoroborat mit einem Eluenten aus 4.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril gezeigt.

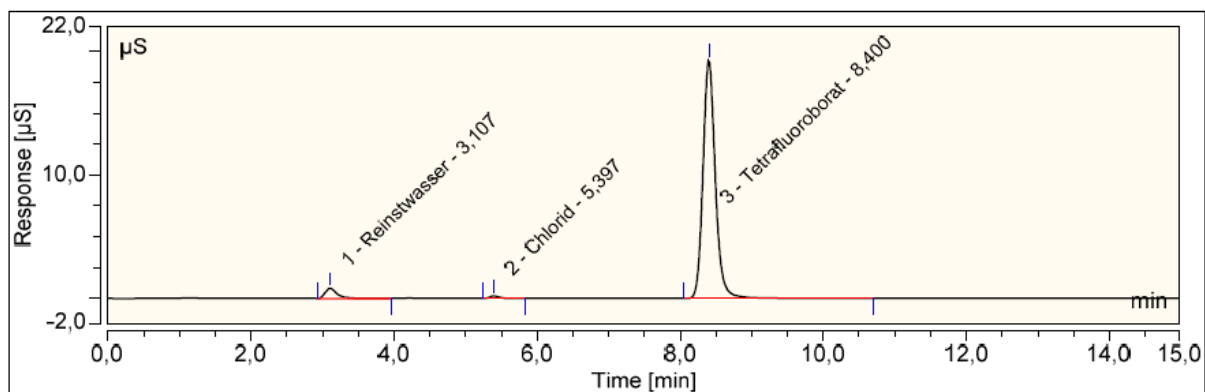


Abb. 51: Chromatogramm von Kaliumtetrafluoroborat. Säule: AS 22; Flussrate: 0.90 mL/min; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril; Laufzeit: 15 min.

Neben dem Peak von Tetrafluoroborat bei einer Retentionszeit von $t_R = 8.4$ min werden zwei weitere Peaks detektiert. Der erste Peak entspricht dem Reinstwasser ($t_R = 3.1$ min), der zweite Peak zeigt geringe Verunreinigungen von Chlorid ($t_R = 5.3$ min). Der Asymmetriefaktor des Tetrafluoroboratpeaks liegt mit $A_S = 1.2$ in einem akzeptablen Bereich.

Das System der ICS 1100 mit der Trennsäule AS 22 ist mit einem Eluentengemisch aus 4.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril für die Analyse von Tetrafluoroborat geeignet.

Als nächste Testmessung wurde Hexafluorophosphat vermessen. Das Chromatogramm ist in Abb. 52 gezeigt.

3 Ergebnisse und Diskussionen

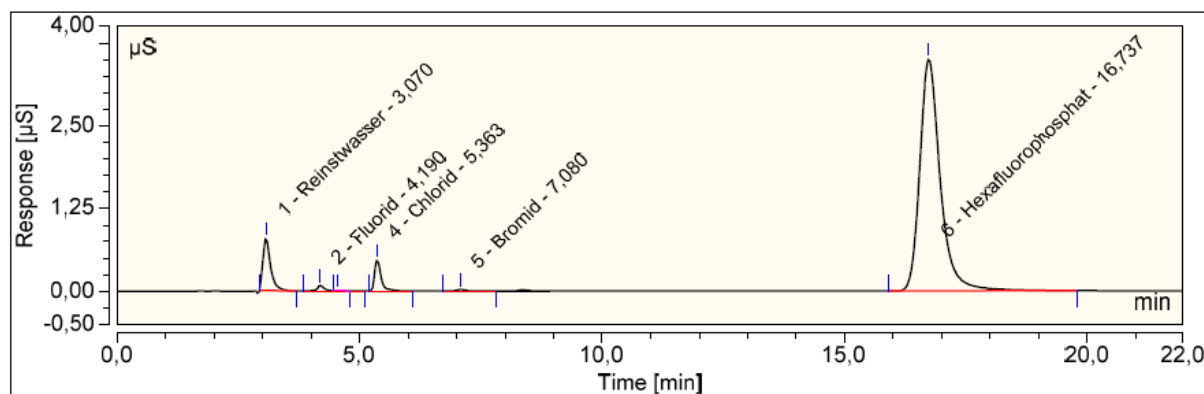


Abb. 52: Chromatogramm von Ammoniumhexafluorophosphat. Säule: AS 22; Flussrate: 0.90 mL/min; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril; Laufzeit: 22 min.

Neben Verunreinigungen von Fluorid ($t_R = 4.2$ min), Chlorid ($t_R = 5.4$ min) und Bromid ($t_R = 7.1$ min) und dem Peak von Reinstwasser ($t_R = 3.1$ min) zeigt sich das Signal von Hexafluorophosphat bei einer Retentionszeit von $t_R = 16.7$ min und einem akzeptablen Asymmetriefaktor von $A_S = 1.3$. Obwohl die Retentionszeiten nicht mit denen in der Arbeit von Hu *et al.* übereinstimmen, kann die dort publizierte Methode auf das vorliegende Ionenchromatographiesystem übertragen werden.^[119] Die Abweichungen resultieren vermutlich aus dem anderen Suppressorsystem, das Hu *et al.* in ihrer Arbeit verwendet haben.

Das System der ICS 1100 mit der Trennsäule AS 22 ist mit einem Eluentengemisch aus 4.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril für die Analyse von Hexafluorophosphat geeignet.

Des Weiteren wurde Lithiumtriflatimid vermessen. Das Chromatogramm der Testmessung ist in Abb. 53 gezeigt.

3 Ergebnisse und Diskussionen

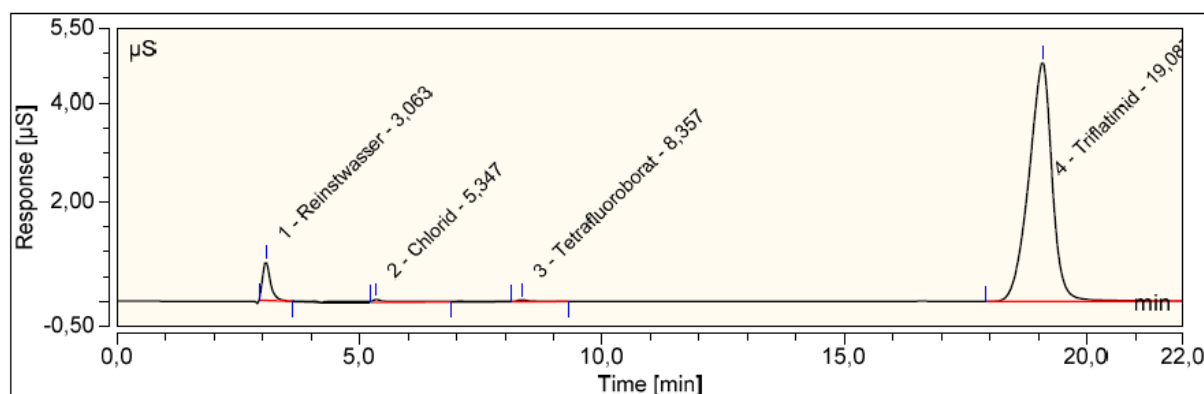


Abb. 53: Chromatogramm von Lithiumtriflatimid. Säule: AS 22; Flussrate: 0.90 mL/min; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril; Laufzeit: 22 min.

Triflatimid wird als deutlicher Peak mit einer Retentionszeit von $t_R = 19.1$ min detektiert. Der Peak weist ein leichtes Fronting auf, was mit einem Asymmetriefaktor von $A_S = 0.9$ akzeptabel ist. Neben Triflatimid ist der Reinstwasserpeak ($t_R = 3.1$ min) klar zu erkennen. Des Weiteren werden Chlorid und Tetrafluorborat detektiert, aufgrund der Peakform und -höhe werden diese Peaks allerdings eher durch Phantompeaks als durch Verunreinigungen verursacht.

Das System der ICS 1100 mit der Trennsäule AS 22 ist mit einem Eluentengemisch aus 4.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril für die Analyse von Triflatimid geeignet.

Als weiteres mögliches Anion für Ionische Flüssigkeiten wurde Tosylat vermessen. Dass dieses Anion bei den vorangegangenen Messungen mit der Trennsäule AS 14 und auch bei den Messungen ohne Trennsäule keine Rolle gespielt hat, lag daran, dass zu dem Zeitpunkt noch keine Ionischen Flüssigkeiten mit Tosylat als Anion im Arbeitskreis Janiak vorlagen. Da jedoch in der Zwischenzeit eine Syntheseroute für Tosylat-basierte Ionische Flüssigkeiten etabliert wurde, wurde Tosylat als zu analysierendes Anion in vorliegende Arbeit aufgenommen. Das entsprechende Chromatogramm ist in Abb. 54 gezeigt.

3 Ergebnisse und Diskussionen

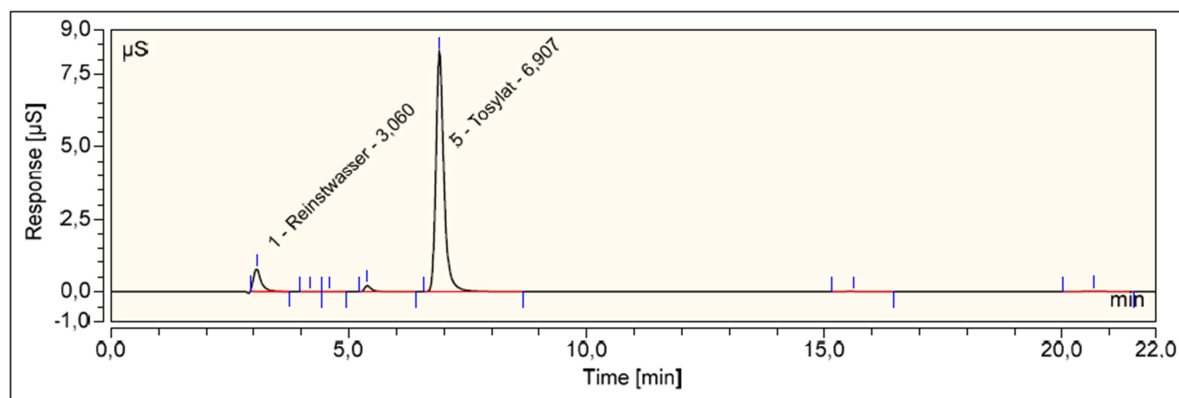


Abb. 54: Chromatogramm von [Bupy][Tos]. Säule: AS 22; Flussrate: 0.90 mL/min; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril; Laufzeit: 22 min.

Neben dem Signal des Reinstwassers ($t_R = 3.1$ min) ist ein deutlicher Tosylatpeak bei einer Retentionszeit von $t_R = 6.9$ min zu sehen. Der Asymmetriefaktor beträgt $A_S = 1.3$. Der Peak bei $t_R = 5.4$ min ist Chlorid zuzuordnen. Dass die Software den Peak hier nicht automatisch als Chlorid erkennt, liegt daran, dass Chlorid und andere Anionen wie Fluorid, Bromid o.ä. bei der Tosylatmessung nicht kalibriert waren.

Das System der ICS 1100 mit der Trennsäule AS 22 ist mit einem Eluentengemisch aus 4.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril für die Analyse von Tosylat geeignet.

Nachdem alle möglichen Anionen der Ionischen Flüssigkeiten einzeln vermessen wurde, sollte ein abschließender Test Aufschluss darüber geben, ob alle im Rahmen dieser Arbeit vorkommenden Anionen nebeneinander aufgetrennt und detektiert werden können. Dazu wurde eine der Standardlösungen für die später folgende Kalibrierung aus Natriumfluorid (0.30 mg/L), Natriumchlorid (0.50 mg/L), Kaliumbromid (0.20 mg/L), Natriumiodid (0.50 mg/L), Kaliumtetrafluoroborat (10.00 mg/L), Ammoniumhexafluorophosphat (10.00 mg/L) und Lithiumtriflatimid (10.00 mg/L) mit der erarbeiteten Methode vermessen. Es ist jeweils die theoretische Konzentration angegeben. Das Chromatogramm ist in Abb. 55 gezeigt.

3 Ergebnisse und Diskussionen

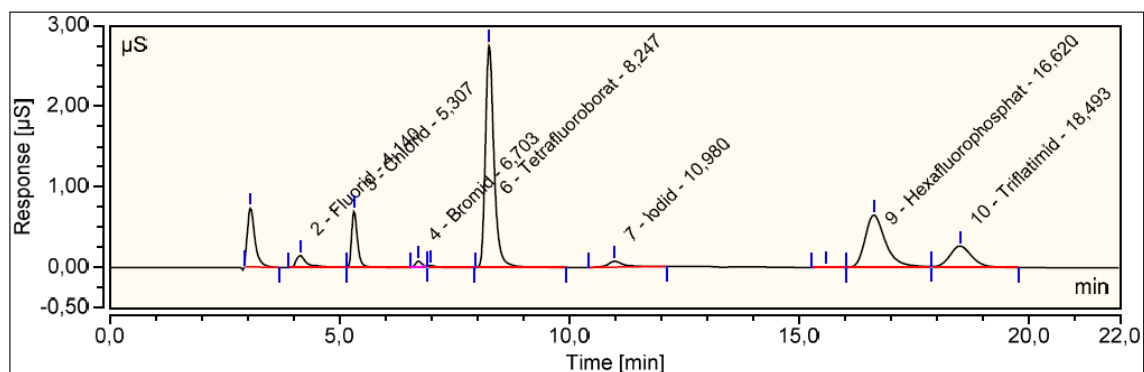


Abb. 55: Chromatogramm von Natriumfluorid (0.35 mg/L), Natriumchlorid (0.52 mg/L), Kaliumbromid (0.25 mg/L), Natriumiodid (0.53 mg/L), Kaliumtetrafluoroborat (10.54 mg/L), Ammoniumhexafluorophosphat (10.16 mg/L), Lithiumtriflatimid (10.16 mg/L). Es ist jeweils die gemessene Konzentration angegeben. Säule: AS 22; Flussrate: 0.90 mL/min; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril; Laufzeit: 22 min.

Wie in der Abb. 55 zu sehen ist, liegen alle vermessenen Substanzen basisliniengetreunt vor. Dies ist Voraussetzung für eine erfolgreiche Analyse der Anionen. Sollten die Peaks nicht durch die Basislinie getrennt sein, sondern ineinanderlaufen, wäre keine fehlerfreie quali- und quantitative Auswertung möglich. Anhand der in Kap. 1.5 aufgestellten Kriterien (Gl. 3-7) soll nun geprüft werden, ob alle Anionen problemlos nebeneinander analysiert werden können. Dies geschieht tabellarisch (Tab 3).

Tab 3: Charakterisierung der chromatographischen Trennung von Natriumfluorid, Natriumchlorid, Kaliumbromid, Natriumiodid, Kaliumtetrafluoroborat, Ammoniumhexafluorophosphat und Lithiumtriflatimid; angegeben sind Retentionszeit t_R , Peakbasisbreite w_b , Peakhöhe h , Auflösung R , Kapazitätsfaktor k' , Selektivität α und Asymmetriefaktor A_s ; Berechnung erfolgte nach Gl. 3-7.

Peak	t_R [min]	w_b [min]	h [µs]	R	k'	α	A_s
H_2O	3.05	0.29	0.73	3.46	0.00	n.a.	1.55
Fluorid	4.14	0.34	0.15	4.18	0.35	2.11	2.45
Chlorid	5.31	0.22	0.70	6.78	0.74	1.62	1.40
Bromid	6.70	0.19	0.07	5.96	1.20	1.42	1.21
BF_4^-	8.25	0.33	2.76	6.28	1.70	1.53	1.31
Iodid	10.98	0.54	0.07	8.55	2.60	1.49	1.51
PF_6^-	16.62	0.78	0.65	2.39	3.88	1.30	1.44

3 Ergebnisse und Diskussionen

<i>Peak</i>	t_R [min]	w_b [min]	h [μ s]	R	k'	α	A_s
NTf_2^-	18.49	0.87	0.27	n.a.	5.06	n.a.	1.13

Alle berechneten Faktoren liegen innerhalb der vorgegebenen Grenzen. Die gleichzeitige Analyse der zu untersuchenden Ionen ist mit der entwickelten Methode nebeneinander möglich.

Eine Ausnahme stellt Tosylat dar. Da es mit einer Retentionszeit von $t_R = 6.9$ min zu einer Überlagerung mit Bromid ($t_R = 6.7$ min) kommen würde, können diese beiden Anionen nicht nebeneinander analysiert werden. Tosylat wird daher gesondert von den anderen Anionen betrachtet, in der Annahme, dass in den Tosylatproben kein Bromid vorhanden ist, das die Messung verfälschen könnte. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur zwei tosylathaltige Probe vermessen wurde, wurde dieses Problem mit diesem etwas aufwändigen Weg der zwei getrennten Messrouten inklusive Kalibrierung hingenommen. Langfristig wäre es eine erstrebenswerte Lösung, eine bessere Auflösung der beiden Komponenten zu erzielen. Dies könnte beispielsweise durch ein Herabsetzen der Fließgeschwindigkeit erreicht werden.

Kalibrierung

Bevor die Ionischen Flüssigkeiten vermessen werden konnten, musste die ICS 1100 zunächst mithilfe der entwickelten Methode kalibriert werden. Dazu wurden Standards mit bekannter Konzentration je dreimal vermessen, die Software erstellte mit den Daten für das jeweilige Anion eine Kalibriergerade. Die Einwaagen für die Standards können dem experimentellen Teil (6.5) entnommen werden. In Tab. 4 sind die gemittelten Kalibrierpunkte, ihre Prüfung sowie die Abweichung von dem jeweiligen Kalibrierpunkt dargestellt. Aus der Abweichung berechnet sich das Bestimmtheitsmaß.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Tab. 4: Kalibrierbereich, Kalibrierpunkte, Überprüfung der Kalibrierpunkte durch die jeweilige Stammlösung, Betrag der absoluten Abweichung und Bestimmtheitsmaß der jeweiligen Kalibriergeraden. Flussrate: 0.90 mL/min; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril; Laufzeit: 22 min.

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	BF_4^-	PF_6^-	NTf_2^-
<i>Bereich [mg/L]</i>	0.1-5	0.1-20	0.1-5.0	0.1-5	5-100	5-100	5-100
<i>1. Punkt [mg/L]</i>	0.10	0.10	0.10	0.10	5.00	5.00	5.00
<i>Prüfung [mg/L]</i>	0.14	0.12	0.12	0.11	5.14	5.12	5.12
<i>Abs. Abweichung [mg/L]</i>	0.04	0.02	0.02	0.01	0.14	0.12	0.12
<i>2. Punkt [mg/L]</i>	0.30	0.50	0.20	0.50	10.00	10.00	10.00
<i>Prüfung [mg/L]</i>	0.35	0.52	0.25	0.53	10.54	10.16	10.16
<i>Abs. Abweichung [mg/L]</i>	0.05	0.02	0.05	0.03	0.54	0.16	0.16
<i>3. Punkt [mg/L]</i>	0.60	1.00	0.30	1.00	20.00	20.00	20.00
<i>Prüfung [mg/L]</i>	0.70	1.10	0.33	1.06	20.10	20.12	20.13
<i>Abs. Abweichung [mg/L]</i>	0.10	0.10	0.03	0.06	0.10	0.12	0.13
<i>4. Punkt [mg/L]</i>	1.00	2.00	0.40	2.00	30.00	30.00	30.00
<i>Prüfung [mg/L]</i>	1.10	2.08	0.39	1.43	28.61	31.0	29.68
<i>Abs. Abweichung [mg/L]</i>	0.1	0.08	0.01	0.57	1.41	1.00	0.32
<i>5. Punkt [mg/L]</i>	1.50	5.00	0.50	5.00	50.00	50.00	50.00
<i>Prüfung [mg/L]</i>	1.46	5.05	0.54	4.98	47.32	50.34	49.87
<i>Abs. Abweichung [mg/L]</i>	0.04	0.05	0.04	0.02	2.68	0.34	0.13
<i>6. Punkt [mg/L]</i>	2.00	10.00	1.00	10.00	75.00	75.00	75.00
<i>Prüfung [mg/L]</i>	1.90	8.78	0.94	9.52	73.63	74.10	74.57

3 Ergebnisse und Diskussionen

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	BF_4^-	PF_6^-	NTf_2^-
<i>Abs. Abweichung [mg/L]</i>	0.10	1.22	0.06	0.48	1.37	0.90	0.43
<i>7. Punkt [mg/L]</i>	5.00	20.00	5.00	20.00	100.00	100.00	100.00
<i>Prüfung [mg/L]</i>	4.96	20.71	5.00	20.33	101.32	98.76	101.11
<i>Abs. Abweichung [mg/L]</i>	0.04	0.29	0.00	0.33	1.32	1.24	1.11
<i>Bestimmtheitsmaß [%]</i>	99.85	99.40	99.94	99.83	99.85	99.98	99.98

Für die Überprüfung der Kalibrierung wurde jeweils eine Probe der angesetzten Stammlösung verwendet und ihre Abweichung von dem gemittelten Wert der Kalibrierung bestimmt. Das Bestimmtheitsmaß, auch bekannt als r^2 -Faktor, gibt die Güte der Kalibrierung für das jeweilige Anion an. Mit einem Bestimmtheitsmaß von über 99 % (bester Wert 99.98 % für Hexafluorophosphat und Triflatimid; schlechtester Wert 99.40 % für Chlorid) kann von einer erfolgreichen Kalibrierung ausgegangen werden.

Für die Analyse der Tosylat-basierten Ionischen Flüssigkeiten war eine weitere Kalibrierung notwendig, da sich die Retentionszeiten von Tosylat und Bromid bei dieser Methode überlagern. Dabei setzt die Analyse von Tosylat die Abwesenheit von Bromid in der Probe voraus. Da die im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Ionischen Flüssigkeiten auf Tosylat-Basis aufgrund der verwendeten Synthese bromidfrei sein sollten, ist die verwendete Methode auch für die Analyse von Tosylat geeignet.

Somit ist es gelungen, eine Methode für das Ionenaustauschchromatographiesystem ICS 1100 zu entwickeln, mit der sowohl die Anionen der Ionischen Flüssigkeiten als auch einfache Ionen (wie beispielsweise Fluorid und Chlorid) nebeneinander schnell und relativ kostengünstig bestimmt werden können. Das System des ICS 1100 ist nach wie vor einfach gehalten, lediglich die Trennsäule musste im Vergleich zu dem Basisgerät für die Wasseranalytik ausgetauscht werden. Da es sich jedoch beim Kauf einer neuen Säule in der Regel um eine einmalige Anschaffung handelt und lediglich von Zeit zu Zeit die Vorsäule zum Schutz der eigentlichen Trennsäule erneuert werden sollte, halten sich die Kosten hierbei im Rahmen. Natürlich hat jede Trennsäule nur eine begrenzte Lebensdauer. Dies gilt jedoch für

3 Ergebnisse und Diskussionen

alle Bestandteile des verwendeten Systems sowie für vergleichbare Systeme und wird als Verschleißteil nicht mitgerechnet. Die Verwendung von Acetonitril als Eluentenzusatz erfordert die Anschaffung eines externen Wassermoduls zur Regeneration des Suppressors. Doch auch dies ist ein einmaliger Kostenfaktor. Das externe Wassermodul wird mit Reinstwasser und Druckluft betrieben, was die zusätzlichen Betriebskosten minimal hält.

Zusammenfassend stellt die hier entwickelte Methode eine gute Alternative gegenüber den in Kap. 0 vorgestellten Methoden dar, mit der ionische Flüssigkeiten ohne großen Aufwand, kostengünstig und schnell in Bezug auf ihre Anionen analysiert werden können. Diese Analysen sollen im nächsten Teil dieser Arbeit vorgestellt werden.

3.2 Ionische Flüssigkeiten

Die Anionen der Ionischen Flüssigkeiten wurden jeweils mittels einer Dreifachbestimmung vermessen. Von den drei Werten wurde jeweils der *Mittelwert* \bar{X} und die *Standardabweichung* σ_i berechnet (Gl. 8 und 9). Dabei waren die *Anzahl der Messungen* $n = 3$ und die einzelnen *Messergebnisse* X_i bekannt.

$$\bar{X} [mg/L] = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i [mg/L] \quad (8)$$

$$\sigma_i [mg/L] = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i [mg/L] - \bar{X} [mg/L])^2} \quad (9)$$

Zu der Standardabweichung σ_i wurde die absolute Messungengenauigkeit addiert, die Summe ergab die Gesamtmessungengenauigkeit σ_g .

Die 7-Punkt-Kalibrierung wurde regelmäßig durch Vermessen von Kontrollstandards überprüft. Neben der Prüfung der Kalibrierpunkte wurden in regelmäßigen Abständen Reinstwasserproben als Blindproben gemessen. Auffällige Befunde in den Blindproben wurden, wenn nötig, von den Messwerten subtrahiert. Wenn jedoch Verunreinigungen auftraten, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten, wurde angenommen, dass es sich um Verunreinigungen im Chromatographen handelte. In diesem Fall wurde das System des ICS 1100 gründlich gespült, bevor mit der nächsten Messung fortgefahren wurde. Die Messung, bei der die Verunreinigungen aufgetreten waren, wurde wiederholt.

Anschließend wurden die berechneten Mittelwerte mit dem theoretischen Gehalt verglichen. Der theoretische Gehalt X_{theo} pro Liter wird aus der Einwaage der Probe m_{Probe} , der molaren Masse des Anions M_{Anion} , der molaren Masse der Probe M_{Probe} und dem Probenvolumen V_{Probe} berechnet (Gl. 10).

$$\frac{M_{Anion} [g/mol]}{M_{IL} [g/mol]} \cdot m_{Probe} [mg] \cdot \frac{1000 mL}{V_{Probe} [mL]} = X_{theo} [mg/L] \quad (10)$$

In den folgenden Kapiteln sollen die Analyse der Ionischen Flüssigkeiten vorgestellt werden, die Kapitel sind dabei nach den verschiedenen Anionen unterteilt. Für jedes Anion soll zudem die neben dem Gehalt die Reinheit angegeben und diskutiert werden. Zudem sollen die Ergebnisse mit dem theoretischen Gehalt des jeweiligen Anions verglichen werden, um somit die Werte auf Plausibilität zu prüfen. Weicht der Gehalt nach oben oder unten ab, hat dies Auswirkungen auf die Reinheit der Ionischen Flüssigkeit.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Anhand eines Beispielversuchs soll außerdem die Hydrolyse des jeweiligen Anions überprüft werden.

Neben dem Gehalt des jeweiligen Anions (Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Triflatimid oder Tosylat) wurden auch Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid quantifiziert. Diese Anionen können aufgrund von unzureichendem Anionenaustausch während der Synthese zurückgeblieben sein, da die Vorstufen der Ionischen Flüssigkeiten meist aus halogenidhaltigen Salzen bestehen. Doch auch Verunreinigungen, die beispielsweise aus unsauberem Arbeiten resultieren, werden hier erfasst.

In den folgenden Kapiteln sollen die Ionischen Flüssigkeiten einzeln auf ihre Reinheit untersucht werden. Die in Kap. 3.1.3 entwickelte Methode ermöglicht die simultane Erfassung sämtlicher anionischer Verunreinigungen in der vermessenen Probe. Von allen Anionen in der Probe werden der Mittelwert \bar{X} und die Gesamtmessungenauigkeit σ_g berechnet.

Zur besseren Vergleich untereinander wurde der prozentuale Anteil aller Anionen in den einzelnen Ionischen Flüssigkeiten berechnet. Dazu wurde die Summe der ermittelten Gehalte aller Anionen in der jeweiligen Ionischen Flüssigkeit als Gesamtheit der Anionen festgelegt. Das setzt allerdings die Annahme voraus, dass keine weiteren Anionen vorhanden sind, die mit Hilfe der durchgeführten ionenchromatographischen Analyse nicht erfasst wurden. Die Anwesenheit weiterer Ionen wird demnach vernachlässigt. Aus den prozentualen Anteilen wird zur Übersicht ein Kreisdiagramm erstellt.

Abweichungen zwischen den drei Einzelmessungen innerhalb einer Messreihe sind auf systematische Fehler im Chromatographiesystem zurückzuführen. Um Fehler des Ionenchromatographen weitestgehend auszuschließen, wurde die Kalibrierung in regelmäßigen Abständen durch Analyse von Kontrollstandards bekannter Konzentration überprüft (vgl. Kap. 3.1.3).

Ein Fehler im System trat im Laufe der Arbeit auf. Es zeigten sich wiederholt Probleme mit dem Druck. Dies war unter anderem bei der ersten Messung von [OTh][BF₄] zu erkennen. In Abb. 56 ist die Druckkurve der Messung dieser Ionischen Flüssigkeit gezeigt. Man erkennt einen plötzlichen Druckabfall gegen Ende der Messung.

3 Ergebnisse und Diskussionen

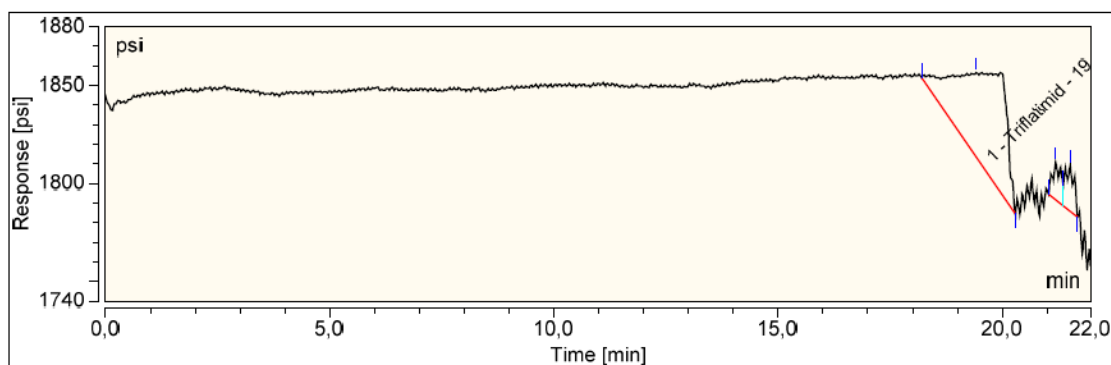


Abb. 56: Druckkurve der Messung von [OTh][BF₄], Messung 1. Säule: AS 22; Flussrate: 0.90 mL/min; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril; Laufzeit: 22 min.

Im Laufe der Arbeit stellte sich heraus, dass die Druckschwankungen und Druckabfälle auf einen defekten Pumpenkopf zurückzuführen waren. Der Pumpenkopf wurde ausgetauscht. Dennoch traten weiterhin leichte Druckschwankungen auf, die auf die Verwendung des organischen Lösungsmittels zurückzuführen sind. Bei reinen wässrigen Eluenten blieb der Druck weitestgehend konstant. Daher wurde der Druck während der Messungen beobachtet. Kam es zu starken Schwankungen, wurde die jeweilige Messung wiederholt. Kleinere Schwankungen wurden akzeptiert. Möglicherweise resultieren daraus die Schwankungen in der Standardabweichung.

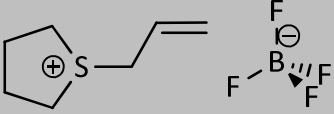
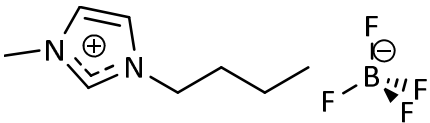
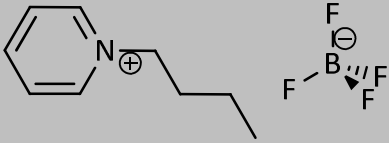
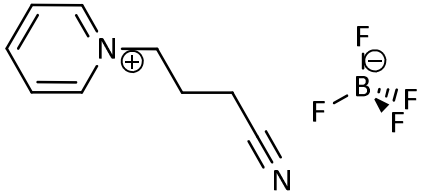
Insgesamt lag die Streuung der Ergebnisse jedoch in einem akzeptablen Bereich.

3.2.1 Anionenanalyse der Tetrafluoroborat-basierten Ionischen Flüssigkeiten

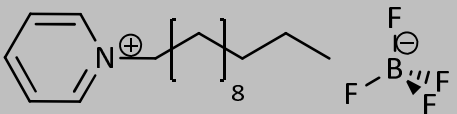
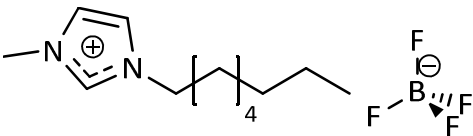
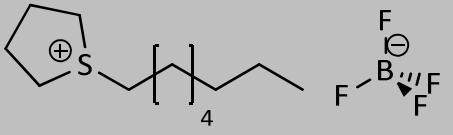
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt 7 verschiedene Tetrafluoroborat-basierte Ionische Flüssigkeiten analysiert. Die Namen aller Ionischen Flüssigkeiten werden in den Tabellen und Graphiken zur übersichtlicheren Darstellung abgekürzt. Die vollständigen Namen sowie Strukturformeln sind in Tab. 5 aufgelistet. Teilweise wurden gleiche Ionische Flüssigkeiten mehrfach vermessen, da sich der Syntheseweg der beiden unterschied, die Alterung einer Probe untersucht werden sollte oder der Vergleich mit Proben aus einer Kooperation Aufschluss über die Qualität der arbeitskreisinternen Proben geben sollte.^[123] Somit wurden insgesamt 14 unterschiedliche Analysen durchgeführt.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Tab. 5: Auflistung der vermessenen Tetrafluorborat-basierten Ionischen Flüssigkeiten; in der vorliegenden Arbeit verwendete Abkürzungen für die Ionischen Flüssigkeiten; Bemerkungen zu Mehrfachmessungen sowie Bezeichnung der Proben.

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>Abkürzung IL</i>	<i>Bemerkungen/ Bezeichnung der Proben</i>
<p>1-Allyl-Tetrahydro-1<i>H</i>-thiophenium-Tetrafluorborat</p> 	<p>[Ath][BF₄]</p>	<p>[Ath][BF₄]</p>
<p>1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium-Tetrafluorborat</p> 	<p>[BMIm][BF₄]</p>	<ul style="list-style-type: none"> - KBF₄ frisch: [BMIm][BF₄] - KBF₄ nach 7 d: [BMIm][BF₄] 7 d - 1. Charge HBF₄ [BMIm][BF₄] (HBF₄) a - 2. Charge HBF₄ [BMIm][BF₄] (HBF₄) b - KBF₄ (Kooperation^[123]): [BMIm][BF₄]-K - kommerziell erworbene Vergleichsprobe: [BMIm][BF₄]-V
<p>1-Butyl-Pyridinium-Tetrafluorborat</p> 	<p>[Bupy][BF₄]</p>	<p>[Bupy][BF₄]</p>
<p>4-Butyronitril-Pyridinium-Tetrafluorborat</p> 	<p>[C₃CNpy][BF₄]</p>	<p>[C₃CNpy][BF₄]</p>

3 Ergebnisse und Diskussionen

Ionische Flüssigkeit	Abkürzung IL	Bemerkungen/ Bezeichnung der Proben
1-Lauryl-Pyridinium-Tetrafluoroborat 	$[Lpy][BF_4]$	- 1. Charge KBF_4 : $[Lpy][BF_4]$ a - 2. Charge KBF_4 : $[Lpy][BF_4]$ b - HBF_4 : $[Lpy][BF_4]$ (HBF_4)
1-Octyl-3-Methyl-Imidazolium-Tetrafluoroborat 	$[OMIm][BF_4]$	$[OMIm][BF_4]$
1-Octyl-Tetrahydro-1H-thiophenium-Tetrafluoroborat 	$[OTh][BF_4]$	$[OTh][BF_4]$

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte \bar{X} mit den Gesamtmessungenauigkeit σ_g aller vermessenen Tetrafluoroborat-basierten Ionischen Flüssigkeiten angegeben (Tab. 6). Die Einzelwerte aller drei Teilmessungen können im Anhang in Kap. 7.1 eingesehen werden. In Kap. 6.6.3 finden sich ebenfalls die jeweiligen Einwaagen, Volumina und die daraus resultierenden Konzentrationen der Proben. Diese hier alle einzeln aufzulisten, würde den Rahmen der Tabelle sprengen und die Übersichtlichkeit beeinflussen. Daher sei hier als Anhaltspunkt nur der theoretische Gehalt an Tetrafluoroborat der jeweiligen Probe genannt (X_{theo} [mg/L]). Felder, die mit einem Schrägstrich gekennzeichnet sind, weisen darauf hin, dass das betreffende Anion in keiner der drei Bestimmungen der jeweiligen Probe nachgewiesen wurde.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Tab. 6: Mittelwerte \bar{X} und Gesamtmessungengenauigkeit σ_g von Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Triflatimid und Tetrafluoroborat in den Tetrafluoroborat-basierten Ionischen Flüssigkeiten sowie der errechneten theoretischen Gehalte X_{theo} von Tetrafluoroborat.

Ionische Flüssigkeit	Mittelwerte \bar{X} und Gesamtmessungengenauigkeit σ_g der Anionen [mg/L]					X_{theo}^* [mg/L]
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NTf ₂ ⁻	BF ₄ ⁻	
[Ath][BF ₄]	0.2 ±0.04	0.1 ±0.1	/	/	88 ±2	88 ±1
[BMIm][BF ₄]	0.5 ±0.07	0.4 ±0.2	/	2 ±1	258±7	245 ±1
[BMIm][BF ₄] 7 d	16 ±0.4	0.6 ±0.1	/	1 ±0.1	215 ±5	/
[BMIm][BF ₄] (HBF ₄) a	0.03 ±0.001	0.4 ±0.001	0.01 ±0.01	/	47 ±0.3	51 ±0.2
[BMIm][BF ₄] (HBF ₄) b	/	0.4 ±0.01	/	/	56 ±1	51 ±0.1
[BMIm][BF ₄]-K	0.1 ±0.01	0.5 ±0.01	0.01 ±0.01	/	52 ±0.3	62 ±0.2
[BMIm][BF ₄]-V	0.1 ±0.02	0.3 ±0.001	/	/	47 ±0.3	55 ±0.2
[Bupy][BF ₄]	0.1 ±0.02	3 ±0.2	/	/	68 ±1	66 ±1
[C ₃ CNpy][BF ₄] (HBF ₄)	8 ±0.2	0.2 ±0.2	/	/	83 ±2	59 ±1
[Lpy][BF ₄] a	0.2 ±0.1	1 ±0.1	0.2 ±0.02	/	50 ±1	50 ±1
[Lpy][BF ₄] b	/	1 ±0.02	0.1 ±0.01	/	64 ±1	54 ±0.1
[Lpy][BF ₄] (HBF ₄)	0.02 ±0.01	0.3 ±0.001	/	/	35 ±1	57 ±0.2
[OMIm][BF ₄]	0.1 ±0.1	0.3 ±0.001	/	/	158 ±2	54 ±1

* Sämtliche Einwaagen und Volumina sind Kap. 6.6.3 zu entnehmen.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Ionische Flüssigkeit	Mittelwerte \bar{X} und Gesamtmessungenauigkeit σ_g der Anionen [mg/L]					X_{theo}^* [mg/L]
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NTf ₂ ⁻	BF ₄ ⁻	
[OTh][BF ₄]	0.4 ±0.1	0.2 ±0.2	0.1 ±0.02	/	118 ±2	115 ±1

Bei der Betrachtung der anionischen Reinheit sind zwei grundsätzliche Faktoren zu beachten. Diese sind zum einem die Verunreinigung durch Fremdionen wie beispielsweise Halogenide, zum anderen muss aber auch die prozentuale Abweichung des gemessenen Anionengehalts von dem theoretisch ermittelten Wert betrachtet werden. Um hier Fehler durch Verunreinigungen, die sich auf die Gesamtzusammensetzung der Probe auswirken, zu umgehen, ist es nötig, die experimentellen und theoretischen Gehalte jeweils in Massenprozent umzurechnen und zu vergleichen. In Tab.7 werden die theoretischen Massenprozent ($m\%_{theo}$) mit den experimentellen Massenprozent ($m\%_{exp}$) verglichen. Die Massenprozent errechnen sich aus dem Verhältnis von theoretischem Gehalt an Tetrafluoroborat (X_{theo} [mg/L]) und der Einwaage in [mg/L] bzw. aus den experimentell erhaltenen Mittelwerten von Tetrafluoroborat (\bar{X}_{exp} [mg/L]) ebenfalls im Verhältnis zur Einwaage.

Tab. 7: Vergleich der theoretischen ($m\%_{theo}$) und experimentellen ($m\%_{exp}$) Massenprozent von Tetrafluoroborat.

Ionische Flüssigkeit	Einwaage [mg/L]*	X_{theo} [mg/L]	$m\%_{theo}$	\bar{X}_{exp} [mg/L]	$m\%_{exp}$	Abw. [%]
[ATh][BF ₄]	218.0	88 ±1	40	88 ±2	40	0
[BMIm][BF ₄]	636.0	245 ±1	38	258±7	41	+ 6
[BMIm][BF ₄] 7 d	636.0	/	38	215 ±5	34	- 12
[BMIm][BF ₄] (HBF ₄) a	140.4	51 ±0.2	38	47 ±0.3	34	- 12
[BMIm][BF ₄] (HBF ₄) b	131.4	51 ±0.1	38	56 ±1	42	+ 10

* Sämtliche Einwaagen und Volumina sind Kap. 6.6.3 zu entnehmen.

3 Ergebnisse und Diskussionen

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>Einwaage [mg/L]*</i>	X_{theo} [mg/L]	$m\%_{theo}$	\bar{X}_{exp} [mg/L]	$m\%_{exp}$	<i>Abw. [%]</i>
<i>[BMIm][BF₄]-K</i>	160.0	62 ±0.2	38	52 ±0.3	33	- 15
<i>[BMIm][BF₄]-V</i>	142.0	55 ±0.2	38	47 ±0.3	33	- 14
<i>[Bupy][BF₄]</i>	170.0	66 ±1	39	68 ±1	40	+ 2
<i>[C₃CNpy][BF₄] (HBF₄)</i>	150.0	59 ±1	37	83 ±2	55	+ 49
<i>[Lpy][BF₄] a</i>	194.0	50 ±1	26	50 ±1	26	- 1
<i>[Lpy][BF₄] b</i>	207.0	54 ±0.1	26	64 ±1	31	+ 19
<i>[Lpy][BF₄] (HBF₄)</i>	218.0	57 ±0.2	26	35 ±1	16	- 38
<i>[OMIm][BF₄]</i>	317.0	54 ±1	31	158 ±2	50	+ 62
<i>[OTh][BF₄]</i>	380.0	115 ±1	30	118 ±2	31	+ 3

Im folgenden Abschnitt soll die prozentuale Abweichung kritisch betrachtet und diskutiert werden. Ein besonderes Augenmerk soll dabei auf der Synthese der Ionischen Flüssigkeiten liegen, da hier die Hauptfehlerquelle liegt. Doch auch die Ionischen Flüssigkeiten untereinander sollen verglichen werden. Dazu werden sie getrennt nach Gruppen, basierend auf ihrer kationischen Grundstruktur, analysiert.

Betrachtet man die relative Abweichung in der oben stehenden Tabelle (Tab. 6Tab. 7), fällt auf, dass sehr viele Ionische Flüssigkeiten eine positive relative Abweichung aufweisen. Während die Abweichung bei [BMIm][BF₄] (+ 6 %), [BMIm][BF₄] (HBF₄) b (+ 10 %), [Bupy][BF₄] (+ 2 %), [Lpy][BF₄] b (+ 19%) und [OTh][BF₄] (+ 3 %) eher gering ausfällt, wurde bei [C₃CNpy][BF₄] (HBF₄) (+ 49 %) und [OMIm][BF₄] (+ 62 %) erheblich mehr an Tetrafluoroborat nachgewiesen, als in der Probe zu erwarten wäre. Negative relative Abweichungen traten dagegen bei den beiden mit Tetrafluoroborsäure synthetisierten Ionischen Flüssigkeiten auf. So wurde bei [BMIm][BF₄] (HBF₄) a eine Abweichung von - 12 % festgestellt, bei [Lpy][BF₄] (HBF₄) betrug der Wert - 38 %. Weitere negative relative Abweichung wurden bei [BMIm][BF₄]-K (- 15 %) und [BMIm][BF₄]-V (- 14 %) festgestellt. Insgesamt ist keine der negativen Abweichung so groß wie die oben genannten positiven.

* Sämtliche Einwaagen und Volumina sind Kap. 6.6.3 zu entnehmen.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Die vermessenen Proben ohne relative Abweichung von dem theoretischen Wert waren [ATh][BF₄] und [Lpy][BF₄] a.

Ist die relative Abweichung positiv, bedeutet das, dass sich in der Probe mehr Tetrafluoroborat befindet, als es aus der Einwaage und der bekannten Stöchiometrie der jeweiligen Ionischen Flüssigkeit zu erwarten wäre. Die Probe ist also mit Tetrafluoroborat verunreinigt. Diese Verunreinigung stammt in der Regel aus der Synthese der Ionischen Flüssigkeiten. Dabei wird das entsprechende Grundgerüst (in dieser Arbeit Imidazol, Pyridin oder Tetrahydrothiophen) durch Verwendung eines Halogenalkans zunächst alkyliert. Anschließend wurde das Halogenid in einem wässrigen Anionenaustausch durch Tetrafluoroborat substituiert. Die detaillierte Syntheseroute ist in Kap. 1.2 beschrieben. Für diesen Austauschschritt wurde für die vorliegenden Ionischen Flüssigkeiten in der Regel Kaliumtetrafluoroborat eingesetzt. Auf die konkreten Syntheserouten der einzelnen Ionischen Flüssigkeiten soll später bei der Diskussion der Verunreinigung mit Fremdionen eingegangen werden. Die Verwendung von Kaliumtetrafluoroborat als Anionenaustauschreagenz ist jedoch nicht unproblematisch, da es oft schwierig ist, überschüssiges Kaliumtetrafluoroborat nach einem erfolgreichen Anionenaustausch aus der Ionischen Flüssigkeit zu entfernen. Die Ionische Flüssigkeit wird dabei in der Regel mit Wasser gewaschen, um frei gewordenen Halogenid sowie andere Fremdionen zu entfernen. Das in Wasser recht schwerlösliche Kaliumtetrafluoroborat verbleibt dabei jedoch häufig in der Ionischen Flüssigkeit.

Eine Alternative ist, Tetrafluoroborsäure zum Anionenaustausch zu verwenden. Dies konnte anhand der im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Ionischen Flüssigkeiten teilweise bestätigt werden. Der Vergleich mit den theoretischen, aus der Einwaage ermittelten Werten lieferte sowohl für [BMIm][BF₄] (HBF₄) a (- 12 %) als auch für [Lpy][BF₄] (HBF₄) (- 38 %) negative Abweichungen, was bedeutet, dass keine Verunreinigung mit überschüssigem Tetrafluoroborat vorlag. [BMIm][BF₄] (HBF₄) b dagegen widerspricht dieser Theorie mit einer positiven Abweichung von + 10 %, [C₃CNpy][BF₄] (HBF₄) weist sogar 49 % zuviel Tetrafluoroborat auf. Da bei den beiden Ionischen Flüssigkeiten, die trotz Tetrafluoroborsäure eine zu hohen Gehalt an Tetrafluoroborat auswiesen, ein recht hoher Wassergehalt festgestellt werden konnte ([BMIm][BF₄] (HBF₄) b: 577 ppm, [C₃CNpy][BF₄] (HBF₄): 2041 ppm), lässt sich ein Zusammenhang vermuten. Einerseits kann

3 Ergebnisse und Diskussionen

in dem Wasseranteil gelöste Tetrafluoroborsäure vorliegen, da diese nur im wässrigen Medium stabil ist. Dort dissoziiert Tetrafluoroborsäure zu Tetrafluoroborat und Oxoniumionen. Der daraus resultierende stark saure pH-Wert ist ein Indiz für die Anwesenheit von Tetrafluoroborsäure. Eine pH-Wert-Messung der beiden ionischen Flüssigkeiten [BMIm][BF₄] (HBF₄) b und [C₃CNpy][BF₄] (HBF₄) bestätigte die Vermutung der Verunreinigung durch Tetrafluoroborsäure. Des Weiteren spricht ein hoher Wassergehalt dafür, dass die Probe unzureichend im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet wurde. Unter diesen Bedingungen sollte auch Tetrafluoroborsäure entfernt werden, dessen Siedepunkt mit 80 °C bei 13 mbar angegeben wird.^[124] Wird nicht sorgfältig getrocknet, können Reste von Tetrafluoroborsäure zurückbleiben. Der Wassergehalt kann allerdings auch durch die hygroskopischen Eigenschaften von Tetrafluoroborat verursacht werden.^[125] Bei [BMIm][BF₄] (HBF₄) a wurde ein Wassergehalt von 319 ppm gemessen, der gefundene Tetrafluoroboratgehalt liegt jedoch unter dem theoretischen Gehalt. Dieser Befund lässt sich damit erklären, dass die Probe zunächst vollständig getrocknet wurde, wobei auch alle Tetrafluoroborsäure aus der Probe entfernt wurde. Durch unsachgemäße Lagerung hat die Probe dann allerdings wieder Wasser aufgenommen.

Bei den beiden Analysen von [BMIm][BF₄]-K und [BMIm][BF₄]-V weicht der Tetrafluoroboratgehalt mit –15 % bzw. –14 % etwas nach unten ab. Daher ist es wahrscheinlich, dass zur Synthese dieser beiden Proben Tetrafluoroborsäure statt Kaliumtetrafluoroborat verwendet wurde. Da die beiden Synthesewege jedoch nicht bekannt sind, handelt es sich lediglich um eine Vermutung. Der Wassergehalt der beiden Proben wurde nicht bestimmt, somit sich keine Rückschlüsse über den Trocknungsvorgang möglich.

Um zu überprüfen, ob zurückgebliebenes Kaliumtetrafluoroborat die Ursache für den zu hohen Tetrafluoroboratgehalt sein kann, wurden alle ionischen Flüssigkeiten, bei deren Anionenaustausch Kaliumtetrafluoroborat verwendet wurde, mittels Flammenfärbung qualitativ auf Kalium untersucht (vgl. Kap. 6.7). Für ionischen Flüssigkeiten, in deren Synthese Tetrafluoroborsäure anstelle von Kaliumtetrafluoroborat verwendet wurde, erübrigt sich die Bestimmung von Kalium.

Über die Methode der Flammenfärbung konnten zudem bei allen Proben die Anwesenheit weiterer Kationen geprüft werden, die ebenfalls zu einer gefärbten Flamme führen würden.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Der qualitative Kaliumnachweis war einzig bei [OMIm][BF₄] positiv. Es wurde bei keiner anderen ionischen Flüssigkeit Kalium gefunden. Auch weitere flammenfärbende Kationen konnten ausgeschlossen werden.

Der Tetrafluoroboratgehalt von [OMIm][BF₄] lag 62 % über dem theoretischen Gehalt, weshalb ein positiver Flammentest auf die Anwesenheit von Kaliumtetrafluoroborat hinweist. Um diese Theorie zu bestätigen und den Kaliumgehalt zu quantifizieren, wurden Messungen mittels Atomabsorptionsspektroskopie durchgeführt (vgl. Kap. 6.10). Das Ergebnis der Atomabsorptionsspektroskopie bestätigte zwar die Anwesenheit von Kalium, mit einem prozentualen Anteil von 0.01 % der Probe reicht der Kaliumgehalt allerdings nicht aus, um den hohen Überschuss an Tetrafluoroborat zu erklären. Da die Synthese inklusive der Waschvorgänge nicht selber durchgeführt wurde, ist es nicht möglich, andere Gründe für den Überschuss an Tetrafluoroborat nachzuvollziehen. Möglich wären Fehler während der Aufreinigung oder eine nicht korrekte Stöchiometrie während der Austauschreaktion.

Bei [BMIm][BF₄], [BMIm][BF₄] (HBF₄) b, [Bupy][BF₄], [Lpy][BF₄] b und [OTh][BF₄] wurde zwar ein geringer Überschuss an Tetrafluoroborat festgestellt, mittels Flammenfärbung konnte jedoch kein Kalium nachgewiesen werden. Da die Flammenfärbung jedoch eine recht unpräzise Methode ist, wäre es falsch, hier sofort davon auszugehen, dass kein Kaliumtetrafluoroborat vorhanden sein kann. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass Kaliumtetrafluoroborat in so geringen Mengen vorhanden ist, dass zwar ein leicht erhöhter Tetrafluoroboratgehalt mit der Ionenchromatographie nachgewiesen werden konnte, die entsprechende Kaliummenge aber nicht ausreicht, um eine sichtbare Flammenfärbung hervorzurufen. Da jedoch bei [OMIm][BF₄] gezeigt werden konnte, dass schon geringe prozentuale Anteile von Kalium an der Probe ausreichen, um eine Flammenfärbung hervorzurufen, muss der Überschuss bei diesen Proben andere Ursachen haben. Bei Proben mit einem nur leichten Überschuss an Tetrafluoroborat liegt die Begründung möglicherweise in Schwankungen in der Messmethode. Eine mögliche Erklärung für [BMIm][BF₄] (HBF₄) b wurde weiter oben schon erläutert. Doch generell gilt auch hier, dass es aufgrund der zur Verfügung gestellten Proben unmöglich ist, eine klare Ursache zu benennen, da mögliche Versäumnisse während der Synthese nicht bekannt sind.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Bei den Ionischen Flüssigkeiten, bei denen eine negative relative Abweichung an Tetrafluoroborat analysiert wurde, war zu erwarten, dass der Kaliumnachweis negativ ausfällt. Dies wurde mit der durchgeführten Flammenfärbung bestätigt.

Eine Sonderrolle bei der Bestimmung des Tetrafluoroboratüberschusses nimmt $[\text{C}_3\text{CNpy}][\text{BF}_4]$ (HBF_4) ein. Wie oben schon diskutiert, kann der Überschuss von + 49 % durch Reste von Tetrafluoroborsäure verursacht werden. Eine andere mögliche Erklärung liefert ein Blick auf die Aufreinigung der Ionischen Flüssigkeit. Für die Reinheit der Ionischen Flüssigkeit ist es essentiell, die Proben nach der Synthese halogenidfrei zu waschen. Im Fall von $[\text{C}_3\text{CNpy}][\text{BF}_4]$ (HBF_4) wurde Chlorid als Gegenion in der Synthese verwendet. Auf die generelle Verunreinigung durch Halogenide wird im weiteren Verlauf der Arbeit eingegangen. Da es bei $[\text{C}_3\text{CNpy}][\text{BF}_4]$ (HBF_4) aufgrund der Löslichkeit nicht möglich war, Chlorid durch Waschen zu entfernen, wurde es in dieser Probe durch Zugabe von Silbertetrafluoroborat ausgefällt. Es wurde zwar darauf geachtet, nur so viel Silbertetrafluoroborat zuzugeben, bis kein neuer Niederschlag von Silberchlorid mehr zu beobachten war, trotzdem führt diese Methode zu einem Überschuss an Tetrafluoroborat in der Ionischen Flüssigkeit. Um diesen Überschuss zu quantifizieren, wurde $[\text{C}_3\text{CNpy}][\text{BF}_4]$ (HBF_4) mittels Atomabsorptionsspektroskopie auf Silber untersucht (vgl. Kap. 6.10). Es wurde ein prozentualer Anteil von 0.1 % der Probe gefunden. Somit macht die Verunreinigung durch Silbertetrafluoroborat nur einen geringen Anteil der Verunreinigung aus, die Hauptursache ist eher überschüssige Tetrafluoroborsäure.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verwendung von Kaliumtetrafluoroborat vor allem bei den Imidazol-basierten Ionischen Flüssigkeiten zu starken Verunreinigungen führt. Versuchte Synthesen von $[\text{AMIm}][\text{BF}_4]$ und $[\text{LMIm}][\text{BF}_4]$ bestätigten diesen Verdacht. In beiden Fällen konnte keine Ionische Flüssigkeit erhalten werden. Hier sollte die Aufreinigung grundsätzlich einmal überdacht werden. Mit der Verwendung von Tetrafluoroborsäure als Anionenaustauscher konnte gezeigt werden, dass die Synthese und Aufreinigung der Ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ (HBF_4) einen Tetrafluoroboratgehalt lieferte, der 12 % unter dem erwarteten Gehalt lag. Wichtig ist dabei aber eine sorgfältige Trocknung der Proben, die dazu führt, dass eventuell nach dem Waschen in der Probe zurückgebliebene Tetrafluoroborsäure entfernt wird. Diese Erkenntnis muss jetzt auf die übrigen Imidazol-basierten Ionischen Flüssigkeiten übertragen werden, um eine generelle Aussage über die

3 Ergebnisse und Diskussionen

Auswirkungen der Variation des Anionenaustauschers treffen zu können. Möglicherweise lassen sich [AMIm][BF₄] und [LMIm][BF₄] ebenfalls durch Verwendung von Tetrafluoroborsäure synthetisieren. [BMIm][BF₄] (synthetisiert mit Kaliumtetrafluoroborat) nimmt im Rahmen der analysierten Imidazol-basierten Ionischen Flüssigkeiten eine Sonderstellung ein, da die Verunreinigung mit Kaliumtetrafluoroborat nicht nachgewiesen werden konnte. Es wurde zwar ein Überschuss an Tetrafluoroborat detektiert, doch dieser liegt erheblich unter den relativen Abweichungen der anderen Ionischen Flüssigkeit dieser Gruppe. Möglicherweise hat die Länge der Seitenkette einen Einfluss darauf, ob Kaliumtetrafluoroborat leicht ausgewaschen werden kann oder nicht.

Im Gegensatz zu den Imidazol-basierten Ionischen Flüssigkeiten scheint die Abtrennung des Anionentauscher bei den Tetrahydrothiophen-basierten Ionischen Flüssigkeiten gut zu funktionieren. Mit einer relativen Abweichung von 0 % ([ATh][BF₄]) bzw. + 3 % ([OTh][BF₄]) sind beide Ionischen Flüssigkeiten im Rahmen der Messungengenauigkeit frei von überschüssigem Tetrafluoroborat.

Bei der dritten Gruppe der vermessenen Ionischen Flüssigkeiten auf Basis von Pyridin ist keine klare Tendenz zu erkennen. Während [Bupy][BF₄] und [Lpy][BF₄] a jeweils mit einer Abweichung von + 2 % bzw. - 1% nur gering schwanken, ist die Verunreinigung an Tetrafluoroborat in [C₃CNpy][BF₄] (HBF₄) mit +49 % immens. Auch bei [Lpy][BF₄] b wurde mit + 19 % ein erhöhter Tetrafluoroboratgehalt gefunden, der jedoch nicht eindeutig begründet werden konnte. Die Analyse von [Lpy][BF₄] (HBF₄) zeigte, dass es grundsätzlich möglich ist, Pyridin-basierte Ionische Flüssigkeiten ohne den Einsatz von Kaliumtetrafluoroborat zu synthetisieren. Dies wirkt sich positiv auf die Verunreinigung mit Tetrafluoroborat aus.

Alle im Rahmen dieser Arbeit analysierten Ionischen Flüssigkeiten sollen als Synthesemedium zur Herstellung von Nanopartikeln dienen. Dazu sollten unter der Betrachtung des Tetrafluoroboratgehalts alle analysierten Ionischen Flüssigkeiten außer [C₃CNpy][BF₄] (HBF₄), [Lpy][BF₄] b und [OMIm][BF₄] geeignet sein.

Neben der Verunreinigung an Austauschersalz spielt die Anwesenheit weitere Ionen eine bedeutende Rolle in der Reinheit der Ionischen Flüssigkeiten. Häufig bleiben beispielsweise Chlorid oder Iodid aus der Vorstufe zurück und beeinflussen als Verunreinigung die Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeit.^[126]

3 Ergebnisse und Diskussionen

Im Folgenden soll der Anteil der Fremdionen wie beispielsweise Halogenide diskutiert werden.

Da sich die Einwaagen und damit die Gehalte der einzelnen Proben unterscheiden, wurden zur besseren Vergleichbarkeit die prozentualen Gehalte der Ionen in den jeweiligen Proben ermittelt. Dazu wurde die Summe der ermittelten Gehalte aller Anionen in der jeweiligen Ionischen Flüssigkeit als Gesamtheit der Anionen festgelegt. Dies setzt allerdings die Annahme voraus, dass keine weiteren Anionen vorhanden sind, die mit Hilfe der durchgeführten ionenchromatographischen Analyse nicht erfasst wurden. Die Anwesenheit solcher weiteren Ionen wird demnach vernachlässigt.

Die prozentualen Gehalte aller vermessenen Tetrafluoroborat-basierten Ionischen Flüssigkeiten sind in der folgenden Tabelle dargestellt (Tab. 8).

Tab. 8: Übersicht der prozentualen Gehalte der Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Triflatimid und Tetrafluoroborat der Tetrafluoroborat-basierten Ionischen Flüssigkeiten.

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>F [%]</i>	<i>Cl⁻ [%]</i>	<i>Br⁻ [%]</i>	<i>NTf₂⁻ [%]</i>	<i>BF₄⁻ [%]</i>
<i>[ATh][BF₄]</i>	0.23	0.08	/	/	99.69
<i>[BMIm][BF₄]</i>	0.20	0.17	/	0.58	99.05
<i>[BMIm][BF₄] 7 d</i>	6.76	0.25	/	0.29	92.71
<i>[BMIm][BF₄] (HBF₄) a</i>	0.06	0.76	0.01	/	99.16
<i>[BMIm][BF₄] (HBF₄) b</i>	/	0.74	/	/	99.26
<i>[BMIm][BF₄]-K</i>	0.23	0.90	0.02	/	98.85
<i>[BMIm][BF₄]-V</i>	0.21	0.55	/	/	99.24
<i>[Bupy][BF₄]</i>	0.15	3.88	/	/	95.98
<i>[C₃CNpy][BF₄] (HBF₄)</i>	8.55	0.25	/	/	91.20
<i>[Lpy][BF₄] a</i>	0.37	1.84	0.38	/	97.41
<i>[Lpy][BF₄] b</i>	/	2.24	0.18	/	97.58
<i>[Lpy][BF₄] (HBF₄)</i>	0.06	0.73	/	/	99.21
<i>[OMIm][BF₄]</i>	0.07	0.19	/	/	99.74
<i>[OTh][BF₄]</i>	0.32	0.18	0.06	/	99.43

3 Ergebnisse und Diskussionen

In allen Tetrafluoroborat-basierten Ionischen Flüssigkeiten wurde Fluorid, Chlorid und Tetrafluoroborat detektiert. Verunreinigungen in Form von Bromid waren in fünf Ionischen Flüssigkeiten vorhanden, Triflatimid in zwei der gemessenen Proben.

Im Folgenden wird der prozentuale Anionengehalt der Ionischen Flüssigkeiten getrennt nach Gruppen, basierend auf ihrer kationischen Grundstruktur, graphisch dargestellt und anschließend analysiert.

In Abb. 57 werden die prozentualen Anteile von Fluorid, Chlorid, Bromid, Triflatimid und Tetrafluoroborat in den Tetrafluoroborat-basierten Ionischen Flüssigkeiten mit Imidazol-Grundgerüst gezeigt.

3 Ergebnisse und Diskussionen

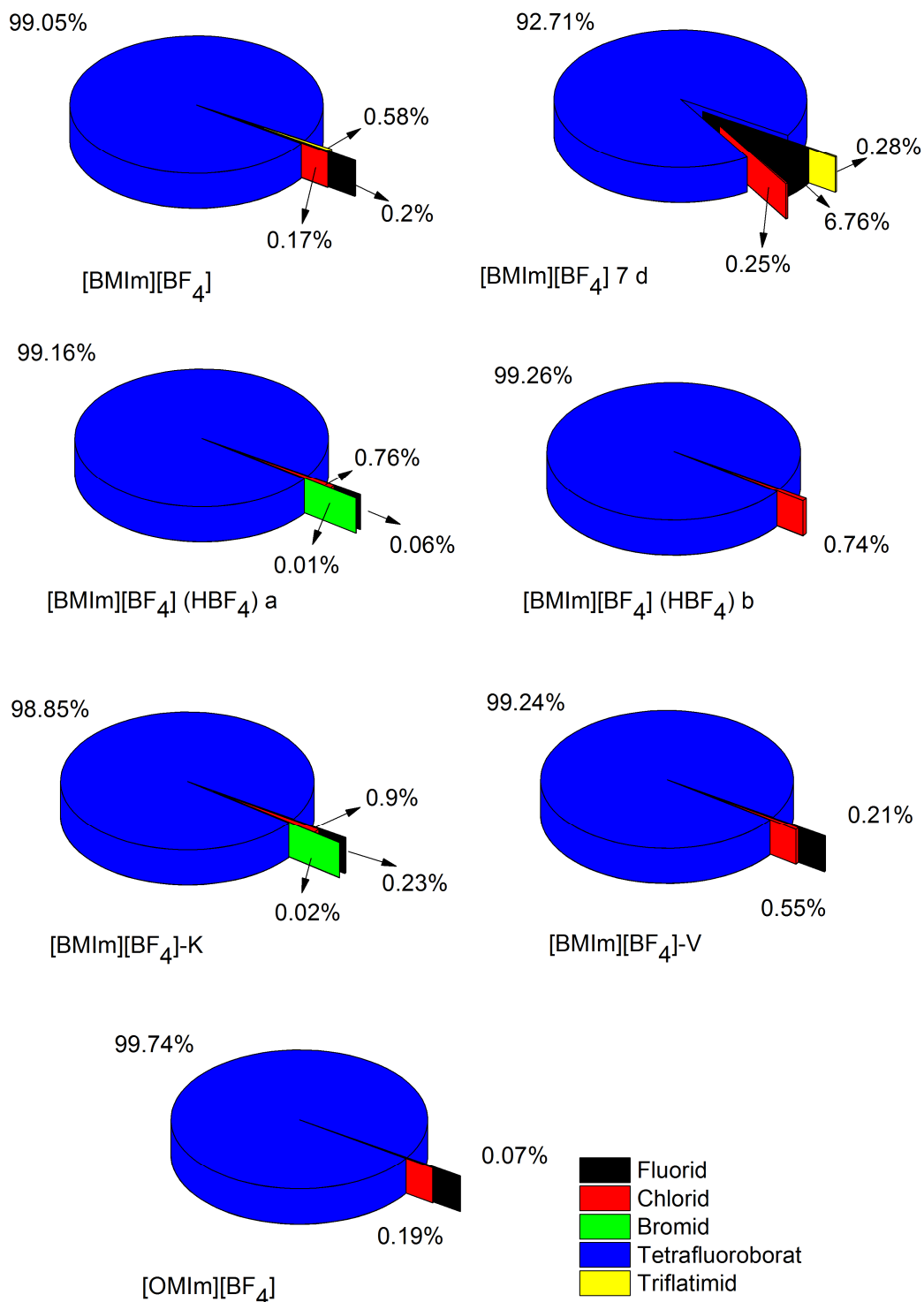


Abb. 57: Prozentualer Anteil von Fluorid, Chlorid, Bromid, Triflatimid und Tetrafluorborat in den Tetrafluorborat-basierten Flüssigkeiten mit Imidazol-Grundgerüst [BMIm][BF₄], [BMIm][BF₄] 7 d, [BMIm][BF₄] (HBF₄) a, [BMIm][BF₄] (HBF₄) b, [BMIm][BF₄]-K, [BMIm][BF₄]-V und [OMIm][BF₄].

In Abb. 58 werden die prozentualen Anteile von Fluorid, Chlorid, Bromid und Tetrafluorborat in den Tetrafluorborat-basierten Ionischen Flüssigkeiten mit Tetrahydrothiophen-Grundgerüst gezeigt.

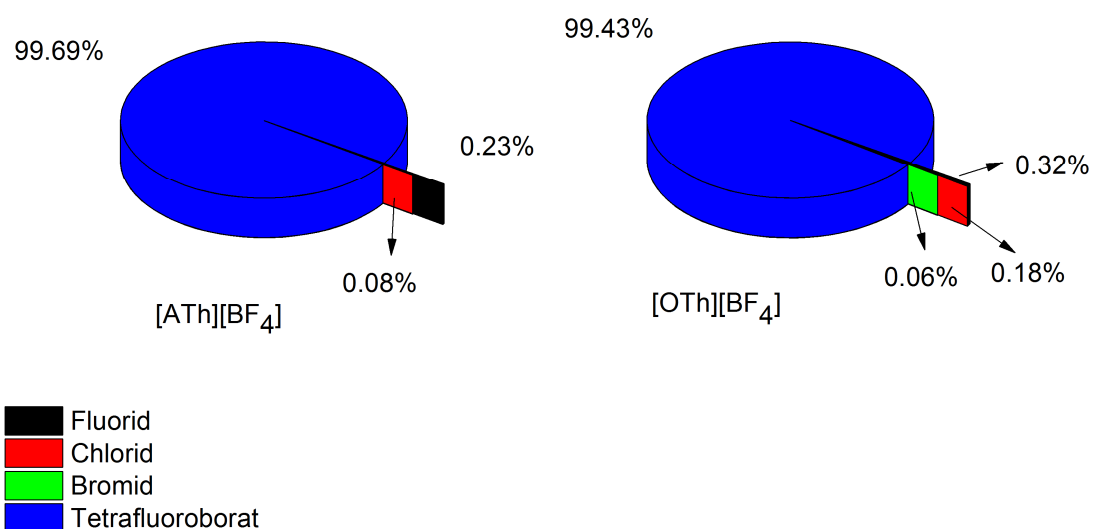


Abb. 58: Prozentualer Anteil von Fluorid, Chlorid, Bromid und Tetrafluoroborat in den Tetrafluoroborat-basierten Flüssigkeiten mit Tetrahydrothiophen-Grundgerüst [Ath][BF₄] und [OTh][BF₄].

In Abb. 59 werden die prozentualen Anteile von Fluorid, Chlorid, Bromid und Tetrafluoroborat in den Tetrafluoroborat-basierten Ionischen Flüssigkeiten mit Pyridin-Grundgerüst gezeigt.

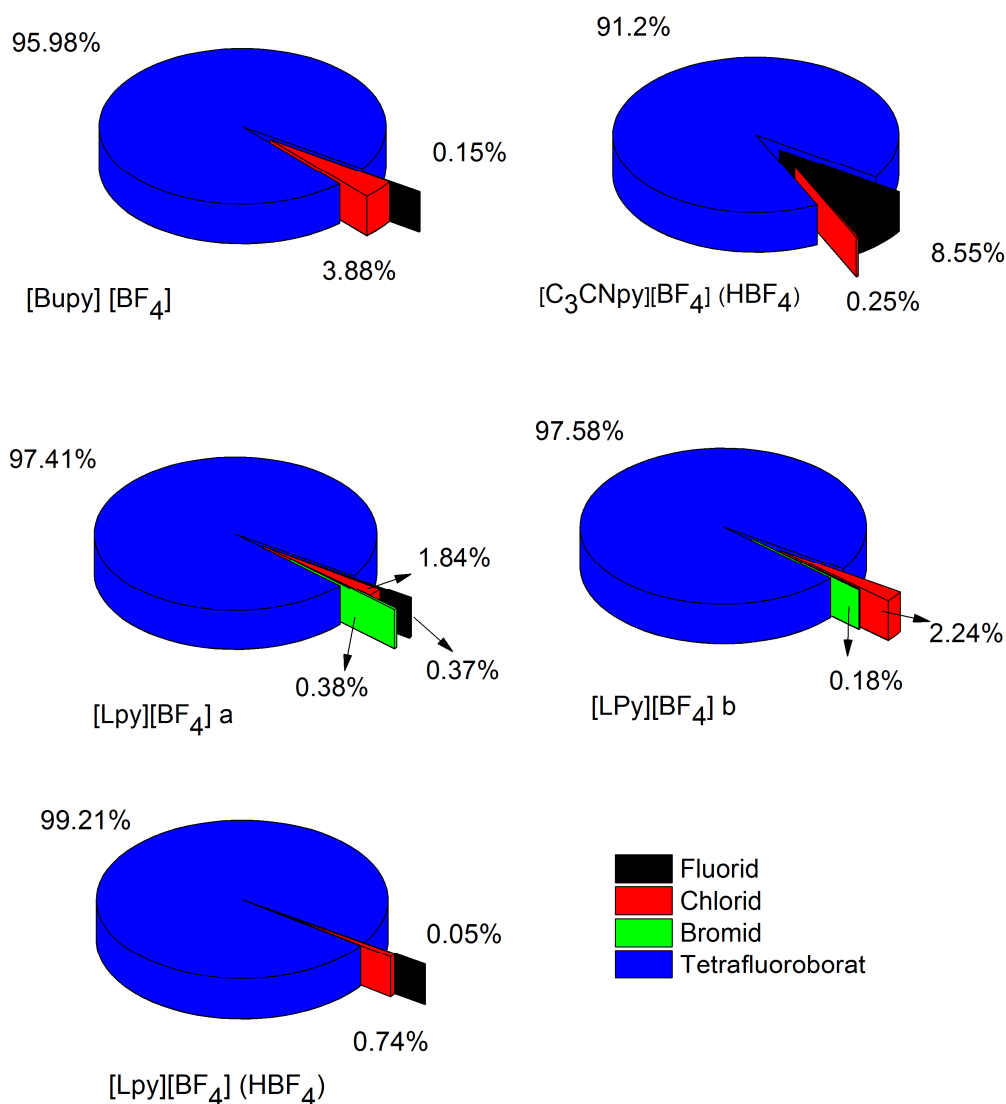


Abb. 59: Prozentualer Anteil von Fluorid, Chlorid, Bromid und Tetrafluorborat in den Tetrafluorborat-basierten Flüssigkeiten mit Pyridin-Grundgerüst [Bupy][BF₄], [C₃CNpy][BF₄](HBF₄), [Lpy][BF₄] a, [LPy][BF₄] b und [Lpy][BF₄](HBF₄).

Die Anwesenheit von Fluorid in allen vermessenen Proben ist auf die Hydrolyse von Tetrafluorborat zurückzuführen (vgl. dazu Kap. 3.2.2). Alle Proben wurden direkt vor der Messung frisch angesetzt und sofort vermessen, daher ist der Fluoridgehalt in allen frischen Proben gering (0.06-0.37 %). Lediglich [BMIm][BF₄] 7 d weist einen hohen Fluoridanteil von 6.76 % auf (Abb. 57). Auf diesen Anstieg wird im folgenden Kapitel 3.2.2 genauer eingegangen. Eine weitere Ausnahme bildet [C₃CNpy][BF₄](HBF₄). Hier ist der Fluoridanteil mit 8.55 % außergewöhnlich hoch (Abb. 59). Dies ist vermutlich auf die Anwesenheit von Tetrafluoroborsäure und einen hohen Wassergehalt zurückzuführen, sodass es bereits in der Probe zur Hydrolyse von Tetrafluorborat gekommen sein kann.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Der omnipräsente Chloridgehalt resultiert in fast allen Analysen aus einem unvollständigen Anionenaustausch bzw. einer unzureichenden Aufreinigung im Verlauf der Synthese. Außer bei [ATH][BF₄] und [OTh][BF₄] wurde zur Alkylierung des Kations ein Alkylchlorid verwendet. Lässt man diese beiden Ionischen Flüssigkeiten zunächst außer Acht, schwankt der Chloridgehalt stark zwischen 0.17 % und 3.88 %. Eine mögliche Erklärung liegt in der Polarität der Ionischen Flüssigkeiten. Der Anionenaustausch erfolgt im wässrigen Medium. Je nach Kettenlänge und Grundgerüst variiert der unpolare Charakter der Ionischen Flüssigkeit. Dies wirkt sich allerdings auf die Wasserlöslichkeit aus. Daraus könnte der hohe Chloridgehalt einiger Ionischen Flüssigkeiten resultieren.

Dass jedoch nicht nur die Kettenlänge des Alkylrests und das Grundgerüst alleine Einfluss auf den Erfolg des Anionenaustauschs und die anschließende Aufreinigung hat, zeigt sich bei der Betrachtung der Iodid-Verunreinigung. Bei [ATH][BF₄] und [OTh][BF₄] wurde zur Alkylierung des Kations ein Alkyljodid eingesetzt. Doch konnte mithilfe der Ionenchromatographie bei beiden Ionischen Flüssigkeiten kein Iodid nachgewiesen (Abb. 58). Iodid kann also scheinbar leichter durch Waschvorgänge entfernt werden als Chlorid. Die Chloridgehalte der beiden Ionischen Flüssigkeiten lassen sich nicht auf Rückstände aus der Synthese zurückführen, sind aber mit 0.08 % bis 0.18 % vernachlässigbar gering. Ursache für deren Auftreten könnten kontaminiertes Reinstwasser sein oder aber eine leichte Verschmutzung der verwendeten Laborgeräte. Der Einsatz von verunreinigten Edukten wäre zudem eine mögliche Fehlerquelle.

Ebenfalls nicht eindeutig erklären lassen sich die Verunreinigungen von Bromid, die mit 0.01 % bis 0.38 % nur sehr gering ausgeprägt bei fünf Ionischen Flüssigkeiten auftreten sowie die Verunreinigung mit 0.58 % Triflatimid bei der Probe [BMIm][BF₄] (Abb. 57). Da es sich bei [BMIm][BF₄] 7 d um dieselbe Probe handelt, trat diese Verunreinigung hier auch auf (Abb. 57). Da hier jedoch keine klaren Tendenzen zu erkennen sind und der Grad der Verunreinigung minimal ist, ist davon auszugehen, dass es sich auch hier um Rückstände aus verunreinigten Glasgeräten, Spritzen, verunreinigten Edukten oder ähnlichem handelt. Grundsätzlich wurde jedoch bei allen Messungen selbstverständlich auf penible Sauberkeit geachtet.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass nur zwei der vermessenen Ionischen Flüssigkeiten aus Sicht der Anionenanalyse rein genug sind, um sie als Synthesemedium in

3 Ergebnisse und Diskussionen

der Nanopartikelsynthese einzusetzen. Dazu gehören [ATh][BF₄] mit einer Anionenreinheit von 99.69 % und [OTh][BF₄] mit 99.43 %. Da jedoch weitere Faktoren wie beispielsweise der Wassergehalt Einfluss auf die Eigenschaften einer Ionischen Flüssigkeit hat, stehen weitere Analysen noch aus, bevor diese Ionischen Flüssigkeiten eingesetzt werden können.

Dagegen müssten [C₃CNpy][BF₄] (HBF₄), [Lpy][BF₄] b und [OMIm][BF₄] aufgrund einer hohen Verunreinigung mit Tetrafluoroborat dringend aufgereinigt werden. Ebenfalls ist eine erneute Aufreinigung nötig bei [BMIm][BF₄] (HBF₄) a, [BMIm][BF₄] (HBF₄) b, [BMIm][BF₄]-K, [BMIm][BF₄]-V, [Bupy][BF₄], [Lpy][BF₄] a sowie [Lpy][BF₄] (HBF₄), da sich der Chloridgehalt bei all diesen Ionischen Flüssigkeiten negativ auf die Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten auswirken kann. Gerade bei der Nanopartikelsynthese wirken sich Fremdionen negativ auf das stabilisierende Netzwerk aus Anionen und Kationen der Ionischen Flüssigkeit aus.

Der Chloridgehalt von [BMIm][BF₄] liegt zwar in einem gerade noch akzeptablen Bereich, da jedoch bei dieser Probe Triflatimid detektiert wurde, ist es auch hier notwendig, weitere Aufreinigungsschritte durchzuführen. Zunächst sollte allerdings sichergestellt werden, dass keine verunreinigten Edukte eingesetzt wurden, damit das Problem nicht erneut auftreten kann. Um auszuschließen, dass der Triflatimidgehalt lediglich auf verunreinigte Glasgeräte, nicht aber auf Rückstände in der Ionischen Flüssigkeit zurückzuführen ist, wäre es sinnvoll, eine weitere Probe [BMIm][BF₄] zu analysieren. Mangels Probensubstanz war dies im Rahmen der vorliegenden Arbeit leider nicht möglich.

Für alle analysierten Ionischen Flüssigkeiten gilt jedoch, dass die hier verwendeten Messmethoden keinen Aufschluss über die Kationenreinheit liefern.

3.2.2 Hydrolyse von Tetrafluoroborat

Da in allen Messungen von Tetrafluoroborat Spuren von Fluorid gefunden wurden, liegt die Vermutung nahe, dass Tetrafluoroborat in wässriger Lösung hydrolysiert. Dieser Vorgang ist für Tetrafluoroborat bekannt.^[127] Als Bestätigung für die mögliche Hydrolyse von Tetrafluoroborat in wässriger Lösung wurde [BMIm][BF₄] frisch und erneut nach 7 Tagen vermessen. Wie schon im vorangegangenen Kapitel diskutiert wurde, ist diese Ionische Flüssigkeit mit geringen Mengen Triflatimid verunreinigt (vgl. Kap. 3.2.1). Dennoch ist sie für die Untersuchung der Hydrolyse von Tetrafluoroborat geeignet, da gezeigt werden konnte, dass Triflatimid nur in vernachlässigbarem Ausmaß selber hydrolysiert und somit das

3 Ergebnisse und Diskussionen

Ergebnis verfälschen könnte (vgl. Kap. 3.2.6). Da der Triflatimidgehalt also keinen Einfluss auf die folgende Untersuchung hat, wird der Gehalt hier nicht weiter berücksichtigt.

Die vorhandenen Anionen werden in einem Säulendiagramm in Abb. 60 gegenübergestellt. Die verwendeten Werte sind Tab. 6 zu entnehmen.

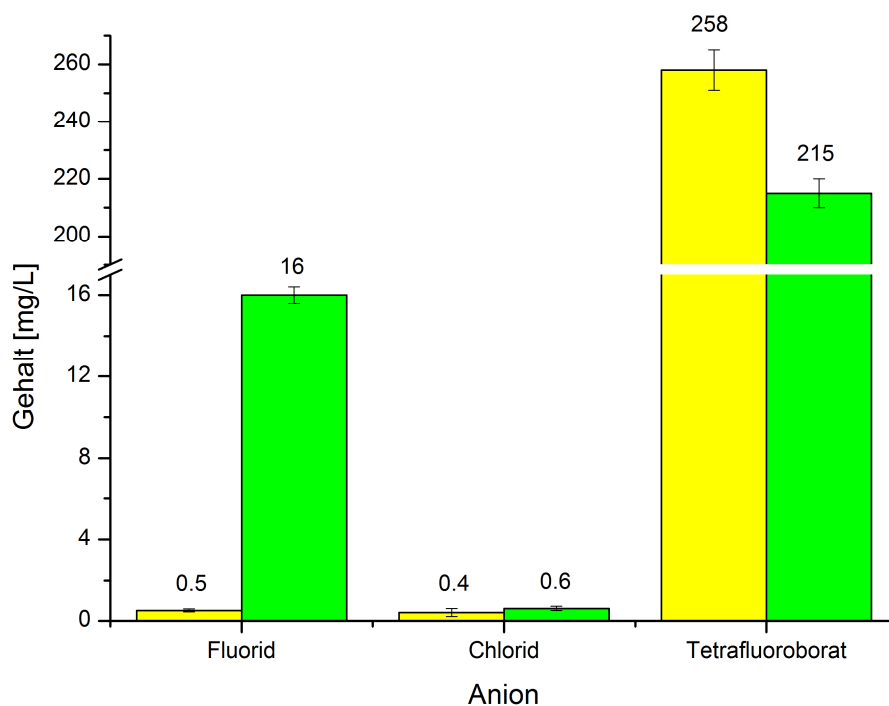


Abb. 60: Mittlerer Gehalt \bar{X} und Gesamtmessungsgenauigkeit σ_g von Fluorid, Chlorid und Tetrafluoroborat in [BMIm][BF₄] frisch (gelb) und [BMIm][BF₄] 7 d (grün). Die Ordinate wurde zur besseren Übersicht von 1 – 10 mg/L unterbrochen.

Während der Fluoridgehalt innerhalb von 7 Tagen erheblich um den Faktor 35 von 0.5 ± 0.07 mg/L auf 16 ± 0.4 mg/L steigt, sinkt der Gehalt von Tetrafluoroborat in derselben Zeit von 258 ± 7 mg/L auf 215 ± 5 mg/L ab. Damit nimmt der Fluoridgehalt zwar nicht in dem Maße zu, wie der Tetrafluoroboratgehalt abnimmt, diese Abweichungen können allerdings auch auf Messungsgenauigkeiten zurückzuführen sein. Diese Vermutung wird durch die Schwankung des Chloridgehalts von 0.44 ± 0.2 mg/L auf 0.59 ± 0.1 mg/L gestützt, dessen Wert sich eigentlich über die 7 Tage nicht ändern sollte.

Abschließend werden [BMIm][BF₄] und [BMIm][BF₄] 7 d in Tab. 9 gegenüber gestellt und die Differenz der Gehalte gebildet, um die Änderung der Gehalte innerhalb der 7 Tage zu verdeutlichen.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Tab. 9: Übersicht und Vergleich von [BMIm][BF₄] und [BMIm][BF₄] 7 d.

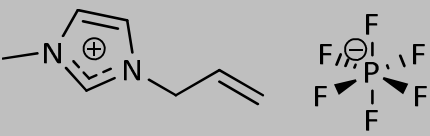
	<i>F</i> [mg/L]	<i>Cl</i> [mg/L]	<i>BF₄⁻</i> [mg/L]
[BMIm][BF ₄]	0.5 ± 0.07	0.4 ± 0.2	258 ± 7
[BMIm][BF ₄] 7 d	16 ± 0.4	0.6 ± 0.1	215 ± 5
Differenz	+15.5 ± 0.5	+0.2 ± 0.3	-43 ± 12

Auch hier ist die Hydrolyse von Tetrafluoroborat deutlich anhand der Differenz von Fluorid und Tetrafluoroborat zu erkennen.

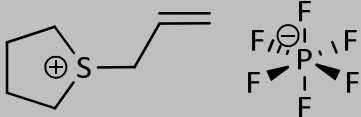
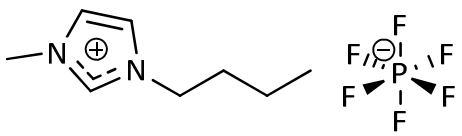
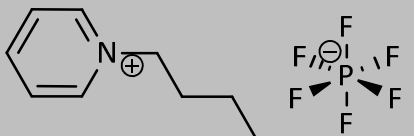
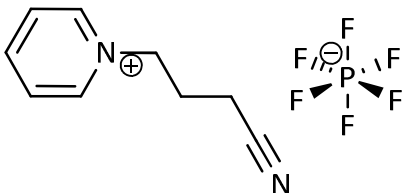
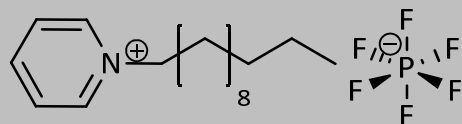
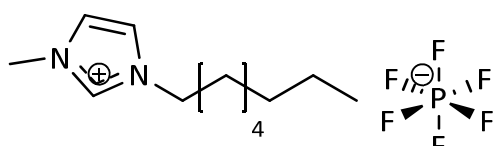
3.2.3 Anionenanalyse der Hexafluorophosphat-basierten Ionischen Flüssigkeiten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt 8 verschiedene Hexafluorophosphat-basierte Ionische Flüssigkeiten analysiert. Die Namen aller Ionischen Flüssigkeiten werden in den Tabellen und Graphiken zur übersichtlicheren Darstellung abgekürzt. Die vollständigen Namen sowie Strukturformeln sind in Tab. 10 aufgelistet. Teilweise wurden gleiche Ionische Flüssigkeiten mehrfach vermessen, da eine neue Charge, hergestellt nach dem gleichen Syntheseweg, vorlag oder die Alterung einer Probe untersucht werden sollte. Somit wurden insgesamt 15 unterschiedliche Analysen durchgeführt.

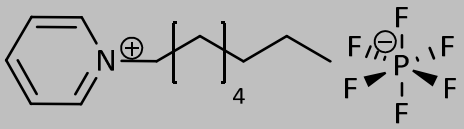
Tab. 10: Auflistung der vermessenen Hexafluorophosphat-basierten Ionischen Flüssigkeiten; in der vorliegenden Arbeit verwendete Abkürzungen für die Ionischen Flüssigkeiten; Bemerkungen zu Mehrfachmessungen sowie Bezeichnung der Proben.

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>Abkürzung IL</i>	<i>Bemerkungen/ Bezeichnung der Proben</i>
1-Allyl-3-Methyl-Imidazolium-Hexafluorophosphat 	[AMIm][PF ₆]	- 1. Charge Frisch: [AMIm][PF ₆] - nach 7 d: [AMIm][PF ₆] 7 d - 2. Charge: [AMIm][PF ₆] b

3 Ergebnisse und Diskussionen

Ionische Flüssigkeit	Abkürzung IL	Bemerkungen/ Bezeichnung der Proben
<p>1-Allyl-Tetrahydro-1<i>H</i>-thiophenium-Hexafluorophosphat</p> 	[Ath][PF ₆]	[Ath][PF ₆]
<p>1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium-Hexafluorophosphat</p> 	[BMIm][PF ₆]	[BMIm][PF ₆]
<p>1-Butyl-Pyridinium-Hexafluorophosphat</p> 	[Bupy][PF ₆]	[Bupy][PF ₆]
<p>4-Butyronitril-Pyridinium-Hexafluorophosphat</p> 	[C ₃ CNpy][PF ₆]	<p>- 1. Charge: [C₃CNpy][PF₆] a</p> <p>- 2. Charge: [C₃CNpy][PF₆] b</p>
<p>1-Lauryl-Pyridinium-Hexafluorophosphat</p> 	[Lpy][PF ₆]	<p>- 1. Charge: [Lpy][PF₆] a</p> <p>- 2. Charge: [Lpy][PF₆] b</p>
<p>1-Octyl-3-Methyl-Imidazolium-Hexafluorophosphat</p> 	[OMIm][PF ₆]	<p>- 1. Charge: [OMIm][PF₆] a</p> <p>- 2. Charge: [OMIm][PF₆] b</p> <p>- 3. Charge: [OMIm][PF₆] c</p>

3 Ergebnisse und Diskussionen

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>Abkürzung IL</i>	<i>Bemerkungen/ Bezeichnung der Proben</i>
1-Octyl-Pyridinium-Hexafluorosphat 	[Opy][PF ₆]	- 1. Charge: [Opy][PF ₆] a - 2. Charge: [Opy][PF ₆] b

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte \bar{X} mit den Gesamtmessungenauigkeit σ_g aller vermessenen Hexafluorosphat-basierten Ionischen Flüssigkeiten angegeben (Tab. 11). Die Einzelwerte aller drei Teilmessungen können im Anhang in Kap. 7.2 eingesehen werden. Dort finden sich ebenfalls die jeweiligen Einwaagen, Volumina und die daraus resultierenden Konzentrationen der Proben. Daher sei hier als Anhaltspunkt nur der theoretische Gehalt an Hexafluorosphat der jeweiligen Probe genannt (X_{theo} [mg/L]). Felder, die mit einem Schrägstrich gekennzeichnet sind, weisen darauf hin, dass das betreffende Anion in keiner der drei Bestimmungen der jeweiligen Probe nachgewiesen wurde.

Tab. 11: Mittelwerte \bar{X} und Gesamtmessungenauigkeit σ_g von Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Tetrafluorborat, Triflatimid und Hexafluorosphat in den Hexafluorosphat-basierten Ionischen Flüssigkeiten sowie der errechneten theoretischen Gehalte X_{theo} von Hexafluorosphat.

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>Mittelwerte \bar{X} und Gesamtmessungenauigkeit σ_g der Anionen [mg/L]</i>						<i>X_{theo} * [mg/L]</i>
	<i>F</i>	<i>Cl⁻</i>	<i>Br⁻</i>	<i>I</i>	<i>BF₄⁻</i>	<i>PF₆⁻</i>	
[AMIm][PF ₆]	0.04 ±0.001	0.1 ±0.01	0.1 ±0.002	0.4 ±0.01	/	48 ±2	52 ±1
[AMIm][PF ₆] 7 d	0.1 ±0.04	0.3 ±0.1	0.1 ±0.003	0.4 ±0.01	/	46 ±1	/
[AMIm][PF ₆] b	/	0.3 ±0.02	/	0.2 ±0.01	/	49 ±0.4	65 ±0.2
[ATh][PF ₆]	0.2 ±0.03	0.3 ±0.03	0.3 ±0.04	/	0.1 ±0.01	14 ±1	20 ±1

* Sämtliche Einwaagen und Volumina sind Kap. 6.6.3 zu entnehmen.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Ionische Flüssigkeit	Mittelwerte \bar{X} und Gesamtmessungenauigkeit σ_g der Anionen [mg/L]						X_{theo}^* [mg/L]
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻	PF ₆ ⁻	
[BMIm][PF ₆]	0.02 ±0.03	0.3 ±0.1	/	/	/	29 ±1	37 ±0.1
[Bupy][PF ₆]	0.04 ±0.001	0.2 ±0.1	0.1 ±0.02	/	/	39 ±2	50 ±1
[C ₃ CNPy][PF ₆] a	0.1 ±0.1	0.3 ±0.4	0.1 ±0.05	/	/	48 ±2	52 ±1
[C ₃ CNPy][PF ₆] b	/	0.5 ±0.01	/	/	/	58 ±1	58 ±0.1
[Lpy][PF ₆] a	0.04 ±0.02	0.2 ±0.02	0.1 ±0.01	/	/	24 ±2	25 ±1
[Lpy][PF ₆] b	/	0.4 ±0.01	/	/	/	53 ±1	52 ±0.1
[OMIm][PF ₆] a	0.01 ±0.02	0.1 ±0.1	/	/	/	36 ±2	39 ±1
[OMIm][PF ₆] b	/	0.2 ±0.2	/	/	/	25 ±2	27 ±0.1
[OMIm][PF ₆] c	/	0.2 ±0.21	/	/	/	52 ±1	55 ±0.1
[Opy][PF ₆] a	0.1 ±0.02	0.2 ±0.2	0.1 ±0.02	/	/	44 ±1	50 ±1
[Opy][PF ₆] b	/	0.2 ±0.2	/	/	/	44 ±1	43 ±0.1

Wie schon bei Tetrafluoroborat soll zunächst die Abweichung des gemessenen Mittelwerts von dem theoretisch ermittelten Wert betrachtet werden. Anders als bei Tetrafluoroborat erübrigt sich hier jedoch die Diskussion von unterschiedlichen Synthesewegen, da alle Hexafluorophosphat-basierten Ionischen Flüssigkeiten in einem wässrigen Anionenaustausch mit Ammoniumhexafluorophosphat als Austauschsalz hergestellt wurden. Daher werden

* Sämtliche Einwaagen und Volumina sind Kap. 6.6.3 zu entnehmen.

3 Ergebnisse und Diskussionen

die Ionischen Flüssigkeiten lediglich untereinander, getrennt nach Gruppen basierend auf ihrer kationischen Grundstruktur, analysiert. Um Fehler durch Verunreinigungen, die sich auf die Gesamtzusammensetzung der Probe auswirken, zu umgehen, ist es nötig, die experimentellen und theoretischen Gehalte jeweils in Massenprozent umzurechnen und zu vergleichen. In Tab. 12 werden die theoretischen Massenprozent ($m\%_{theo}$) mit den experimentellen Massenprozent ($m\%_{exp}$) verglichen. Die Massenprozent errechnen sich aus dem Verhältnis von theoretischem Gehalt an Hexafluorophosphat (X_{theo} [mg/L]) und der Einwaage in [mg/L] bzw. aus den experimentell erhaltenen Mittelwerten von Hexafluorophosphat (\bar{X}_{exp} [mg/L]) ebenfalls im Verhältnis zur Einwaage.

Tab. 12: Vergleich der theoretischen ($m\%_{theo}$) und experimentellen ($m\%_{exp}$) Massenprozent von Hexafluorophosphat.

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>Einwaage [mg/L]*</i>	X_{theo} [mg/L]	$m\%_{theo}$	\bar{X}_{exp} [mg/L]	$m\%_{exp}$	<i>Abw. [%]</i>
<i>[AMIm][PF₆]</i>	96.0	52 ±1	54	48 ±2	50	- 7
<i>[AMIm][PF₆] 7 d</i>	96.0	/	54	46 ±1	48	- 11
<i>[AMIm][PF₆] b</i>	120.0	65 ±0.2	54	49 ±0.4	41	- 24
<i>[ATH][PF₆]</i>	38.0	20 ±1	53	14 ±1	38	-29
<i>[BMIm][PF₆]</i>	72.6	37 ±0.1	51	29 ±1	40	- 22
<i>[Bupy][PF₆]</i>	96.0	50 ±1	52	39 ±2	40	- 22
<i>[C₃CNPy][PF₆] a</i>	104.0	52 ±1	50	48 ±2	46	- 7
<i>[C₃CNPy][PF₆] b</i>	115.9	58 ±0.1	50	58 ±1	50	+ 1
<i>[Lpy][PF₆] a</i>	68.0	25 ±1	37	24 ±2	35	- 5
<i>[Lpy][PF₆] b</i>	141.0	52 ±0.1	37	53 ±1	38	+ 2
<i>[OMIm][PF₆] a</i>	92.0	39 ±1	43	36 ±2	40	- 7
<i>[OMIm][PF₆] b</i>	32.0	27 ±0.1	85	25 ±2	77	- 10
<i>[OMIm][PF₆] c</i>	127.8	55 ±0.1	43	52 ±1	40	- 5

* Sämtliche Einwaagen und Volumina sind Kap. 6.6.3 zu entnehmen.

3 Ergebnisse und Diskussionen

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>Einwaage [mg/L]*</i>	X_{theo} [mg/L]	$m\%_{theo}$	\bar{X}_{exp} [mg/L]	$m\%_{exp}$	<i>Abw. [%]</i>
<i>[Opy][PF₆] a</i>	118.0	50 ±1	42	44 ±1	37	- 12
<i>[Opy][PF₆] b</i>	102.9	43 ±0.1	42	44 ±1	42	+ 1

Betrachtet man die prozentuale Abweichung in der oben stehenden Tabelle (Tab. 12), fällt auf, dass alle Ionische Flüssigkeiten mit Ausnahme von [C₃CNpy][PF₆] b, [Lpy][PF₆] b und [Opy][PF₆] b eine negative Abweichung aufweisen. Die positiven Abweichungen sind jedoch mit + 1 %, + 2% bzw. + 1 % vernachlässigbar gering. Daher kann davon ausgegangen werden, dass in keiner der Ionischen Flüssigkeiten überschüssiges Ammoniumhexafluorophosphat vorhanden ist.

Um diese These zu unterstützen, wurden einige Ionische Flüssigkeiten mit einem Ammoniumnachweis stichprobenartig auf Ammoniumhexafluorophosphat getestet, indem auf einem Uhrglas einige Plätzchen Natriumhydroxid vorgelegt wurden. Auf einem zweiten Uhrglas wurde ein Stück Universalindikatorpapier mit einigen Tropfen Wasser befestigt. Die Probelösung wurde auf das Natriumhydroxid getropft und rasch mit dem zweiten Uhrglas verschlossen. Für einen positiven Nachweis verfärbt sich das Indikatorpapier durch die aufsteigenden basischen Dämpfe blau (vgl. Kap. 6.7). Getestet wurden:

- [AMIm][PF₆]
- [ATh][PF₆]
- [Bupy][PF₆]
- [C₃CNpy][PF₆] a
- [C₃CNpy][PF₆] b
- [Lpy][PF₆] a
- [Lpy][PF₆] b
- [OMIm][PF₆] a
- [Opy][PF₆] a

* Sämtliche Einwaagen und Volumina sind Kap. 6.6.3 zu entnehmen.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Wie zu erwarten, wurde in keiner der getesteten Proben Ammonium nachgewiesen, auch nicht den Probe mit geringfügig positiven Abweichungen. Daraus lässt sich ableiten, dass kein Ammoniumhexafluorophosphat vorhanden war. Ammoniumhexafluorophosphat scheint somit ein geeignetes Austauschereagenz zu sein, das in der Austauschreaktion im Überschuss eingesetzt werden kann. Überschüssiges Salz kann in dem anschließenden Waschprozess rückstandslos entfernt werden.

Negative relative Abweichungen von dem theoretischen Werte treten dagegen in unterschiedlichen Größenordnungen auf. Während die Abweichungen bei [AMIm][PF₆] (- 7 %), [C₃CNpy][PF₆] a (- 7 %), [Lpy][PF₆] a (- 5 %), [OMIm][PF₆] a (- 7 %) und [OMIm][PF₆] c (- 5 %) sehr gering ausfallen, sind die Abweichungen bei [AMIm][PF₆] b (- 24 %), [ATh][PF₆] (- 29 %), [BMIm][PF₆] (- 22 %) und [Bupy][PF₆] (- 22 %) immens. Die Abweichungen von [OMIm][PF₆] b und [Opy][PF₆] b liegen mit - 10 % bzw. - 12 % etwa in der Mitte.

Auffällig ist, dass es bei allen Hexafluorophosphathaltigen Ionischen Flüssigkeit sehr schwer ist, klare Tendenzen zu erkennen. Oft weichen Messungen von zwei verschiedenen Chargen ein und derselben Ionischen Flüssigkeit erheblich voneinander ab. Dies fällt zum Beispiel bei [AMIm][PF₆] und [AMIm][PF₆] b auf. Während erstgenannte mit einer Abweichung von - 7 % noch in einem akzeptablen Bereich liegt, weicht die zweite Charge mit - 24 % ganz erheblich ab. Die gleiche Beobachtung fällt auch bei [Opy][PF₆] a und b auf. Dort liegt die Abweichung von Charge a mit - 12 % im mittleren Bereich. Charge b indes weicht mit + 1 % sogar minimal nach oben ab. Teilweise sind diese Beobachtungen vermutlich mit der Löslichkeit der jeweiligen Ionischen Flüssigkeit zu begründen. Für die Analyse der ersten Chargen wurde bei allen vermessenen Hexafluorophosphat-haltigen Ionischen Flüssigkeiten Wasser als Lösungsmittel verwendet. Oft war es jedoch schwierig, auf diesem Weg eine vollständige Löslichkeit zu erreichen. Viele der Proben mussten entweder lange gerührt, erhitzt oder im Ultraschallbad behandelt werden. Da es sich bei vielen Proben um farblose Flüssigkeiten handelte, war es schwierig zu erkennen, ob die Substanz vollständig gelöst vorlag. Um dieses Problem zu umgehen, wurde bei der zweiten oder dritten Charge einiger Messungen nicht Reinstwasser als Lösungsmittel verwendet, sondern die Proben wurden in dem Eluentengemisch für die Ionenchromatographie (4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril) gelöst. Die so vorbereiteten Proben waren [C₃CNpy][PF₆] b, [Lpy][PF₆] b, [OMIm][PF₆] c und [Opy][PF₆] b. In allen vier Fällen erkennt

3 Ergebnisse und Diskussionen

man eine kleinere Abweichung von dem theoretischen Massenprozentanteil als bei den Messungen der in Reinstwasser gelösten Proben. Für [OMIm][PF₆] c verbessert sich der Wert im Gegensatz den ersten beiden Chargen von -7 % bzw. -10 % auf -5 %. Bei den drei anderen Ionischen Flüssigkeiten ist der Unterschied noch deutlicher zu erkennen. Die erste Charge [C₃CNpy][PF₆] a wich um 7 % nach unten ab, durch Wechsel des Lösungsmittel wird eine positive Abweichung von +1 % erzielt. Ähnliche Verbesserungen ergaben sich bei [Lpy][PF₆] b (von -5 % auf +2 %) und bei [Opy][PF₆] b (von -12% auf +1 %). Natürlich spielen neben der Löslichkeit auch andere Faktoren wie der Anionenaustausch und der anschließende Waschprozess der Ionischen Flüssigkeit eine Rolle, derartige Faktoren sind allerdings durch die vorliegenden Ergebnisse schwer zu belegen, da sich die vier Ionischen Flüssigkeiten strukturell stark voneinander unterscheiden. Hier müssten weitere Analysen durchgeführt werden, um eine erkennbare Tendenz zu ermöglichen.

Eine weitere Hexafluorophosphat-basierte Ionische Flüssigkeit, von der zwei unterschiedliche Chargen untersucht wurden, ist [AMIm][PF₆]. Da diese Ionische Flüssigkeit gut in Reinstwasser löslich war, wurden hier beiden Analysen in dem gleichen Lösungsmittel durchgeführt. Doch obwohl es sich um dieselbe Ionische Flüssigkeit handelt, sind die Unterschiede groß. Dieses Beispiel belegt die oben aufgestellte Vermutung, dass die Synthese und die anschließende Aufreinigung ebenfalls innerhalb einer Charge unterschiedlich verlaufen können und somit die Qualität der Ionischen Flüssigkeit beeinflussen. Im Gegensatz zu den drei vorher diskutieren Ionischen Flüssigkeiten wurde [AMIm][PF₆] mit Iodid statt Chlorid als Gegenion in der Vorstufe der Ionischen Flüssigkeit hergestellt. Dies wäre eine weitere mögliche Begründung für ein abweichendes Verhalten der drei zuvor genannten Ionischen Flüssigkeiten.

Woher die großen Abweichungen bei [ATh][PF₆], [BMIm][PF₆] und [Bupy][PF₆] stammen, kann nur vermutet werden, da hier nur jeweils eine Charge vermessen wurde. Da alle drei Proben in Reinstwasser analysiert wurden, kann es sein, dass die Proben nicht vollständig gelöst vorlagen und daher eine negative Abweichung festgestellt wurde.

Betrachtet man die Hexafluorophosphat-basierten Ionischen Flüssigkeiten getrennt nach ihrer kationischen Grundstruktur, lassen sich keine klaren Tendenzen in Bezug auf den Hexafluorophosphatgehalt feststellen.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Alle im Rahmen dieser Arbeit analysierten ionischen Flüssigkeiten sollen als Synthesemedium zur Herstellung von Nanopartikeln dienen. Dazu sollten unter der Betrachtung des Hexafluorophosphatgehalts nur die drei analysierten ionischen Flüssigkeiten $[C_3CNpy][PF_6]$ b, $[Lpy][PF_6]$ b und $[Opy][PF_6]$ b geeignet sein.

Um die Eignung zur Herstellung von Nanopartikeln weiter beurteilen zu können, wurden Wassergehaltsbestimmungen mittels Karl-Fischer-Titration durchgeführt (vgl. Kap. 6.8). Keine der getesteten Proben wies einen ungewöhnlich hohen Wassergehalt auf, die meisten ionischen Flüssigkeiten wurden so erfolgreich getrocknet, dass ein Wassergehalt von 0.0 ppm analysiert wurde. Lediglich bei $[OMIm][PF_6]$ c war bei einer Einzelmessung ein zu hoher Wassergehalt detektiert worden. Da jedoch die zweite Messung innerhalb der Doppelbestimmung bei 0.0 ppm lag, ist hier von einer Störung der Messung auszugehen.

Neben dem Austauschersalz spielt die Anwesenheit weiterer Ionen eine bedeutende Rolle in der Reinheit der ionischen Flüssigkeiten. Häufig bleiben beispielsweise Chlorid oder Iodid aus der Vorstufe zurück und beeinflussen als Verunreinigung die Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit.^[126]

Im Folgenden soll der Anteil der Fremdionen wie beispielsweise Halogenide diskutiert werden.

Da sich die Einwaagen und damit die Gehalte der einzelnen Proben unterscheiden, wurden zur besseren Vergleichbarkeit die prozentualen Gehalte der Ionen in den jeweiligen Proben ermittelt. Dazu wurde die Summe der ermittelten Gehalte aller Anionen in der jeweiligen ionischen Flüssigkeit als Gesamtheit der Anionen festgelegt. Die Anwesenheit solcher weiteren Ionen wird demnach vernachlässigt.

Die prozentualen Gehalte aller vermessenen Hexafluorophosphat-basierten ionischen Flüssigkeiten sind in der folgenden Tabelle dargestellt (Tab. 13).

3 Ergebnisse und Diskussionen

Tab. 13: Übersicht der prozentualen Gehalte der Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Tetrafluoroborat, Triflatimid und Hexafluorophosphat der Hexafluorophosphat-basierten Ionischen Flüssigkeiten.

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>F [%]</i>	<i>Cl [%]</i>	<i>Br [%]</i>	<i>I [%]</i>	<i>BF₄[%]</i>	<i>PF₆ [%]</i>
<i>[AMIm][PF₆]</i>	0.07	0.11	0.23	0.79	/	98.79
<i>[AMIm][PF₆]</i> 7d	0.18	0.55	0.26	0.83	/	98.18
<i>[AMIm][PF₆]</i> b	/	0.60	/	0.42	/	98.97
<i>[ATh][PF₆]</i>	1.12	1.84	2.06	/	0.90	94.09
<i>[BMIm][PF₆]</i>	0.06	1.11	/	/	/	98.83
<i>[Bupy][PF₆]</i>	0.10	0.45	0.17	/	/	99.28
<i>[C₃CNpy][PF₆]</i> a	0.22	0.68	0.30	/	/	98.80
<i>[C₃CNpy][PF₆]</i> b	/	0.84	/	/	/	99.16
<i>[Lpy][PF₆]</i> a	0.16	0.62	0.36	/	/	98.85
<i>[Lpy][PF₆]</i> b	/	0.76	/	/	/	99.24
<i>[OMIm][PF₆]</i> a	0.03	0.36	/	/	/	99.61
<i>[OMIm][PF₆]</i> b	/	0.77	/	/	/	99.23
<i>[OMIm][PF₆]</i> c	/	0.46	/	/	/	99.54
<i>[Opy][PF₆]</i> a	0.20	0.56	0.30	/	/	98.95
<i>[Opy][PF₆]</i> b	/	0.54	/	/	/	99.46

In allen Hexafluorophosphat-basierten Ionischen Flüssigkeiten wurde Chlorid und Hexafluorophosphat detektiert. Fluorid wurde in neun Proben nachgewiesen. Verunreinigungen in Form von Bromid waren in sieben Ionischen Flüssigkeiten vorhanden,

3 Ergebnisse und Diskussionen

Iodid in drei der gemessenen Proben und Tetrafluoroborat tauchte als Verunreinigung in einer Probe auf.

Im Folgenden wird der prozentuale Anionengehalt der Ionischen Flüssigkeiten getrennt nach Gruppen, basierend auf ihrer kationischen Grundstruktur, graphisch dargestellt und anschließend analysiert.

In Abb. 61 werden die prozentualen Anteile von Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid und Hexafluorophosphat in den Hexafluorophosphat-basierten Ionischen Flüssigkeiten mit Imidazol-Grundgerüst gezeigt.

3 Ergebnisse und Diskussionen

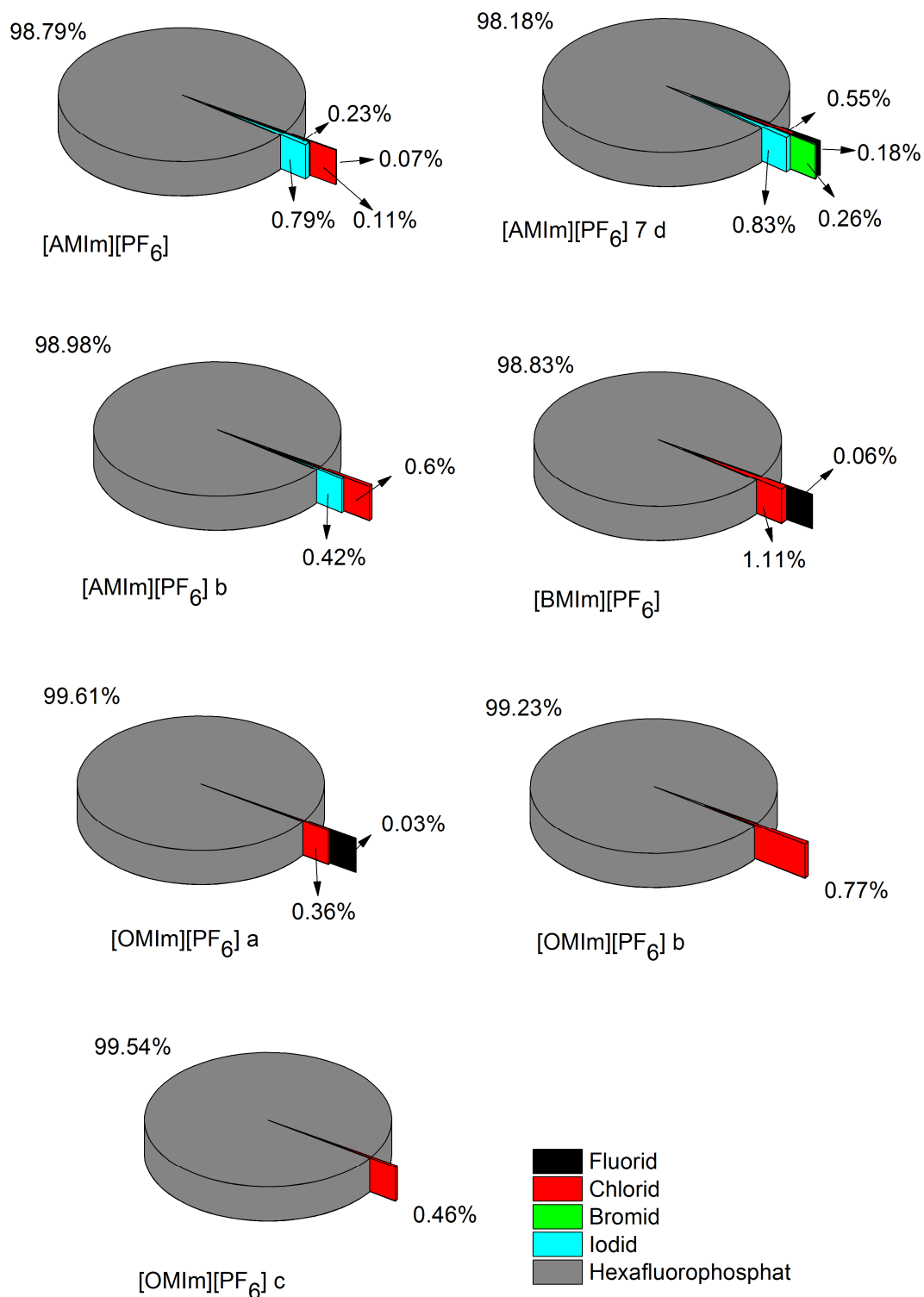


Abb. 61: Prozentualer Anteil von Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid und Hexafluorophosphat in den Hexafluorophosphat-basierten Flüssigkeiten mit Imidazol-Grundgerüst [AMIm][PF₆], [AMIm][PF₆] 7 d, [AMIm][PF₆] b, [BMIm][PF₆], [OMIm][PF₆] a, [OMIm][PF₆] b und [OMIm][PF₆] c.

3 Ergebnisse und Diskussionen

In Abb. 62 werden die prozentualen Anteile von Fluorid, Chlorid, Bromid, Tetrafluoroborat und Hexafluorophosphat in der Hexafluorophosphat -basierten Ionischen Flüssigkeit mit Tetrahydrothiophen-Grundgerüst gezeigt.

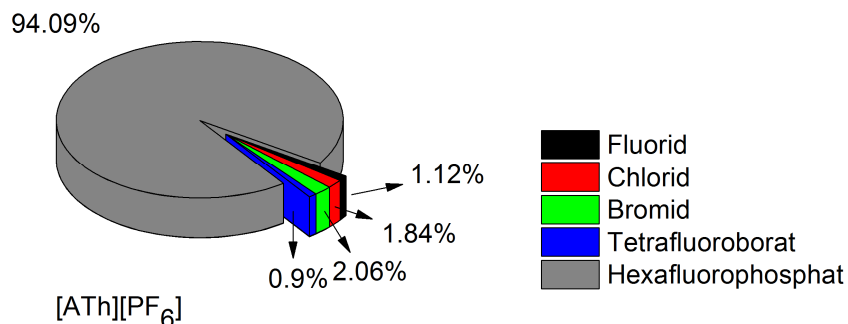


Abb. 62: Prozentualer Anteil von Fluorid, Chlorid, Bromid, Tetrafluoroborat und Hexafluorophosphat in der Hexafluorophosphat-basierten Flüssigkeit mit Tetrahydrothiophen-Grundgerüst [Ath][PF₆].

In Abb. 63 werden die prozentualen Anteile von Fluorid, Chlorid, Bromid, und Hexafluorophosphat in der Hexafluorophosphat -basierten Ionischen Flüssigkeit mit Pyridin-Grundgerüst gezeigt.

3 Ergebnisse und Diskussionen

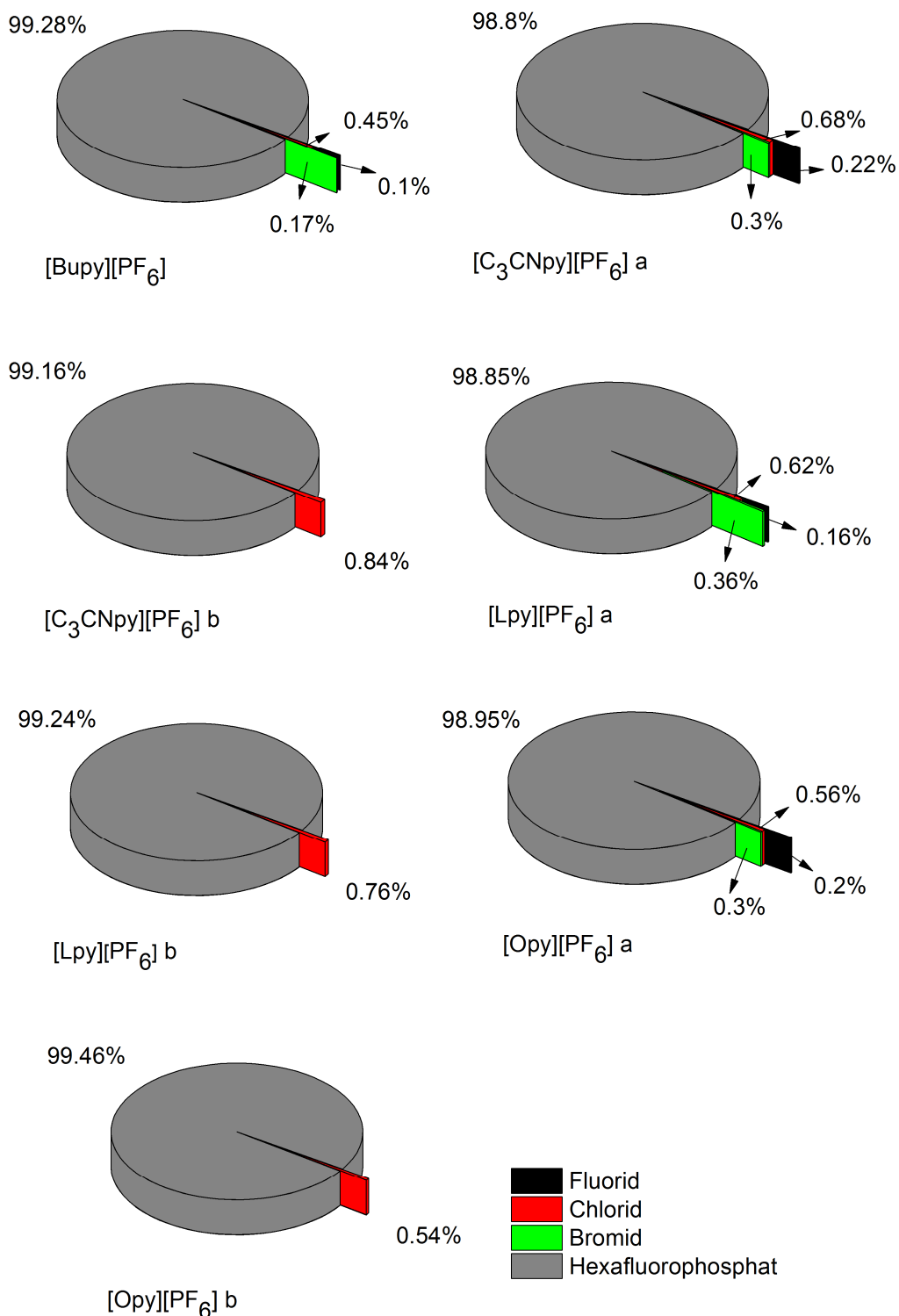


Abb. 63: Prozentualer Anteil von Fluorid, Chlorid, Bromid und Hexafluorophosphat in den Hexafluorophosphat-basierten Flüssigkeiten mit Pyridin-Grundgerüst [Bupy][PF₆], [C₃CNpy][PF₆] a, [C₃CNpy][PF₆] b, [Lpy][PF₆] a, [Lpy][PF₆] b, [Opy][PF₆] a und [Opy][PF₆] b.

Die Anwesenheit von Fluorid in allen vermessenen Proben ist auf die leichte Hydrolyse von Hexafluorophosphat zurückzuführen (vgl. dazu Kap. 3.2.4). Alle Proben wurden direkt vor

3 Ergebnisse und Diskussionen

der Messung frisch angesetzt und sofort vermessen, daher ist der Fluoridgehalt in fast allen frischen Proben gering (0.03-0.22 %). Lediglich [ATH][PF₆] weist mit 1.12 % einen leicht erhöhten Fluoridanteil auf (Abb. 62). Selbst in der gealterten Probe [AMIm][PF₆] 7 d wurde nur ein Fluoridgehalt von 0.18 % detektiert. Was das über die Hydrolyse von Hexafluorophosphat in wässriger Lösung aussagt, wird in Kap. 3.2.4 diskutiert.

Der omnipräsente Chloridgehalt resultiert in fast allen Analysen aus einem unvollständigen Anionenaustausch bzw. einer unzureichenden Aufreinigung im Verlauf der Synthese. Außer bei [AMIm][PF₆] a und b sowie [ATH][PF₆] wurde zur Alkylierung des Kations ein Alkylchlorid verwendet. Die genauen Synthesen der einzelnen Ionischen Flüssigkeiten sind in Kap. 1.2 dargestellt. Lässt man diese beiden Ionischen Flüssigkeiten zunächst außer Acht, schwankt der Chloridgehalt leicht zwischen 0.45 % und 1.11 %.

Dabei ist ein Zusammenhang zwischen der Kettenlänge des Kations und dem Chloridgehalt zu erkennen. Besonders deutlich zeigt sich das am Beispiel der Pyridin-basierten Ionischen Flüssigkeiten (Abb. 63). Während [Bupy][PF₆] mit einer Kettenlänge von 4 Kohlenstoffatomen einen Chloridgehalt von 0.45 % aufweist, sind es bei [Opy][BF₄] schon 0.56 % (a) bzw. 0.54 % (b) bei einer Kettenlänge von 8 Kohlenstoffatomen. [Lpy][PF₆] (Kettenlänge 12 Kohlenstoffatome) ist mit einem Chloridgehalt von 0.62 % (a) bzw. 0.76 % (b) die am stärksten mit Chloridionen verunreinigte Hexafluorophosphat-basierte Ionische Flüssigkeit. Eine mögliche Erklärung liegt in der Polarität der Ionischen Flüssigkeiten. Der Anionenaustausch erfolgt im wässrigen Medium. Mit steigender Kettenlänge und dem damit verbundenen zunehmenden unpolaren Charakter der Ionischen Flüssigkeit nimmt allerdings die Wasserlöslichkeit ab. Daraus könnte der hohe Chloridgehalt einiger Ionischen Flüssigkeiten resultieren.

Diese Tendenz lässt sich allerdings nicht auf die Imidazol-basierten Hexafluorophosphat-haltigen Ionischen Flüssigkeiten übertragen (Abb. 61). Jedoch stehen hier weniger Messdaten zu Verfügung, um derartige Schlussfolgerungen ziehen zu können. Dennoch ist klar zu erkennen, dass der Chloridgehalt beispielsweise bei [OMIm][PF₆] innerhalb der drei Chargen stark variiert. Somit kann bestätigt werden, dass auch der Anionenaustausch sowie der anschließende Waschvorgang Einfluss auf die Verunreinigungen haben.

Bei den Tetrafluoroborat-basierten Ionischen Flüssigkeiten konnte gezeigt werden, dass Iodid als Gegenion der Vorstufe vollständig aus der Ionischen Flüssigkeit entfernt werden

3 Ergebnisse und Diskussionen

konnte. Diese Beobachtung bestätigte sich bei den Hexafluorophosphat-basierten Ionischen Flüssigkeiten nicht. Zwar wurde bei [ATh][PF₆] wie schon bei [ATh][BF₄] kein Iodid detektiert, doch bei [AMIm][PF₆] a (0.79 %) und [AMIm][PF₆] b (0.42 %) wurde in beiden Chargen Iodid nachgewiesen.

Die Chloridgehalte der Ionischen Flüssigkeiten [AMIm][PF₆] und [ATh][PF₆] lassen sich nicht auf Rückstände aus der Synthese zurückführen. Dennoch macht die Anwesenheit von Chlorid gerade bei [ATh][PF₆] mit 1.84 % eine nicht zu vernachlässigende Verunreinigung aus. Ursache für deren Auftreten könnten kontaminiertes Reinstwasser sein oder aber eine leichte Verschmutzung der verwendeten Laborgeräte. Möglich wären auch andere verunreinigte Edukte im Verlauf der Synthese.

Ebenfalls nicht eindeutig erklären lassen sich die Verunreinigungen von Bromid, die ebenfalls bei [ATh][PF₆] stark zu finden ist (2.06 %). Bei den übrigen Ionischen Flüssigkeiten ist der Bromidgehalt mit 0.17 % bis 0.36 % relativ gering. Da hier jedoch keine klaren Tendenzen zu erkennen sind und der Grad der Verunreinigung minimal ist, ist davon auszugehen, dass es sich auch hier um Rückstände aus verunreinigten Glasgeräten, Spritzen, verunreinigten Edukten oder ähnlichem handelt.

In [ATh][PF₆] wurde des Weiteren ein Tetrafluoroboratgehalt von 0.90 % detektiert. Auch diese Verunreinigung lässt sich nicht eindeutig zurückverfolgen.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass nur drei der vermessenen Ionischen Flüssigkeiten aus Sicht der Anionenanalyse rein genug sind, um sie als Synthesemedium in der Nanopartikelsynthese einzusetzen. Dazu gehören [C₃CNpy][PF₆] b mit einer Anionenreinheit von 99.16 %, [Lpy][PF₆] b mit 99.24 % sowie [Opy][PF₆] b mit 99.46 %. Bei diesen drei Ionischen Flüssigkeiten weicht der experimentell ermittelte Hexafluorophosphatgehalt vernachlässigbar gering von dem theoretisch errechneten Gehalt ab. Auch der Wassergehalt ist mit 0.0 ppm für alle drei Ionischen Flüssigkeiten kein weiteres Negativkriterium für die geplante Anwendung.

Unter Vorbehalt für die Nanopartikelsynthese zu verwenden sind [OMIm][PF₆] a, b und c. Alle drei Chargen weisen eine Anionenreinheit von über 99 % auf. Leichte Abweichung von dem theoretischen Gehalt an Hexafluorophosphat sind vermutlich auf Löslichkeitsprobleme zurückzuführen und hinreichend gering. Auch der Wassergehalt von [OMIm][PF₆] b lässt eine Verwendung als Synthesemedium für Nanopartikel zu. Der Wassergehalt der Charge c

3 Ergebnisse und Diskussionen

müsste allerdings erneut bestimmt werden, um Messfehler auszuschließen, auch Charge a müsste vor der weiteren Verwendung noch unter anderem auf den Wassergehalt getestet werden. Jedoch gilt für alle analysierten Ionischen Flüssigkeiten, dass die hier verwendeten Messmethoden keinen Aufschluss über die Kationenreinheit liefern.

Betrachtet man nur den Gehalt an Fremdionen von [Bupy][PF₆], wäre auch diese Ionische Flüssigkeit mit einer Anionenreinheit von 99.28 % für weitere Verwendungen geeignet. Da jedoch der Hexafluorophosphatgehalt um – 22 % von dem theoretischen Gehalt abweicht, ist hier eine weitere Aufreinigung nötig.

Ebenfalls aufgrund des Hexafluorophosphatgehalts aufgereinigt werden müssten [AMIm][PF₆] b, [ATh][PF₆] und [BMIm][PF₆].

Die Verunreinigung mit Fremdionen wie Halogeniden führt bei [AMIm][PF₆], [AMIm][PF₆] b, [ATh][PF₆], [BMIm][PF₆], [C₃CNpy][PF₆] a, [Lpy][PF₆] a und [Opy][PF₆] a zu einer notwendigen Aufreinigung. Gerade bei der Nanopartikelsynthese wirken sich Fremdionen negativ auf das stabilisierende Netzwerk aus Anionen und Kationen der Ionischen Flüssigkeit aus.

3.2.4 Hydrolyse von Hexafluorophosphat

Da bei der Bestimmung der Reinheit der Hexafluorophosphat-basierten Ionischen Flüssigkeiten mit sechs Ausnahmen bei fast jeder Probe Fluorid nachgewiesen werden konnte, liegt die Vermutung nahe, dass Hexafluorophosphat in der Probe der Ionischen Flüssigkeit hydrolysiert, wobei unter anderem Fluorid entsteht.^[111,127] Der Mechanismus der Hydrolyse ist in Abb. 64 gezeigt.

3 Ergebnisse und Diskussionen

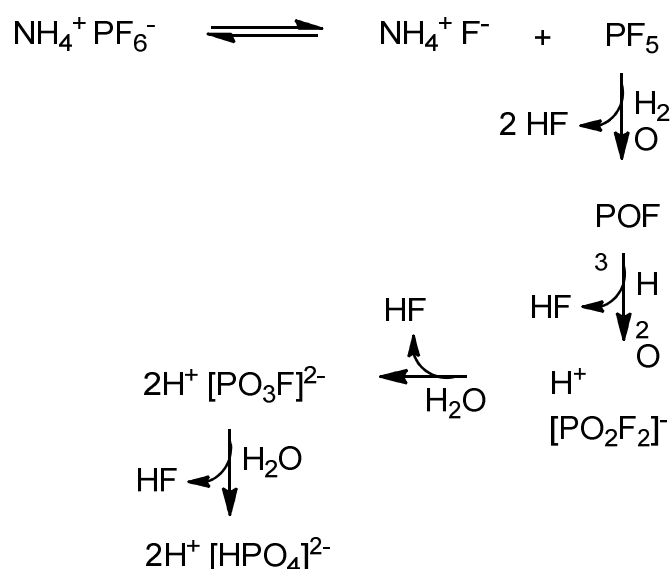


Abb. 64: Hydrolyse von Ammoniumhexafluorophosphat in Wasser.^[127]

Es konnte jedoch bei keiner der Ionischen Flüssigkeiten Phosphat nachgewiesen werden, was ein Indiz für die Hydrolyse wär. Dennoch wurde die Hydrolyse von Hexafluorophosphat am Beispiel von 1-Allyl-3-Methylimidazoliumhexafluorophosphat getestet, indem [AMIm][PF₆] zunächst frisch und ein weiteres Mal nach 7 Tagen ([AMIm][PF₆] 7 d) vermessen wurde.

In Abb. 65 werden die Säulendiagramme von [AMIm][PF₆] und [AMIm][PF₆] 7 d gegenüber gestellt. Die verwendeten Werte sind Tab. 11 zu entnehmen.

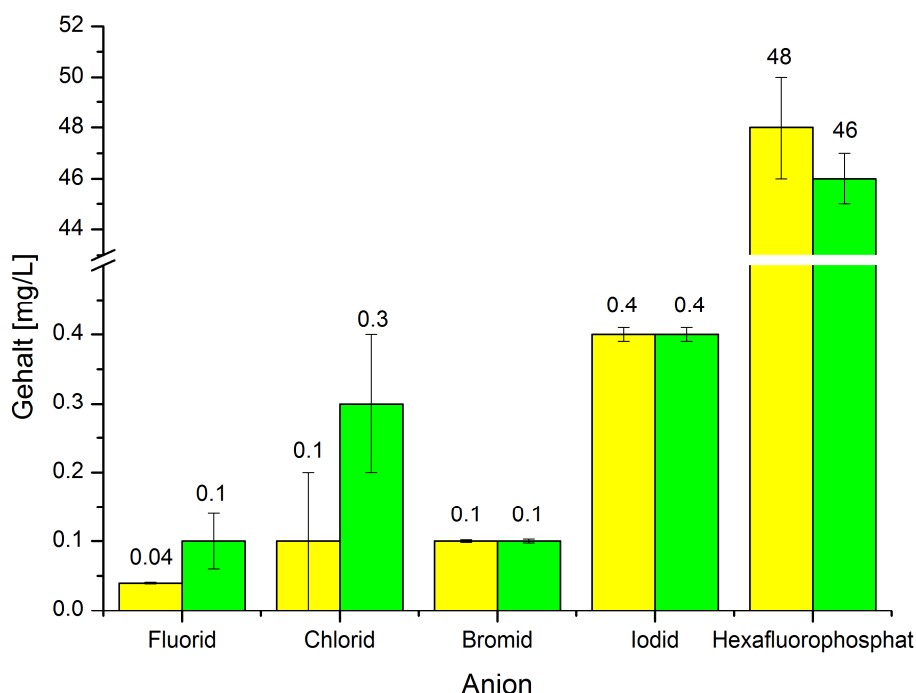


Abb. 65: Mittlerer Gehalt \bar{X} und Gesamtmessungenauigkeit σ_g von Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid und Hexafluorophosphat in [AMIm][PF₆] b frisch (gelb) und [AMIm][PF₆] b 7 d (grün). Die Ordinate wurde zur besseren Übersicht zwischen 0.7 – 43 mg/L unterbrochen.

Innerhalb der 7 Tage steigt der Fluoridgehalt zwar an, mit einem Wert von + 0.06 mg/L ist diese Änderung allerdings vernachlässigbar gering, zumal die Gesamtmessungenauigkeit $\sigma_g \pm 0.04$ beträgt. Der Hexafluorophosphatgehalt sinkt unter Berücksichtigung der Gesamtmessungenauigkeit ebenfalls kaum ab. Das der Chloridgehalt von 0.1 ± 0.01 mg/L auf 0.3 ± 0.1 mg/L ansteigt, sieht zwar auf den ersten Blick im Diagramm viel aus, ist aber auch zu vernachlässigen. Alle geringfügigen Änderungen lassen sich auf Schwankungen in der Messmethode zurückführen. Diese These wird von den Schwankungen innerhalb der Dreifachbestimmung gestützt.

Der Iodidgehalt von 0.4 ± 0.01 mg/L ändert sich während der 7 Tage nicht. Iodid stammt aus der Synthese der Ionischen Flüssigkeit und wurde dort als Gegenion vor dem Anionenaustausch verwendet.^[56] Die konstante Verunreinigung von 0.1 mg/L Bromid kann nicht erklärt werden.

Abschließend werden [AMIm][PF₆] und [AMIm][PF₆] 7 d nochmals in Tab. 14 gegenüber gestellt und die Differenz der Gehalte gebildet, um die Änderung der Gehalte innerhalb der 7 Tage zu verdeutlichen.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Tab. 14: Übersicht und Vergleich von [AMIm][PF₆] und [AMIm][PF₆] 7 d.

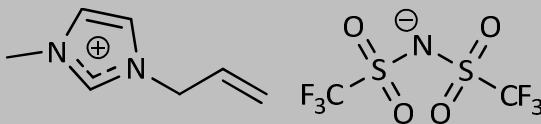
<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>F [mg/L]</i>	<i>Cl⁻ [mg/L]</i>	<i>Br⁻ [mg/L]</i>	<i>I⁻ [mg/L]</i>	<i>PF₆⁻ [mg/L]</i>
[AMIm][PF ₆]	0.04 ± 0.001	0.1 ± 0.01	0.1 ± 0.002	0.4 ± 0.01	48 ± 2
[AMIm][PF ₆] 7 d	0.1 ± 0.04	0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.003	0.4 ± 0.01	46 ± 1
Differenz	+0.06 ± 0.04	+0.2 ± 0.1	+0.1 ± 0.01	0 ± 0.02	-2 ± 1

Unter Betrachtung der vorliegenden Ergebnisse wird deutlich, dass Hexafluorophosphat nur in sehr geringem Ausmaß hydrolysiert.

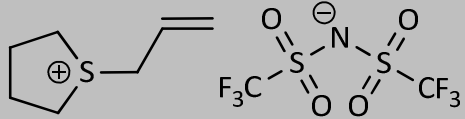
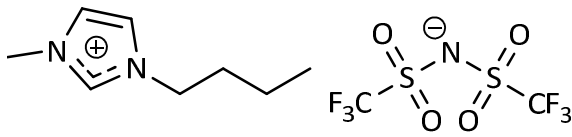
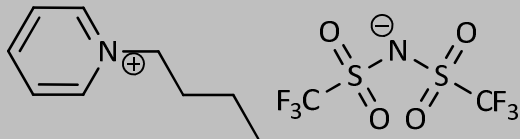
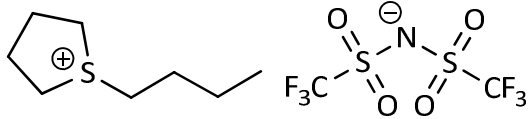
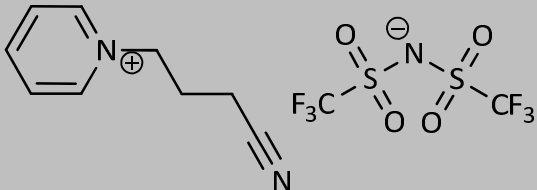
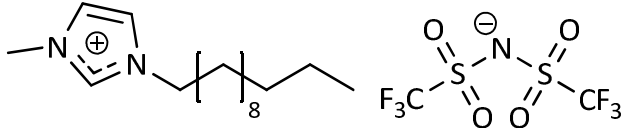
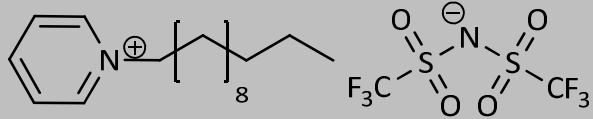
3.2.5 Anionenanalyse der Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeiten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt 11 verschiedene Triflatimid-basierte Ionische Flüssigkeiten analysiert. Die Namen aller Ionischen Flüssigkeiten werden in den Tabellen und Graphiken zur übersichtlicheren Darstellung abgekürzt. Die vollständigen Namen sowie Strukturformeln sind in Tab. 15 aufgelistet. Teilweise wurden gleiche Ionische Flüssigkeiten mehrfach vermessen, da die Alterung einer Probe untersucht werden sollte oder der Vergleich mit Proben aus einer Kooperation Aufschluss über die Qualität der arbeitskreisinternen Proben geben sollte.^[123] Somit wurden insgesamt 20 unterschiedliche Analysen durchgeführt.

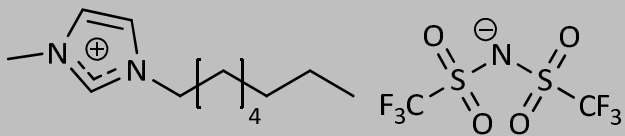
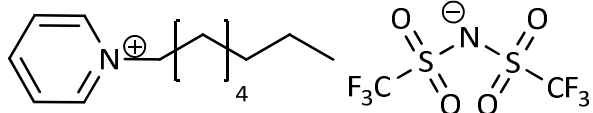
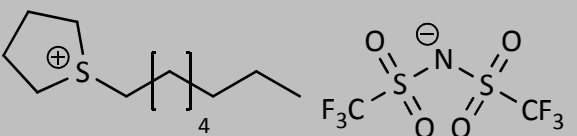
Tab. 15: Auflistung der vermessenen Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeiten; in der vorliegenden Arbeit verwendete Abkürzungen für die Ionischen Flüssigkeiten; Bemerkungen zu Mehrfachmessungen sowie Bezeichnung der Proben.

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>Abkürzung IL</i>	<i>Bemerkungen/ Bezeichnung der Proben</i>
1-Allyl-3-Methyl-Imidazolium-Triflatimid 	[AMIm][NTf ₂]	- 1. Charge frisch: [AMIm][NTf ₂] - nach 7 d: [AMIm][NTf ₂] 7 d - 2. Charge: [AMIm][NTf ₂] b

3 Ergebnisse und Diskussionen

Ionische Flüssigkeit	Abkürzung IL	Bemerkungen/ Bezeichnung der Proben
<p>1-Allyl-Tetrahydro-1H-thiophenium-Triflatimid</p> 	[ATh][NTf ₂]	<p>- 1. Charge: [ATh][NTf₂] a - 2. Charge: [ATh][NTf₂] b</p>
<p>1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium-Triflatimid</p> 	[BMIm][NTf ₂]	<p>- 1. Charge: [BMIm][NTf₂] a - 2. Charge: [BMIm][NTf₂] b - Kooperationsprobe^[123]: [BMIm][NTf₂]-K</p>
<p>1-Butyl-Pyridinium-Triflatimid</p> 	[Bupy][NTf ₂]	[Bupy][NTf ₂]
<p>1-Butyl-Tetrahydro-1H-thiophenium-Triflatimid</p> 	[BuTh][NTf ₂]	[BuTh][NTf ₂]
<p>4-Butyronitril-Pyridinium-Triflatimid</p> 	[C ₃ CNPy][NTf ₂]	<p>- 1. Charge: [C₃CNpy][NTf₂] a - 2. Charge: [C₃CNpy][NTf₂] b</p>
<p>1-Lauryl-3-Methyl-Imidazolium-Triflatimid</p> 	[LMIm][NTf ₂]	[LMIm][NTf ₂]
<p>1-Lauryl-Pyridinium-Triflatimid</p> 	[Lpy][NTf ₂]	<p>- 1. Charge: [Lpy][NTf₂] a - 2. Charge: [Lpy][NTf₂] b</p>

3 Ergebnisse und Diskussionen

Ionische Flüssigkeit	Abkürzung IL	Bemerkungen/ Bezeichnung der Proben
1-Octyl-3-Methyl-Imidazolium-Triflatimid 	[OMIm][NTf ₂]	- 1. Charge: [OMIm][NTf ₂] a - 2. Charge: [OMIm][NTf ₂] b
1-Octyl-Pyridinium-Triflatimid 	[Opy][NTf ₂]	- 1. Charge: [Opy][NTf ₂] a - 2. Charge: [Opy][NTf ₂] b
1-Octyl-Tetrahydro-1H-thiophenium-Triflatimid 	[OTh][NTf ₂]	[OTh][NTf ₂]

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte \bar{X} mit den Gesamtmessungenauigkeit σ_g aller vermessenen Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeiten angegeben (Tab. 11). Die Einzelwerte aller drei Teilmessungen können im Anhang in Kap. 7.3 eingesehen werden. Dort finden sich ebenfalls die jeweiligen Einwaagen, Volumina und die daraus resultierenden Konzentrationen der Proben. Daher sei hier als Anhaltspunkt nur der theoretische Gehalt an Triflatimid der jeweiligen Probe genannt (X_{theo} [mg/L]). Felder, die mit einem Schrägstrich gekennzeichnet sind, weisen darauf hin, dass das betreffende Anion in keiner der drei Bestimmungen der jeweiligen Probe nachgewiesen wurde.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Tab. 16: Mittelwerte \bar{X} und Gesamtmessungenauigkeit σ_g von Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat und Triflatimid in den Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeiten sowie der errechneten theoretischen Gehalte X_{theo} von Triflatimid.

Ionische Flüssigkeit	Mittelwerte \bar{X} und Gesamtmessungenauigkeit σ_g der Anionen [mg/L]						X_{theo}^* [mg/L]
	F	Cl	Br	I	PF ₆ ⁻	NTf ₂ ⁻	
[AMIm][NTf ₂]	/	0.1 ±0.01	/	0.6 ±0.01	/	167 ±2	167 ±1
[AMIm][NTf ₂] 7 d	/	0.1 ±0.02	/	0.6 ±0.02	/	164±6	/
[AMIm][NTf ₂] b	/	/	/	0.6 ±0.03	/	91 ±1	90 ±0.2
[ATh][NTf ₂] a	0.1 ±0.04	0.4 ±0.3	0.3 ±0.03	0.5 ±0.01	0.3 ±0.1	110 ±4	125 ±1
[ATh][NTf ₂] b	/	0.4 ±0.02	/	/	/	49 ±1	49 ±0.1
[BMIm][NTf ₂] a	0.01 ±0.01	0.3 ±0.1	0.03 ±0.01	/	/	52 ±1	55 ±0.2
[BMIm][NTf ₂] b	/	0.2 ±0.22	/	/	/	97 ±1	93 ±0.2
[BMIm][NTf ₂]-K	0.02 ±0.02	0.3 ±0.02	/	/	/	48 ±1	52 ±0.2
[Bupy][NTf ₂]	0.04 ±0.01	0.2 ±0.1	0.1 ±0.02	/	/	125 ±3	118 ±1
[BuTh][NTf ₂]	0.01 ±0.01	0.2 ±0.1	0.1 ±0.01	/	0.2 ±0.05	30 ±3	34 ±1
[C ₃ CNPY][NTf ₂] a	/	0.1 ±0.01	/	/	/	155 ±2	207 ±1
[C ₃ CNPY][NTf ₂] b	/	0.4 ±0.01	/	/	/	131 ±3	125 ±0.3

* Sämtliche Einwaagen und Volumina sind Kap. 6.6.3 zu entnehmen.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Ionische Flüssigkeit	Mittelwerte \bar{X} und Gesamtmessungenauigkeit σ_g der Anionen [mg/L]						X_{theo}^* [mg/L]
	F	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	PF ₆ ⁻	NTf ₂ ⁻	
[LMIm][NTf ₂]	0.03 ±0.02	0.3 ±0.1	/	/	/	19±2	25 ±1
[Lpy][NTf ₂] a	/	0.1 ±0.1	/	/	/	19 ±3	20 ±1
[Lpy][NTf ₂] b	/	0.4 ±0.01	0.3 ±0.01	/	/	118 ±1	119 ±1
[OMIm][NTf ₂] a	0.04 ±0.01	0.2 ±0.04	/	/	/	29 ±4	37 ±1
[OMIm][NTf ₂] b	/	0.4 ±0.01	/	/	/	67 ±1	67 ±0.2
[Opy][NTf ₂] a	0.02 ±0.04	0.2±0.1	0.1 ±0.01	/	/	46 ±4	58 ±1
[Opy][NTf ₂] b	/	0.4 ±0.003	/	/	/	84 ±1	84 ±1
[OTh][NTf ₂]	0.03 ±0.02	0.1 ±0.01	/	/	/	25 ±2	31 ±1

Wie schon bei Anionen zuvor soll zunächst die Abweichung des gemessenen Mittelwerts von dem theoretisch ermittelten Wert betrachtet werden. Auch hier erübrigt sich hier die Diskussion von unterschiedlichen Synthesewegen, da alle Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeiten in einem wässrigen Anionenaustausch mit Lithiumtriflatimid als Austauschsalz hergestellt wurden. Daher werden die Ionischen Flüssigkeiten lediglich untereinander, getrennt nach Gruppen basierend auf ihrer kationischen Grundstruktur, analysiert. Um hier Fehler durch Verunreinigungen, die sich auf die Gesamtzusammensetzung der Probe auswirken, zu umgehen, ist es nötig, die experimentellen und theoretischen Gehalte jeweils in Massenprozent umzurechnen und zu vergleichen. In Tab. 17 werden die theoretischen Massenprozent ($m\%_{theo}$) mit den experimentellen Massenprozent ($m\%_{exp}$) verglichen. Die Massenprozent errechnen sich aus dem Verhältnis von theoretischem Gehalt an Triflatimid (X_{theo} [mg/L]) und der Einwaage

* Sämtliche Einwaagen und Volumina sind Kap. 6.6.3 zu entnehmen.

3 Ergebnisse und Diskussionen

in [mg/L] bzw. aus den experimentell erhaltenen Mittelwerten von Triflatimid (\bar{X}_{exp} [mg/L]) ebenfalls im Verhältnis zur Einwaage.

Tab. 17: Vergleich der theoretischen ($m\%_{theo}$) und experimentellen ($m\%_{exp}$) Massenprozent von Triflatimid.

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>Einwaage [mg/L]*</i>	X_{theo} [mg/L]	$m\%_{theo}$	\bar{X}_{exp} [mg/L]	$m\%_{exp}$	<i>Abw. [%]</i>
[AMIm][NTf ₂]	240.0	167 ±1	69	167 ±2	69	0
[AMIm][NTf ₂] 7 d	240.0	/	69	164 ±6	69	- 1
[AMIm][NTf ₂] b	129.,6	90 ±0.2	69	91 ±1	70	+ 1
[ATh][NTf ₂] a	182.0	125 ±1	68	110 ±4	61	- 11
[ATh][NTf ₂] b	72.1	49 ±0.1	68	49 ±1	68	- 1
[BMIm][NTf ₂] a	82.0	55 ±0.2	67	52 ±1	63	- 6
[BMIm][NTf ₂] b	138.6	93 ±0.2	67	97 ±1	70	+ 5
[BMIm][NTf ₂]-K	78.2	52 ±0.2	67	48 ±1	61	- 9
[Bupy][NTf ₂]	176.0	118 ±1	67	125 ±3	71	+ 6
[BuTh][NTf ₂]	52.0	34 ±1	66	30 ±3	57	- 14
[C ₃ CNPy][NTf ₂] a	316.0	207 ±1	66	155 ±2	49	- 25
[C ₃ CNPy][NTf ₂] b	190.0	125 ±0.3	66	131 ±3	69	+ 5
[LMIm][NTf ₂]	48.0	25 ±1	53	19±2	40	- 23
[Lpy][NTf ₂] a	38.0	20 ±1	53	19 ±3	49	- 8
[Lpy][NTf ₂] b	224.0	119 ±1	53	118 ±1	53	- 1
[OMIm][NTf ₂] a	62.0	37 ±1	59	29 ±4	47	- 21
[OMIm][NTf ₂] b	113.7	67 ±0.2	59	67 ±1	59	+ 1
[Opy][NTf ₂] a	100.0	58 ±1	58	46 ±4	46	- 22
[Opy][NTf ₂] b	143.0	84 ±1	58	84 ±1	59	+ 1

* Sämtliche Einwaagen und Volumina sind Kap. 6.6.3 zu entnehmen.

3 Ergebnisse und Diskussionen

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>Einwaage [mg/L][*]</i>	<i>X_{theo} [mg/L]</i>	<i>m%_{theo}</i>	<i>\bar{X}_{exp} [mg/L]</i>	<i>m%_{exp}</i>	<i>Abw. [%]</i>
[OTh][NTf ₂]	54.0	31 ±1	58	25 ±2	46	- 21

Betrachtet man die prozentuale Abweichung in der oben stehenden Tabelle (Tab. 17), fällt auf, dass überwiegend negative Abweichung den von Theoriewert auftreten. Die wenigen positiven Abweichungen sind jedoch mit + 1 bis + 6 % sehr gering. Daher kann davon ausgegangen werden, dass in keiner der Ionischen Flüssigkeiten überschüssiges Ammoniumhexafluorophosphat vorhanden ist.

Um diese These zu unterstützen, wurden einige Ionische Flüssigkeiten mit einem Lithiumnachweis stichprobenartig auf Lithiumtriflatimid getestet. Bei diesem qualitativen Nachweis wird die Probelösung mit einer Lösung von Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumhydroxid versetzt und 15 min erhitzt. In Anwesenheit von Lithiumkationen bildet sich ein farbloser Niederschlag, der zu einer deutlichen Trübung der Lösung führt (vgl. Kap. 6.7). Getestet wurden:

- [AMIm][NTf₂]
- [AMIm][NTf₂] b
- [ATh][NTf₂]
- [BMIm][NTf₂] b
- [Bupy][NTf₂]
- [BuTh][NTf₂]
- [C₃CNpy][NTf₂] a
- [C₃CNpy][NTf₂] b
- [LMIm][NTf₂]
- [Lpy][NTf₂] a
- [OMIm][NTf₂] a
- [OMIm][NTf₂] b

* Sämtliche Einwaagen und Volumina sind Kap. 6.6.3 zu entnehmen.

3 Ergebnisse und Diskussionen

- [Opy][NTf₂] a
- [Opy][NTf₂] b
- [OTh][NTf₂]

Wie zu erwarten, wurde in keiner der getesteten Proben Lithium nachgewiesen, auch nicht den Probe mit geringfügig positiven Abweichungen. Daraus lässt sich ableiten, dass kein Lithiumtriflatimid vorhanden war. Lithiumtriflatimid scheint somit ein geeignetes Austauschreagenz zu sein, das in der Austauschreaktion im Überschuss eingesetzt werden kann. Überschüssiges Salz kann in dem anschließenden Waschprozess rückstandslos entfernt werden.

Wie schon bei Hexafluorophosphat treten die negativen relativen Abweichungen in unterschiedlichen Größenordnungen auf. Sie sind teilweise deutlich größer als die entgegengesetzten negativen Abweichungen. Während die Abweichungen bei [ATh][NTf₂] b (- 1%), [BMIm][NTf₂] a (- 6%), [Lpy][NTf₂] a (- 8%) und [Lpy][NTf₂] b (- 1%) eher gering ausfallen, sind die Abweichungen bei [C₃CNpy][NTf₂] a (- 25%), [LMIm][NTf₂] (- 23%), [OMIm][NTf₂] a (- 21%), [Opy][NTf₂] a (- 22%) und [OTh][NTf₂] (- 21%) immens. Die Abweichungen von [ATh][NTf₂] a (- 11%), [BMIm][NTf₂]-K (- 9%) und [BuTh][NTf₂] (- 14%) liegen im mittleren Bereich. Einzig bei [AMIm][NTf₂] wurde keine Abweichung festgestellt. Positive Abweichungen ergaben sich bei [AMIm][NTf₂] b (+ 1%), [BMIm][NTf₂] b (+ 5%), [Bupy][NTf₂] (+ 6%), [C₃CNpy][NTf₂] b (+ 5%), [OMIm][NTf₂] b (+ 1%) sowie [Opy][NTf₂] b (+ 1%).

Auch hier fällt auf, dass die Messungen von zwei verschiedenen Chargen ein und derselben Ionischen Flüssigkeit erheblich voneinander abweichen. Dies ist beispielsweise bei [C₃CNpy][NTf₂] a und b der Fall. Charge a weicht dabei um – 25 % nach unten ab, bei Charge b sind es dagegen + 5 % nach oben. Diese Beobachtung fällt auch bei [OMIm][NTf₂] a und b (- 21 % bzw. + 1%) und [Opy][NTf₂] a und b (- 22 % bzw. + 1%) auf. Auch bei [ATh][NTf₂] a und b (- 11 % bzw. - 1%), [BMIm][NTf₂] a und b (- 6 % bzw. + 5%) und [Lpy][NTf₂] a und b (- 8 % bzw. – 1%) wird diese Tendenz bestätigt, wenn auch in weniger geringem Ausmaß.

Wie schon bei Hexafluorophosphat sind diese Beobachtungen vermutlich mit der Löslichkeit der jeweiligen Ionischen Flüssigkeit zu begründen. Für die Analyse der ersten Chargen wurde bei allen vermessenen Triflatimid-haltigen Ionischen Flüssigkeiten Wasser als Lösungsmittel

3 Ergebnisse und Diskussionen

verwendet. Oft war es jedoch schwierig, auf diesem Weg eine vollständige Löslichkeit zu erreichen. Viele der Proben mussten entweder lange gerührt, erhitzt oder im Ultraschallbad behandelt werden. Da es sich bei vielen Proben um farblose Flüssigkeiten handelte, war es schwierig zu erkennen, ob die Substanz vollständig gelöst vorlag. Um dieses Problem zu umgehen, wurde bei der zweiten Charge einiger Messungen nicht Reinstwasser als Lösungsmittel verwendet, sondern die Proben wurden in dem Eluentengemisch für die Ionenchromatographie (4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril) gelöst. Die so vorbereiteten Proben waren [AMIm][NTf₂] b, [ATh][NTf₂] b, [BMIm][NTf₂] b, [C₃CNpy][NTf₂] b, [Lpy][NTf₂] b, [OMIm][NTf₂] b und [Opy][NTf₂] b. Außer bei [AMIm][NTf₂], wo bei der ersten Charge eine Abweichung von 0 % ermittelt wurde, erkennt man eine kleinere Abweichung von dem theoretischen Massenprozentanteil als bei den Messungen der in Reinstwasser gelösten Proben. Natürlich spielen neben der Löslichkeit auch andere Faktoren wie der Anionenaustausch und der anschließende Waschprozess der Ionischen Flüssigkeit eine Rolle. Allerdings lassen sich aufgrund der ähnlich ausgeprägten Abweichungen trotz großer struktureller Unterschiede keine weiteren Faktoren eindeutig definieren. Hier müssten weitere Analysen durchgeführt werden, um eine erkennbare Tendenz zu ermöglichen.

Schon in den vorangegangenen Kapiteln wurde der Einfluss der Kettenlänge an dem kationischen Grundgerüst als Ursache für den Verunreinigungsgrad diskutiert. Je länger die Seitenkette am Grundkörper, desto ausgeprägter waren auch die Verunreinigungen. Grund dafür ist die abnehmende Polarität der Verbindung bei zunehmender Kettenlänge und die damit verbundenen abnehmende Löslichkeit in Wasser. Aufgrund der großen Differenzen innerhalb der einzelnen Chargen einer Ionischen Flüssigkeiten kann hier zwar kein Fazit über die Verunreinigung in Abhängigkeit der Kettenlänge gezogen werden, das Problem der unzureichenden Löslichkeit spiegelt allerdings diese Theorie wider. Je länger die Seitenkette, desto größer waren die Abweichungen in den ersten, in Reinstwasser gelösten, Chargen. Die Differenzen zwischen den beiden Chargen von [AMIm][NTf₂] und [AMIm][NTf₂] b (3 Kohlenstoffatome), [ATh][NTf₂] a und b (ebenfalls 3 Kohlenstoffatome) und [BMIm][NTf₂] (4 Kohlenstoffatome) sind deutlich geringer als die zwischen [OMIm][NTf₂] a und b und [Opy][NTf₂] (jeweils 8 Kohlenstoffatome) sowie [Lpy][NTf₂] a und b (12 Kohlenstoffatome). [C₃CNpy][NTf₂] a und b fällt bei dieser Aufstellung aus dem Rahmen, allerdings überwiegen hier aufgrund der funktionellen Nitrilgruppe vermutlich andere Effekte.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Aufgrund der starken Differenzen innerhalb der Chargen ist es nicht möglich, Einflüsse der kationischen Grundstruktur auf den Triflatimidgehalt zu diskutieren.

Alle im Rahmen dieser Arbeit analysierten Ionischen Flüssigkeiten sollen als Synthesemedium zur Herstellung von Nanopartikeln dienen. Dazu sollten unter der Betrachtung des Triflatimidgehalt sechs der analysierten Ionischen Flüssigkeiten, nämlich [AMIm][NTf₂], [AMIm][NTf₂] b, [ATh][NTf₂] b, [Lpy][NTf₂] b, [OMIm][NTf₂] b und [Opy][NTf₂] b, geeignet sein.

Eine Wassergehaltsbestimmungen mittels Karl-Fischer-Titration ergab, dass [ATh][NTf₂] b, [BMIm][NTf₂] b und [OMIm][NTf₂] b vor der weiteren Verwendung nochmals getrocknet werden müssen (vgl. Kap. 6.8). In weitere stichprobenartig getestete Proben war kein Wasser nachweisbar ([AMIm][NTf₂], [Lpy][NTf₂] b, [Opy][NTf₂] b jeweils 0.0 ppm; [C₃CNpy][NTf₂] b 5.4 ppm).

Neben dem Austauschersalz spielt die Anwesenheit weitere Ionen eine bedeutende Rolle in der Reinheit der Ionischen Flüssigkeiten. Häufig bleiben beispielsweise Chlorid oder Iodid aus der Vorstufe zurück und beeinflussen als Verunreinigung die Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeit.^[126]

Im Folgenden soll der Anteil der Fremdionen wie beispielsweise Halogenide diskutiert werden.

Da sich die Einwaagen und damit die Gehalte der einzelnen Proben unterscheiden, wurden zur besseren Vergleichbarkeit die prozentualen Gehalte der Ionen in den jeweiligen Proben ermittelt. Dazu wurde die Summe der ermittelten Gehalte aller Anionen in der jeweiligen Ionischen Flüssigkeit als Gesamtheit der Anionen festgelegt. Die Anwesenheit solcher weiteren Ionen wird demnach vernachlässigt.

Die prozentualen Gehalte aller vermessenen Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeiten sind in der folgenden Tabelle dargestellt (Tab. 18).

3 Ergebnisse und Diskussionen

Tab. 18: Übersicht der prozentualen Gehalte der Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat und Triflatimid der Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeiten.

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>F [%]</i>	<i>Cl [%]</i>	<i>Br⁻ [%]</i>	<i>I [%]</i>	<i>PF₆⁻ [%]</i>	<i>NTf₂ [%]</i>
<i>[AMIm][NTf₂]</i>	/	0.04	/	0.34	/	99.62
<i>[AMIm][NTf₂]</i> 7d	/	0.05	/	0.36	/	99.59
<i>[AMIm][NTf₂]</i> b	/	/	/	0.62	/	99.38
<i>[ATh][NTf₂]</i> a	0.05	0.32	0.26	0.47	0.28	98.62
<i>[ATh][NTf₂]</i> b	/	0.79	/	/	/	99.21
<i>[BMIm][NTf₂]</i> a	0.02	0.63	0.06	/	/	99.29
<i>[BMIm][NTf₂]</i> b	/	0.25	/	/	/	99.75
<i>[BMIm][NTf₂]</i> -K	0.04	0.58	/			99.38
<i>[Bupy][NTf₂]</i>	0.03	0.16	0.06	/	/	99.75
<i>[BuTh][NTf₂]</i>	0.04	0.76	0.29	/	0.79	98.12
<i>[C₃CNpy][NTf₂]</i> a	/	0.06	/	/	/	99.94
<i>[C₃CNpy][NTf₂]</i> b	/	0.29	/	/	/	99.71
<i>[LMIm][NTf₂]</i>	0.17	1.53	/	/	/	98.30
<i>[Lpy][NTf₂]</i> a	/	0.62	/	/	/	99.38
<i>[Lpy][NTf₂]</i> b	/	0.35	0.21	/	/	99.44
<i>[OMIm][NTf₂]</i> a	0.13	0.65	/	/	/	99.21
<i>[OMIm][NTf₂]</i> b	/	0.54	/	/	/	99.46

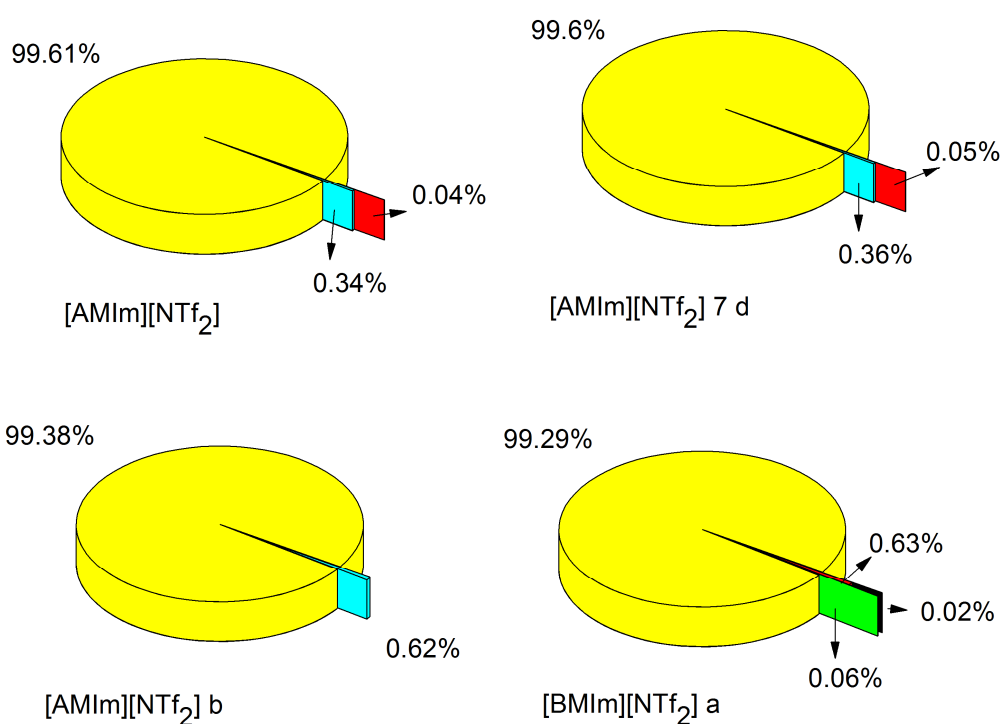
3 Ergebnisse und Diskussionen

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>F [%]</i>	<i>Cl⁻ [%]</i>	<i>Br⁻ [%]</i>	<i>I [%]</i>	<i>PF₆⁻ [%]</i>	<i>NTf₂ [%]</i>
<i>[Opy][NTf₂] a</i>	0.04	0.34	0.19	/	/	99.43
<i>[Opy][NTf₂] b</i>	/	0.49	/	/	/	99.51
<i>[OTh][NTf₂]</i>	0.12	0.51	/	/	/	99.37

Mit Ausnahme von [AMIm][NTf₂] b wurde in allen Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeiten wurde Chlorid und Triflatimid detektiert. Fluorid wurde in neun Proben nachgewiesen. Verunreinigungen in Form von Bromid waren in sechs Ionischen Flüssigkeiten vorhanden, Iodid in vier der gemessenen Proben und Hexafluorosphat tauchte als Verunreinigung in zwei Probe auf.

Im Folgenden wird der prozentuale Anionengehalt der Ionischen Flüssigkeiten getrennt nach Gruppen, basierend auf ihrer kationischen Grundstruktur, graphisch dargestellt und anschließend analysiert.

In Abb. 61 werden die prozentualen Anteile von Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid und Triflatimid in den Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeiten mit Imidazol-Grundgerüst gezeigt.



3 Ergebnisse und Diskussionen

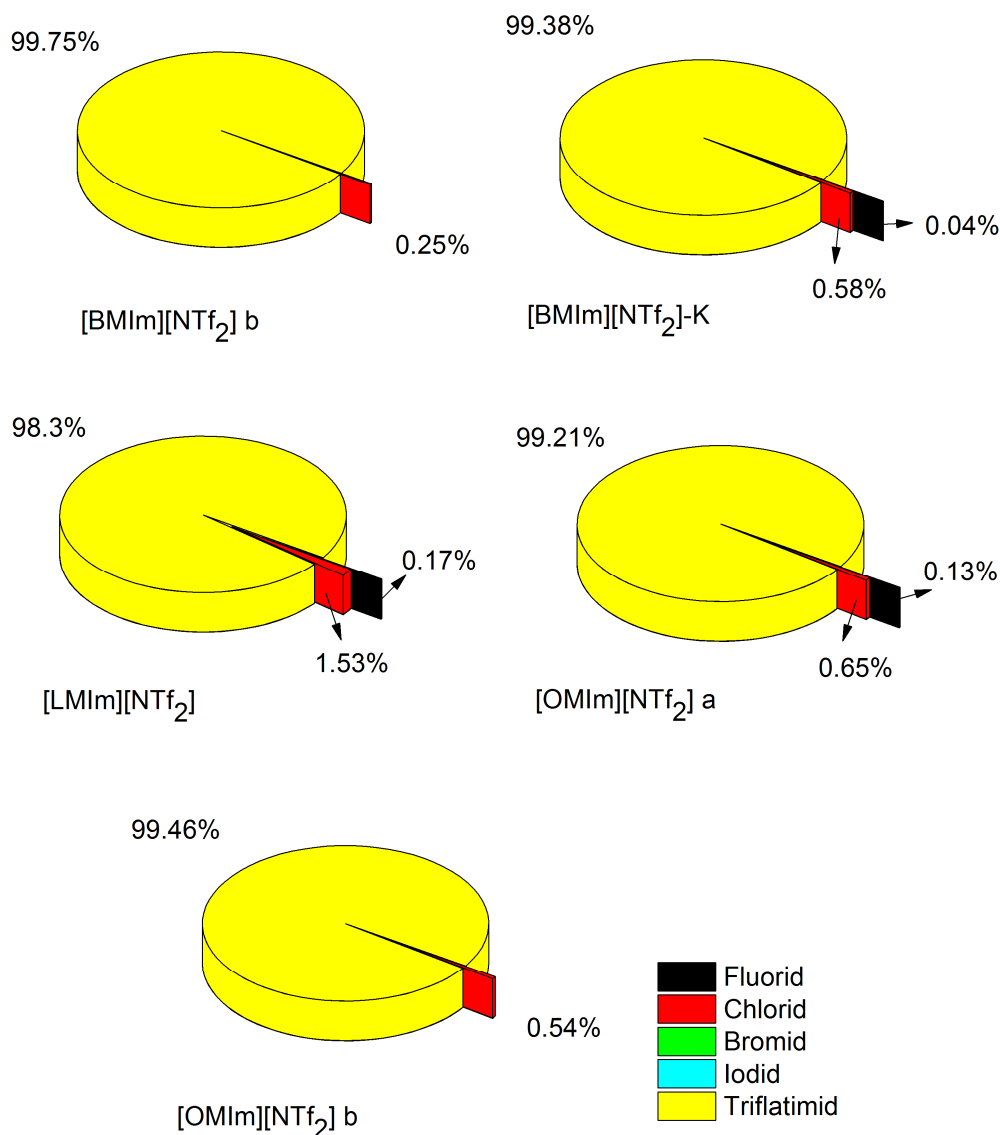


Abb. 66: Prozentualer Anteil von Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid und Triflatimid in den Triflatimid-basierten Flüssigkeiten mit Imidazol-Grundgerüst [AMIm][NTf₂], [AMIm][NTf₂] 7 d, [AMIm][NTf₂] b, [BMIm][NTf₂] a, [BMIm][NTf₂] b, [BMIm][NTf₂]-K, [LMIm][NTf₂], [OMIm][NTf₂] a und [OMIm][NTf₂] b.

In Abb. 62 werden die prozentualen Anteile von Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Hexafluorophosphat und Triflatimid in der Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeit mit Tetrahydrothiophen-Grundgerüst gezeigt.

3 Ergebnisse und Diskussionen

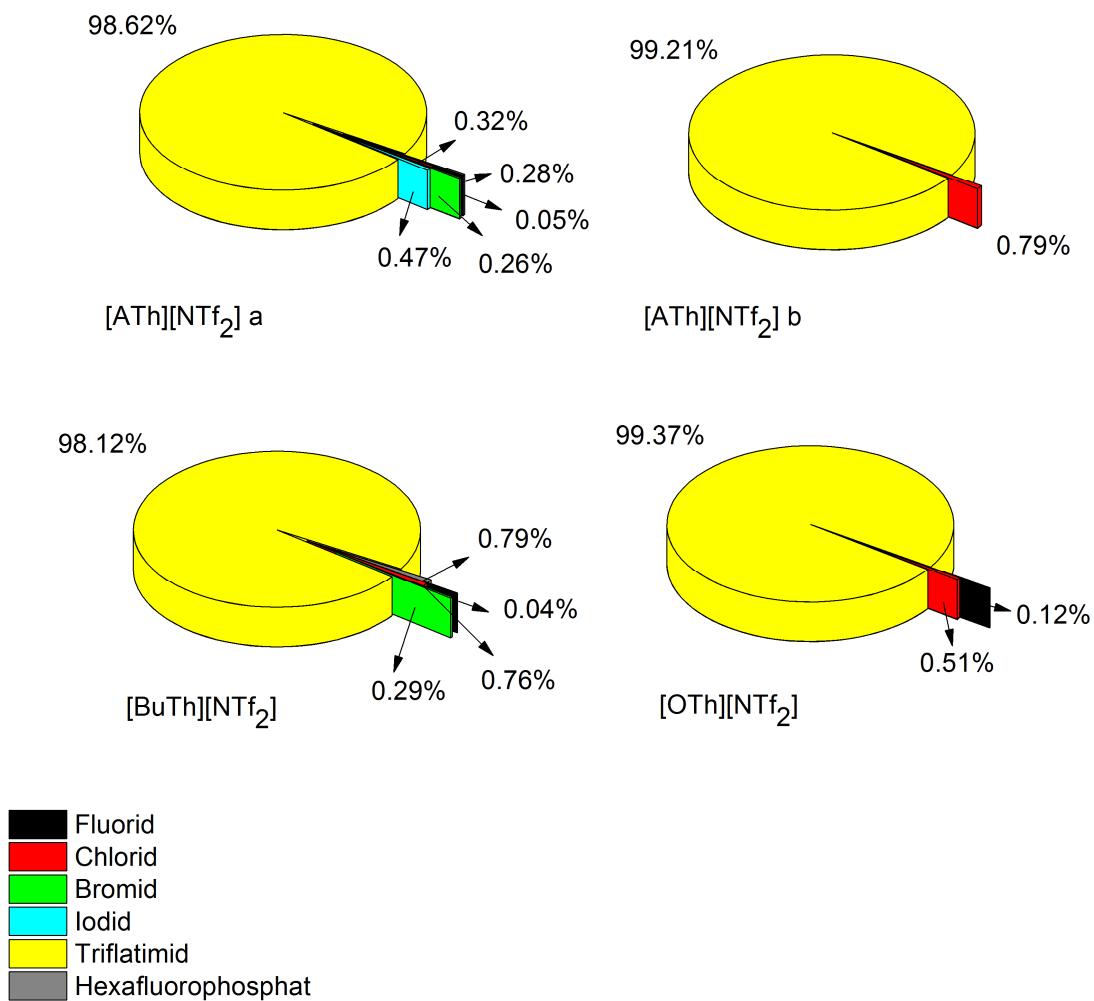


Abb. 67: Prozentualer Anteil von Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Hexafluorophosphat und Triflatimid in den Triflatimid-basierten Flüssigkeiten mit Tetrahydrothiophen-Grundgerüst [ATh][NTf₂] a, [ATh][NTf₂] b, [BuTh][NTf₂] und [OTh][NTf₂].

In Abb. 68 werden die prozentualen Anteile von Fluorid, Chlorid, Bromid und Triflatimid in der Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeit mit Pyridin-Grundgerüst gezeigt.

3 Ergebnisse und Diskussionen

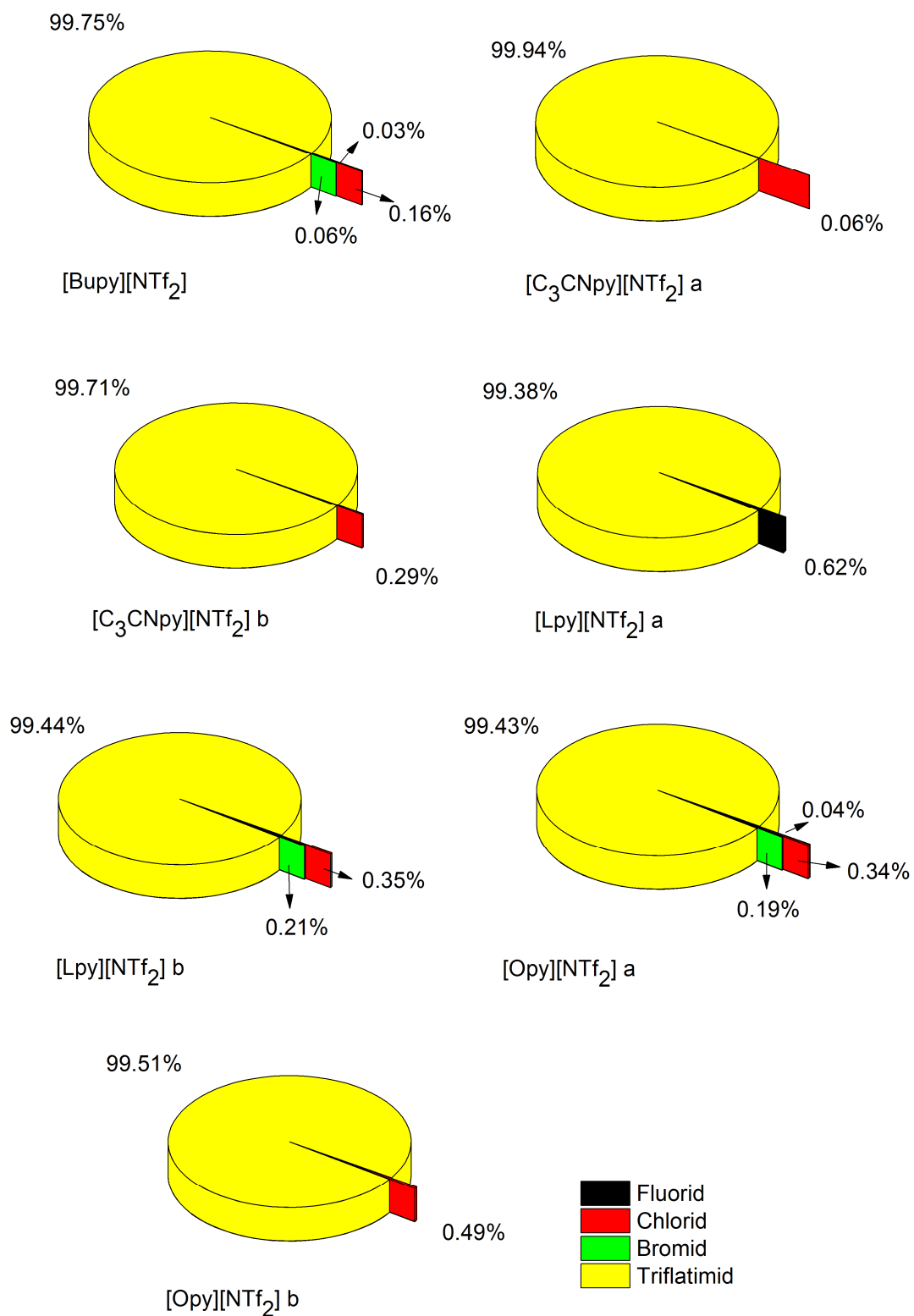


Abb. 68: Prozentualer Anteil von Fluorid, Chlorid, Bromid und Triflatimid in den Triflatimid-basierten Flüssigkeiten mit Pyridin-Grundgerüst [Bupy][NTf₂], [C₃CNpy][NTf₂] a, [C₃CNpy][NTf₂] b, [Lpy][NTf₂] a, [Lpy][NTf₂] b, [Opy][NTf₂] a und [Opy][NTf₂] b.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Generell ist die Anionenreinheit der Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeiten mit 98.30 % bis 99.94 % sehr hoch.

Im weiteren Verlauf der Arbeit konnte gezeigt werden, dass Triflatimid in wässriger Lösung nicht hydrolysiert (vgl. Kap. 3.2.6). Dies zeigt sich im Vergleich zu Tetrafluoroborat und Hexafluorophosphat bereits in der sehr geringen Fluoridverunreinigung. In nur neun der 20 Proben wurde Fluorid detektiert, mit 0.02 % bis 0.17 % sind diese Verunreinigungen sehr gering. Da sie nicht durch Hydrolyse von Triflatimid entstehen, liegt die Ursache für deren Auftreten in kontaminiertes Reinstwasser oder aber in leichten Verschmutzungen der verwendeten Laborgeräte. Möglich wären auch andere verunreinigte Edukte im Verlauf der Synthese. Sämtliche Fluoridgehalte sind jedoch vernachlässigbar gering.

Mit Ausnahme von [AMIm][NTf₂] b wurde in jeder Probe Chlorid detektiert. Außer [AMIm][NTf₂], [ATh][NTf₂] und [OTh][NTf₂] wurde zur Alkylierung des Kations ein Alkylchlorid verwendet. Die genauen Synthesen der einzelnen Ionischen Flüssigkeiten sind in Kap. 1.2 dargestellt. Der omnipräsente Chloridgehalt in allen anderen Analysen resultiert aus einem unvollständigen Anionenaustausch bzw. einer unzureichenden Aufreinigung im Verlauf der Synthese und schwankt zwischen 0.06 % und 1.53 % unter Ausschluss der Ionischen Flüssigkeiten, in deren Syntheseverlauf Chlorid nicht verwendet wurde. Doch auch in diesen Synthesen schwankt der Chloridgehalt, hier wurden zwischen 0.04 % und 0.79 % Chlorid festgestellt.

Versucht man, eine Tendenz bezüglich der Chloridverunreinigung festzulegen, fällt auf, dass die Chloridgehalte innerhalb einer Ionischen Flüssigkeit zwischen den unterschiedlichen Chargen stark schwanken. Dies zeigt sich beispielsweise bei [ATh][NTf₂] a und b mit 0.32 % bzw. 0.79 %. Auch bei den Pyridin-basierten Ionischen Flüssigkeiten [C₃CNpy][NTf₂] a und b (0.06 % und 0.29 %), [Lpy][NTf₂] a und b (0.62 % bzw. 0.35 %) und [Opy][NTf₂] a und b (0.34 % bzw. 0.49 %) liegen verhältnismäßig große Unterschiede vor. Dieser Trend ist auch bei einigen der Imidazol-basierten Ionischen Flüssigkeiten zu erkennen ([BMIm][NTf₂] a und b: 0.63 % bzw. 0.25 %; [OMIm][NTf₂] a und b: 0.65 % bzw. 0.54 %). [AMIm][NTf₂] und [AMIm][NTf₂] b bestätigen diesen Trend nicht, doch hier stammt Chlorid im Gegensatz zu den meisten anderen Proben nicht aus der Synthese. Da also keine klare Tendenz bezüglich der Kationen zu erkennen ist, liegt es nahe, dass alleine der Waschvorgang Einfluss auf den Chloridgehalt hat. Ein Einfluss der Austauschreaktion kann ausgeschlossen werden, da die

3 Ergebnisse und Diskussionen

Reaktion bei strukturell unterschiedlichen Reagenzien unterschiedlich verlaufen würde, dabei aber einem klaren Muster folgen würde. Dies ist hier nicht der Fall. Auch die Kettenlänge scheint hier keine Rolle zu spielen. Vielmehr liegt der Verdacht nahe, dass der Einfluss des hydrophoben Anions Triflatimid durch seinen sterischen Anspruch den Waschvorgang weit mehr mitbestimmt, als es bei Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat der Fall war.

Diese Vermutung bestätigt auch der Iodidgehalt in einigen der Ionischen Flüssigkeiten. Iodid wurde grundsätzlich nur dort detektiert, wo das Anion in der Vorstufe als Gegenion gedient hat. Doch auch hier gibt es Unterschiede innerhalb der Chargen. So wurden bei [ATH][NTf₂] a 0.47 % Iodid, detektiert, bei der zweiten Charge wurde Iodid dagegen durch gründliche Aufreinigung vollständig aus der Ionischen Flüssigkeit entfernt. Bei [AMIm][NTf₂] b wurden mit 0.62 % etwa doppelt so viel Iodid festgestellt wie bei der ersten Charge. Dort waren es 0.34 %. Auch diese Unterschiede legen nahe, dass der Waschvorgang das Ergebnis maßgeblich beeinflusst.

Ebenfalls nicht eindeutig erklären lassen sich die Verunreinigungen von Bromid, die sechs verschiedenen Proben zu finden sind. Der Gehalt ist jedoch mit 0.06 % bis 0.29 % relativ gering. Da hier jedoch keine klaren Tendenzen zu erkennen sind und der Grad der Verunreinigung minimal ist, ist davon auszugehen, dass es sich auch hier um Rückstände aus verunreinigten Glasgeräten, Spritzen, verunreinigten Edukten oder ähnlichem handelt.

In [ATH][NTf₂] a und [BuTh][NTf₂] wurde des Weiteren Hexafluorophosphat detektiert. Auch diese Verunreinigung lässt sich nicht eindeutig zurückverfolgen. Bei [ATH][NTf₂] ist diese Verunreinigung mit 0.28 % eher gering, bei [BuTh][NTf₂] dagegen macht Hexafluorophosphat mit 0.79 % den größten Anteil der Fremdionen aus.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass die meisten der vermessenen Ionischen Flüssigkeiten aus Sicht der Anionenanalyse rein genug sind, um sie als Synthesemedium in der Nanopartikelsynthese einzusetzen.

Außer [ATH][NTf₂] a, [BuTh][NTf₂] und [LMIm][NTf₂] weisen alle Ionischen Flüssigkeiten eine Anionenreinheit von über 99 % auf und sind somit für die weitere Verwendung geeignet. [AMIm][NTf₂] a, [Lpy][NTf₂] b und [Opy][NTf₂] b zeigten außerdem eine große Übereinstimmung des experimentell ermittelten Triflatimidgehalts mit dem theoretisch berechneten Wert. Bei anderen Ionischen Flüssigkeiten fiel die Abweichung deutlich größer

3 Ergebnisse und Diskussionen

aus, doch es konnte gezeigt werden, dass diese Differenzen hauptsächlich auf Löslichkeitsprobleme zurückzuführen waren und somit nicht zwangsläufig etwas über die Reinheit der Ionischen Flüssigkeiten aussagen. Dazu hätten die Messungen der betreffenden Proben mit einem anderen Lösungsmittel wiederholt werden müssen.

[ATh][NTf₂] b, [BMIm][NTf₂] b und [OMIm][NTf₂] b sind grundsätzlich bezüglich der Anionenreinheit für die weitere Verwendung geeignet, müssten jedoch vorher aufgrund des leicht erhöhten Wassergehalts getrocknet werden.

Jedoch gilt für alle analysierten Ionischen Flüssigkeiten, dass die hier verwendeten Messmethoden keinen Aufschluss über die Kationenreinheit liefern.

3.2.6 Hydrolyse von Triflatimid

Die Überprüfung der Reinheit der Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeiten ergab grundsätzlich niedrige Fluoridgehalte, was gegen eine Hydrolyse von Triflatimid in wässriger Lösung spricht. Doch bei der Messung von [BMIm][BF₄] frisch und nach 7 Tagen nahm der Triflatimidgehalt ab (Tab. 6). Daher konnte vermutet werden, dass Triflatimid ebenfalls hydrolysiert. Um dies zu überprüfen, wurde [AMIm][NTf₂] frisch und nach 7 Tagen vermessen. Die Ergebnisse sollen hier aufgezeigt werden.

Abb. 69 zeigt die Säulendiagramme im Vergleich von [AMIm][NTf₂] frisch und nach 7 Tagen.

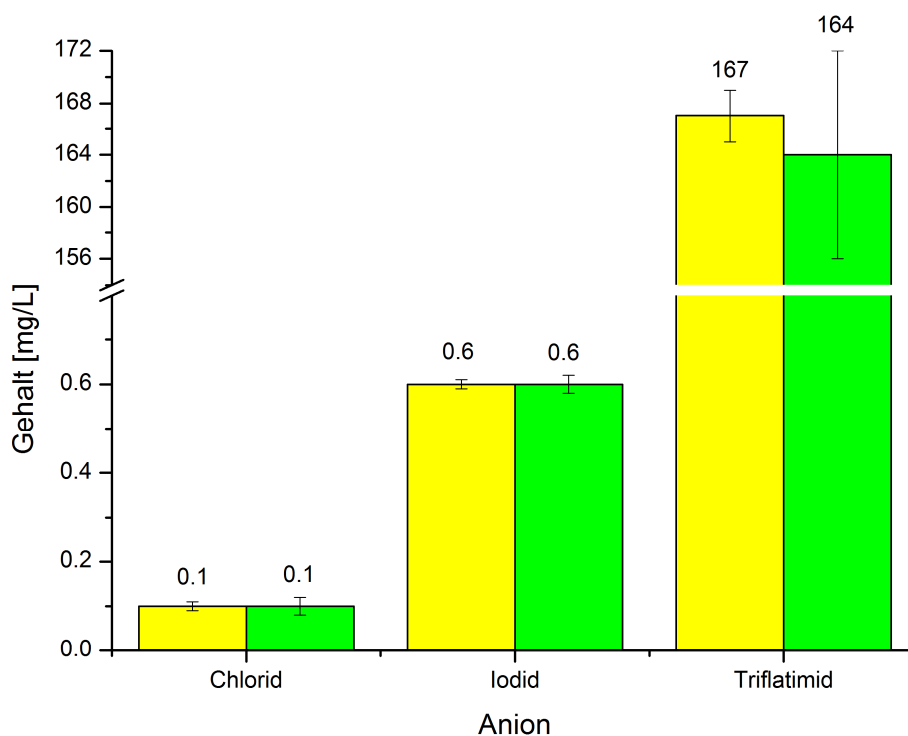


Abb. 69: Mittlerer Gehalt \bar{X} und Gesamtmessungenauigkeit σ_g von Chlorid, Iodid und Triflatimid in [AMIm][NTf₂] frisch (gelb) und [AMIm][NTf₂] 7 d (grün). Die Ordinate wurde zur besseren Übersicht von 0.8 – 154 mg/L unterbrochen.

Auffällig ist, dass nur geringe Verunreinigungen von Chlorid und Iodid zu erkennen sind. Fluorid wird nicht detektiert. Bei allen ionischen Flüssigkeiten mit 1-Allyl-3-Methylimidazoliumkationen dient zu Beginn der Synthese Iodid als Gegenion. In den Chromatogrammen der einzelnen Messungen konnte neben Chlorid, Iodid und Triflatimid jeweils Tetrafluoroborat qualitativ nachgewiesen werden. Allerdings waren die Intensität des Peaks und damit auch die Peakfläche zu gering für eine quantitative Auswertung. Somit wird Tetrafluoroborat hier nicht berücksichtigt.

Es kann davon ausgegangen werden, dass Triflatimid nicht hydrolysiert, da der Gehalt dieses Anions kaum abnimmt. Zudem ist auch nach 7 d kein Fluorid vorhanden.

Abschließend werden [AMIm][NTf₂] und [AMIm][NTf₂] 7 d nochmals in Tab. 19 gegenüber gestellt und die Differenz der Gehalte gebildet.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Tab. 19: Übersicht und Vergleich von [AMIm][NTf₂] und [AMIm][NTf₂] 7 d.

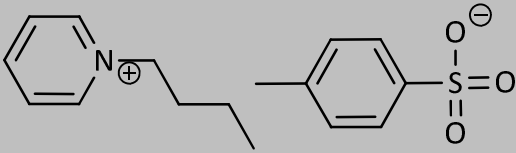
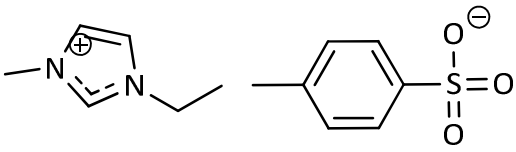
	Cl ⁻ [mg/L]	I ⁻ [mg/L]	NTf ₂ ⁻ [mg/L]
[AMIm][NTf ₂]	0.1 ± 0.01	0.6 ± 0.01	167 ± 2
[AMIm][NTf ₂] 7 d	0.1 ± 0.02	0.6 ± 0.02	164 ± 6
Differenz	0 ± 0.03	0 ± 0.03	-3 ± 8

Anhand der Tabelle wird ebenfalls deutlich, dass sich der Gehalt von Triflatimid im Verlauf einer Woche kaum verändert. Unter Berücksichtigung der Gesamtmessungenauigkeit σ_g ist die Differenz von 3 mg/L vernachlässigbar.

3.2.7 Anionenanalyse der Tosylat-basierten Ionischen Flüssigkeiten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden 2 verschiedene Tosylat-basierte Ionische Flüssigkeiten analysiert. Die Namen aller Ionischen Flüssigkeiten werden in den Tabellen und Graphiken zur übersichtlicheren Darstellung abgekürzt. Die vollständigen Namen sowie Strukturformeln sind in Tab. 20 aufgelistet.

Tab. 20: Auflistung der vermessenen Tosylat-basierten Ionischen Flüssigkeit; in der vorliegenden Arbeit verwendete Abkürzung für die Ionische Flüssigkeit sowie Bezeichnung der Proben.

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>Abkürzung IL</i>	<i>Bemerkungen/ Bezeichnung der Messungen</i>
1-Butyl-Pyridinium-Tosylat 	[Bupy][Tos]	[Bupy][Tos]
1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium-Tosylat 	[EMIm][Tos]	[EMIm][Tos]

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte \bar{X} mit den Gesamtmessungenauigkeit σ_g aller vermessenen Tosylat-basierten Ionischen Flüssigkeiten angegeben (Tab. 21). Die Einzelwerte aller drei Teilmessungen können im Anhang in Kap. 7.4 eingesehen werden. Dort finden sich

3 Ergebnisse und Diskussionen

ebenfalls die jeweiligen Einwaagen, Volumina und die daraus resultierenden Konzentrationen der Proben. Daher sei hier als Anhaltspunkt nur der theoretische Gehalt an Triflatimid der jeweiligen Probe genannt (X_{theo} [mg/L]).

Tab. 21: Mittelwerte \bar{X} und Gesamtmessungenauigkeit σ_g von Fluorid, Chlorid und Tosylat in der Tosylat-basierten Ionischen Flüssigkeit sowie der errechneten theoretischen Gehalte von Tosylat.

Ionische Flüssigkeit	Mittelwerte \bar{X} und Gesamtmessungenauigkeit σ_g der Anionen [mg/L]		X_{theo}^* [mg/L]
	Cl ⁻	Tos ⁻	
[Bupy][Tos]	0.5 ±0.02	49±1	52 ±0.2
[EMIm][Tos]	0.4 ±0.01	64 ±1	65 ±0.2

Wie bei allen anderen soll zunächst die Abweichung des gemessenen Mittelwerts von dem theoretisch ermittelten Wert betrachtet werden. Auch hier erübrigt sich hier die Diskussion von unterschiedlichen Synthesewegen, da alle Tosylat-basierten Ionischen Flüssigkeiten in einem wässrigen Anionenaustausch mit Natriumtosylat als Austauschsalz hergestellt wurden. Daher werden die beiden Ionischen Flüssigkeiten lediglich untereinander verglichen. Um hier Fehler durch Verunreinigungen, die sich auf die Gesamtzusammensetzung der Probe auswirken, zu umgehen, ist es nötig, die experimentellen und theoretischen Gehalte jeweils in Massenprozent umzurechnen und zu vergleichen. In Tab. 22 werden die theoretischen Massenprozent ($m\%_{theo}$) mit den experimentellen Massenprozent ($m\%_{exp}$) verglichen. Die Massenprozent errechnen sich aus dem Verhältnis von theoretischem Gehalt an Tosylat (X_{theo} [mg/L]) und der Einwaage in [mg/L] bzw. aus den experimentell erhaltenen Mittelwerten von Tosylat (\bar{X}_{exp} [mg/L]) ebenfalls im Verhältnis zur Einwaage.

* Sämtliche Einwaagen und Volumina sind Kap. 6.6.3 zu entnehmen.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Tab. 22: Vergleich der theoretischen ($m\%_{theo}$) und experimentellen ($m\%_{exp}$) Massenprozent von Tosylat.

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>Einwaage [mg/L]*</i>	X_{theo} [mg/L]	$m\%_{theo}$	\bar{X}_{exp} [mg/L]	$m\%_{exp}$	<i>Abw. [%]</i>
[Bupy][Tos]	108.0	52 ±0.2	48	49±1	46	- 4
[EMIm][Tos]	93.0	65 ±0.2	70	64 ±1	69	- 2

Bei beiden Ionischen Flüssigkeiten sind nur geringe Abweichungen zu dem theoretischen Gehalt zu erkennen. [Bupy][Tos] weicht um – 4 % nach unten ab, bei [EMIm][Tos] wurden nur – 2 % zu wenig Tosylat detektiert. Beide Werte sind im Rahmen der Messschwankungen vernachlässigbar gering. Überschüssiges Tosylat scheint nicht vorhanden zu sein. Da als Anionenaustauschsalz Natriumtosylat verwendet wurde, ist der Nachweis über das Gegenion des Austauschersalzes nicht ohne weiteres möglich. Zwar kann Natrium auch mithilfe der Atomabsorptionsspektroskopie quantifiziert werden, die Omnipräsenz von Natrium macht es allerdings schwer, das Austauschersalz als eindeutige Natriumquelle zu identifizieren.

Aufgrund des geringen Probenumfangs ist es nicht möglich, Zusammenhänge bezüglich der Struktur und des Tosylatgehalts zu erkennen.

Der Wassergehalt von [Bupy][Tos] liegt bei 0.0 ppm. Bei [EMIm][Tos] ist aufgrund des Wassergehalts von 194.1 ppm eine weitere Trocknung notwendig.

Neben dem Austauschersalz spielt die Anwesenheit weitere Ionen eine bedeutende Rolle in der Reinheit der Ionischen Flüssigkeiten. Häufig bleiben beispielsweise Chlorid oder Iodid aus der Vorstufe zurück und beeinflussen als Verunreinigung die Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeit.^[126]

Im Folgenden soll der Anteil der Fremdionen wie beispielsweise Halogenide diskutiert werden.

Da sich die Einwaagen und damit die Gehalte der einzelnen Proben unterscheiden, wurden zur besseren Vergleichbarkeit die prozentualen Gehalte der Ionen in den jeweiligen Proben

* Sämtliche Einwaagen und Volumina sind Kap. 6.6.3 zu entnehmen.

3 Ergebnisse und Diskussionen

ermittelt. Dazu wurde die Summe der ermittelten Gehalte aller Anionen in der jeweiligen Ionischen Flüssigkeit als Gesamtheit der Anionen festgelegt. Die Anwesenheit solcher weiteren Ionen wird demnach vernachlässigt.

Die prozentualen Gehalte aller vermessenen Tosylat-basierten Ionischen Flüssigkeiten sind in der folgenden Tabelle dargestellt (Tab. 23).

Tab. 23: Übersicht der prozentualen Gehalte der Anionen Fluorid, Chlorid und Tosylat der Tosylatbasierten Ionischen Flüssigkeiten.

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>Cl⁻ [%]</i>	<i>Tos [%]</i>
<i>[Bupy][Tos]</i>	0.91	99.09
<i>[EMIm][Tos]</i>	0.55	99.45

In Abb. 62 werden die prozentualen Anteile von Chlorid und Tosylat in den Tosylat -basierten Ionischen Flüssigkeit gezeigt.

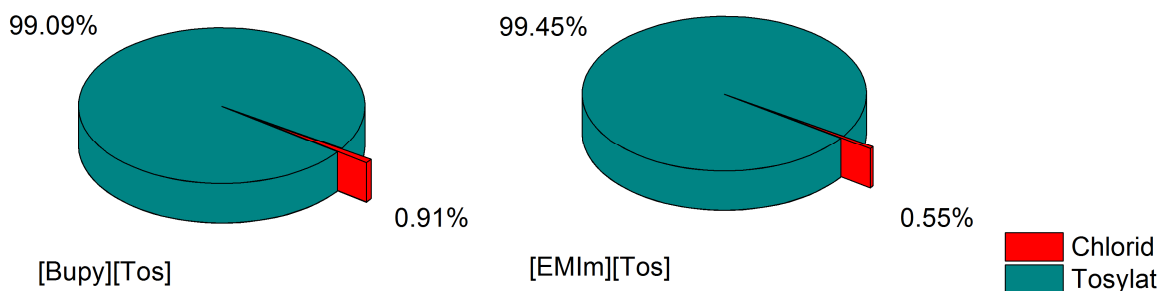


Abb. 70: Prozentualer Anteil von Chlorid und Tosylat in den Tosylat-basierten Flüssigkeiten [Bupy][Tos] und [EMIm][Tos].

Im Gegensatz zu allen anderen in Rahmen der vorliegenden Arbeit vermessenen Ionischen Flüssigkeiten fällt aus, dass Chloridionen die einzige Verunreinigung darstellen. Die sonst häufig auftretenden Spuren von Fluorid, Bromid, Iodid oder gelegentlich auch Fremdionen wie Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat oder Triflatimid wurden hier nicht detektiert. Die Abwesenheit von Fluoridionen erscheint logisch, da Tosylat, im Gegensatz zu den anderen hier analysierten Anionen der Ionischen Flüssigkeiten, keine Fluoridgruppen trägt. Sonst fällt eine mögliche Hydrolyse als Fluoridquelle weg.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Der Chloridgehalt resultiert aus einem unvollständigen Anionenaustausch oder einer unzureichenden Aufreinigung im Verlauf der Synthese. Die Verunreinigungen sind jedoch mit 0.55 % ([EMIm][Tos]) und 0.91 % ([Bupy][Tos]) sehr gering.

Aufgrund des geringen Probenumfangs lassen sich keine eindeutigen Tendenzen für den Einfluss der Struktur der Ionischen Flüssigkeiten auf die Verunreinigung der Proben ableiten. In den vorangegangenen Analysen der anderen Verbindungsgruppen konnte festgestellt werden, dass die Kettenlänge einen Einfluss auf den Grad der Verunreinigung hat. Auch bei den Tosylat-basierten Ionischen Flüssigkeiten könnte sich diese Tatsache widerspiegeln. Der Chloridgehalt von [Bupy][Tos] (4 Kohlenstoffatome) ist mit 0.91 % höher als der Gehalt von 0.55 % von [EMIm][Tos] (2 Kohlenstoffatome). Da jedoch die kationische Grundstruktur der beiden Ionischen Flüssigkeiten unterschiedlich ist, können auch diese Unterschiede einen Einfluss auf die Reinheit der Proben haben. Um hier eine klare Aussage treffen zu können, wäre eine größere Anzahl an Proben notwendig.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass [Bupy][Tos] mit einer Reinheit von 99.09 % bedenkenlos als Synthesemedium für die Nanopartikelsynthese eingesetzt werden kann. Weder der Anteil an Fremdionen noch die Abweichung des tatsächlichen Tosylatgehalts von dem theoretischen Wert sprechen dagegen. Auch der Wassergehalt der Probe behindert den Einsatz für die Nanopartikelsynthese nicht. Von der Anionenreinheit her wäre [EMIm][Tos] mit 99.45 % ebenfalls für den geplanten Einsatz geeignet. Auch der Tosylatgehalt stimmt mit der Theorie überein. Aufgrund des leicht erhöhten Wassergehalts empfiehlt sich jedoch eine weitere Trocknung der Probe.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit dem vorhandenen Ionenchromatographiesystem ICS 1100 eine Methode zu erarbeiten, die die schnelle und simultane Analyse der Anionen in ionischen Flüssigkeiten ermöglicht. Die Herausforderung dabei stellte die Beschränkung auf das verwendete System dar, da eine Analyse mit einem Basissystem wie der ICS 1100 bislang nicht bekannt ist. Die Verwendung der ICS 1100 sollte somit eine kostengünstige Alternative zu anderen bereits bekannten Methoden darstellen. Gleichzeitig sollte die Analytik einfacher anorganischer Anionen weiterhin möglich bleiben, sodass das System neben der Analytik der ionischen Flüssigkeiten nach wie vor für die Umwelt- oder Trinkwasseranalytik zur Verfügung steht.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde zunächst versucht, eine Methode in der ursprünglichen Gerätekonfiguration (ICS 1100, Anionenaustauschersäule AS 14, Suppressor AERS 500 (Autoregeneration), Leitfähigkeitsdetektion; die genauen Parameter sind Kap. 5.1 zu entnehmen) zu entwickeln. Dazu wurden testweise Salze der verschiedenen Anionen der ionischen Flüssigkeiten vermessen, wobei die Eluentenzusammensetzung und die Eluentenkonzentration jeweils variiert wurden. Keiner der getesteten Eluenten war jedoch für die Analyse der Anionen geeignet.

Um zu testen, ob das System der ICS 1100 grundsätzlich für die Analyse der gewünschten Anionen geeignet ist, wurden Testmessungen ohne Trennsäule durchgeführt. Auch hier wurden wieder verschiedene Eluentenarten, -zusammensetzungen und -konzentrationen verwendet. Bei allen Testmessungen wurde ein deutliches Signal des jeweiligen Anions detektiert. Somit konnte gezeigt werden, dass das System der ICS 1100 mit seinem Suppressor und der Leitfähigkeitsdetektion grundsätzlich für die Analyse der ionischen Flüssigkeiten geeignet ist.

Da die Methode mit der Trennsäule AS 14 allerdings nicht zielführend war, wurde das Ionenchromatographiesystem modifiziert (ICS 1100, Anionenaustauschersäule AS 22, Suppressor AERS 500 (externes Wassermodule zu Regeneration), Leitfähigkeitsdetektion; die genauen Parameter sind Kap. 5.1 zu entnehmen). Diese Trennsäule wurde aufgrund einer erfolgreichen Analyse von Hexafluorophosphat mit dem genutzten System gewählt.^[119] Zunächst wurden wieder verschiedene Eluentenzusammensetzungen getestet, bevor die optimale Methode gefunden wurde.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Unter Verwendung eines Eluenten aus Natriumcarbonat- (4.5 mmol/L) und Natriumhydrogencarbonatlösung (1.4 mmol/L) und dem Zusatz von 30 % Acetonitril konnte bei einer Laufzeit von 22 min und einer Flussrate von 0.90 mL/min eine Trennung aller zu untersuchenden Anionen erreicht werden. Ein Beispielchromatogramm ist in Abb. 71 gezeigt.

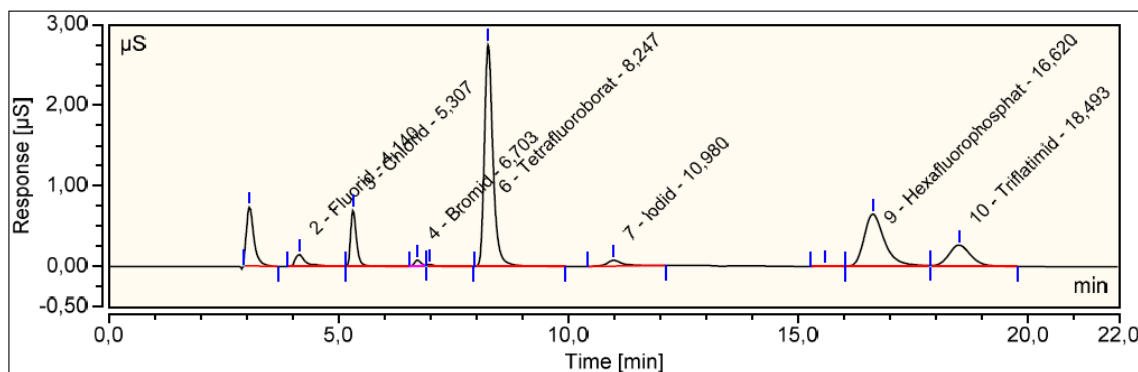


Abb. 71: Chromatogramm von Natriumfluorid, Natriumchlorid, Kaliumbromid, Natriumiodid, Kaliumtetrafluoroborat, Ammoniumhexafluorophosphat, Lithiumtriflatimid. Säule: AS 22; Flussrate: 0.90 mL/min; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril; Laufzeit: 22 min.

Die Güte der chromatographischen Trennung wurde anhand von Kriterien wie der Auflösung, der Kapazität, der Selektivität und der Symmetrie der Peaks geprüft. Da alle Kriterien innerhalb der vorgegebenen Grenzen lagen, konnte von einer erfolgreichen Trennung ausgegangen werden.

Auch Tosylat wurde erfolgreich mit der oben genannten Methode untersucht, jedoch kam es hierbei zu einer Überlagerung des Tosylatpeaks mit dem Bromidpeaks. Sofern man allerdings die Anwesenheit von Bromid aufgrund der Syntheseroute ausschließen kann, ist es möglich, Tosylathaltige Ionische Flüssigkeiten zu analysieren.

Mit der erfolgreich entwickelten Methode wurden die Tetrafluoroborat-basierten, Hexafluorophosphat-basierten, Triflatimid-basierten und Tosylat-basierten Ionischen Flüssigkeiten bezüglich ihrer Reinheit analysiert. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf dem Gehalt des jeweiligen Anions im Vergleich zu dem theoretischen Gehalt sowie auf der prozentualen Verunreinigung mit Halogeniden.

Bei den Tetrafluoroborat-basierten Ionischen Flüssigkeiten konnte zudem der Einfluss der Synthesemethode diskutiert werden. So wurde festgestellt, dass Ionische Flüssigkeiten, bei

4 Zusammenfassung und Ausblick

deren Anionenaustausch Kaliumtetrafluoroborat verwendet wurde, oft einen zu hohen Tetrafluoroboratgehalt aufwiesen. Durch Verwendung mit Tetrafluoroborsäure konnte diese Verunreinigung gemindert werden. Auch die kationische Grundstruktur schien Einfluss auf den Grad der Verunreinigung zu haben. Während die Ionischen Flüssigkeiten auf Imidazol-Basis meist stark verunreinigt waren, waren die Tetrahydrothiophen-basierten Proben meist deutlich reiner. Bei den Pyridin-basierten Proben ließ sich keine klare Tendenz erkennen. Im Hinblick auf die Verunreinigung mit Fremdionen ließen sich ebenfalls deutliche Unterschiede feststellen. Die Tetrahydrothiophen-basierten Ionischen Flüssigkeiten [ATh][BF₄] und [OTh][BF₄] waren mit einer Anionenreinheit von über 99 % rein genug, um sie für die Synthese von Nanopartikeln einzusetzen. Ihre prozentualen Verunreinigungen sind beispielhaft in Abb. 72 gezeigt.

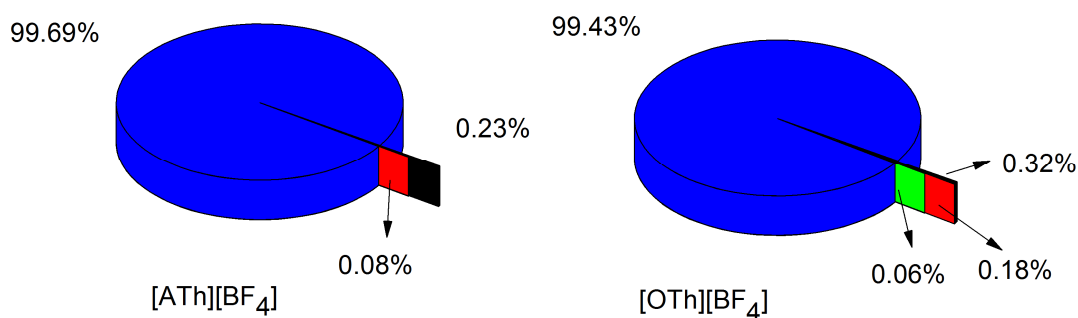


Abb. 72: Beispiele für besonders reine Tetrafluoroborat-basierte Ionische Flüssigkeiten. Blau: Tetrafluoroborat, schwarz: Fluorid, rot: Chlorid, grün: Bromid.

Bei den Imidazol-basierten Ionischen Flüssigkeiten wurden Anionenreinheiten von 98.85 % bis 99.74 % gemessen. Bei den Pyridin-basierten Ionischen Flüssigkeiten waren die Verunreinigungen allgemein größer, die Reinheit der Proben lag dort bei 91.20 % bis 99.21 %. Omnipräsent war der Gehalt von Fluorid und Chlorid, in einigen Proben wurde zusätzlich Bromid oder Triflatimid detektiert. Die Verunreinigung von Fluorid war auf die Hydrolyse von Tetrafluoroborat zurückzuführen, Chlorid dagegen war meist ein Rückstand aus der Synthese.

Bei den Hexafluorophosphat-basierten Ionischen Flüssigkeiten wurde generell eher zu wenig Hexafluorophosphat nachgewiesen. Eine klare Tendenz aufgrund der kationischen Struktur war dabei nicht zu erkennen, teilweise wichen die Chargen untereinander stark ab. Dies war möglicherweise mit der schlechten Löslichkeit der Proben zu begründen. Die Verunreinigung durch Halogenide und Fremdionen war bei den Hexafluorophosphat-basierten Ionischen

4 Zusammenfassung und Ausblick

Flüssigkeiten geringer als bei den Tetrafluoroborat-basierten Proben. Die meisten Ionischen Flüssigkeiten wiesen eine Anionenreinheit von über 99 % auf. Stark verunreinigt war dagegen [ATh][PF₆] mit einer Anionenreinheit von 94.09 %. Die prozentuale Verunreinigung ist als Beispiel in Abb. 73 gezeigt.

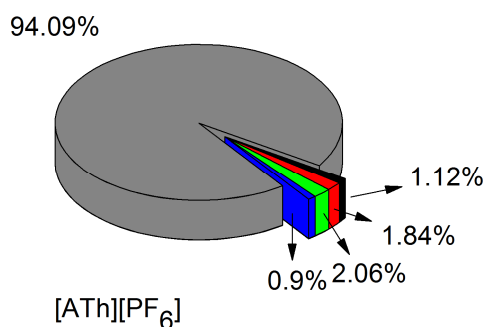


Abb. 73: Beispiele für eine stark verunreinigte Hexafluorophosphat-basierte Ionische Flüssigkeit. Grau: Hexafluorophosphat, blau: Tetrafluoroborat, schwarz: Fluorid, rot: Chlorid, grün: Bromid.

Die Ionischen Flüssigkeiten auf Imidazol- und Pyridin-Basis wiesen beide Verunreinigungen in der gleichen Größenordnung auf, sodass dort keine klaren Tendenzen zu erkennen waren. Die prozentuale Anionenreinheit lag bei den Imidazol-basierten Proben bei 98.79 % bis 99.61 %, bei den Pyridin-basierten waren es 98.80 % bis 99.46 %. In allen Proben wurde Chlorid nachgewiesen, was meist aus der Synthese stammte und für eine unzureichende Aufreinigung der Produkte sprach. Einige Ionische Flüssigkeiten waren zusätzlich mit Fluorid, Bromid, Iodid oder Tetrafluoroborat verunreinigt.

Auch die Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeiten wiesen eher zu wenig Triflatimid auf. Es traten ebenfalls teilweise große Abweichungen innerhalb einer Ionischen Flüssigkeit bei verschiedenen Chargen auf. Aufgrund der Schwankungen war es schwierig, eine Tendenz aufgrund der kationischen Grundstruktur auszumachen. Dass diese Schwankungen löslichkeitsbedingt sein konnten, zeigte die Diskussion der Länge der Seitenkette an dem kationischen. Je länger die Kette war, desto unpolarer war die Verbindung, desto schlechter war folglich die Löslichkeit in Wasser. Es konnte gezeigt werden, dass das Ausmaß der Abweichungen innerhalb der Chargen mit steigender Kettenlänge zunahm. Die anionische Reinheit der Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeiten war generell sehr hoch. Mit Ausnahme von drei Proben wurde bei allen Analysen eine Reinheit von über 99 % festgestellt. Die reinste Ionische Flüssigkeit, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit

4 Zusammenfassung und Ausblick

vermessen wurde, war $[\text{C}_3\text{CNpy}][\text{NTf}_2]$ a mit einer Anionenreinheit von 99.94 %. Das Kreisdiagramm in Abb. 74 verdeutlicht diese hohe Reinheit.

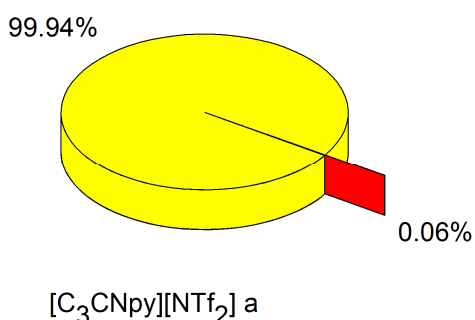


Abb. 74: $[\text{C}_3\text{CNpy}][\text{NTf}_2]$ als reinste in der vorliegenden Arbeit vermessene Verbindung. Gelb: Triflatimid, rot: Chlorid.

Generell waren neben der häufig vorkommenden Verunreinigung von Chlorid in vielen Proben Spuren von Fluorid, Bromid, Iodid oder Hexafluorophosphat nachweisbar.

Des Weiteren wurden zwei tosylathaltige ionische Flüssigkeiten vermessen. Beide Proben wichen kaum von dem theoretischen Gehalt ab und besaßen mit über 99 % eine hohe Anionenreinheit. Neben Tosylat wurden lediglich Spuren von Chlorid aus der Synthese detektiert.

Für einige Anionen wurde der Vergleich mit kommerziell erhältlichen Proben oder mit Proben, die aus einer Kooperation^[123] stammen, gezogen. Dabei fielen jedoch keine signifikanten Qualitätsunterschiede auf.

Zusätzlich wurde die Hydrolyse von Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, und Triflatimid untersucht. Dazu wurde jeweils eine Probe frisch und nach 7 Tagen vermessen. Dabei zeigte sich, dass Tetrafluoroborat innerhalb der vorgegebenen Zeit deutlich hydrolysierte. Auch bei Hexafluorophosphat konnte eine Hydrolyse nachgewiesen werden, allerdings war dieser Effekt hier deutlich weniger stark ausgeprägt. Die Hydrolyse von Triflatimid fiel vernachlässigbar gering aus.

Anschließen an diese Arbeit könnten sich weitere Messungen verschiedener Chargen einer ionischen Flüssigkeit unter Verwendung des Eluenten als Lösungsmittel. Da hier eine hinreichende Löslichkeit gegeben war, könnten weitere Messungen Aufschluss über den Einfluss der Struktur der ionischen Flüssigkeit auf die Reinheit geben. Bei den gut löslichen

4 Zusammenfassung und Ausblick

Tetrafluoroborat-basierten Ionischen Flüssigkeiten konnten so bereits Erkenntnisse gewonnen werden, die der Syntheseoptimierung zuträglich sein sollten.

Bezüglich der Methode für die ICS 1100 würde sich an diese Arbeit eine Optimierung der Auflösung für die Tosylat-Analyse anschließen. Hier gilt es, Fließgeschwindigkeit oder Eluentenzusammensetzung zu variieren. Möglicherweise kann dadurch die Überlagerung des Tosylatpeaks mit dem Bromidpeak aufgelöst werden.

Des Weiteren sollte untersucht werden, ob weitere Anionen für Ionische Flüssigkeiten mit dem entwickelten System analysiert werden können. Mögliche gängige Anionen für weitere Analysen wären Alkylsulfate, Dicyanimid oder fluorierte Anionen wie Trifluormethansulfonat.

Wichtig wäre es auch, eine geeignete Methode für die Kationenanalyse in Ionischen Flüssigkeiten zu etablieren. Hier stellt sich das gleiche Problem, dass in dieser Arbeit für die Anionen gelöst wurde. Die Kationen der Ionischen Flüssigkeiten können zwar mittels NMR-Spektroskopie oder Massenspektrometrie charakterisiert werden, viele der möglichen Verunreinigungen werden dabei aber nicht erfasst. Um Verunreinigungen wie beispielsweise Kalium-, Lithium- oder Ammoniumionen nachzuweisen, könnte ebenfalls eine Ionenchromatographie genutzt werden. Durch die Leitfähigkeitsdetektion sollten dabei die Kationen nebeneinander bestimmt werden können.

Testweise wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, die Kationen der Ionischen Flüssigkeit mittels ^1H -NMR-Spektroskopie zu quantifizieren. Dabei zeigten sich jedoch schnell die Grenzen dieser Analysemethode. Es konnte zwar durch einen Vergleich mit dem theoretischen Kationengehalt eine Aussage über den tatsächlichen Kationengehalt getroffen werden, da jedoch weder über die Art noch über die Menge möglicher Verunreinigungen eine Angabe gemacht werden konnte, war die reine Bestimmung des Kationengehalt kaum aussagekräftig.

Literaturbekannt sind bereits einige Tandemsysteme, die die gleichzeitige Analyse von Anionen und Kationen ermöglichen.^[82] Dabei wird die Probe nach der Injektion in 2 Teile aufgeteilt, je eine Hälfte über eine Anionen- bzw. eine Kationentrennsäule aufgetrennt und am Ende über eine Leitfähigkeitsmessung detektiert. Eine derartige Methode spart Zeit und Geld und wäre damit ein langfristiges Ziel für die Reinheitsbestimmung Ionischer Flüssigkeiten.

5 Hinweise zum Experimentellen Teil

5.1 Geräte

Atomabsorptionsspektrometrie	Fa. PerkinElmer. AAnalyst 100.
Ionenaustauschchromatograph	Fa. Thermo Scientific. ICS 1100 mit Leitfähigkeitsmessung. Suppressor AERS 500, 4mm, Selbstregenerierend. 25 µL Injektionsvolumen. Säulen: IonPac® AG 14 (Vorsäule), IonPac® AS 14 (Trennsäule). IonPac® AG 22 (Vorsäule) IonPac® AS 22, 4mm (Trennsäule).
Karl-Fischer-Titrator	Fa. Analytik Jena/ECH. Karl-Fischer Titrator AQUA 40.00 mit Headspacemodul.
Reinstwasseranlage	Fa. Synergy System, Millipore.
Schmelzpunktbestimmung	Fa. Büchi. Melting Point B-540.

5.2 Chemikalien

Substanz	Hersteller	Reinheit
Ammoniumhexafluorophosphat	Fa. Alfa Aesar	99.5 %
Di-Natriumhydrogenphosphat	Fa. Merck	≥ 99.5 %
Kaliumbromid	Fa. Grüssing	99 %
Kaliumiodid	Fa. Applichem	≥ 99 %

5 Hinweise zum Experimentellen Teil

Kalium-Standardlösung (1000 mg/L K)	Fa. Merck	1000 ± 5 mg/L
Kaliumtetrafluoroborat	Fa. Acros Organics	99 %
Lithiumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid	Fa. TCI	≥ 98 %
Natriumborat	Fa. Applichem	98 %
Natriumcarbonat	Fa. Applichem	≥ 99.5 %
Natriumchlorid	Fa. Fisher Chemical	99.8 %
Natriumfluorid	Fa. Applichem	≥ 99 %
Natriumhydrogencarbonat	Fa. Applichem	≥ 99.5 %
Natriumhydroxid	Fa. Applichem	≥ 99 %
Silbernitrat	Fa. Roth	≥ 99.9 %
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure Natriumsalz	Fa. Aldrich	95 %

5.3 Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel wurden vor der Verwendung destilliert.

Acetonitril	Fa. VWR	≥ 99.9 %
Methanol	Fa. VWR	≥ 99.8 %

5.4 Abschätzung der Messunsicherheiten

Grundsätzlich wird zwischen systematischen und zufälligen Fehlern unterschieden. Systematische Fehler beschreiben dabei einen grundsätzlichen Fehler im Experiment, wie beispielsweise eine Fehlfunktion im apparativen Aufbau. Dazu zählen zum Beispiel falsche Kalibrierungen oder ein Fehler wie etwa eine defekte Messzelle. Systematische Fehler sind reproduzierbar, sie ergeben immer einen zu großen oder immer einen zu kleinen Wert. Somit wird durch diese Fehler die Richtigkeit des Messergebnisses beeinflusst. Um Fehler des Ionenchromatographen weitestgehend auszuschließen, wurde die Kalibrierung in regelmäßigen Abständen durch Analyse von Kontrollstandards bekannter Konzentration überprüft (vgl. Kap. 3.1.3). Des Weiteren wurden Schwankungen in der Messmethode durch

5 Hinweise zum Experimentellen Teil

eine Dreifachmessung jeder Probe erfasst. Mögliche Fehler finden sich dabei in der Standardabweichung wieder, die daher zu jedem gemessenen Mittelwert abgegeben wird.

Zufällige Fehler dagegen werden in der Regel von dem Benutzer des Geräts verursacht. Durch Ableseungenauigkeiten, Temperaturschwankungen oder ähnliches treten zufällige Fehler bei jeder Messung auf. Sie sind nicht reproduzierbar und führen zu Messwerten, die mal zu groß und mal zu klein sind. Diese Fehler führen zu einem unsicheren Messergebnis. Die Fehler, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zufällig auftreten können, entstehen vor allem bei der Probennahme und Probenvorbereitung. Daher wäre es notwendig, nicht nur jede Probe dreifach zu vermessen, sondern die gesamte Bestimmung dreimal zu wiederholen inklusive der Probennahme und Vorbereitung. Da hierbei jedoch der Aufwand in keinem Verhältnis zum Analyseergebnis stünde, wurde darauf verzichtet. Stattdessen wurden die zufälligen Fehler als Messungenauigkeiten abgeschätzt.

Fehler bei der Probenvorbereitung entstehen beim Abwiegen der Probe, beim Befüllen des Messkolbens sowie bei weiterer Verdünnung der Probe. Für die Berechnung des theoretischen Gehalts des jeweiligen Anions kann der absolute Fehler mittels Gaußscher Fehlerfortpflanzung direkt ermittelt werden. Für den Fehler der Messergebnisse der Ionenchromatographie ist keine direkte Berechnung möglich, hier werden die Fehler als relative Messungenauigkeiten berechnet und zu der Standardabweichung des gemittelten Wertes addiert und ergeben somit die Gesamtmessungenauigkeit σ_g .

5.4.1 Berechnung des theoretischen Gehalts

Der theoretische Gehalt (X_{theo}) der jeweiligen Anionen in der Probelösung wird über folgende Formel berechnet (Gl. 10):

$$\frac{M_{Anion} [g/mol]}{M_{IL} [g/mol]} \cdot m_{Probe} [mg] \cdot \frac{1000 mL}{V_{Probe} [mL]} = X_{theo} [mg/L] \quad (10)$$

Dabei sind die Masse des Anions (M_{Anion}) sowie die Masse der Ionischen Flüssigkeit (M_{IL}) jeweils konstant, während die Einwaage (m_{Probe}) und das Volumen (V_{Probe}) als Variable der Gleichung betrachtet werden müssen.

Für eine übersichtlichere Darstellung werden beide Variable wie folgt abgekürzt (Gl. 11 und 12):

5 Hinweise zum Experimentellen Teil

$$m_{Probe} [mg] \cdot \triangleq a \quad (11)$$

$$V_{Probe} [mL] \cdot \triangleq b \quad (12)$$

Daraus ergibt sich eine vereinfachte Darstellung der Gl. 13.

$$\frac{M_{Anion} [g/mol]}{M_{IL} [g/mol]} \cdot a [mg] \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{b [mL]} = X_{theo} [mg/L] \quad (13)$$

Einige ionische Flüssigkeiten wurden vor der Messung auf eine geringere Konzentration verdünnt. Dazu wurde ein definiertes Volumen mit einer Vollpipette ($V_{Pipette}$) aus der Stammlösung entnommen und in einem weiteren Messkolben ($V_{Verdünnung}$) mit Reinstwasser aufgefüllt. Für die Berechnung des theoretischen Gehalts muss Gl. 10 und den Verdünnungsfaktor erweitert werden. Es ergibt sich Gl. 14.

$$\begin{aligned} \frac{M_{Anion} [g/mol]}{M_{IL} [g/mol]} \cdot m_{Probe} [mg] \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{V_{Probe} [mL]} \cdot \frac{V_{Pipette} [mL]}{V_{Verdünnung} [mL]} \\ = X_{theo} [mg/L] \end{aligned} \quad (14)$$

Auch hier werden die Variablen zu besserer Übersicht folgendermaßen abgekürzt (Gl. 11, 12, 15 und 16).

$$m_{Probe} [mg] \cdot \triangleq a \quad (11)$$

$$V_{Probe} [mL] \cdot \triangleq b \quad (12)$$

$$V_{Pipette} [mL] \cdot \triangleq c \quad (15)$$

$$V_{Verdünnung} [mL] \cdot \triangleq d \quad (16)$$

Daraus ergibt sich eine vereinfachte Darstellung der Gl. 17.

$$\frac{M_{Anion} [g/mol]}{M_{IL} [g/mol]} \cdot a [mg] \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{b [mL]} \cdot \frac{c [mL]}{d [mL]} = X_{theo} [mg/L] \quad (17)$$

Mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung kann der Fehler des theoretischen Gehalts (X_{theo}) berechnet werden. Dazu werden Gl. 18 und 19 benötigt.

Für die Berechnung des Fehlers ohne Verdünnung gilt (18):

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial a} \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial b} \Delta b\right)^2} \quad (18)$$

Für die Berechnung des Fehlers mit Verdünnung gilt (19):

5 Hinweise zum Experimentellen Teil

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial a} \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial b} \Delta b\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial c} \Delta c\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial d} \Delta d\right)^2} \quad (19)$$

Gl. 17 wird nach den Variablen a, b, c und d partiell abgeleitet, die partielle Ableitung mit dem jeweiligen Fehler der einzelnen Messgröße multipliziert und das Ergebnis quadriert. Im Anschluss werden die vier einzelnen Terme addiert und die Wurzel aus der Summe gezogen. Somit erhält man den absoluten Fehler auf den theoretischen Gehalt. Wurde eine ionische Flüssigkeit nicht weiter verdünnt, entfallen die Terme c und d (Gl. 18).

Der Übersichtlichkeit halber werden die vier partiellen Ableitungen einzeln berechnet (Gl. 20-23).

Die Genauigkeit der Waage, mit der die Proben abgewogen wurden, wird mit 0.1 mg angegeben.

$$\frac{\partial f}{\partial a} = \frac{M_{\text{Anion}} [\text{g/mol}]}{M_{\text{IL}} [\text{g/mol}]} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{V_{\text{Probe}} [\text{mL}]} \cdot \frac{V_{\text{Pipette}} [\text{mL}]}{V_{\text{Verdünnung}} [\text{mL}]} \quad (20)$$

$$\Delta a = 0.1 \text{ mg}$$

Die Genauigkeit der Messkolben, in dem die Proben abgefüllt wurden, wird mit 0.1 mL für 100 mL-Messkolben bzw. 0.06 mL für 50 mL-Messkolben angegeben.

$$\frac{\partial f}{\partial b} = \frac{M_{\text{Anion}} [\text{g/mol}]}{M_{\text{IL}} [\text{g/mol}]} \cdot m_{\text{Probe}} [\text{mg}] \cdot \left(-\frac{1000 \text{ mL}}{V_{\text{Probe}} [\text{mL}]^2}\right) \cdot \frac{V_{\text{Pipette}} [\text{mL}]}{V_{\text{Verdünnung}} [\text{mL}]} \quad (21)$$

$$\Delta b = 0.1 \text{ mL bzw. } 0.06 \text{ mL}$$

Die Genauigkeit der 10 mL-Vollpipette, die für die Verdünnung verwendet wurde, wird mit 0.02 mL angegeben.

$$\frac{\partial f}{\partial c} = \frac{M_{\text{Anion}} [\text{g/mol}]}{M_{\text{IL}} [\text{g/mol}]} \cdot m_{\text{Probe}} [\text{mg}] \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{V_{\text{Probe}} [\text{mL}]} \cdot \frac{1}{V_{\text{Verdünnung}} [\text{mL}]} \quad (22)$$

$$\Delta c = 0.02 \text{ mL}$$

Die Genauigkeit der 100 mL-Messkolben, in dem die verdünnten Proben abgefüllt wurden, wird mit 0.1 mL angegeben.

$$\frac{\partial f}{\partial d} = \frac{M_{\text{Anion}} [\text{g/mol}]}{M_{\text{IL}} [\text{g/mol}]} \cdot m_{\text{Probe}} [\text{mg}] \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{V_{\text{Probe}} [\text{mL}]} \cdot \left(-\frac{V_{\text{Pipette}} [\text{mL}]}{V_{\text{Verdünnung}} [\text{mL}]^2}\right) \quad (23)$$

$$\Delta d = 0.1 \text{ mL}$$

Beispielrechnungen

Im folgenden Abschnitt wird je eine Beispielrechnung für eine Probe ohne Verdünnung und eine Probe mit anschließender Verdünnung aufgeführt.

Begonnen wird mit [ATh][BF₄] als Beispiel ohne Verdünnung. Die Molmasse von [ATh][BF₄] beträgt 216.05 g/mol, Tetrafluoroborat wird mit 86.81 g/mol berechnet. Eingewogen wurden 10.9 mg, die in einem 50 mL-Messkolben mit Reinstwasser auf 50 mL aufgefüllt wurden. Für den theoretischen Gehalt von Tetrafluoroborat in der Probelösung ergibt sich nach Gl. 10:

$$\frac{M_{Anion} [g/mol]}{M_{IL} [g/mol]} \cdot m_{Probe} [mg] \cdot \frac{1000 mL}{V_{Probe} [mL]} = X_{theo} [mg/L] \quad (10)$$

$$\frac{86.81 g/mol}{216.05 g/mol} \cdot 10.9 [mg] \cdot \frac{1000 mL}{50 mL} = 87.6 mg/L \quad (10a)$$

Für die Berechnung des Fehlers gilt (Gl. 18):

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial a} \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial b} \Delta b\right)^2} \quad (18)$$

Für die partielle Ableitung nach der Einwaage ergibt sich (Gl. 24):

$$\frac{\partial f}{\partial a} = \frac{M_{Anion} [g/mol]}{M_{IL} [g/mol]} \cdot \frac{1000 mL}{V_{Probe} [mL]} \quad (24)$$

$$\Delta a = 0.1 mg$$

$$\frac{\partial f}{\partial a} = \frac{86.81 g/mol}{216.05 g/mol} \cdot \frac{1000 mL}{50 mL} = 8.036 \quad (24a)$$

Durch Multiplikation mit dem Messfehler ergibt sich (Gl. 25):

$$\frac{\partial f}{\partial a} \cdot \Delta a = 8.036 \cdot 0.1 mg = 0.804 mg \quad (25)$$

Für die partielle Ableitung nach dem Volumen des Messkolbens ergibt sich (Gl. 26):

$$\frac{\partial f}{\partial b} = \frac{M_{Anion} [g/mol]}{M_{IL} [g/mol]} \cdot m_{Probe} [mg] \cdot \left(-\frac{1000 mL}{V_{Probe} [mL]^2}\right) \quad (26)$$

$$\Delta b = 0.06 mL$$

$$\frac{\partial f}{\partial b} = \frac{86.81 g/mol}{216.05 g/mol} \cdot 10.9 mg \cdot \left(-\frac{1000 mL}{50 mL^2}\right) = -1.751 mg/mL \quad (26a)$$

Durch Multiplikation mit dem Messfehler ergibt sich (Gl. 27):

$$\frac{\partial f}{\partial b} \cdot \Delta b = -1.751 mg/mL \cdot 0.06 mL = -0.105 mg \quad (27)$$

5 Hinweise zum Experimentellen Teil

Abschließend werden die Teilergebnisse quadriert, addiert und die Wurzel aus der Summe gezogen (Gl. **18a**).

$$\begin{aligned}\Delta f &= \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial a} \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial b} \Delta b\right)^2} = \sqrt{(0.804 \text{ mg})^2 + (-0.105 \text{ mg})^2} \\ &= 0.81 \text{ mg}\end{aligned}\quad (18a)$$

Der theoretische Gehalt von [ATH][BF₄] beträgt 87.6 ± 0.8 mg/L. Da bei Angabe der Standardabweichung nur die Angabe der ersten signifikanten Stelle sinnvoll ist, wird der Gehalt von [ATH][BF₄] mit 88 ± 1 mg/L angegeben.

Als Beispiel mit Verdünnung wird [BMIm][BF₄] (HBF₄) b berechnet. Die Molmasse von [BMIm][BF₄] beträgt 226.02 g/mol, Tetrafluoroborat wird mit 86.81 g/mol berechnet. Eingewogen wurden 131.4 mg, die in einem 100 mL-Messkolben mit Reinstwasser auf 100 mL aufgefüllt wurden. Anschließend wurden mit einer 10 mL-Vollpipette 10 mL der Probelösung abgenommen und in einem weiteren 100 mL-Messkolben auf 100 mL aufgefüllt. Für den theoretischen Gehalt von Tetrafluoroborat in der Probelösung ergibt sich nach Gl. **10**:

$$\begin{aligned}\frac{M_{\text{Anion}} [\text{g/mol}]}{M_{\text{IL}} [\text{g/mol}]} \cdot m_{\text{Probe}} [\text{mg}] \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{V_{\text{Probe}} [\text{mL}]} \cdot \frac{V_{\text{Pipette}} [\text{mL}]}{V_{\text{Verdünnung}} [\text{mL}]} \\ = X_{\text{theo}} [\text{mg/L}]\end{aligned}\quad (10)$$

$$\frac{86.81 \text{ g/mol}}{226.02 \text{ g/mol}} \cdot 131.4 \text{ mg} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{10 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 50.5 \text{ mg/L}\quad (10b)$$

Für die Berechnung des Fehlers gilt (**19**):

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial a} \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial b} \Delta b\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial c} \Delta c\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial d} \Delta d\right)^2}\quad (19)$$

Für die partielle Ableitung nach der Einwaage ergibt sich (Gl. **20**):

$$\frac{\partial f}{\partial a} = \frac{M_{\text{Anion}} [\text{g/mol}]}{M_{\text{IL}} [\text{g/mol}]} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{V_{\text{Probe}} [\text{mL}]} \cdot \frac{V_{\text{Pipette}} [\text{mL}]}{V_{\text{Verdünnung}} [\text{mL}]}\quad (20)$$

$$\Delta a = 0.1 \text{ mg}$$

$$\frac{\partial f}{\partial a} = \frac{86.81 \text{ g/mol}}{226.02 \text{ g/mol}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{10 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 0.381\quad (20a)$$

Durch Multiplikation mit dem Messfehler ergibt sich (Gl. **28**):

5 Hinweise zum Experimentellen Teil

$$\frac{\partial f}{\partial a} \cdot \Delta a = 0.381 \cdot 0.1 \text{ mg} = 0.038 \text{ mg} \quad (28)$$

Für die partielle Ableitung nach dem Volumen des Messkolbens ergibt sich (Gl. 21):

$$\frac{\partial f}{\partial b} = \frac{M_{\text{Anion}} [\text{g/mol}]}{M_{\text{IL}} [\text{g/mol}]} \cdot m_{\text{Probe}} [\text{mg}] \cdot \left(-\frac{1000 \text{ mL}}{V_{\text{Probe}} [\text{mL}]^2} \right) \cdot \frac{V_{\text{Pipette}} [\text{mL}]}{V_{\text{Verdünnung}} [\text{mL}]} \quad (21)$$

$$\Delta b = 0.06 \text{ mL}$$

$$\frac{\partial f}{\partial b} = \frac{86.81 \text{ g/mol}}{226.02 \text{ g/mol}} \cdot 131.4 \text{ mg} \cdot \left(-\frac{1000 \text{ mL}}{100 \text{ mL}^2} \right) \cdot \frac{10 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = -0.505 \text{ mg/mL} \quad (21a)$$

Durch Multiplikation mit dem Messfehler ergibt sich (Gl. 29):

$$\frac{\partial f}{\partial b} \cdot \Delta b = -0.505 \text{ mg/mL} \cdot 0.06 \text{ mL} = -0.030 \text{ mg} \quad (29)$$

Für die partielle Ableitung nach dem Volumen der Pipette ergibt sich (Gl. 22):

$$\frac{\partial f}{\partial c} = \frac{M_{\text{Anion}} [\text{g/mol}]}{M_{\text{IL}} [\text{g/mol}]} \cdot m_{\text{Probe}} [\text{mg}] \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{V_{\text{Probe}} [\text{mL}]} \cdot \frac{1}{V_{\text{Verdünnung}} [\text{mL}]} \quad (22)$$

$$\Delta c = 0.02 \text{ mL}$$

$$\frac{\partial f}{\partial c} = \frac{86.81 \text{ g/mol}}{226.02 \text{ g/mol}} \cdot 131.4 \text{ mg} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{1}{100 \text{ mL}} = 5.047 \text{ mg/mL} \quad (22a)$$

Durch Multiplikation mit dem Messfehler ergibt sich (Gl. 30):

$$\frac{\partial f}{\partial c} \cdot \Delta c = 5.047 \text{ mg/mL} \cdot 0.02 \text{ mL} = 0.101 \text{ mg} \quad (30)$$

Für die partielle Ableitung nach dem Volumen des zweiten Messkolbens ergibt sich (Gl. 23):

$$\frac{\partial f}{\partial d} = \frac{M_{\text{Anion}} [\text{g/mol}]}{M_{\text{IL}} [\text{g/mol}]} \cdot m_{\text{Probe}} [\text{mg}] \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{V_{\text{Probe}} [\text{mL}]} \cdot \left(-\frac{V_{\text{Pipette}} [\text{mL}]}{V_{\text{Verdünnung}} [\text{mL}]^2} \right) \quad (23)$$

$$\Delta d = 0.1 \text{ mL}$$

$$\frac{\partial f}{\partial d} = \frac{86.81 \text{ g/mol}}{226.02 \text{ g/mol}} \cdot 131.4 \text{ mg} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \cdot \left(-\frac{10 \text{ mL}}{100 \text{ mL}^2} \right) = -0.505 \text{ mg/mL} \quad (23a)$$

Durch Multiplikation mit dem Messfehler ergibt sich (Gl. 31):

$$\frac{\partial f}{\partial d} \cdot \Delta d = -0.505 \text{ mg/mL} \cdot 0.1 \text{ mL} = -0.050 \text{ mg} \quad (31)$$

Abschließend werden die Teilergebnisse quadriert, addiert und die Wurzel aus der Summe gezogen (Gl. 19a).

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial a} \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial b} \Delta b\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial c} \Delta c\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial d} \Delta d\right)^2} =$$

$$\sqrt{(0.038 \text{ mg})^2 + (-0.030 \text{ mg})^2 + (0.101 \text{ mg})^2 + (-0.050 \text{ mg})^2}$$

$$= 0.09 \text{ mg} \quad (19a)$$

Der theoretische Gehalt von [BMIm][BF₄] (HBF₄) b beträgt 50.5 ± 0.09 mg/L. Auch hier wird der Gehalt von [BMIm][BF₄] (HBF₄) b gerundet mit 51 ± 0.1 mg/L angegeben.

5.4.2 Abschätzung der Messunsicherheit der Ergebnisse der Ionenchromatographie

Die Fehler, die beim Abwiegen, Lösen und Verdünnen entstehen, wirken sich auch auf die Ergebnisse der Analyse mittels Ionenchromatographie aus. Hier muss der Fehler als absolute Messungenauigkeit angegeben werden, da eine direkte Berechnung, anders als bei der Berechnung des theoretischen Gehalts, nicht möglich ist. Dazu wird zunächst die relative Messungenauigkeit der vorgegebenen Größe berechnet (Gl. 32).

$$\text{relative Messungenauigkeit} = \frac{\text{absolute Ungenauigkeit}}{\text{Messgröße}} \quad (32)$$

Die relative Messungenauigkeit beschreibt das Verhältnis zwischen der absoluten Messungenauigkeit und der Messgröße. Setzt sich die Ungenauigkeit wie in dem vorliegenden Fall aus mehreren Messgrößen zusammen, wird für jede Größe separat die relative Messungenauigkeit nach Gl. 32 bestimmt. Somit ergeben sich für die vier Ungenauigkeiten bei der Probenvorbereitung vier relative Messungenauigkeiten *e*, *f*, *g* und *h* nach Gl. 33-36.

$$m_{\text{Probe}}[\text{mg}]: \text{relative Messungenauigkeit } e = \frac{0.1 \text{ mg}}{\text{Messgröße} [\text{mg}]} \quad (33)$$

$$V_{\text{Probe}}[\text{mL}]: \text{relative Messungenauigkeit } f = \frac{0.06 \text{ bzw. } 0.1 \text{ mL}}{\text{Messgröße} [\text{mL}]} \quad (34)$$

$$V_{\text{Pipette}}[\text{mL}]: \text{relative Messungenauigkeit } g = \frac{0.02 \text{ mL}}{\text{Messgröße} [\text{mL}]} \quad (35)$$

$$V_{\text{Verdünnung}}[\text{mL}]: \text{relative Messungenauigkeit } h = \frac{0.1 \text{ mL}}{\text{Messgröße} [\text{mL}]} \quad (36)$$

Anschließend werden die einzelnen relative Messungenauigkeiten *e*, *f*, *g* und *h* jeweils quadriert, danach addiert und die Wurzel aus der Summe gezogen, um die relative Ungenauigkeit des Messwertes *i* zu erhalten (Gl. 37).

$$i = \sqrt{e^2 + f^2 + g^2 + h^2} \quad (37)$$

Um nur die absolute Messungenauigkeit vorhersagen zu können, muss die relative Ungenauigkeit mit dem Messergebnis multipliziert werden (Gl. 38):

$$i \cdot \text{Messergebnis [mg/L]} = \pm \text{absolute Messungenauigkeit [mg/L]} \quad (38)$$

Die absolute Messungenauigkeit bezieht sich auf zufällige Fehler. Um auch systematische Fehler zu erfassen, wird die absolute Messungenauigkeit zu der Standardabweichung σ_i des Messwertes addiert. Es ergibt sich die Gesamtmessungenauigkeit σ_g .

Beispielrechnung

Beispielhaft soll im Folgenden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g des Tetrafluoroboratgehalts der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF₄](HF₄) b berechnet werden. Der gemittelte Gehalt beträgt 55.65 mg/L mit einer Standardabweichung $\sigma_i = \pm 0.65$ mg/L. Bei der Probenvorbereitung wurden 131.4 mg Ionische Flüssigkeit abgewogen, in einem 100 mL-Messkolben mit Reinstwasser aufgefüllt und anschließend verdünnt, indem 10 mL Probe mit einer 10 mL-Vollpipette entnommen und in einem weiteren 100 mL-Messkolben auf 100 mL mit Reinstwasser aufgefüllt wurden.

Die einzelnen relativen Messungenauigkeiten e , f , g und h berechnen sich nach Gl. 33a-36a.

$$m_{\text{Probe}}[\text{mg}]: \text{relative Messungenauigkeit } e = \frac{0.1 \text{ mg}}{131.4 \text{ mg}} = 7.6 \cdot 10^{-4} \quad (33a)$$

$$V_{\text{Probe}}[\text{mL}]: \text{relative Messungenauigkeit } f = \frac{0.1 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 1 \cdot 10^{-3} \quad (34A)$$

$$V_{\text{Pipette}}[\text{mL}]: \text{relative Messungenauigkeit } g = \frac{0.02 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 2 \cdot 10^{-3} \quad (35a)$$

$$V_{\text{Verdünnung}}[\text{mL}]: \text{relative Messungenauigkeit } h = \frac{0.1 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 1 \cdot 10^{-3} \quad (36a)$$

Anschließend werden die einzelnen relative Messungenauigkeiten e , f , g und h jeweils quadriert, danach addiert und die Wurzel aus der Summe gezogen, um die relative Ungenauigkeit des Messwertes i zu erhalten (Gl. 37a).

$$i = \sqrt{(7.6 \cdot 10^{-4})^2 + (1 \cdot 10^{-3})^2 + (2 \cdot 10^{-3})^2 + (1 \cdot 10^{-3})^2} = 2.56 \cdot 10^{-3} \quad (37a)$$

Um nur die absolute Messungenauigkeit vorhersagen zu können, muss die relative Ungenauigkeit mit dem Messergebnis multipliziert werden (Gl. 38a):

5 Hinweise zum Experimentellen Teil

$$2.56 \cdot 10^{-3} \cdot 55.56 \text{ mg/L} = \pm 0.14 \text{ mg/L} \quad (38a)$$

Zuletzt wird die absolute Messungenauigkeit zu der Standardabweichung σ_i des Messwertes addiert (39).

$$(\pm 0.14 \text{ mg/L}) + (\pm 0.65 \text{ mg/L}) = \pm 0.79 \text{ mg/L} \quad (39)$$

Der Tetrafluoroboratgehalts in [BMIm][BF₄] (HF₄) b beträgt $55.65 \pm 0.79 \text{ mg/L}$. Auch hier ist wieder nur die Angabe der ersten signifikanten Stelle sinnvoll. Demnach beträgt der Gehalt $56 \pm 1 \text{ mg/L}$.

6 Experimenteller Teil

6.1 Inbetriebnahme

Das Ionenchromatographiesystem ICS 1100 wurde mit Hilfe des Programms Chromeleon Version 7.1.0.898 bedient. Die Pumpe mit einer Flussrate von 1.20 mL/min für die Trennsäule AS 14 beziehungsweise von 0.9 mL/min für die Trennsäule AS 22 eingestellt. Nach etwa einer Minute wurde der Suppressor zugeschaltet. Die Einstellung des Suppressors hing dabei von der Zusammensetzung des Eluenten ab. Durch Eingabe der Salzkonzentration des Eluenten berechnete die Software die geeignete Suppressorspannung, die dann manuell eingestellt wurde. Für das Eluentengemisch, mit dem alle Ionischen Flüssigkeiten im Rahmen dieser Arbeit vermessen wurden, bestehend aus 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril wurde eine Suppressorspannung von 24 mA gewählt.

Bevor die Messung mit der AS14 durchgeführt werden konnte, benötigte der Ionenchromatograph eine Vorlaufzeit von etwa 20 min, damit alle Bestandteile mit dem Eluenten gespült wurden. Dabei sollte der Druck der Pumpe konstant zwischen 1430 und 1550 psi liegen. Weiterhin sollte die Grundleitfähigkeit konstant zwischen 18 und 20 μS liegen. Die Messung mit der AS22 benötigte aufgrund des organischen Eluenten eine Vorlaufzeit von etwa 60 min. Die Grundleitfähigkeit lag dabei konstant bei etwa 5 μS und der Druck konstant zwischen 1850 und 1970 psi. Nach der eingehaltenen Vorlaufzeit konnten die Messungen gestartet werden.

6.2 Eluent

Die Entwicklung einer Messmethode, die für die Analyse der Ionischen Flüssigkeiten geeignet ist, ist von der Wahl des richtigen Eluenten, sowie dessen Konzentration beziehungsweise Zusammensetzung, abhängig. Verwendet wurden Gemische aus Natriumcarbonat/ Natriumhydrogencarbonat sowie Eluenten aus reinem Natriumcarbonat, Natriumborat und Natriumhydroxid.

6.2.1 Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonateluent

Die Eluentengemische aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat wurden aus Stammlösungen mit einer Konzentration von je 0.5 mol/L hergestellt. Diese wurden für die unterschiedlichen Eluentengemische entsprechend verdünnt. Die Salze Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat wurden über Nacht bei 110 °C getrocknet. Anschließend wurden 26.49 g des getrockneten Natriumcarbonats in einem 500 mL Messkolben eingewogen und mit Reinstwasser aufgefüllt. In einen weiteren 500 mL Messkolben wurden 21.00 g Natriumhydrogencarbonat eingewogen und mit Reinstwasser gelöst.

Im Folgenden werden die Verdünnungen zu den einzelnen Eluentengemischen aufgelistet.

- *Eluent aus 3.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat:* 7.0 mL der Natriumcarbonat-Stammlösung und 2.0 mL der Natriumhydrogencarbonat-Stammlösung auf 1000 mL in einem Messkolben mit Reinstwasser auffüllen.

- *Eluent aus 2.5 mmol/L Natriumcarbonat und 2.5 mmol/L Natriumhydrogencarbonat:* Je 5.0 mL der Natriumcarbonat-Stammlösung und der Natriumhydrogencarbonat-Stammlösung auf 1000 mL in einem Messkolben mit Reinstwasser auffüllen.

- *Eluent aus 3.3 mmol/L Natriumcarbonat und 1.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat:* 6.6 mL der Natriumcarbonat-Stammlösung und 2.0 mL der Natriumhydrogencarbonat-Stammlösung auf 1000 mL in einem Messkolben mit Reinstwasser auffüllen.

- *Eluent aus 6.4 mmol/L Natriumcarbonat und 2.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat:* 12.8 mL der Natriumcarbonat-Stammlösung und 4.0 mL der Natriumhydrogencarbonat-Stammlösung auf 1000 mL in einem Messkolben mit Reinstwasser auffüllen.

- *Eluent aus 4.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat:* 9.0 mL der Natriumcarbonat-Stammlösung und 2.8 mL der Natriumhydrogencarbonat-Stammlösung auf 1000 mL in einem Messkolben mit Reinstwasser auffüllen.

Alle wässrigen Eluenten wurden vor ihrer Verwendung für 10 min im Stickstoffstrom entgast.

Der letztgenannte Eluent wurde als Grundeluent für alle Messungen mit der Trennsäule AS 22 verwendet. Dazu wurde er in verschiedenen Anteilen mit organischen Lösungsmitteln versetzt.

6 Experimenteller Teil

- *Eluent aus 4.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat mit 5 % Acetonitril:* 9.0 mL der Natriumcarbonat-Stammlösung und 2.8 mL der Natriumhydrogencarbonat-Stammlösung auf 1000 mL in einem Messkolben mit Reinstwasser auffüllen. Nach dem Entgasen wurden 52.6 mL Acetonitril zugefügt.

- *Eluent aus 4.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat mit 30 % Acetonitril:* 9.0 mL der Natriumcarbonat-Stammlösung und 2.8 mL der Natriumhydrogencarbonat-Stammlösung auf 1000 mL in einem Messkolben mit Reinstwasser auffüllen. Nach dem Entgasen wurden 428.6 mL Acetonitril zugefügt.

6.2.2 Natriumcarbonateluent

Für einen Eluenten aus 14.0 mmol/L Natriumcarbonat wurden 28.0 mL der Natriumcarbonat-Stammlösung (vgl. Kap. 6.2.1) in einem Messkolben auf 1000 mL mit Reinstwasser aufgefüllt.

6.2.3 Natriumborateluent

Für die Herstellung des Natriumborateluenten wurde zunächst eine 0.5 mol/L Stammlösung hergestellt. Dazu wurde Natriumborat bei 110 °C für 4 h getrocknet. Dann wurden 50.30 g Natriumborat in einem 500 mL Messkolben eingewogen und mit Reinstwasser aufgefüllt. Zur Herstellung der 10.0 mmol/L Natriumborat-Lösung wurden 20.0 mL der Stammlösung in einen 1000 mL Kolben pipettiert und mit Reinstwasser aufgefüllt.

6.2.4 Natriumhydroxid eluent

Für die Herstellung eines 80 mmol/L Natriumhydroxid eluenten wurde Natriumhydroxid 4 h bei 110 °C getrocknet, anschließend 3.2 g Natriumhydroxid in einen 1000 mL Messkolben eingewogen und mit Reinstwasser aufgefüllt.

6.3 Reinigung

Eine Reinigung der Austauschersäule AS 14 war aufgrund einer Drift der Grundleitfähigkeit nötig. Für die Reinigung wurde eine Natriumcarbonatlösung (5 mmol/L) verwendet. Dazu wurden 5 mL der Natriumcarbonat-Stammlösung in einen 500 mL Messkolben pipettiert und mit Reinstwasser aufgefüllt. Der Suppressor wurde überbrückt, indem die Zuleitung der Trennsäule zum Suppressor (Eluent in), sowie die Leitung vom Injektionsventil zur Vorsäule getrennt und die Leitung vom Injektionsventil direkt an den Suppressor angeschlossen wurde. Die Hauptsäule gegen die Flussrichtung umgedreht und die Säule für 1.5 h mit der Reinigungslösung gespült. Die erhöhte Ionenstärke in der Reinigungslösung spülte die Verunreinigungen von der Säule.

6.4 Umbau für AS 22

6.4.1 Wechsel der Trennsäule

Für das Wechseln der Trennsäule wurden alle Leitungen, die mit der Trennsäule AS 14 beziehungsweise mit der Vorsäule AG 14 verbunden sind, getrennt, und dann mit der neuen Trennsäule (AS 22) und der Vorsäule (AG 22) verbunden. Zu Beginn wurde die Säule zunächst mit einem Carbonateluenten gespült. Um mögliche Verunreinigungen des Suppressors zu vermeiden, wurde die Leitung von der Säule zum Suppressor getrennt. Der Eluent wurde in einem Abfallgefäß aufgefangen und entsorgt.

Vor dem Einsatz von organischen Lösungsmitteln wurde das gesamte System mit einem Eluenten mit einem geringen Anteil an organischem gespült. Dazu wurden die Eluenten mit 5 % des organischen Lösungsmittels hergestellt und mindestens 20 min als Laufmittel eingesetzt, bis sich ein konstanter Druck und eine konstante Leitfähigkeit einstellten. Erst dann wurde ein Eluent mit höherem Anteil an organischem Lösungsmittel eingesetzt.

6.4.2 Anschluss des externen Wassermoduls und Einbau der Rückdruckschleifen

Da sich der Suppressor bei Verwendung von organischen Lösungsmitteln nicht mehr selbst regenerieren kann, wurde ein externes Wassermodul benötigt, welches den Suppressor während der gesamten Laufzeit mit Reinstwasser spülte und somit regenerierte. Das externe

6 Experimenteller Teil

Wassermodule wurden mit Druckluft betrieben. Dazu wurde die Druckluft mit dem Wasserreservoir verbunden. Das Reservoir wurde wiederum mit dem Suppressor verbunden, wodurch das Wasser aus dem Reservoir zum Suppressor gepumpt wurde. Hier lief das Wasser über den Suppressor und wurde zum Abfluss geleitet. Der Suppressor (Eluent out) wurde mit der Leitfähigkeitsmesszelle verbunden. Den genauen Aufbau zeigt Abb. 75.

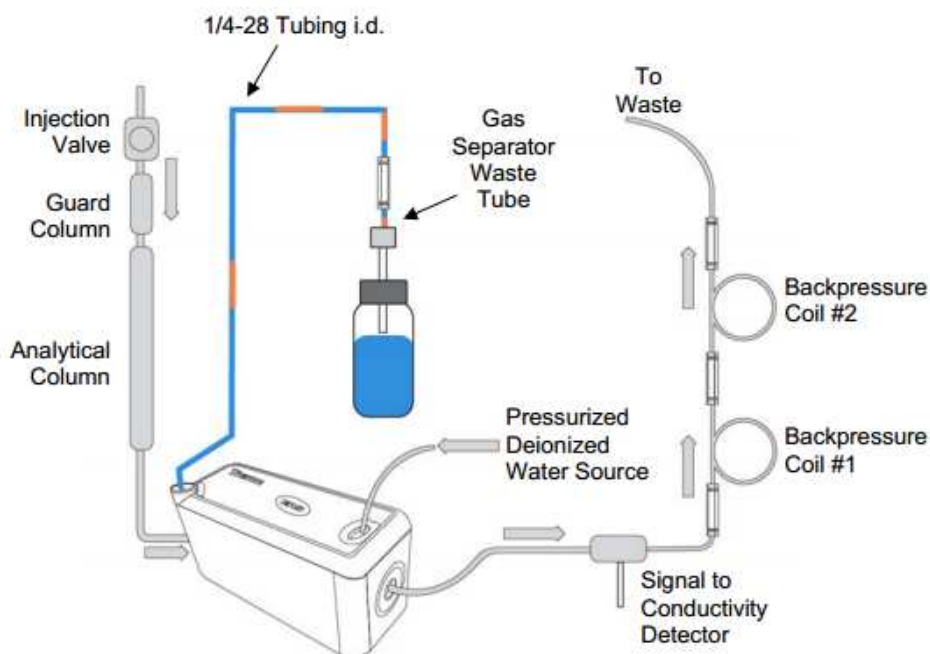


Abb. 75: Fließschema des externen Wassermoduls am Suppressor. Die Abbildung wurde aus der Publikation [96] entnommen.

Der Druck des Wassermoduls wurde über ein Druckluftventil gesteuert. Der Druck lag zwischen 13 und 15 psi. Die Flussrate des Wassers musste größer sein als die des Eluenten. Bei dem vorliegenden Druck lag die Flussrate bei ca. 1.6 mL/min. Diese wurde ermittelt, indem der Abfallschlauch in einen Messzylinder umgeleitet wurde und nach 1 min die Füllmenge bestimmt wurde.

Der Einbau der 4 mm Rückdruckschleifen (backpressure coils) erfolgt direkt nach dem Ausgang aus der Leitfähigkeitsmesszelle, bevor der Eluent in den Abfall floss. Der Einbau diente zur Stabilisierung des Druckes, wobei einzelne kleine Luftblasen komprimiert wurden (Abb. 76).^[96]

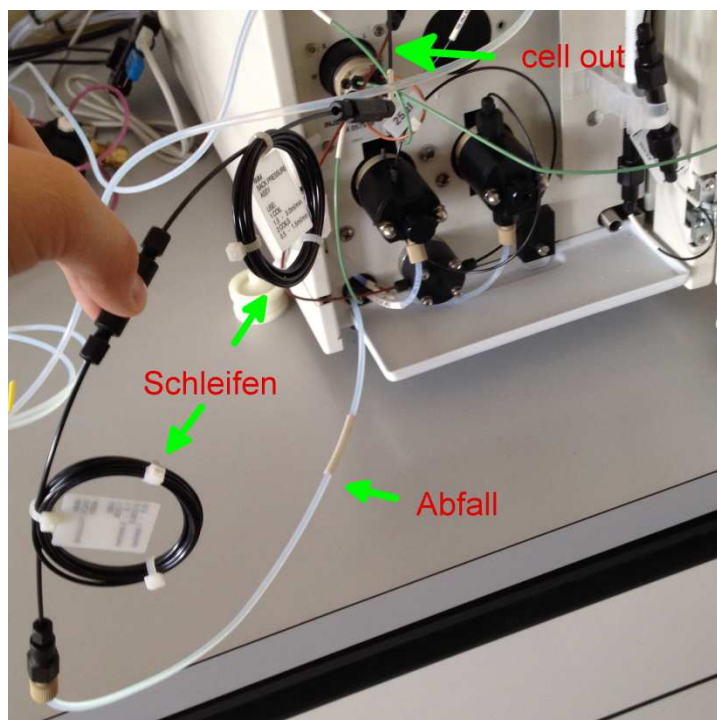


Abb. 76: Position der Rückdruckschleifen nach der Leitfähigkeitsmesszelle.

6.5 Kalibrierung

Für eine 7-Punkt-Kalibrierung wurden sieben unterschiedliche Standards mit je sieben Anionen (Fluorid, Chlorid, Bromid, Tetrafluoroborat, Iodid, Hexafluorophosphat, Triflatimid) hergestellt und vermessen. Die Konzentrationsbereiche der Kalibrierung sind in Tab. 24 aufgeführt.

Tab. 24: Kalibrierbereiche und Standards für die Messungen der Ionischen Flüssigkeiten. Gemessene Anionen: Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Triflatimid.

Anion	Std. 1 mg/L	Std. 2 mg/L	Std. 3 mg/L	Std. 4 mg/L	Std. 5 mg/L	Std. 6 mg/L	Std. 7 mg/L
Fluorid	0.10	0.30	0.60	1.00	1.50	2.00	5.00
Chlorid	0.10	0.50	1.00	2.00	5.00	10.00	20.00
Bromid	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	1.00	5.00
Iodid	0.10	0.50	1.00	2.00	5.00	10.00	20.00
Tetrafluoroborat	5.00	10.00	20.00	30.00	50.00	75.00	100.00

6 Experimenteller Teil

Anion	Std. 1 mg/L	Std. 2 mg/L	Std. 3 mg/L	Std. 4 mg/L	Std. 5 mg/L	Std. 6 mg/L	Std. 7 mg/L
Hexafluorophosphat	5.00	10.00	20.00	30.00	50.00	75.00	100.00
Triflatimid	5.00	10.00	20.00	30.00	50.00	75.00	100.00

Dazu wurde zunächst für jedes Anion eine 1000 mg/L Stammlösung mit den Salzen, Natriumfluorid, Natriumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumiodid, Kaliumtetrafluoroborat, Ammoniumhexafluorophosphat und Lithiumtriflatimid hergestellt. Die Einwaagen können Tab. 25 entnommen werden. Die Salze wurden zuvor über Nacht im Trockenschrank bei 115 °C getrocknet.

Tab. 25: Einwaagen für die Kalibrierung mit der Trennsäule AS 22; 1000 mg/L Stammlösung; Flussrate: 0.90 mL/min; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30% Acetonitril; Laufzeit: 22 min.

Salz	Retentionszeit [min]	Molare Masse [g/mol]	Molare Masse des Anions [g/mol]	Einwaage für 1000 mg/L auf 50 ml [mg]	theoretischer Gehalt [mg/L]
<i>NaF</i>	4.13	41.99	19.00	110.61	1001.03
<i>NaCl</i>	5.34	58.44	35.45	82.47	1000.51
<i>KBr</i>	6.91	102.89	79.90	74.31	998.86
<i>KI</i>	11.07	166.00	126.90	65.48	1001.07
<i>KBF₄</i>	8.35	125.90	86.80	72.55	1000.38
<i>NH₄PF₆</i>	16.62	163.00	144.96	56.17	999.03
<i>LiNTf₂</i>	18.81	287.09	280.09	51.31	1001.21

Die verschiedenen Stammlösungen von Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid wurden auf eine 100 mg/L Stammlösung verdünnt. Dies wurde erreicht, indem ca. 10 mL der 1000 mg/L Stammlösung in einen 100 mL Messkolben gefüllt und mit Reinstwasser aufgefüllt wurden. Die genauen Volumina können Tab. 26 entnommen werden. Bei allen Verdünnungen wurde ausschließlich mit Vollpipetten oder Eppendorfpipetten gearbeitet.

6 Experimenteller Teil

Tab. 26: Verdünnungen der 1000 mg/L Stammlösung auf eine 100 mg/L Stammlösung.

Salz	Volumen der Stammlösung 1000 mg/L auf 100mL [μ L]
<i>NaF</i>	9989
<i>NaCl</i>	9995
<i>KBr</i>	10011
<i>KI</i>	9989

Mit Hilfe der unterschiedlichen Stammlösungen konnten die Standards (Tab. 24) hergestellt werden. Die genauen Volumina der einzelnen Anionen-Stammlösungen für die Standardlösungen werden in den folgenden Tabellen aufgeführt (Tab. 27 bis Tab. 33).

Tab. 27: Zusammensetzung der Kalibrierreihe für das Anion Fluorid, Kalibrierbereich 0.1 - 5.0 mg/L.

Standard	Konzentration [mg/L]	Aus 1000 mg/L Stammlösung auf 50 mL [μ L]	Aus 100 mg/L Stammlösung auf 50 mL [μ L]
1	0.10	0	50
2	0.30	0	150
3	0.60	0	300
4	1.00	0	500
5	1.50	0	750
6	2.00	0	1000
7	5.00	237	0

Tab. 28: Zusammensetzung der Kalibrierreihe für das Anion Chlorid, Kalibrierbereich 0.1 - 20.0 mg/L.

Standard	Konzentration [mg/L]	Aus 1000 mg/L Stammlösung auf 50 mL [μ L]	Aus 100 mg/L Stammlösung auf 50 mL [μ L]
1	0.10	0	50
2	0.50	0	250

6 Experimenteller Teil

Standard	Konzentration [mg/L]	Aus 1000 mg/L Stammlösung auf 50 mL [μ L]	Aus 100 mg/L Stammlösung auf 50 mL [μ L]
3	1.00	0	500
4	2.00	0	1000
5	5.00	0	2500
6	10.00	0	5000
7	20.00	1002	0

Tab. 29: Zusammensetzung der Kalibrierreihe für das Anion Bromid, Kalibrierbereich 0.1 - 5.0 mg/L.

Standard	Konzentration [mg/L]	Aus 100 mg/L Stammlösung auf 50 mL [μ L]
1	0.10	50
2	0.20	100
3	0.30	150
4	0.40	200
5	0.50	250
6	1.00	500
7	5.00	2500

Tab. 30: Zusammensetzung der Kalibrierreihe für das Anion Iodid, Kalibrierbereich 0.1 - 20.0 mg/L.

Standard	Konzentration [mg/L]	Aus 1000 mg/L Stammlösung auf 50 mL [μ L]	Aus 100 mg/L Stammlösung auf 50 mL [μ L]
1	0.10	0	50
2	0.50	0	250
3	1.00	0	500

6 Experimenteller Teil

Standard	Konzentration [mg/L]	Aus 1000 mg/L Stammlösung auf 50 mL [µL]	Aus 100 mg/L Stammlösung auf 50 mL [µL]
4	2.00	0	1000
5	5.00	0	2500
6	10.00	0	5000
7	20.00	1001	0

Tab. 31: Zusammensetzung der Kalibrierreihe für das Anion Tetrafluoroborat, Kalibrierbereich 5.0 - 100.0 mg/L.

Standard	Konzentration [mg/L]	Aus 1000 mg/L Stammlösung auf 50 mL [µL]
1	5.00	250
2	10.00	500
3	20.00	1001
4	30.00	1502
5	50.00	2504
6	75.00	3756
7	100.00	5008

Tab. 32: Zusammensetzung der Kalibrierreihe für das Anion Hexafluorophosphat, Kalibrierbereich 5.0 - 100.0 mg/L.

Standard	Konzentration [mg/L]	Aus 1000 mg/L Stammlösung auf 50 mL [µL]
1	5.00	249
2	10.00	499
3	20.00	998

6 Experimenteller Teil

Standard	Konzentration [mg/L]	Aus 1000 mg/L Stammlösung auf 50 mL [μ L]
4	30.00	1497
5	50.00	2496
6	75.00	3744
7	100.00	4993

Tab. 33: Zusammensetzung der Kalibrierreihe für das Anion Triflatimid, Kalibrierbereich 5.0 - 100.0 mg/L.

Standard	Konzentration [mg/L]	Aus 1000 mg/L Stammlösung auf 50 mL [μ L]
1	5.00	249
2	10.00	493
3	20.00	987
4	30.00	1480
5	50.00	2486
6	75.00	3702
7	100.00	4936

Für das Anion Tosylat wurde eine gesonderte Kalibriereihe erstellt.

Tab. 34: Einwaage für die Kalibrierung von Tosylat.

Salz	Retentionszeit [min]	Molare Masse [g/mol]	Molare Masse des Anions [g/mol]	Einwaage für 1000 mg/L auf 50 ml [mg]	theoretischer Gehalt [mg/L]
<i>NaTos</i>	6.91	194.18	171.19	56.78	1002.15

6 Experimenteller Teil

Aus dieser 1000 mg/L-Stammlösung wurden analog der vorherigen Anionen die Kalibrierstandards durch Verdünnung hergestellt. Die entsprechenden Volumina sind in Tab. 35 dargestellt.

Tab. 35: Zusammensetzung der Kalibrierreihe für das Anion Tosylat, Kalibrierbereich 5.0 - 100.0 mg/L.

Standard	Konzentration [mg/L]	Aus 1000 mg/L Stammlösung auf 50 mL [μ L]
1	5.00	249
2	10.00	499
3	20.00	998
4	30.00	1497
5	50.00	2495
6	75.00	3742
7	100.00	4989

6.6 Messung der Ionischen Flüssigkeiten mittels Ionenchromatographie

6.6.1 Testmessungen mit der Trennsäule AS 14

Um eine geeignete Methode für die Messung der Ionischen Flüssigkeiten zu finden, wurden Testmessungen mit Kaliumtetrafluoroborat, Ammoniumhexafluorophosphat und Lithiumtriflatimid durchgeführt. Die angestrebten Konzentrationen lagen bei 50 mg/L.

Diese Testlösungen wurden nach jedem Eluentenwechsel beziehungsweise Säulenwechsel zu Beginn gemessen. Die genauen Einwaagen sind in den folgenden Tabellen (Tab. 36 bis Tab. 41) aufgelistet.

6 Experimenteller Teil

Tab. 36: Einwaagen für die Testmessung mit der Trennsäule AS 14, Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 2.5 mmol/L Natriumcarbonat und 2.5 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 60 min.

Salz	Retentionszeit [min]	Molare Masse [g/mol]	Molare Masse des Anions [g/mol]	Einwaage für 50 mg/L auf 50 mL [mg]	theoretischer Gehalt [mg/L]
<i>KBF₄</i>	18.54	125.90	86.80	3.7	51.0
<i>NH₄PF₆</i>	/	163.00	144.96	3.1	55.1
<i>LiNTf₂</i>	/	287.09	280.15	2.6	50.7

Tab. 37: Einwaagen für die Testmessung mit der Trennsäule AS 14, Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 3.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 60 min.

Salz	Retentionszeit [min]	Molare Masse [g/mol]	Molare Masse des Anions [g/mol]	Einwaage für 50 mg/L auf 50 mL [mg]	theoretischer Gehalt [mg/L]
<i>KBF₄</i>	17.87	125.90	86.80	3.6	49.64
<i>NH₄PF₆</i>	/	163.00	144.96	3.2	56.92
<i>LiNTf₂</i>	/	287.09	280.15	2.6	50.74

Tab. 38: Einwaagen für die Testmessung mit der Trennsäule AS 14, Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 6.4 mmol/L Natriumcarbonat und 2.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 60 min.

Salz	Retentionszeit [min]	Molare Masse [g/mol]	Molare Masse des Anions [g/mol]	Einwaage für 50 mg/L auf 50 mL [mg]	theoretischer Gehalt [mg/L]
<i>KBF₄</i>	12.87	125.90	86.80	3.9	56.92
<i>NH₄PF₆</i>	/	163.00	144.96	3.2	56.92
<i>LiNTf₂</i>	/	287.09	280.15	2.5	48.79

6 Experimenteller Teil

Tab. 39: Einwaagen für die Testmessung mit der Trennsäule AS 14, Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 3.3 mmol/L Natriumcarbonat und 1.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat; Laufzeit: 60 min.

Salz	Retentionszeit [min]	Molare Masse [g/mol]	Molare Masse des Anions [g/mol]	Einwaage für 50 mg/L auf 50 mL [mg]	theoretischer Gehalt [mg/L]
NH_4PF_6	/	163.00	144.96	2.8	49.80
$LiNTf_2$	/	287.09	280.15	2.6	50.74

Tab. 40: Einwaagen für die Testmessung mit der Trennsäule AS 14, Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 10.0 mmol/L Natriumborat; Laufzeit: 60 min.

Salz	Retentionszeit [min]	Molare Masse [g/mol]	Molare Masse des Anions [g/mol]	Einwaage für 50 mg/L auf 50 mL [mg]	theoretischer Gehalt [mg/L]
KBF_4	16.17	125.90	86.80	3.6	51.02
NH_4PF_6	/	163.00	144.96	2.8	49.80
$LiNTf_2$	/	287.09	280.15	2.7	52.69

Tab. 41: Einwaagen für die Testmessung mit der Trennsäule AS 14, Flussrate: 1.20 mL/min; Eluent: 14.0 mmol/L Natriumcarbonat; Laufzeit: 60 min.

Salz	Retentionszeit [min]	Molare Masse [g/mol]	Molare Masse des Anions [g/mol]	Einwaage für 50 mg/L auf 50 mL [mg]	theoretischer Gehalt [mg/L]
KBF_4	/	125.90	86.80	3.7	49.64
$C_3CNpyPF_6$	/	292.2	144.96	2.3	22.82

6.6.2 Testmessungen ohne Trennsäule

Eine Testmessung ohne Trennsäule soll Aufschluss darüber geben, ob der Detektor generell in der Lage ist, die vermessenen Anionen zu detektieren.^[117] Dazu wurden Testmessungen mit Kaliumtetrafluoroborat, Ammoniumhexafluorophosphat und Lithiumtriflatimid mit verschiedenen Eluentengemischen durchgeführt. Dabei wurden immer die gleiche Anionentestlösung mit einer angestrebten Konzentration von 50 mg/L verwendet.

Die genauen Einwaagen sind in der folgenden Tabelle (Tab. 42) aufgelistet.

Tab. 42: Einwaage für die Testmessungen ohne Trennsäule, Flussrate 1.2 ml/min, Eluenten: 3.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat, 6.4 mmol/L Natriumcarbonat und 2.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat, 80 mmol/L Natriumhydroxid; Laufzeit: 60 min.

Salz	Molare Masse [g/mol]	Molare Masse des Anions [g/mol]	Einwaage für 50 mg/L auf 50 mL [mg]	theoretischer Gehalt [mg/L]
KBF_4	125.90	86.80	3.9	53.78
NH_4PF_6	163.00	144.96	3.2	56.92
$LiNTf_2$	287.09	280.15	2.5	48.79

6.6.3 Messungen mit der Trennsäule AS 22

Alle vermessenen Ionischen Flüssigkeiten wurden in der Glovebox unter Argonschutzatmosphäre gelagert. Es wurde jeweils wässrige Lösungen mit einer Konzentration von etwa 50 mg/L hergestellt. Dazu wurden die Ionischen Flüssigkeiten in der Glovebox unter Argonschutzatmosphäre in einen 50 mL Messkolben abgewogen und anschließend außerhalb mit Wasser oder dem fertigen Eluentengemisch von 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 % Acetonitril befüllt. Die Einwaagen können Tab. 43 - Tab. 46 entnommen werden.

6 Experimenteller Teil

Tab. 43: Einwaagen für die Messungen der Tetrafluorborat-basierten Ionischen Flüssigkeiten mit der Trennsäule AS 22, Flussrate: 0.90 mL/min; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30% Acetonitril; Laufzeit: 22 min.

Ionische Flüssigkeit	Molare Masse [g/mol]	Einwaage [mg]	Volumen [mL]/ Lösungsmittel	Theoretischer Gehalt von BF_4^- [mg/L]
<i>[Ath][BF₄]</i>	216.04	10.9	50 / H ₂ O	88 ±1
<i>[BMIm][BF₄]</i>	226.02	31.8	50 / H ₂ O	245 ±1
<i>[BMIm][BF₄] (HBF₄) a</i>	226.02	70.2	500* / H ₂ O	51 ±0.2
<i>[BMIm][BF₄] (HBF₄) b</i>	226.02	131.4	1000 [†] / Eluent	51 ±0.1
<i>[BMIm][BF₄]-K</i>	226.02	80.0	500* / H ₂ O	62 ±0.2
<i>[BMIm][BF₄]-V</i>	226.02	71.0	500 / H ₂ O	55 ±0.2
<i>[Bupy][BF₄]</i>	223.02	8.5	50 / H ₂ O	66 ±1
<i>[C₃CNpy][BF₄] (HBF₄)</i>	234.00	15.0	100 / Eluent	56 ±0.4
<i>[Lpy][BF₄] a</i>	335.23	9.7	50 / H ₂ O	50 ±1
<i>[Lpy][BF₄] b</i>	335.23	207.0	1000 [†] / Eluent	54 ±0.1
<i>[Lpy][BF₄] (HBF₄)</i>	335.23	109.0	500* / H ₂ O	57 ±0.2
<i>[OMIm][BF₄]</i>	282.13	8.7	50 / H ₂ O	54 ±1
<i>[OTh][BF₄]</i>	288.19	19.0	50 / H ₂ O	115 ±1

* Die Probe wurde zunächst in einem 50 mL-Messkolben mit Reinstwasser bis zur Eichmarke aufgefüllt und gelöst. Anschließend wurden mit einer Vollpipette 5.0 mL abgenommen, in einen weiteren 100 mL-Messkolben pipettiert und mit Reinstwasser bis zur Eichmarke aufgefüllt.

[†] Die Probe wurde zunächst in einem 100 mL-Messkolben mit Eluent bis zur Eichmarke aufgefüllt und gelöst. Anschließend wurden mit einer Vollpipette 10.0 mL abgenommen, in einen weiteren 100 mL-Messkolben pipettiert und mit Eluent bis zur Eichmarke aufgefüllt.

6 Experimenteller Teil

Tab. 44: Einwaagen für die Messungen der Hexafluorophosphat-basierten Ionischen Flüssigkeiten mit der Trennsäule AS 22, Flussrate: 0.90 mL/min; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30% Acetonitril; Laufzeit: 22 min.

Ionische Flüssigkeit	Molare Masse [g/mol]	Einwaage [mg]	Volumen [mL]/ Lösungsmittel	Theoretischer Gehalt von PF ₆ ⁻ [mg/L]
[AMIm][PF ₆]	268.14	4.8	50 / H ₂ O	52 ±1
[AMIm][PF ₆] b	268.14	60.0	500* / H ₂ O	65 ±0.2
[ATh][PF ₆]	274.20	1.9	50 / H ₂ O	20 ±1
[BMIm][PF ₆]	284.19	36.3	500* / H ₂ O	37 ±0.1
[Bupy][PF ₆]	281.18	4.8	50 / H ₂ O	50 ±1
[C ₃ CNpy][PF ₆] a	292.16	5.2	50 / H ₂ O	52 ±1
[C ₃ CNpy][PF ₆] b	292.16	115.9	1000* / Eluent	58 ±0.1
[Lpy][PF ₆] a	393.39	3.4	50 / H ₂ O	25 ±1
[Lpy][PF ₆] b	393.39	141.0	1000* / Eluent	52 ±0.1
[OMIm][PF ₆] a	340.29	4.6	50 / H ₂ O	39 ±1
[OMIm][PF ₆] b	340.29	32.0	500* / H ₂ O	27 ±0.1
[OMIm][PF ₆] c	340.29	127.8	1000 [†] / Eluent	55 ±0.1
[Opy][PF ₆] a	344.29	5.9	50 / H ₂ O	50 ±1
[Opy][PF ₆] b	344.29	102.9	1000 [†] / Eluent	43 ±0.1

* Die Probe wurde zunächst in einem 50 mL-Messkolben mit Eluent bis zur Eichmarke aufgefüllt und gelöst. Anschließend wurden mit einer Vollpipette 10.0 mL abgenommen, in einen weiteren 100 mL-Messkolben pipettiert und mit Eluent bis zur Eichmarke aufgefüllt.

[†] Die Probe wurde zunächst in einem 100 mL-Messkolben mit Eluent bis zur Eichmarke aufgefüllt und gelöst. Anschließend wurden mit einer Vollpipette 10.0 mL abgenommen, in einen weiteren 100 mL-Messkolben pipettiert und mit Eluent bis zur Eichmarke aufgefüllt.

6 Experimenteller Teil

Tab. 45: Einwaagen für die Messungen der Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeiten mit der Trennsäule AS 22, Flussrate: 0.90 mL/min; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30% Acetonitril; Laufzeit: 22 min.

Ionische Flüssigkeit	Molare Masse [g/mol]	Einwaage [mg]	Volumen [mL]/ Lösungsmittel	Theoretischer Gehalt von NTf ₂ ⁻ [mg/L]
[AMIm][NTf ₂]	403.33	12.0	50 / H ₂ O	167 ±1
[AMIm][NTf ₂] b	403.33	129.6	1000 [†] / Eluent	90 ±0.2
[ATh][NTf ₂] a	409.39	9.1	50 / H ₂ O	125 ±1
[ATh][NTf ₂] b	409.39	72.1	1000 [†] / Eluent	49 ±0.1
[BMIm][NTf ₂] a	419.36	41.0	500 [*] / H ₂ O	55 ±0.2
[BMIm][NTf ₂] b	419.36	138.6	1000 [†] / Eluent	93 ±0.2
[BMIm][NTf ₂]-K	419.36	39.1	500 [*] / H ₂ O	52 ±0.2
[Bupy][NTf ₂]	416.37	8.8	50 / H ₂ O	118 ±1
[BuTh][NTf ₂]	425.43	2.6	50 / H ₂ O	34 ±1
[C ₃ CNpy][NTf ₂] a	427.35	15.8	50 / H ₂ O	207 ±1
[C ₃ CNpy][NTf ₂] b	427.35	190.0	1000 [†] / Eluent	125 ±0.3
[LMIm][NTf ₂]	531.59	2.4	50 / H ₂ O	25 ±1
[Lpy][NTf ₂] a	528.58	1.9	50 / H ₂ O	20 ±1
[Lpy][NTf ₂] b	528.58	22.4	100 / Eluent	119 ±1
[OMIm][NTf ₂] a	475.48	3.1	50 / H ₂ O	37 ±1

* Die Probe wurde zunächst in einem 50 mL-Messkolben mit Eluent bis zur Eichmarke aufgefüllt und gelöst. Anschließend wurden mit einer Vollpipette 10.0 mL abgenommen, in einen weiteren 100 mL-Messkolben pipettiert und mit Eluent bis zur Eichmarke aufgefüllt.

† Die Probe wurde zunächst in einem 100 mL-Messkolben mit Eluent bis zur Eichmarke aufgefüllt und gelöst. Anschließend wurden mit einer Vollpipette 10.0 mL abgenommen, in einen weiteren 100 mL-Messkolben pipettiert und mit Eluent bis zur Eichmarke aufgefüllt.

6 Experimenteller Teil

Ionische Flüssigkeit	Molare Masse [g/mol]	Einwaage [mg]	Volumen [mL]/ Lösungsmittel	Theoretischer Gehalt von NTf ₂ ⁻ [mg/L]
<i>[OMIm][NTf₂]</i> b	475.48	113.7	1000 [†] / Eluent	67 ±0.2
<i>[Opy][NTf₂]</i> a	479.48	5.0	50 / H ₂ O	58 ±1
<i>[Opy][NTf₂]</i> b	479.48	14.3	100 / Eluent	84 ±1
<i>[OTh][NTf₂]</i>	481.54	2.7	50 / H ₂ O	31 ±1

Tab. 46: Einwaagen für die Messungen der Tosylat-basierten Ionischen Flüssigkeiten mit der Trennsäule AS 22, Flussrate: 0.90 mL/min; Eluent: 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30% Acetonitril; Laufzeit: 22 min.

Ionische Flüssigkeit	Molare Masse [g/mol]	Einwaage [mg]	Volumen [mL]/ Lösungsmittel	Theoretischer Gehalt von Tos ⁻ [mg/L]
<i>[Bupy][Tos]</i>	307.41	46.5	500 [*] / H ₂ O	52 ±0.2
<i>[EMIm][Tos]</i>	283.37	108.0	1000 [†] / Eluent	65 ±0.2

Oft war es schwierig, die Ionischen Flüssigkeiten in Wasser zu lösen. Viele der Proben mussten entweder erhitzt oder im Ultraschallbad behandelt werden, um gelöst zu werden. Daher wurde bei später durchgeführten Messungen (häufig gekennzeichnet als Charge „b“) der Eluent der Ionenchromatographie, bestehend aus 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30% Acetonitril, als Lösungsmittel für die Ionischen Flüssigkeiten verwendet. Somit gelang es problemlos, die Proben zu lösen.

* Die Probe wurde zunächst in einem 50 mL-Messkolben mit Reinstwasser bis zur Eichmarke aufgefüllt und gelöst. Anschließend wurden mit einer Vollpipette 5.0 mL abgenommen, in einen weiteren 50 mL-Messkolben pipettiert und mit Reinstwasser bis zur Eichmarke aufgefüllt.

† Die Probe wurde zunächst in einem 100 mL-Messkolben mit Eluent bis zur Eichmarke aufgefüllt und gelöst. Anschließend wurden mit einer Vollpipette 10.0 mL abgenommen, in einen weiteren 100 mL-Messkolben pipettiert und mit Eluent bis zur Eichmarke aufgefüllt.

6 Experimenteller Teil

Um die Messung zu starten, wurde eine 1 mL Spritze mehrfach der Probe gespült. Danach wurde die Spritze etwa 1 mL der Probelösung aufgezogen. Dabei war zu beachten, dass sich in der Spritze keine Luftblasen befanden. Für jede Probe wurde eine neue Spritze verwendet.

Die Messmethode wurde zuvor in der Software eingestellt und gespeichert. Die Injektion wurde manuell bestätigt und die Messung gestartet. Dabei wurden 25.0 μL über einen Zeitraum von 30 s injiziert. Die Messdauer betrug für alle Ionischen Flüssigkeiten 22 min.

Zwischen den Messungen der einzelnen Ionischen Flüssigkeiten wurde die Probenschleife mehrmals mit Reinstwasser gespült.

Für Tetrafluoroborat-basierten, Hexafluorophosphat-basierten und Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeiten wurde beispielhaft jeweils eine Ionische Flüssigkeit in wässriger Lösung nach sieben Tagen erneut vermessen, um die Hydrolyse in Wasser zu beurteilen.

6.7 Qualitativer Kationennachweis

Um zu prüfen, ob noch Reste von den Edukten der Anionenaustauschersalze in den Ionischen Flüssigkeiten vorhanden waren, wurden verschiedene Kationennachweise durchgeführt.^[127]

Der Kalium-Nachweis wurde über Flammenfärbung bestimmt. Als Blindprobe wurde zunächst Kaliumtetrafluoroborat getestet. Dabei sollte sich die Flamme violett verfärben.

Abb. 77 zeigt die Farbe der Flamme eines negativen Kaliumnachweises. Sie ist typischerweise gelb bis orange.

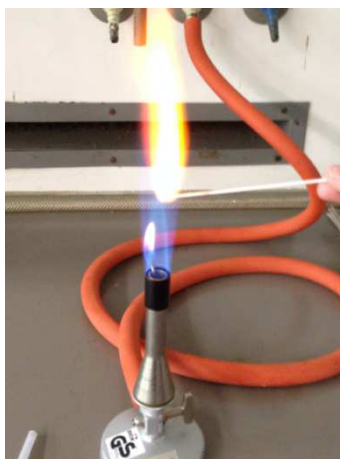


Abb. 77: Kationennachweis von [Bupy][BF₄]. Die gelb/orange Flamme entspricht einem negativen Kaliumnachweis.

Bei einem positiven Kaliumnachweis mittels Flammenfärbung erscheint zunächst eine deutlich grüne Flamme, wenn Kaliumtetrafluoroborat verbrennt (Abb. 78 links). Anschließend verfärbt sich die Flamme rot/violett (Abb. 78 rechts). Das zeigt einen deutlichen Nachweis von Kalium. Außerdem können mit dieser Methode Verunreinigungen durch andere Kationen ausgeschlossen werden. Beispielsweise färbt Natrium deutlich gelb und überdeckt andere Farben.^[127]

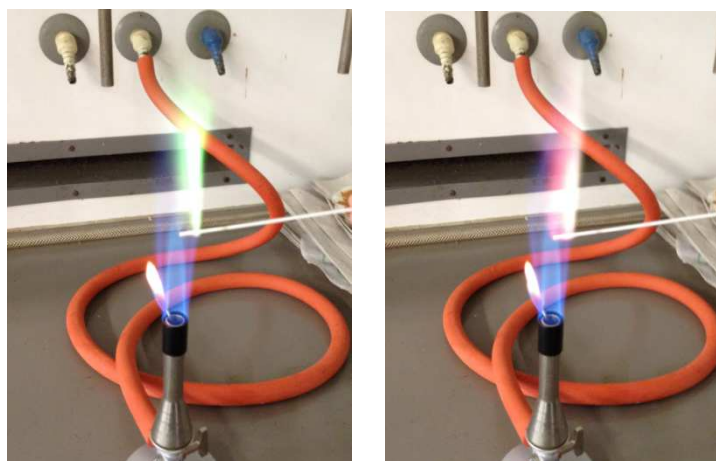


Abb. 78: Kationennachweis von [C₃CNpy][BF₄]. Die grüne Flamme links entspricht einem positiven Nachweis von Tetrafluoroborat. Rot/violette Flamme rechts entspricht einem positiven Nachweis vom Kalium.

Anschließend wurden alle ionischen Flüssigkeiten getestet, bei denen Kaliumtetrafluoroborat für den Anionenaustausch verwendet wurde. Eine gefärbte Flamme könnte möglicherweise auf Rückstände von Kaliumtetrafluoroborat hindeuten.

6 Experimenteller Teil

Die nachfolgende Tabelle (Tab. 47) zeigt eine Übersicht über die Kaliumnachweise der entsprechenden Ionischen Flüssigkeiten.

Tab. 47: Übersicht über den Kaliumnachweis für verschiedene stichprobenartig getestete Tetrafluoroborat-basierte Ionische Flüssigkeiten.

Ionische Flüssigkeit	Kaliumnachweis	Weitere Kationen
<i>[Ath][BF₄]</i>	x	keine
<i>[BMIm][BF₄]</i>	x	keine
<i>[BMIm][BF₄] 7 d</i>	x	keine
<i>[Bupy][BF₄]</i>	x	keine
<i>[Lpy][BF₄] α</i>	x	keine
<i>[Lpy][BF₄] α</i>	x	keine
<i>[OMIm][BF₄]</i>	✓	keine
<i>[OTh][BF₄]</i>	x	keine

Der Vergleich der Ergebnisse des Kaliumnachweises (Tab. 47) mit den Ergebnissen der Ionenchromatographie (Tab. 6) macht deutlich, dass bei genau der Ionischen Flüssigkeit, die bei der Messung einen zu hohen Tetrafluoroborat-Gehalt zeigte, der Kaliumnachweis positiv war. Dies bedeutet, dass bei *[OMIm][BF₄]* Verunreinigungen von Kaliumtetrafluoroborat vorhanden sind. Anschließend wurde der Kaliumgehalt quantitativ mittels Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt (vgl. Kap. 6.10).

Für die Kationennachweise der hexafluorophosphatbasierten Ionischen Flüssigkeiten wurde ein Ammoniumnachweis durchgeführt. Für diese Ionischen Flüssigkeiten wurde Ammoniumhexafluorophosphat als Salz für den Anionenaustausch verwendet. Für den Ammoniumnachweis wurden auf einem Uhrglas einige Plätzchen Natriumhydroxid vorgelegt. Auf einem zweiten Uhrglas wurde ein Stück Universalindikatorpapier mit einigen Tropfen Wasser befestigt. Die Probelösung wurde auf das Natriumhydroxid getropft und rasch mit dem zweiten Uhrglas verschlossen.^[127] Als Blindprobe wurde zunächst Ammoniumhexafluorophosphat getestet. Dabei sollte sich das Indikatorpapier blau verfärben. Anschließend wurden die Ionischen Flüssigkeiten getestet.

6 Experimenteller Teil

Die unterschiedlichen Verläufe eines negativen und eines positiven Ammoniumnachweises zeigt die Abb. 79.

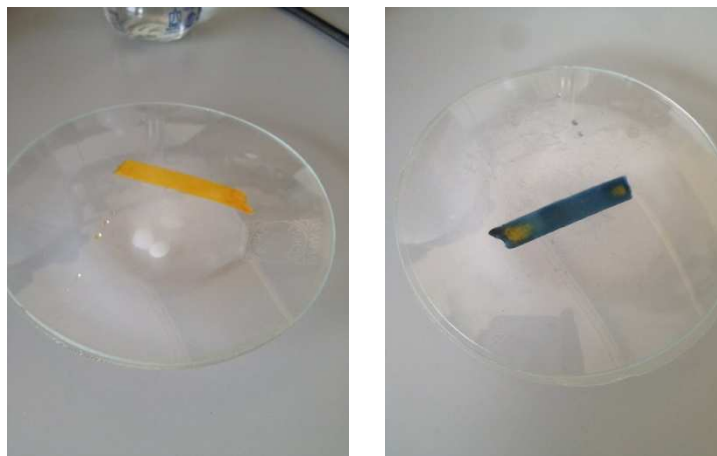


Abb. 79: Ammoniumnachweis. Der negative Ammoniumnachweis am Beispiel von [Bupy][PF₆] zeigt keine Verfärbung des Indikatorpapiers (links). Der positive Ammoniumnachweis am Beispiel von Ammoniumhexafluorophosphat zeigt eine deutliche Blaufärbung des Indikatorpapiers (rechts).

Getestet wurden:

- [AMIm][PF₆]
- [ATh][PF₆]
- [Bupy][PF₆]
- [C₃CNpy][PF₆] a
- [C₃CNpy][PF₆] b
- [Lpy][PF₆] a
- [Lpy][PF₆] b
- [OMIm][PF₆] a
- [Opy][PF₆] a

Alle Ammoniumnachweise waren negativ.

Die Nachweisreaktion von Lithium wurde für die ionischen Flüssigkeiten mit Triflatimid als Anionen durchgeführt, da hier als Anionenaustauschersalz Lithiumtriflatimid verwendet wurde. Abb. 80 zeigt die unterschiedlichen Verläufe eines negativen und eines positiven Lithiumnachweises. Dazu wurde die Probelösung mit einer Dinatriumhydrogenphosphatlösung und Natriumhydroxid versetzt und für circa 15 min

6 Experimenteller Teil

erhitzt.^[127] Zunächst wurde Lithiumtriflatimid als Blindprobe getestet. Dabei sollte ein farbloser Niederschlag aus Lithiumphosphat entstehen. Anschließend wurden die Ionischen Flüssigkeiten getestet.

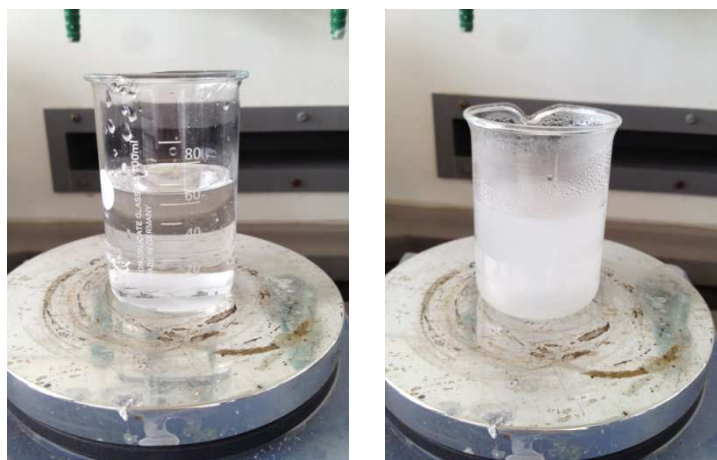


Abb. 80: Negativer Lithiumnachweis am Beispiel von [Bupy][PF₆]; keine Trübung der Lösung (links). Positiver Lithiumnachweis am Beispiel von Lithiumtriflatimid; deutliche Trübung der Lösung (rechts).

Getestet wurden:

- [AMIm][NTf₂]
- [AMIm][NTf₂] b
- [ATh][NTf₂]
- [BMIm][NTf₂] b
- [Bupy][NTf₂]
- [BuTh][NTf₂]
- [C₃CNpy][NTf₂] a
- [C₃CNpy][NTf₂] b
- [LMIm][NTf₂]
- [Lpy][NTf₂] a
- [OMIm][NTf₂] a
- [OMIm][NTf₂] b
- [Opy][NTf₂] a
- [Opy][NTf₂] b

- [OTh][NTf₂]

Wie bereits bei den Ionischen Flüssigkeiten mit Hexafluorophosphat als Anion waren alle Kationennachweise bei Triflatimid-basierten Ionischen Flüssigkeiten negativ.

6.8 Bestimmung des Wassergehalts

Der Wassergehalt einiger Ionischer Flüssigkeiten wurde exemplarisch mit Hilfe der Karl-Fischer-Titration bestimmt. Dabei wurden alle Proben über das Headspace-Modul dosiert. Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt. Bevor die Messungen gestartet wurden, wurde ein Blindwert bestimmt, den die Software in den folgenden Messungen automatisch berücksichtigt. Alle Einwaagen, die Ergebnisse der Einzelmessungen sowie der Mittelwert sind in der folgenden Tabelle aufgelistet (Tab. 48).

Tab. 48: Übersicht über den Wassergehalt der Ionischen Flüssigkeiten als Doppelbestimmung; angegeben sind jeweils die Einwaage und das Ergebnis der Teilmessung sowie der Mittelwert.

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>Einwaage 1 [mg]</i>	<i>Ergebnis 1 [ppm]</i>	<i>Einwaage 2 [mg]</i>	<i>Ergebnis 2 [ppm]</i>	<i>Mittelwert [ppm]</i>
<i>[BMIm][BF₄] (HBF₄) a</i>	106.6	340.7	58.2	298.0	319.4
<i>[BMIm][BF₄] (HBF₄) b</i>	45.8	570.4	42.7	584.4	577.4
<i>[C₃CNpy][BF₄] (HBF₄)</i>	15.4	2081.8	14.8	2000.7	2041.3
<i>[Lpy][BF₄] b</i>	25.8	59.7	17.4	56.9	58.3
<i>[OMIm][BF₄]</i>	18.7	862.0	21.1	974.1	918.1
<i>[BMIm][PF₆]</i>	66.6	0.0	85.6	0.0	0.0
<i>[C₃CNpy][PF₆] b</i>	50.2	0.0	49.3	0.0	0.0
<i>[Lpy][PF₆] b</i>	31.3	0.0	27.2	0.0	0.0
<i>[OMIm][PF₆] b</i>	41.6	0.0	74.4	0.0	0.0
<i>[OMIm][PF₆] c</i>	69.8	108.4	49.8	0.0	54.2
<i>[Opy][PF₆] b</i>	32.8	0.0	20.2	0.0	0.0
<i>[AMIm][NTf₂] b</i>	45.9	0.0	29.7	0.0	0.0

6 Experimenteller Teil

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>Einwaage 1 [mg]</i>	<i>Ergebnis 1 [ppm]</i>	<i>Einwaage 2 [mg]</i>	<i>Ergebnis 2 [ppm]</i>	<i>Mittelwert [ppm]</i>
<i>[ATh][NTf₂] b</i>	55.3	256.5	46.9	177.1	216.8
<i>[BMIm][NTf₂] b</i>	99.4	56.6	72.2	31.1	43.9
<i>[C₃CNpy][NTf₂] b</i>	80.0	10.7	60.4	0.0	5.4
<i>[Lpy][NTf₂] b</i>	46.7	0.0	50.7	0.0	0.0
<i>[OMIm][NTf₂] b</i>	33.9	70.9	47.7	0.0	35.5
<i>[Opy][NTf₂] b</i>	89.2	0.0	75.7	0.0	0.0
<i>[Bupy][Tos]</i>	81.8	0.0	93.1	0.0	0.0
<i>[EMIm][Tos]</i>	25.	123.7	43.4	264.4	194.1

6.9 Bestimmung des Schmelzpunktes

Nicht alle Ionische Flüssigkeiten lagen bei Raumtemperatur flüssig vor. Von einigen dieser Ionischen Flüssigkeiten wurde daher der Schmelzpunkt bestimmt. Die Ergebnisse der Dreifachbestimmung sowie der Mittelwert sind in Tab. 49 dargestellt.

Tab. 49: Schmelzpunktbestimmung der Ionischen Flüssigkeiten.

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>Messung 1 [°C]</i>	<i>Messung 2 [°C]</i>	<i>Messung 3 [°C]</i>	<i>Mittelwert [°C]</i>	<i>Literaturwert [°C]</i>
<i>[Lpy][BF₄] b</i>	66	67	68	67	n.a. ^[67]
<i>[Lpy][BF₄] (HBF₄)</i>	70	71	69	70	n.a. ^[67]
<i>[C₃CNpy][PF₆] b</i>	105	106	108	106	95 ^[59]
<i>[Lpy][PF₆] b</i>	100	101	102	101	106 ^[68]
<i>[Opy][PF₆] b</i>	66	66	67	66	64-65 ^[128]
<i>[Bupy][Tos]</i>	115	114	116	115	114 ^[129]

6.10 Atomabsorptionsspektrometrie

Bei zwei Tetrafluoroborat-haltigen Ionischen Flüssigkeiten lag der Gehalt an Tetrafluoroborat höher als erwartet. Es lag die Vermutung nahe, dass dieser Überschuss durch Verunreinigung mit dem jeweiligen Austauschsalz zu begründen ist. Bei [OMIm][BF₄] wurde Kaliumtetrafluoroborat für den Anionenaustausch verwendet. [C₃CNpy][BF₄] (HBF₄) dagegen wurde mittels Tetrafluoroborsäure hergestellt, jedoch wurden hier die überschüssigen Chlorid-Ionen durch Verwendung von Silbertetrafluoroborat ausgefällt. Um die Verunreinigung durch die beiden Salze zu bestimmen, wurden die beiden Ionischen Flüssigkeiten atomabsorptionsspektrometrisch untersucht. Bei [C₃CNpy][BF₄] (HBF₄) wurde der Silbergehalt analysiert, bei [OMIm][BF₄] war es der Kaliumgehalt. Die Ergebnisse sind in Tab. 50 dargestellt.

Kalibriert wurde für die Silberbestimmung im Bereich von 0.5 mg/L, 1 mg/L und 2 mg/L, für Kalium wurden Standards der Konzentration 0.05 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L und 2 mg/L genutzt.

Tab. 50: Atomabsorptionsspektrometrie der Ionischen Flüssigkeiten.

<i>Ionische Flüssigkeit</i>	<i>Ion</i>	<i>Proben- konzentration [mg/L]</i>	<i>Messung 1 [mg/L]</i>	<i>Messung 2 [mg/L]</i>	<i>Messung 3 [mg/L]</i>	<i>Mittel- wert [mg/L]</i>
[C ₃ CNpy][BF ₄] (HBF ₄)	Ag ⁺	103	0.099	0.096	0.100	0.098
[C ₃ CNpy][BF ₄] (HBF ₄)	Ag ⁺	1014	0.983	0.978	0.904	0.955
[OMIm][BF ₄]	K ⁺	935	0.072	0.069	0.070	0.070
[OMIm][BF ₄]	K ⁺	2025	0.166	0.164	0.171	0.167

7 Messdaten der Ionenchromatographie

7.1 Tetrafluoroborat-basierte Ionische Flüssigkeiten

Tab. 51: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, und Tetrafluoroborat in [ATH][BF₄]. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	BF_4^-
X_1 [mg/L]	0.25	0.21	86.44
X_2 [mg/L]	0.18	0.00	88.81
X_3 [mg/L]	0.19	0.00	87.42
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.21	0.07	87.55
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.04	± 0.12	± 1.19
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.04	± 0.12	± 2.00
Prozentualer Anteil [%]	0.23	0.08	99.69

Tab. 52: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Triflatimid und Tetrafluoroborat in [BMIm][BF₄]. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	NTf_2^-	BF_4^-
X_1 [mg/L]	0.45	0.64	0.94	263.53
X_2 [mg/L]	0.51	0.35	1.68	258.87
X_3 [mg/L]	0.53	0.35	1.95	252.18
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.52	0.44	1.52	258.19
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.07	± 0.17	± 0.52	± 5.71
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.07	± 0.17	± 0.53	± 6.58
Prozentualer Anteil [%]	0.20	0.17	0.58	99.05

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 53: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Triflatimid und Tetrafluorborat in [BMIm][BF₄] 7 d. Des Weiteren werden die Gesamtmessungsgenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>NTf₂⁻</i>	<i>BF₄⁻</i>
X_1 [mg/L]	16.07	0.48	0.57	214.97
X_2 [mg/L]	15.60	0.57	0.67	214.91
X_3 [mg/L]	15.36	0.70	74	219.06
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	15.66	0.58	0.66	214.98
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.37	± 0.11	± 0.09	± 4.08
Gesamtmessungsgenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.42	± 0.11	± 0.09	± 4.80
Prozentualer Anteil [%]	6.76	0.25	0.29	92.71

Tab. 54: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid und Tetrafluorborat in [BMIm][BF₄] (HBF₄) a. Des Weiteren werden die Gesamtmessungsgenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	<i>BF₄⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.03	0.37	0.00	47.33
X_2 [mg/L]	0.03	0.36	0.01	47.39
X_3 [mg/L]	0.03	0.37	0.01	47.65
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.03	0.37	0.01	47.46
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.00	± 0.00	± 0.01	± 0.17
Gesamtmessungsgenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.001	± 0.001	± 0.01	± 0.31
Prozentualer Gehalt [%]	0.06	0.77	0.02	99.14

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 55: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid und Tetrafluoroborat in [BMIm][BF₄] (HBF₄) b. Des Weiteren werden die Gesamtmessungengenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	<i>BF₄⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.41	55.57
X_2 [mg/L]	0.41	56.32
X_3 [mg/L]	0.42	55.02
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.41	55.64
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.01	± 0.65
Gesamtmessungengenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.01	± 0.79
Prozentualer Gehalt [%]	0.74	99.26

Tab. 56: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid und Tetrafluoroborat in [BMIm][BF₄]-K. Des Weiteren werden die Gesamtmessungengenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	<i>BF₄⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.11	0.46	0.02	52.24
X_2 [mg/L]	0.13	0.48	0.01	52.31
X_3 [mg/L]	0.13	0.49	0.00	52.47
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.12	0.48	0.01	52.34
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.12
Gesamtmessungengenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.27
Prozentualer Gehalt [%]	0.23	0.91	0.02	98.85

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 57: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid und Tetrafluoroborat in [BMIm][BF₄]-V. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>BF₄⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.08	0.26	47.20
X_2 [mg/L]	0.10	0.26	47.04
X_3 [mg/L]	0.12	0.27	47.37
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.09	0.26	47.21
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.02	± 0.00	± 0.17
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.02	± 0.001	± 0.31
Prozentualer Gehalt [%]	0.19	0.55	99.26

Tab. 58: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, und Tetrafluoroborat in [Bupy][BF₄]. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>BF₄⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.10	2.48	68.03
X_2 [mg/L]	0.09	2.84	66.84
X_3 [mg/L]	0.12	2.85	67.78
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.11	2.73	67.55
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.02	± 0.21	± 0.63
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.02	± 0.24	± 0.86
Prozentualer Gehalt [%]	0.15	3.88	95.98

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 59: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid und Tetrafluoroborat in $[C_3CNpy][BF_4]$ (HBF_4). Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	BF_4^-
X_1 [mg/L]	7.63	0.00	81.94
X_2 [mg/L]	7.83	0.35	83.28
X_3 [mg/L]	7.93	0.33	84.23
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	7.80	0.23	83.15
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.15	± 0.20	± 1.15
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.20	± 0.20	± 1.71
Prozentualer Gehalt [%]	8.55	0.25	91.20

Tab. 60: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid und Tetrafluoroborat in $[Lpy][BF_4]$ a. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	BF_4^-
X_1 [mg/L]	0.13	0.84	0.18	48.72
X_2 [mg/L]	0.26	1.07	0.21	50.55
X_3 [mg/L]	0.18	0.90	0.18	49.80
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.19	0.94	0.19	49.69
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.07	± 0.12	± 0.02	± 0.92
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.07	± 0.13	± 0.02	± 1.28
Prozentualer Gehalt [%]	0.37	1.84	0.38	97.41

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 61: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid, Bromid und Tetrafluorborat in [Lpy][BF₄] b. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	<i>BF₄⁻</i>
X_1 [mg/L]	1.46	0.11	63.54
X_2 [mg/L]	1.49	0.13	64.62
X_3 [mg/L]	1.49	0.11	65.01
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	1.48	0.12	64.39
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.02	± 0.01	± 0.76
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.02	± 0.01	± 0.92
Prozentualer Gehalt [%]	2.24	0.18	97.58

Tab. 62: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid und Tetrafluorborat in [Lpy][BF₄] (HBF₄). Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>BF₄⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.01	0.26	33.87
X_2 [mg/L]	0.02	0.26	35.80
X_3 [mg/L]	0.02	0.27	35.89
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.02	0.26	35.18
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.01	± 0.00	± 1.14
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.01	± 0.001	± 1.23
Prozentualer Gehalt [%]	0.06	0.73	99.21

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 63: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, und Tetrafluoroborat in [OMIm][BF₄]. Des Weiteren werden die Gesamtmessungengenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>BF₄⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.10	0.30	156.46
X_2 [mg/L]	0.11	0.30	159.09
X_3 [mg/L]	0.11	0.30	159.88
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.11	0.30	158.48
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.01	± 0.00	± 1.79
Gesamtmessungengenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.01	± 0.001	± 2.32
Prozentualer Gehalt [%]	0.07	0.19	99.74

Tab. 64: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid und Tetrafluoroborat in [OTh][BF₄]. Des Weiteren werden die Gesamtmessungengenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	<i>BF₄⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.44	0.46	0.10	118.86
X_2 [mg/L]	0.37	0.16	0.06	117.45
X_3 [mg/L]	0.33	0.04	0.06	116.46
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.38	0.22	0.07	117.59
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.06	± 0.22	± 0.02	± 1.21
Gesamtmessungengenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.06	± 0.22	± 0.02	± 1.84
Prozentualer Gehalt [%]	0.32	0.18	0.06	99.43

7.2 Hexafluorophosphat-basierte Ionische Flüssigkeiten

Tab. 65: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid und Hexafluorophosphat in [AMIm][PF₆]. Des Weiteren werden die Gesamtmessungsgenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	<i>Iodid</i>	<i>PF₆⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.03	0.04	0.11	0.39	49.41
X_2 [mg/L]	0.04	0.06	0.11	0.39	47.11
X_3 [mg/L]	0.04	0.06	0.11	0.40	48.92
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.04	0.06	0.11	0.39	48.47
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.00	± 0.01	± 0.00	± 0.01	± 1.21
Gesamtmessungsgenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.001	± 0.01	± 0.002	± 0.02	± 2.22
Prozentualer Gehalt [%]	0.07	0.11	0.23	0.79	98.79

Tab. 66: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid und Hexafluorophosphat in [AMIm][PF₆] 7 d. Des Weiteren werden die Gesamtmessungsgenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	<i>Iodid</i>	<i>PF₆⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.06	0.18	0.12	0.39	46.34
X_2 [mg/L]	0.07	0.20	0.12	0.39	46.79
X_3 [mg/L]	0.13	0.13	0.13	0.40	46.01
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.09	0.26	0.12	0.39	46.38
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.04	± 0.12	± 0.00	± 0.01	± 0.39
Gesamtmessungsgenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.04	± 0.13	± 0.003	± 0.02	± 1.36
Prozentualer Gehalt [%]	0.18	0.55	0.26	0.83	98.18

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 67: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid, Iodid und Hexafluorophosphat in [AMIm][PF₆] b. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	<i>Iodid</i>	<i>PF₆⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.29	0.20	48.86
X_2 [mg/L]	0.28	0.21	49.20
X_3 [mg/L]	0.32	0.21	49.39
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.30	0.21	49.15
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.02	± 0.01	± 0.27
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.02	± 0.01	± 0.42
Prozentualer Gehalt [%]	0.60	0.42	98.97

Tab. 68: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid, Tetrafluorborat und Hexafluorophosphat in [ATh][PF₆]. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	<i>BF₄⁻</i>	<i>PF₆⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.15	0.27	0.30	0.14	13.81
X_2 [mg/L]	0.17	0.28	0.31	0.14	14.78
X_3 [mg/L]	0.19	0.29	0.34	0.14	14.43
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.17	0.28	0.31	0.14	14.34
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.02	± 0.01	± 0.02	± 0.00	± 0.49
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.03	± 0.02	± 0.04	± 0.01	± 1.24
Prozentualer Gehalt [%]	1.12	1.84	2.06	0.90	94.09

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 69: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid und Hexafluorophosphat in [BMIm][PF₆]. Des Weiteren werden die Gesamtmessungengenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>PF₆⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.00	0.27	28.54
X_2 [mg/L]	0.05	0.44	29.15
X_3 [mg/L]	0.00	0.33	29.22
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.02	0.33	28.97
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.03	± 0.10	± 0.38
Gesamtmessungengenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.03	± 0.10	± 0.49
Prozentualer Gehalt [%]	0.07	1.13	98.87

Tab. 70: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid und Hexafluorophosphat in [Bupy][PF₆]. Des Weiteren werden die Gesamtmessungengenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	<i>PF₆⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.04	0.13	0.09	38.24
X_2 [mg/L]	0.04	0.16	0.04	39.47
X_3 [mg/L]	0.04	0.23	0.06	38.34
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.04	0.18	0.07	38.68
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.00	± 0.05	± 0.02	± 0.68
Gesamtmessungengenauigkeit σ_g [mg/L]	±0.001	± 0.05	± 0.02	± 1.49
Prozentualer Gehalt [%]	0.10	0.45	0.17	99.28

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 71: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid und Hexafluorophosphat in $[C_3CNpy][PF_6]$ a. Des Weiteren werden die Gesamtmessungsgenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	PF_6^-
X_1 [mg/L]	0.00	0.02	0.19	46.87
X_2 [mg/L]	0.27	0.83	0.15	48.88
X_3 [mg/L]	0.05	0.15	0.10	48.41
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.11	0.33	0.14	48.05
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.14	± 0.44	± 0.05	± 1.05
Gesamtmessungsgenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.14	± 0.45	± 0.05	± 1.98
Prozentualer Gehalt [%]	0.22	0.68	0.30	98.80

Tab. 72: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid und Hexafluorophosphat in $[C_3CNpy][PF_6]$ b. Des Weiteren werden die Gesamtmessungsgenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	PF_6^-
X_1 [mg/L]	0.49	57.42
X_2 [mg/L]	0.49	58.53
X_3 [mg/L]	0.50	57.72
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.49	57.89
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.01	± 0.57
Gesamtmessungsgenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.01	± 0.72
Prozentualer Gehalt [%]	0.84	99.16

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 73: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid und Hexafluorophosphat in [Lpy][PF₆] a. Des Weiteren werden die Gesamtmessungengenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	PF_6^-
X_1 [mg/L]	0.03	0.13	0.09	22.82
X_2 [mg/L]	0.06	0.18	0.09	25.33
X_3 [mg/L]	0.02	0.14	0.08	23.23
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.04	0.15	0.09	23.79
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.02	± 0.02	± 0.01	± 1.35
Gesamtmessungengenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.02	± 0.02	± 0.01	± 2.05
Prozentualer Gehalt [%]	0.16	0.62	0.36	98.85

Tab. 74: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid und Hexafluorophosphat in [Lpy][PF₆] b. Des Weiteren werden die Gesamtmessungengenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	PF_6^-
X_1 [mg/L]	0.40	52.64
X_2 [mg/L]	0.41	52.85
X_3 [mg/L]	0.40	53.28
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.40	52.92
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.01	± 0.33
Gesamtmessungengenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.01	± 0.47
Prozentualer Gehalt [%]	0.76	99.24

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 75: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid und Hexafluorophosphat in [OMIm][PF₆] a. Des Weiteren werden die Gesamtmessungengenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>PF₆⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.03	0.29	35.37
X_2 [mg/L]	0.00	0.07	35.82
X_3 [mg/L]	0.00	0.04	38.27
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.01	0.13	36.48
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.02	± 0.14	± 1.56
Gesamtmessungengenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.02	± 0.14	± 2.35
Prozentualer Gehalt [%]	0.03	0.36	99.61

Tab. 76: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid und Hexafluorophosphat in [OMIm][PF₆] b. Des Weiteren werden die Gesamtmessungengenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	<i>PF₆⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.00	22.92
X_2 [mg/L]	0.29	25.47
X_3 [mg/L]	0.28	25.29
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.19	24.56
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.16	± 1.42
Gesamtmessungengenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.21	± 1.52
Prozentualer Gehalt [%]	0.77	99.23

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 77: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid und Hexafluorophosphat in [OMIm][PF₆] c. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	<i>PF₆⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.36	51.29
X_2 [mg/L]	0.36	51.91
X_3 [mg/L]	0.00	51.77
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.24	51.66
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.21	± 0.33
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.21	± 0.46
Prozentualer Gehalt [%]	0.46	99.54

Tab. 78: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid und Hexafluorophosphat in [Opy][PF₆] a. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	<i>PF₆⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.07	0.29	0.14	42.32
X_2 [mg/L]	0.09	0.37	0.13	42.46
X_3 [mg/L]	0.10	0.06	0.11	43.39
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.09	0.24	0.13	42.72
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.02	± 0.16	± 0.02	± 0.58
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.02	± 0.16	± 0.02	± 1.32
Prozentualer Gehalt [%]	0.20	0.56	0.30	98.95

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 79: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid und Hexafluorophosphat in [Opy][PF₆]. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	<i>PF₆⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.35	43.23
X_2 [mg/L]	0.00	44.18
X_3 [mg/L]	0.36	43.43
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.24	43.61
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.21	± 0.50
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.20	± 0.61
Prozentualer Gehalt [%]	0.54	99.46

7.3 Triflatimid-basierte Ionische Flüssigkeiten

Tab. 80: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid, Iodid und Triflatimid in [AMIm][NTf₂]. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	<i>Iodid</i>	<i>NTf₂⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.18	0.57	165.61
X_2 [mg/L]	0.01	0.57	164.54
X_3 [mg/L]	0.01	0.57	166.65
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.07	0.57	165.60
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.10	± 0.00	± 1.05
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.01	± 0.01	± 2.45
Prozentualer Gehalt [%]	0.04	0.34	99.62

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 81: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid, Iodid und Triflatimid in [AMIm][NTf₂] 7 d. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	<i>Iodid</i>	<i>NTf₂⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.06	0.58	166.52
X_2 [mg/L]	0.08	0.59	167.51
X_3 [mg/L]	0.10	0.58	159.22
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.08	0.59	164.42
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.02	± 0.01	± 4.52
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.02	± 0.01	± 5.90
Prozentualer Gehalt [%]	0.05	0.36	99.59

Tab. 82: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Iodid und Triflatimid in [AMIm][NTf₂] b. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Iodid</i>	<i>NTf₂⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.60	89.95
X_2 [mg/L]	0.55	91.25
X_3 [mg/L]	0.55	91.49
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.57	90.90
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.03	± 0.83
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.03	± 1.06
Prozentualer Gehalt [%]	0.62	99.38

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 83: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Hexafluorophosphat und Triflatimid in [ATH][NTf₂] a. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	<i>Iodid</i>	PF_6^-	NTf_2^-
X_1 [mg/L]	0.04	0.21	0.32	0.53	0.26	106.90
X_2 [mg/L]	0.02	0.21	0.26	0.53	0.26	111.43
X_3 [mg/L]	0.10	0.65	0.30	0.53	0.42	112.89
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.06	0.36	0.29	0.53	0.31	110.41
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.04	± 0.25	± 0.03	± 0.00	± 0.10	± 3.12
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.04	± 0.25	± 0.03	± 0.01	± 0.10	± 4.34
Prozentualer Gehalt [%]	0.05	0.32	0.26	0.47	0.28	98.62

Tab. 84: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid und Triflatimid in [ATH][NTf₂] b. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	NTf_2^-
X_1 [mg/L]	0.38	48.22
X_2 [mg/L]	0.38	48.99
X_3 [mg/L]	0.41	48.82
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.39	48.68
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.02	± 0.40
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.02	± 0.54
Prozentualer Gehalt [%]	0.79	99.21

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 85: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid und Triflatimid in [BMIm][NTf₂] a. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	<i>NTf₂⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.00	0.26	0.02	51.74
X_2 [mg/L]	0.03	0.40	0.04	5191
X_3 [mg/L]	0.01	0.32	0.03	51.44
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.01	0.33	0.03	51.70
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.01	± 0.07	± 0.01	± 0.24
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.01	± 0.07	± 0.01	± 0.42
Prozentualer Gehalt [%]	0.02	0.63	0.06	99.29

Tab. 86: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid und Triflatimid in [BMIm][NTf₂] b. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	<i>NTf₂⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.00	97.42
X_2 [mg/L]	0.36	96.30
X_3 [mg/L]	0.36	98.15
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.24	97.29
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.21	± 0.93
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.21	± 1.18
Prozentualer Gehalt [%]	0.25	99.75

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 87: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid und Triflatimid in [BMIm][NTf₂]-K. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>NTf₂⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.00	0.26	47.74
X_2 [mg/L]	0.04	0.30	48.13
X_3 [mg/L]	0.01	0.28	47.47
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.02	0.28	47.78
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.02	± 0.02	± 0.33
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.02	± 0.02	± 0.50
Prozentualer Gehalt [%]	0.04	0.58	99.37

Tab. 88: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid und Triflatimid in [Bupy][NTf₂]. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	<i>NTf₂⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.03	0.22	0.07	123.03
X_2 [mg/L]	0.04	0.28	0.10	126.14
X_3 [mg/L]	0.04	0.11	0.06	125.82
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.04	0.20	0.08	125.00
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.01	± 0.08	± 0.02	± 1.71
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.01	± 0.08	± 0.02	± 3.14
Prozentualer Gehalt [%]	0.03	0.16	0.06	99.75

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 89: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid, Hexafluorophosphat und Triflatimid in [BuTh][NTf₂]. Des Weiteren werden die Gesamtmessungengenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	PF_6^-	NTf_2^-
X_1 [mg/L]	0.03	0.34	0.08	0.20	28.01
X_2 [mg/L]	0.01	0.17	0.09	0.24	30.47
X_3 [mg/L]	0.00	0.17	0.09	0.27	30.28
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.01	0.23	0.09	0.24	29.59
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.01	± 0.10	± 0.01	± 0.04	± 1.37
Gesamtmessungengenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.01	± 0.11	± 0.01	± 0.05	± 2.51
Prozentualer Gehalt [%]	0.04	0.76	0.29	0.79	98.12

Tab. 90: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid und Triflatimid in [C₃CNpy][NTf₂] a. Des Weiteren werden die Gesamtmessungengenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	NTf_2^-
X_1 [mg/L]	0.10	154.13
X_2 [mg/L]	0.09	155.66
X_3 [mg/L]	0.10	154.01
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.10	154.60
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.01	± 0.92
Gesamtmessungengenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.01	± 1.92
Prozentualer Gehalt [%]	0.06	99.94

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 91: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid und Triflatimid in $[C_3CNpy][NTf_2]$ b. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	<i>NTf₂⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.38	128.27
X_2 [mg/L]	0.37	130.13
X_3 [mg/L]	0.38	133.56
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.38	130.65
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.01	± 2.68
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.01	± 3.01
Prozentualer Gehalt [%]	0.29	99.71

Tab. 92: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid und Triflatimid in $[LMIm][NTf_2]$. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>NTf₂⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.03	0.30	18.16
X_2 [mg/L]	0.06	0.37	20.23
X_3 [mg/L]	0.01	0.24	19.78
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.03	0.30	19.39
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.02	± 0.06	± 1.09
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.02	± 0.07	± 1.90
Prozentualer Gehalt [%]	0.17	1.53	98.30

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 93: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid und Triflatimid in [Lpy][NTf₂]^a. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	<i>NTf₂⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.09	16.98
X_2 [mg/L]	0.07	18.10
X_3 [mg/L]	0.19	20.54
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.11	18.54
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.06	± 1.82
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.07	± 2.80
Prozentualer Gehalt [%]	0.62	99.38

Tab. 94: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid, Bromid und Triflatimid in [Lpy][NTf₂]^b. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	<i>NTf₂⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.42	0.25	116.95
X_2 [mg/L]	0.42	0.24	118.45
X_3 [mg/L]	0.41	0.25	118.02
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.42	0.25	117.81
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.01	± 0.01	± 0.77
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.01	± 0.01	± 1.31
Prozentualer Gehalt [%]	0.35	0.21	99.44

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 95: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid und Triflatimid in [OMIm][NTf₂] a. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>NTf₂⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.03	0.17	28.83
X_2 [mg/L]	0.05	0.22	31.93
X_3 [mg/L]	0.03	0.19	26.35
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.04	0.19	29.04
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.01	± 0.03	± 2.80
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.01	± 0.04	± 3.74
Prozentualer Gehalt [%]	0.13	0.65	99.21

Tab. 96: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid und Triflatimid in [OMIm][NTf₂] b. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	<i>NTf₂⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.36	66.92
X_2 [mg/L]	0.37	67.60
X_3 [mg/L]	0.36	67.69
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.36	67.40
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.01	± 0.42
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.01	± 0.60
Prozentualer Gehalt [%]	0.54	99.46

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 97: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid, Bromid und Triflatimid in [Opy][NTf₂] a. Des Weiteren werden die Gesamtmessungengenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>Bromid</i>	<i>NTf₂⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.06	0.30	0.10	43.65
X_2 [mg/L]	0.00	0.10	0.09	43.73
X_3 [mg/L]	0.00	0.07	0.07	49.30
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.02	0.16	0.09	45.56
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.04	± 0.12	± 0.01	± 3.24
Gesamtmessungengenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.04	± 0.12	± 0.01	± 4.15
Prozentualer Gehalt [%]	0.04	0.34	0.19	99.43

Tab. 98: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid und Triflatimid in [Opy][NTf₂] b. Des Weiteren werden die Gesamtmessungengenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	<i>NTf₂⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.41	83.14
X_2 [mg/L]	0.41	84.01
X_3 [mg/L]	0.41	84.84
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.41	84.00
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.00	± 0.85
Gesamtmessungengenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.003	± 1.44
Prozentualer Gehalt [%]	0.49	99.51

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 99: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Fluorid, Chlorid und Triflatimid in [OTh][NTf₂]. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Fluorid</i>	<i>Chlorid</i>	<i>NTf₂⁻</i>
X_1 [mg/L]	0.05	0.11	23.65
X_2 [mg/L]	0.01	0.14	24.07
X_3 [mg/L]	0.03	0.13	26.28
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.03	0.13	24.67
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.02	± 0.01	± 1.41
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.02	± 0.01	± 2.32
Prozentualer Gehalt [%]	0.12	0.51	99.37

7.4 Tosylat-basierte Ionische Flüssigkeiten

Tab. 100: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Chlorid und Tosylat in [Bupy][Tos]. Des Weiteren werden die Gesamtmessungenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	<i>Tosylat</i>
X_1 [mg/L]	0.43	49.79
X_2 [mg/L]	0.47	49.04
X_3 [mg/L]	0.46	49.49
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.45	49.44
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.02	± 0.38
Gesamtmessungenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.02	± 0.51
Prozentualer Anteil [%]	0.91	99.09

7 Messdaten der Ionenchromatographie

Tab. 101: Messpunkte $X_1 - X_3$, Mittelwerte \bar{X} und Standardabweichungen σ_i von Tosylat in [EMIm][Tos]. Des Weiteren werden die Gesamtmessungengenauigkeit σ_g und die prozentuale Zusammensetzung angegeben.

	<i>Chlorid</i>	<i>Tosylat</i>
X_1 [mg/L]	0.36	63.24
X_2 [mg/L]	0.35	63.69
X_3 [mg/L]	0.35	64.29
Mittelwert \bar{X} [mg/L]	0.30	63.74
Standardabweichung σ_i [mg/L]	± 0.01	± 0.53
Gesamtmessungengenauigkeit σ_g [mg/L]	± 0.01	± 0.74
Prozentualer Anteil [%]	0.55	99.45

8 Literatur

- [1] P. T. Anastas, J. J. Breen, *Journal of Cleaner Production* **1997**, *5*, 97–102.
- [2] J. Clark, *Green Chem.* **1999**, *1*, G1.
- [3] P. J. Dunn, *Chemical Society reviews* **2012**, *41*, 1452–1461.
- [4] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green chemistry. Theory and practice*, Oxford University Press, Oxford [England], New York, **1998**.
- [5] B. H. Lipshutz, B. R. Taft, A. R. Abela, S. Ghorai, A. Krasovskiy, C. Duplais, *Platin Met Rev.* **2012**, *56*, 62–74.
- [6] T. H. Chan, *Cand. Chem. News* **2004**, *56*, 18–19.
- [7] P. G. Jessop, *Cand. Chem. News* **2007**, *59*, 16–18.
- [8] S. A. Forsyth, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 113–119.
- [9] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789.
- [10] H. Weingärtner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664–682. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670.
- [11] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem Soc Rev* **2008**, *37*, 123–150.
- [12] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [13] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3692.
- [14] G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chemistry a European Journal* **2003**, *9*, 3263–3269.
- [15] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg Chem* **1996**, *35*, 1168–1178.
- [16] W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 241–258. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 222–238.
- [17] W. Sundermeyer, *Chem. Unserer Zeit* **1967**, *1*, 150–157.

- [18] S. V. Volkov, *Chem Soc Rev* **1990**, *19*, 21–28.
- [19] K. R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351–356.
- [20] K. R. Seddon, *Nature Materials* **2003**, *2*, 363–365.
- [21] J. Krämer, E. Redel, C. Janiak, R. Thomann, *GIT Laborfachzeitschrift* **2008**, *4*, 400–403.
- [22] J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341–350.
- [23] E. A. Stern, R. W. Siegel, M. Newville, P. G. Sanders, D. Haskel, *Physical Review Letters* **1995**, *75*, 3874–3877.
- [24] C. Vollmer, C. Janiak, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 2039–2057.
- [25] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguene, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13427–13434.
- [26] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, *13*, 2133–2140.
- [27] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, J. H. Davis Jr., R. D. Rogers, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, *Chem. Commun.* **2001**, *1*, 135–136.
- [28] A. Arce, M. J. Earle, S. P. Katdare, H. Rodríguez, K. R. Seddon, *Chem. Commun.* **2006**, *24*, 2548–2550.
- [29] T. Ueki, M. Watanabe, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3739–3749.
- [30] Y. Lin, S. Dehnen, *Inorg Chem* **2011**, *50*, 7913–7915.
- [31] T. Lodge, *Science* **2008**, *321*, 50–51.
- [32] R. E. Morris, *Chem. Commun.* **2009**, *21*, 2990–2998.
- [33] C. E. Song, *Chem. Commun.* **2004**, *9*, 1033–1043.
- [34] R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2008**, *29*, 3352–3365.
- [35] C. van Doorslaer, Y. Schellekens, P. Mertens, K. Binnemans, *Phys Chem Chem Phys* **2010**, *12*, 1741–1749.
- [36] V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615–2665.
- [37] B. Jastorff, K. Mölter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaefer, H. Schröder et al., *Green Chem.* **2005**, *7*, 362–372.

- [38] P. J. Scammells, J. L. Scott, R. D. Singer, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 155–169.
- [39] F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys Chem Chem Phys* **2006**, *8*, 2101–2116.
- [40] J. Dupont, P. A. Z. Suarez, *Phys Chem Chem Phys* **2006**, *8*, 2441–2452.
- [41] C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 275–297.
- [42] a) P. Sun, D. W. Armstrong, *Anal. Chim. Acta* **2010**, *661*, 1–16; b) T. D. Ho, C. Zhang, L. W. Hantao, J. L. Anderson, *Analytical chemistry* **2014**, *86*, 262–285.
- [43] R. Liu, J. Liu, Y. Yin, X. Hu, G. Jiang, *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *393*, 871–883.
- [44] J. L. Anderson, D. W. Armstrong, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 4851–4858.
- [45] D. W. Armstrong, L. He, Y. S. Liu, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3873–3876.
- [46] J. L. Anderson, D. W. Armstrong, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 6453–6462.
- [47] C. F. Poole, B. R. Kersten, S. S. J. Ho, Coddens, M. E., Furton, K. G., *J. Chromatogr* **1986**, *352*, 407–425.
- [48] T. Baczek, M. P. Marszall, R. Kalizan, L. Walijewski, W. Makowiecka, Z. Sparzak, K. Wisniewska, P. Juszczak, *Biomed. Chromatogr.* **2005**, *19*, 1–8.
- [49] D. W. Armstrong, J. A. Crank, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, *20*, 1790–1800.
- [50] D. W. Armstrong, L. K. Zhang, L. He, M. L. Gross, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3679–3686.
- [51] M. Freemantle, *Chem. Eng. News* **2003**, *81*, 10.
- [52] K. Sahandzhieva, G. Maurer, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *46*, 29–41.
- [53] J. Baker, C. O'Driscoll, *European Chemical News* **2004**, *81*, 18–20.
- [54] zu finden unter <http://ilthermo.boulder.nist.gov/>, Stand: September **2015**.
- [55] K. Schütte, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2015**.
- [56] S. Wegner, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2014**.
- [57] A. Aupoix, B. Pégot, G. Vo-Thanh, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1352–1356.
- [58] P. D. Vu, A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1158–1159.

- [59] D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15876–15882.
- [60] A. Rupp, N. Roznyatovskaya, H. Scherer, W. Beichel, P. Klose, C. Sturm, A. Hoffmann, J. Tübke, T. Koslowski, I. Krossing, *Chemistry a European Journal* **2014**, *20*, 9794–9804.
- [61] J. C. Zheng, T. Xue, J.-M. Lee, *RSC Advances*, **2012**, *2*, 10564–10574.
- [62] G. Chatel, C. Goux-Henry, A. Mirabaud, T. Rossi, N. Kardos, B. Andrioletti, M. Draye, *Journal of Catalysis* **2012**, *291*, 127–132.
- [63] Q. Zhang, S. Liu, Z. Li, J. Li, Z. Chen, R. Wang, L. Lu, Y. Deng, *Chemistry a European Journal* **2009**, *15*, 765–778.
- [64] D. J. Kim, K. H. Oh, J. K. Park, *Green Chem.* **2014**, *16*, 4098–4101.
- [65] R. Arvai, F. Toulgoat, B. R. Langlois, J.-Y. Sanchez, M. Médebielle, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5361–5368.
- [66] M. Javaherian, F. Kazemi, M. Ghaemi, *Chinese Chemical Letters* **2014**, *25*, 1643–1647.
- [67] Y.-F. Hu, T.-M. Guo, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2005**, *21*, 8168–8174.
- [68] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2627–2636.
- [69] Y. Zhang, H. Yu, M. Wang, *Anal. Methods* **2015**, *7*, 5654–5660.
- [70] P. Stepnowski, A. Muller, P. Behrend, J. Ranke, J. Hoffmann, B. Jastorff, *J Chromatogr A* **2003**, *993*, 173–178.
- [71] P. Stepnowski, W. Mroziak, *J. Sep. Sci* **2005**, *28*, 149–154.
- [72] L. M. Meng, H. Yu, X. Huang, Y. J. Ma, *Chin. J. Anal. Chem.* **2012**, *40*, 409–414.
- [73] E. Dagher-Wojtkowiak, S. Studzinska, B. Buszewski, R. Kaliszanc, M. J. Markuszewski, *Anal. Methods* **2014**, *6*, 1189–1196.
- [74] H. Yu, Y. M. Sun, C. M. Zou, *Chin. Chem. Lett.* **2014**, *25*, 1371–1374.
- [75] M. Y. Wang, H. Yu, P. Li, J. Li, Y. F. Gao, *Chin. J. Chromatogr.* **2014**, *32*, 773–787.

- [76] C. M. Zou, H. Yu, M. Y. Wang, *Chin. Chem. Lett.* **2014**, *25*, 201–204.
- [77] Y. J. Ma, Y. F. Gao, H. Yu, M. Li, *Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2014**, *37*, 73–87.
- [78] R. Q. Zhang, H. Yu, Y. Z. Liu, *Chin. J. Chromatogr.* **2012**, *30*, 728–732.
- [79] M. J. Markuszewski, P. Stepnowski, M. P. Marszall, *Electrophoresis* **2004**, *25*, 3450–3454.
- [80] G. Le Rouzo, C. Lamouroux, C. Bresson, A. Guichard, P. Moisy, G. Moutiers, *J Chromatogr A* **2007**, *1164*, 139–144.
- [81] C. Lamouroux, G. Foglia, G. Le Rouzo, *J Chromatogr A* **2011**, *1218*, 3022–3028.
- [82] A. Markowska, P. Stepnowski, *Analytical Science* **2008**, *24*, 1359–1361.
- [83] M. Shi, Q. Gao, J. Feng, *J. Chromatogr. Sci.* **2012**, *6*, 547–552.
- [84] K. Camman, *Instrumentelle Analytische Chemie*, 1. Aufl., Spektrum-Akademischer Verlag, Heidelberg, **2001**.
- [85] K. Kaltenböck, *Chromatographie für Einsteiger*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [86] M. Otto, *Analytische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [87] J. S. Fritz, D. T. Gjerde, *Ion Chromatography*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [88] Thermo Fisher Scientific, "Dionex IonPac® AS14 Columns Product Manual", **2001**.
- [89] Thermo Fisher Scientific, "Dionex IonPac® AS22 Columns Product Manual", **2014**.
- [90] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [91] J. Weiß, *Ionenchromatographie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1991**.
- [92] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, R. Niessner, *Instrumentelle Analytik*, 6. Aufl., Spektrum-Akademischer Verlag, Heidelberg, **2013**.
- [93] E. Heftmann (Hrsg.) *Chromatography. Ion chromatography*, **2004**.
- [94] G. Schwedt, C. Vogt, *Analytische Trennmethoden*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [95] J. W. Dolan, *LC-GC Europe* **2002**, *15*, 334–337.

- [96] Thermo Fisher Scientific, "Dionex Electrolytically Regenerated Suppressor (ERS 500) Product Manual", **2013**.
- [97] Thermo Fisher Scientific, "Grundlagen der Ionenchromatographie- Modernste Trenntechnik", **2013**.
- [98] Thermo Fisher Scientific, "Dionex ICS-1100 Ion Chromatography Operator's Manual", **2012**.
- [99] Thermo Fisher Scientific, "Product Brochures: Thermo Scientific Dionex ICS-1100, ICS-1600, and ICS-2100 Systems", **2012**.
- [100] Dionex Corporation, "AN 71: Determination of Polyphosphates Using Ion Chromatography with Suppressed Conductivity Detection", **2002**.
- [101] M. H. Gey, *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*, 2. Aufl., Springer, Heidelberg, **2008**.
- [102] R. Malviya, V. Bansal, O. P. Pal, P. K. Sharma, *Journal of Global Pharma Technology* **2010**, 06, 22–27.
- [103] V. R. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, 10. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [104] S. Petrozzi, *Instrumentelle Analytik*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [105] S. Kromidas, H.-J. Kuss (Hrsg.) *Chromatogramme richtig integrieren und bewerten. Ein Praxishandbuch für die HPLC und GC*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [106] F. Hao, P. R. Haddad, T. Ruther, *Chroma* **2008**, 67, 495–498.
- [107] C. Villagrán, M. Deetlefs, W. R. Pitner, C. Hardacre, *Anal. Chem.* **2004**, 76, 2118–2123.
- [108] Metrohm, "IC Application Note No. S-160:Hexafluorophosphate in ionic liquid", **2015**.
- [109] D. Corporation, "IC-MS Determination of Anionic Ionic Liquids, Counterions, and Impurities", **2009**.
- [110] Dionex Corporation, "Determination of Tetrafluoroborate, Perchlorate, and Hexafluorophosphate in a Simulated Electrolyte Sample from Lithium Ion Battery Production", **2010**.

- [111] L. Terborg, S. Nowak, S. Passerini, M. Winter, U. Karst, P. R. Haddad, P. N. Nesterenko, *Anal. Chim. Acta* **2012**, *714*, 121–126.
- [112] P. Kosobucki, B. Buszewski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **2008**, *53*, 895–903.
- [113] K. Saihara, A. Shimizu, H. Abe, Y. Yoshimura, *Journal of the Japan Institute of Energy* **2014**, *94*, 328–332.
- [114] D. Corporation, "AN 166: Application of Eluent Generation for Trace Anion Analysis of Borated Waters", **2004**.
- [115] Dionex Corporation, "Applikationsbericht 03/98/05 Problem: Bestimmung von Hexafluorophosphat", **1997**.
- [116] R. Lü, Z. Qu, H. Yu, F. Wang, S. Wang, *Chemical Physics Letters* **2012**, *532*, 13–18.
- [117] J. Schramm. Telefonat, **2014**, Instrumentelle und Umweltschutzanalytik - Hochschule Niederrhein.
- [118] Dionex Corporation, "AN 51: Method for Determination of Anions in Sodium Hydroxide", **2003**.
- [119] Z. Hu, G. Pan, M. Ye, *Chin. J. Chromatogr.* **2009**, *27*, 337–340.
- [120] Thermo Fisher Scientific, *Dionex IonPac[®] AS22 and AS22-Fast Anion-Exchange Columns*, **2014**.
- [121] S. Wegner, *Aktuelle Arbeiten*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2015**.
- [122] V. Gvilava, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2015**.
- [123] R. A. Fischer, *Kooperation*, Ruhr-Universität, Bochum, **2015**.
- [124] B. B. Thummar, U. P. Tarpada, D. K. Raval, *J. Heterocyclic Chem.* **2014**, *51*, 1740–1746.
- [125] R. W. Sprague, A. B. Garrett, H. H. Sisler, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1059–1064.
- [126] S. Watanabe, H. Seguchi, K. Yoshida, K. Kifune, T. Tadaki, H. Shiozaki, *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 8827–8829.
- [127] E. Schweda, *Jander/Blasius Anorganische Chemie*, 17. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2012**.

8 Literatur

[128] R. T. Kachoosangi, M. M. Musameh, I. Abu-Yousef, J. M. Yousef, S. M. Kanan, L. Xiao, S. G. Davies, A. Russell, R. G. Compton, *Analytical chemistry* **2009**, *81*, 435–442.

[129] V. C. Sekera, C. S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 348–349.