

Experimentelle Untersuchung von Phasengleichgewichten in Systemen mit Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten

Vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Frau

Dipl.-Ing. Katya Sahandzhieva

aus Ruse, Bulgarien

Eingereicht am: 04.03.2009

Mündliche Prüfung am: 05.06.2009

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Roland Ulber

Referenten: Prof. Dr.-Ing. Gerd Maurer

Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Hans-Jörg Bart

Priv. Doz. Dr.-Ing. Álvaro Pérez-Salado Kamps

Dekan: Prof. Dr.-Ing. Siegfried Ripperger

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2003-2009 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin von Herrn Prof. Maurer am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Technischen Universität Kaiserslautern.

Herr Prof. Maurer hat meine Arbeit stets sehr engagiert betreut und unterstützt. Dafür und für das mir, durch die Überlassung des Themas, entgegengebrachte Vertrauen sei ihm an dieser Stelle besonders gedankt.

Herrn Prof. Bart und Herrn Dr.-Ing. Pérez-Salado danke ich für ihr Interesse an meiner Arbeit und für ihre Mitwirkung in der Prüfungskommission. Herrn Prof. Ulber danke ich für die Übernahme des Vorsitzes.

Bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik bedanke ich mich insbesondere für das angenehme Arbeitsklima und die stets freundschaftliche Zusammenarbeit. Auch danke ich Frau Reim und Herrn Mrawek für ihre Unterstützung im Lehrstuhllalltag.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und Yury für ihre Liebe und endloses Verständnis.

Ludwigshafen, im Juli 2009

Katya Sahandzhieva

Abstract

Ionic liquids (IL, or RTIL - room temperature ionic liquids) are salts, which are liquid at around room temperature. Due to their unique properties, for example, extremely low vapor pressure, high electrical conductivity, low melting point, good solvating properties, etc., they are of great interest in various fields [1,2,54,62,82-88,106]. For example, ionic liquids (and derivatives) can be used as alternative solvents in liquid-liquid extractions and as auxiliary bases in reaction engineering for acid scavenging, where the resulting salt is an ionic liquid, that can be separated by liquid-liquid demixing (so-called BASIL-process [1,2]). The ionic liquid can easily be retransformed into its precursor (the auxiliary base) and recycled. The design of such processes requires a thermodynamic model for the encountered phase equilibrium phenomena. Development and validation of such models requires an extensive data base for the phase equilibria. The present work contributes to the experimental data base for thermodynamic properties of such (also commercially interesting) systems.

The liquid-liquid equilibrium of binary mixtures of 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆]) on one side and three alcohols (ethanol, 1-propanol, 1-butanol), one alkane (cyclohexane), one organic ester (*n*-butyl acetate), one aromatic hydrocarbon (toluene) and chloroform on the other side, were investigated experimentally. [bmim][PF₆] was chosen as a typical representative for dialkylimidazolium ionic liquids and because liquid-liquid demixing with organic solvents is already known. Turbidity measurements and UV-spectroscopy were used to determine the miscibility gap.

All three alcohol-contained systems show an upper critical solution temperature, UCST. With increasing chain length of the alcohol the miscibility gap widens and the critical solution temperature increases. In the system with cyclohexane no UCST was found, but the solubility of cyclohexane in [bmim][PF₆] increases with increasing temperature. A different behaviour was observed in the investigations of the system (butylacetate + [bmim][PF₆]) - an expansion of the miscibility gap with increase of the temperature was observed. The investigations with toluene and chloroform were governed by problems with the turbidity method. A successful application of that method is only possible, when the mixture reveals a phase split when the phase boundary is crossed. However, when the demixing is delayed - for example, by slow kinetics of a phase transition from a metastable liquid phase - the turbidity method

does not provide good experimental data. For the systems with an alcohol the new experimental results are in good agreement with some of the literature data.

The new experimental liquid-liquid phase equilibrium data were correlated. The UNIQUAC method [19] was used for the correlation of the new results of the three binary systems containing alcohol. The experimental results of all binary systems, except for the mixture with chloroform, were also compared to predictions from the quantum chemistry based method COSMO $_{therm}$ [15-18], using the software versions C1.2 (release 05.02), C1.2 (release 01.03) and C2.1 (release 01.04). These methods predicted an upper critical solution temperature for all systems, except for the mixture with butylacetate, where no miscibility gap was found. However, there are generally rather large differences between such predictions for the compositions of the coexisting phases and the experimental results.

The second part of the present work deals with systematic investigations of the phase equilibrium of systems, which are important for the first large-scale production process, that uses ionic liquids in chemical engineering: the BASIL-process [1,2]. A part of the experimental work dealt with liquid-liquid equilibrium of the binary mixture (butylacetate (BAc) + 1-methylimidazolium hydrochloride (HMIMCl)). That mixture is important in acid scavenging with an imidazolium compound (auxiliary base). The (BAc + HMIMCl) system exists in liquid state above about 80 °C. The measurements were performed at temperatures from 85 °C to 110 °C. A wide miscibility gap was found in that region. On the basis of the experimental data and the general behaviour of the system the complete phase diagram of this system was constructed.

Furthermore, extensive experimental work was devoted to liquid-liquid, liquid-solid and liquid-liquid-solid phase equilibria, on which the recovery of the organic base in the BASIL-process is based upon. In the BASIL-process an organic base (for example, 1-methylimidazole, 1-MIM) is used to scavenge the inorganic acid (for example, HCl), that is released in a chemical reaction. In such a step the organic base is transformed into an ionic liquid (for example, HMIMCl), that shows a liquid-liquid equilibrium with the reaction product (for example, BAc). The organic base has to be recovered. This step is commonly achieved by dissolving the ionic liquid into an aqueous solution of an inorganic base (for example, NaOH), followed by an extraction (for example, with 1-propanol). The basic engineering of that extraction process requires a model for the phase equilibrium in the quaternary system (for example, the system (water + 1-propanol + 1-MIM + NaCl)). The liquid-liquid, liquid-

solid and liquid-liquid-solid phase equilibria in that system, as well as in the binary and ternary subsystems, were investigated experimentally at 25, 40 and 60 °C. The quantitative determination of the compositions of the coexisting liquid phases was made by pH-titration, ion-chromatography, gas-chromatography and Karl-Fischer titration.

The modelling of the phase equilibrium is based on a model by Pérez-Salado Kamps [111] for the excess Gibbs energy of liquid mixed solvent systems, that contain additional solutes (e.g., strong electrolytes and gases). The modelling has been performed in another PhD-dissertation (M. Vogt [110]).

Due to commercial interests [1] future work is to deal with extensions of the experimental investigations to mixtures with pyridinium-based ionic liquids and phosphin-compounds as a desired product and a quaternary system, which results from recycling of a pyridinium-based IL and the recovery of a pyridinium-based auxiliary base. The development and testing of models for predicting the phase equilibria in similar systems can be continued, based on the theoretical works in [110] and on the results of the present work.

3.1.3.5	<i>BMIM[PF₆] + Butylacetat</i>	35
3.1.3.6	<i>BMIM[PF₆] + Toluol</i>	36
3.1.3.7	<i>BMIM[PF₆] + Chloroform</i>	37
3.2	1-Methylimidazolium Hydrochlorid (HMIMCl).....	39
3.2.1	<i>BASIL-Verfahren-Schema</i>	39
3.2.1.1	<i>Allgemeine Information</i>	39
3.2.1.2	<i>Schema des in der Arbeit betrachteten Reaktionsbeispiels</i>	40
3.2.2	<i>Untersuchte Systeme, Materialien und Messmethoden</i>	41
3.2.2.1	<i>Materialien</i>	41
3.2.2.2	<i>Messmethoden</i>	42
3.2.3	<i>Vorgehensweise, Ergebnisse, Diskussion und Vergleich mit der Literatur</i>	48
3.2.3.1	<i>HMIMCl + Butylacetat</i>	48
3.2.3.2	<i>NaCl + 1-Propanol + H₂O + 1-MIM</i>	51
-	<i>Binäre Subsysteme</i>	52
-	<i>Ternäre Subsysteme</i>	55
-	<i>Quaternäres System (1-PrOH + NaCl + H₂O + 1-MIM)</i>	63
3.2.4	<i>Qualität der Messwerte</i>	70
3.2.4.1	<i>Vorgehensweise bei Untersuchungen im LLE-Gebiet</i>	70
3.2.4.2	<i>Vorgehensweise bei Untersuchungen im SLLE-Gebiet</i>	72
3.2.4.3	<i>Vorgehensweise bei Untersuchungen im SLE-Gebiet</i>	74
3.2.4.4	<i>Zusammenfassung zur Qualität der Messwerte</i>	74
4.	Modellierung.....	76
4.1	Flüssig-flüssig Gleichgewichte binärer Systeme aus ([bmim][PF ₆] + organisches Lösungsmittel).....	76
4.1.1	<i>UNIQUAC-Modell (Universal Quasichemical Modell)</i>	76
4.1.1.1	<i>Ansätze</i>	76
4.1.1.2	<i>Ergebnisse</i>	78
4.1.2	<i>Die COSMO-RS Modell (Conductor-like Screening Model for Real Solvents)</i>	80
4.1.2.1	<i>Details der Vorgehensweise</i>	81
4.1.2.2	<i>Ergebnisse</i>	83

4.2 NaCl + 1-Propanol + H ₂ O + 1-MIM.....	87
4.2.1 Modell von Pérez-Salado Kamps.....	87
- Ideale Mischung.....	87
- Modell für die Gibbssche Exzessenergie.....	88
5. Zusammenfassung.....	92
6. Literaturverzeichnis.....	96
Anhang: Ergänzungen zu der Arbeit.....	102

Formelzeichen, Abkürzungen und Indizes

Lateinische Formelzeichen

1, 2	Komponente 1, bzw. 2
a	Aktivität
a	Kalibrierfaktor
a	UNIQUAC-Parameter
A	Peakfläche
A_ϕ	Debye-Hückel Parameter
A, B	Stoff A, bzw. B
b	UNIQUAC-Parameter
b	Parameter im Modell von Á. Pérez-Salado Kamps (= 1,2)
c	Stoffmengenkonzentration (Molarität), mol/l
D	Determinante
e	Elementarladung (= $1,602177 \cdot 10^{-19}$ C)
f	Freiheitsgrad
f	Debye-Hückel Term
G	Gibbssche Energie
i	Komponente i
I	Ionenstärke
k_B	Boltzmann-Konstante (= $1,38066 \cdot 10^{-23}$ J/K)
l	Abkürzung im UNIQUAC-Modell
m	Masse
m	Molalität, mol/kg
\bar{m}	mittlere berechnete Masse bei der Fehlerrechnung
m°	Referenzmolalität (= 1 mol/kg)
M	IL-Kation im COSMO-RS
M	Molmasse
M^*	relative Molmasse im Modell von Á. Pérez-Salado Kamps
MX	ionische Flüssigkeit im COSMO-RS
n	Molzahl
N	Anzahl der Komponenten

N_A	Avogadro-Zahl ($= 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
p	Druck
q	Oberflächenparameter
r	Volumenparameter
R	universelle Gaskonstante ($= 8,3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)
S	Entropie
t	Temperatur, Grad Celsius
T	Temperatur, Kelvin
V	Volumen
w	Massenanteil
x	Molanteil
\bar{x}	stöchiometrische Zusammensetzung im COSMO-RS
X	IL-Anion im COSMO-RS
\tilde{X}	Zusammensetzung des salzfreien Lösungsmittelgemisches
z	Koordinationszahl im UNIQUAC-Modell
z	Ladungszahl im Modell von Á. Pérez-Salado Kamps

Griechische Formelzeichen

α	Phasenbezeichnung
β	Phasenbezeichnung
γ	Aktivitätskoeffizient
Δ	Differenzgröße
ε	relative dielektrische Konstante
ε_0	elektrische Feldkonstante ($= 8,8541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{N} \cdot \text{m}^2)$)
λ	osmotischer Virialkoeffizient
μ	chemisches Potential
μ	osmotischer Virialkoeffizient
π	Anzahl der Phasen
π	Phasenbezeichnung
π	Kreiszahl ($= 3,141592653$)
θ	relativer Oberflächenanteil
ϕ	pseudo-chemisches Potential im COSMO-RS Modell

ϕ	relativer Volumenanteil
σ	Abschirmladungsdichte
σ	Standardabweichung
ρ	Dichte
Ψ	binärer UNIQUAC-Parameter

Abkürzungen

BAC	Butylacetat
BASIL	Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids
BETI ⁻	Bis(perfluoroethyl-sulfonyl)imid-Anion
BF ₄ ⁻	Tetrafluoroborat-Anion
[bmim] ⁺	Butyl-Methylimidazolium-Kation
[bmim][PF ₆]	1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphat
[bmim][Tf ₂ N]	1-Butyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imid
Br ⁻	Bromid-Anion
Bu	Butyl-Rest
1-BuOH	Butanol
Cl ⁻	Chlorid-Anion
CP	Cloud point (Trübungsmethode)
DSC	Differential Scanning Calorimetry
[emim][AlCl ₄]	Ethyl-methylimidazolium Tetrachloroaluminat
[emim][BF ₄]	Ethyl-methylimidazolium Tetrafluoroborat
[emim][CF ₃ CO ₂]	Ethyl-methylimidazolium Trifluoroacetat
[emim][CF ₃ SO ₃]	Ethyl-methylimidazolium Trifluoromethan-sulfonat
[emim][Cl]	Ethyl-methylimidazolium Chlorid
[emim][EtSO ₄]	Ethyl-methylimidazolium Ethylsulfat
[emim][N(CN) ₂]	Ethyl-methylimidazolium Dicyanamid
[emim][NO ₂]	Ethyl-methylimidazolium Nitrit
[emim][NO ₃]	Ethyl-methylimidazolium Nitrat
Et	Ethyl-Rest
EtOH	Ethanol
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie

Hal ⁻	Halogenid-Anion
HB, HB'	Hilfsbase
HF	Fluorwasserstoff - Gas
HMIMCl	1-Methylimidazolium Hydrochlorid
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HX	Säure
I ⁻	Iodid-Anion
IC	Ionenchromatographie
IL	ionic liquid, ionische Flüssigkeit
Konz.	Konzentration
kr	kritisch
L	flüssige Phase, einphasiges flüssiges Gebiet
LLE	flüssig-flüssig Gleichgewicht
LM	Lösungsmittel
Me	Methyl-Rest
1-MIM	1-Methylimidazol
[mim][HSO ₄]	Methylimidazolium Hydrogensulfat
OKEP	oberer kritischer Entmischungspunkt
OPh	Oberphase
PF ₆ ⁻	Hexafluorophosphat-Anion
Pr	Propyl-Rest
1-PrOH	1-Propanol
R	Alkylrest
Ref	Referenzzustand
RTIL	Room temperature ionic liquid
SLE	fest-flüssig Gleichgewicht
SLLE	fest-flüssig-flüssig Gleichgewicht
SSE	fest-fest Gleichgewicht
SSLE	fest-fest-flüssig Gleichgewicht
TEA	Triethylamin
Tf ₂ N ⁻	Bis-Triflat-Imid-Anion, Bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imid-Anion
TfO ⁻	Triflat-Anion, Trifluoromethan-sulfonat-Anion
UKEP	unterer kritischer Entmischungspunkt
UPh	Unterphase

Tiefgestellte Indizes

1, 2	Komponente 1, bzw. 2
1 ÷ 4	Alkylreste 1 ÷ 4
I, II	Phase I, bzw. II
I, II	Term I, bzw. Term II im Modell von Á. Pérez-Salado Kamps
A	bzgl. Stoff A
A	organisches Lösungsmittel im COSMO-RS
AlkOH	Alkohol
B	bzgl. Stoff B
BAc	Butylacetat
1-BuOH	1-Butanol
Chl	Chloroform
conv	Konversionsterm im Modell von Á. Pérez-Salado Kamps
Cycl	Cyclohexan
EtOH	Ethanol
ges	gesamt
HMIMCl	1-Methylimidazolium Hydrochlorid
i, j, k, l	Komponente i, bzw. j, bzw. k, bzw. l
ij	zwischen Komponente i und j
kj	zwischen Komponente k und j
LM	Lösungsmittel
m	Alkylrest m
M	bzgl. IL-Kation im COSMO-RS
MX	bzgl. IL im COSMO-RS
n	Alkylrest n
n	bei konstanter Zusammensetzung
Nik	Nikotin
p	bei konstantem Druck
Ph	Phenol
Pitzer	Pitzer-Term im Modell von Á. Pérez-Salado Kamps
1-PrOH	1-Propanol
rein liq.	reine flüssige Komponente
t	Transfereigenschaft

T	bei konstanter Temperatur
Tol	Toluol
Trieth	Triethylamin
w	Wasser
X	bzgl. IL-Anion im COSMO-RS

Hochgestellte Indizes

'	Phase ', obere Phase
"	Phase ", untere Phase
I	Phase I, obere Phase
II	Phase II, untere Phase
ber	berechnet
comb	kombinatorischer Beitrag
C	kombinatorisch
E	Exzess
ideal	ideales Verhalten
1-MIM	1-Methylimidazol
(m)	in der Molalitätsskala
Mix	Gemisch
N	Komponente N
1-PrOH	1-Propanol
res	residualer Beitrag
R	residual
Real	reales Verhalten
Ref	Referenzzustand
Sch	Schmelz (-temperatur, -punkt)
soll	Sollwert
(x)	in der Molenbruchskala
∞	in unendlicher Verdünnung

Chemische Formeln

AlCl_4^-	Tetrachloroaluminat-Anion
-------------------	---------------------------

Formelzeichen, Abkürzungen und Indizes

CF_3CO_2^-	Trifluoroacetat-Anion
CF_3SO_3^-	Triflat-Anion
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	Bis-Triflat-Imid-Anion
CH_3	Methyl-Rest
C_2H_5	Ethyl-Rest
C_3H_7	Propyl-Rest
C_4H_9	Butyl-Rest
$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$	1-Methylimidazolium Hydrochlorid
C_6H_{13}	Hexyl-Rest
CH_3COO^-	Acetat-Anion
$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{F}_6\text{PN}_2$	1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphat
CH_3SO_3^-	Methansulfonat-Anion
HSO_4^-	Hydrosulfat-Anion
NO_3^-	Nitrat-Anion
$\text{N}(\text{CN})_2^-$	Dicyanamid-Anion

1. Einleitung

Der Begriff der Nachhaltigkeit gewinnt in der chemischen Industrie zunehmend an Bedeutung. Dabei geht es vor allem darum, Ressourcen zu schonen und Umweltbelastungen so gering wie möglich zu halten. In diesem Zusammenhang sind effizientere Verfahren, bei denen weniger Abfall produziert und weniger Energie verbraucht wird, von großem Interesse. Der Umsatz und die Kinetik einer chemischen Reaktion, sowie das Ausmaß der entstehenden Nebenprodukte hängen häufig auch vom Lösungsmittel ab, in dem die Reaktion durchgeführt wird. Deshalb besteht in der chemischen Technik ein großes Interesse an der neuartigen Lösungsmittelklasse der „ionischen Flüssigkeiten“. Ionische Flüssigkeiten sind Salze mit einem Schmelzpunkt unter ca. 100 °C. Durch die breite Auswahl von Anionen und Kationen erwartet man die thermophysikalischen und thermochemischen Eigenschaften in weiten Bereichen einstellen zu können. Wegen dieser Variabilität wird der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten nicht nur in der chemischen Technik, sondern in vielen weiteren Bereichen erforscht [1,2,54,62,82-88,106].

Eine der einstellbaren thermophysikalischen Eigenschaften ist die Mischbarkeit einer ionischen Flüssigkeit mit Wasser, bzw. mit organischen Lösungsmitteln. Das Auftreten von Mischungslücken kann z.B. bei der Aufarbeitung von Reaktionsprodukten in Extraktionsverfahren von großer Bedeutung sein. Obwohl Systeme mit ionischen Flüssigkeiten in vielen Bereichen der chemischen Industrie diskutiert werden, sind bisher nur wenige industrielle Anwendungen bekannt geworden. So werden ionische Flüssigkeiten (als Hilfs-, bzw. Zwischenprodukte) im BASIL-Verfahren der BASF [1,2] verwendet. In einem typischen Beispiel eines BASIL-Prozesses entsteht in einer chemischen Umsetzung neben dem Wertstoff eine Säure. Zur Erhöhung des Umsatzes muss diese Säure möglichst entfernt werden. Dies geschieht im BASIL-Verfahren durch Neutralisation mit einer organischen Base, z.B. einer Imidazolium-Verbindung. Dabei entsteht eine ionische Flüssigkeit, die mit dem Wertprodukt, bzw. dem Nebenprodukt eine Mischungslücke bildet und so die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches vereinfacht. Häufig beschleunigt die organische Base die Reaktion deutlich. Dann kann die Reaktion, die früher in einem Rührkesselreaktor durchgeführt wurde, in einem kurzen Rohrreaktor (im Extremfall in einer Reaktionsdüse) durchgeführt werden. Aus der ionischen Flüssigkeit muss im Verfahren die organische Base wieder zurückgewonnen werden.

Dies geschieht i.d.R. durch chemische Umsetzung mit einer anorganischen Base und Rückgewinnung durch extraktive und destillative Verfahren.

Zur verfahrenstechnischen Auslegung solcher Prozesse mit ionischen Flüssigkeiten werden thermodynamische Modelle für die beteiligten Phasengleichgewichte benötigt. Die Modelle müssen zunächst eine zuverlässige Korrelation der Phasengleichgewichte, im nächsten Schritt eine Extrapolation und eine Vorhersage ermöglichen. Zum Entwickeln und Validieren solcher Modelle sind zuverlässige experimentelle Daten für die interessierenden Phasengleichgewichte erforderlich. In diesem Zusammenhang entstand die vorliegende Arbeit, die sich mit experimentellen Untersuchungen von Phasengleichgewichten in Systemen mit ionischen Flüssigkeiten, bzw. deren Ausgangsstoffen beschäftigt.

Aus der Vielzahl möglicher ionischer Flüssigkeiten war 1-*n*-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphat, [bmim][PF₆], die erste systematisch untersuchte Substanz. Zu Beginn der hier vorgestellten Arbeiten hat man angenommen, dass [bmim][PF₆] vergleichsweise stabil ist und deshalb als Modellsubstanz für das Entwickeln und Testen thermodynamischer Modelle für Systeme mit ionischen Flüssigkeiten gut geeignet ist. In der Zwischenzeit wurde bekannt, dass [bmim][PF₆], insbesondere in Anwesenheit von Wasser, weniger stabil ist [3]. Die Qualität vieler bisher veröffentlichter Angaben zum Phasengleichgewicht [bmim][PF₆]-haltiger Systeme wird deshalb häufig angezweifelt. In der vorliegenden Arbeit wurden deshalb die Binodalkurven binärer, einen flüssig-flüssig Zerfall zeigender, Systeme aus [bmim][PF₆] und sieben organischen Lösungsmitteln (unter anderen - drei Alkohole) mittels Trübungstitation, bzw. photospektrometrischer Analyse experimentell bestimmt und mit Literaturangaben verglichen. Die Trübungstitation eignet sich vergleichsweise gut für solche Untersuchungen, wenn die gegenseitige Löslichkeit der Komponenten hoch ist. Sie kommt jedoch an Grenzen, wenn beim Überschreiten der Phasengrenze vergleichsweise stabile, metastabile Phasen auftreten. Dann kann die Phasengrenzkurve im Experiment teilweise weit überschritten werden, bevor ein Phasenzерfall beobachtet wird. Sie wird andererseits dann unbrauchbar, wenn die Löslichkeit einer Komponente in der anderen so gering ist, dass die in einem Titrationsschritt zum Erreichen der Trübung zuzugebende Menge zu gering ist, um sie ausreichend genau bestimmen zu können. In der vorliegenden Arbeit wurde dieses Problem durch die Anwendung der UV/Vis - Spektroskopie erfolgreich gelöst, wobei die Absorption des bmim-Kations im UV-

Bereich genutzt wird. Die Methode ist für die zuverlässige Bestimmung geringer Konzentrationen geeignet, solange sich die Absorptionsspektren der beiden Komponenten nicht überschneiden. Im Zusammenhang mit ionischen Flüssigkeiten ist sie insbesondere für alkohol- und wasserhaltige Systeme anwendbar [14].

Ein zweiter (größerer) Schwerpunkt der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit befasst sich mit Phasengleichgewichten im Zusammenhang mit der Rückgewinnung einer organischen Base aus einer ionischen Flüssigkeit, die im BASIL-Verfahren von Bedeutung ist. Das in der vorliegenden Arbeit im Detail untersuchte System wurde aus der Patentliteratur [2] ausgewählt. Es wurden Systeme, die beim Produktionsprozess, bzw. bei der Aufarbeitung entstehen, untersucht. Das Produktgemisch aus einer, als Zwischenprodukt entstehenden, ionischen Flüssigkeit (hier 1-Methylimidazolium Hydrochlorid, HMIMCl) und dem Wertstoff (hier Butylacetat) hat ein komplexes Phasenverhalten und zeigt bei Temperaturen über 80 °C ein flüssig-flüssig Gleichgewicht. Dieses Phasengleichgewicht wurde experimentell untersucht. Im BASIL-Verfahren wird die vom Produktgemisch abgetrennte ionische Flüssigkeit zur Rückgewinnung der organischen Base aufgearbeitet. Dabei wird z.B. die ionische Flüssigkeit in einer wässrigen Lösung mit Natronlauge (unter Bildung von Kochsalz) umgesetzt und die dabei entstehende organische Base mit Hilfe von 1-Propanol extrahiert. Für das „Basic Engineering“ dieses Verfahrens müssen flüssig-flüssig, fest-flüssig und flüssig-flüssig-fest Phasengleichgewichte quaternärer, wässrig/organischer, salzhaltiger Mischungen bekannt sein. Solche Phasengleichgewichte (und von ternären Subsystemen) wurden in der vorliegenden Arbeit experimentell bestimmt und damit die Grundlage für die Entwicklung und Erprobung eines thermodynamischen Modells zur Beschreibung solcher Phasengleichgewichte geschaffen. Bei den experimentellen Untersuchungen wurden Proben aus den koexistierenden Phasen entnommen und durch verschiedene Methoden analysiert. Ein Schwerpunkt der Arbeiten am quaternären System lag dabei auch auf der Entwicklung von Methoden zur Validierung der Messergebnisse.

In parallel dazu am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik an der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführten Forschungsarbeiten wurden einige der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Phasengleichgewichte mit Standardmethoden der Thermodynamik der Phasengleichgewichte korreliert. Dazu wurden zur Beschreibung des flüssig-flüssig Gleichgewichts binärer Systemen mit [bmim][PF₆]

die semiempirische UNIQUAC-Methode von Abrams und Prausnitz [19] und die auf quantenchemischen Ansätzen basierende COSMO-RS Methode von Klamt [15-18,105] verwendet. In einer parallel laufenden Dissertation (M. Vogt [110]) wird eine von Á. Pérez-Salado Kamps [111] für Beschreibung der Gibbsschen Exzessenergie salzhaltiger Systemen mit zwei oder mehreren Lösungsmitteln entwickelte und für die säurefängerhaltigen Lösungen erweiterte Methode verwendet, um die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Phasengleichgewichte zu modellieren. Diese Methoden werden in der Arbeit kurz vorgestellt.

2. Grundlagen

2.1 Ionische Flüssigkeiten - neuartige flüssige Materialien

2.1.1 Kurze Geschichte

Ionische Flüssigkeiten (engl.: ionic liquids, IL, oder RTIL - room temperature ionic liquids) sind Salze, die bei Temperaturen unter etwa 100 °C flüssig vorliegen. Sie stellen eine neuartige Lösungsmittelklasse mit ionischem Charakter dar. Ionische Flüssigkeiten sind seit 1914 bekannt. Damals erschien eine Publikation von Paul Walden [20], in der die Verbindung Ethylammoniumnitrat mit einem Schmelzpunkt von 12 °C beschrieben wurde. In den folgenden Jahren beschäftigten sich vor allem elektrochemische Publikationen [21,22] mit den Eigenschaften der neuartigen Substanz. Die Substanzklasse selbst fand jedoch relativ wenig Beachtung. Erst mit der Synthese von Chloroaluminat-Schmelzen im Jahr 1983 [23] als nicht-wässrige und polare Lösungsmittel für Übergangsmetallkomplexe, erkannte man das breite Anwendungsgebiet von ionischen Flüssigkeiten. Die ersten Publikationen über deren Einsatz als Katalysatoren [24] und als Lösungsmittel [25] für organische Reaktionen erschienen Ende der achtziger Jahre. Die Synthese von hydrolysestabilen ionischen Flüssigkeiten, z.B. mit Tetrafluoroborat-Ionen, (BF_4^-), gelang 1992 der Arbeitsgruppe von Wilkes [26]. Ein weiterer Meilenstein bedeutete die Entwicklung ionischer Flüssigkeiten mit den Triflat-, (CF_3SO_3^- ; TfO^-), und Bis-Triflat-Imid-, (CF_3SO_2) $_2\text{N}^-$; Tf_2N^-) Anionen durch Grätzel und Bonhôte [45]. Erst die Verfügbarkeit solcher Nicht-Chloroaluminat-Systeme hat zu einem stetig wachsenden, sowohl akademischen als auch industriellen Interesse an ionischen Flüssigkeiten geführt. Dies belegt auch die Entwicklung der Anzahl an Veröffentlichungen und Patenten zum Stichwort „ionic liquids“ von etwa 300 im Jahre 1997 auf etwa 3700 im Jahre 2007 - vgl. Abb. 2.1.

Zahlreiche Patente und Publikationen beschäftigen sich z.B. mit der Synthese neuer ionischer Flüssigkeiten [27-29], deren Anwendung als Lösungsmittel und Katalysatoren [30-32], mit der systematischen Untersuchung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften [33-35], mit toxikologischen Untersuchungen [36-38] und ihrer Anwendung im Bereich analytischer Trennprozesse [39-43]. Zurzeit sind über eintausend ionische Flüssigkeiten bekannt. Viele dieser Verbindungen sind

noch wenig untersucht. Mehr als 300 Verbindungen - überwiegend im Labor hergestellt - sind bereits auf dem Markt [54].

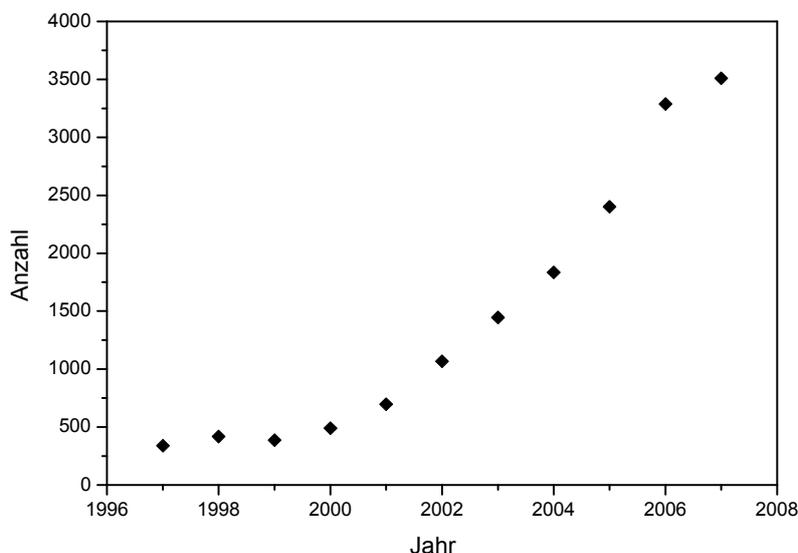


Abb. 2.1 Anzahl der Veröffentlichungen und Patente zum Suchbegriff „ionic liquids“ in SciFinder [46]

Die Verfügbarkeit und der zurzeit noch hohe Preis (für Imidazolium-basierte ionische Flüssigkeiten typischerweise 200 bis 1000 Euro/kg) stellen noch Einschränkungen im Hinblick auf technische Anwendungen dar. Abschätzungen zeigen allerdings, dass bei einer Produktion im Tonnenmaßstab, z.B. von [emim]EtSO₄, die Verkaufspreise auf 30 bis 50 Euro/kg fallen sollten [62]. Ionische Flüssigkeiten werden - wegen ihres häufig vernachlässigbar geringen Dampfdrucks - als „grüne“ Lösungsmittel bezeichnet. Der Begriff „grüne“ Chemie wurde bereits vor einigen Jahren geprägt. Er steht unter anderem für chemische Verfahren, die hohen Anforderungen bezüglich Ressourcenschonung und Umweltschutz genügen [55,56].

Bisher übliche Lösungsmittel sind i.d.R. leicht entzündlich, flüchtig und zum Teil sehr toxisch. Deshalb sind ökologische und sicherheitstechnische Probleme unvermeidlich. Als Alternative werden seit etwa 20 Jahren vermehrt einerseits „überkritische“ Fluide [56,58] und andererseits ionische Flüssigkeiten [56,57] als Lösungsmittel diskutiert. Im folgenden Abschnitt werden ausgewählte, typische ionische Flüssigkeiten mit ihren Eigenschaften und Anwendungsgebieten beschrieben.

2.1.2 Eigenschaften und Anwendungsgebiete

Ionische Flüssigkeiten besitzen folgende charakteristische Eigenschaften:

- Sie bestehen aus Ionen.
- Sie schmelzen bei Temperaturen unter 100 °C.
- Sie haben keinen, bzw. einen sehr geringen Dampfdruck unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur, d.h. sie verdampfen und verdunsten nicht.
- Sie sind in einem weiten (häufig über 300 K umfassenden) Temperaturbereich flüssig.
- Sie sind nicht brennbar.

Ihre weiteren Charakteristiken unterscheiden sich von Salz zu Salz. Da sie aus Ionen bestehen, lassen sich ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften durch Variation des Kations oder Anions beeinflussen. So lassen sich z.B. die thermische Stabilität, der Schmelzpunkt oder die Löslichkeitseigenschaften einstellen. Die Abb. 2.2 zeigt einige häufig verwendete typische Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten.

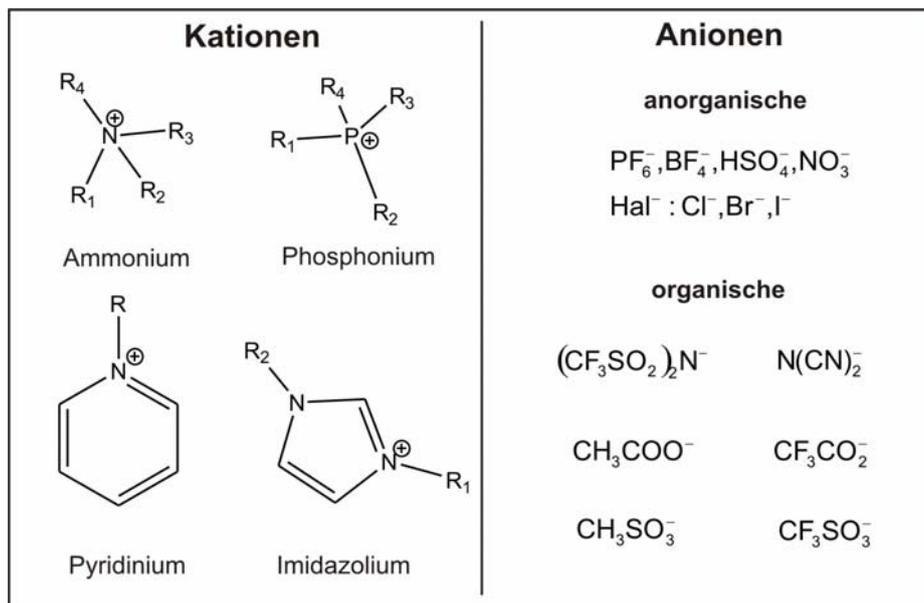


Abb. 2.2 Typische Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten

Zu den zurzeit wichtigsten Kationen zählen Ammonium-, Phosphonium-, Pyridinium- und vor allem Imidazolium-Verbindungen. In den zurzeit wichtigsten ionischen Flüssigkeiten findet man anorganische Anionen (z.B. Halogenide, wie Chlorid, Fluorid und Bromid) aber auch organische Anionen (z.B. Acetat (CH₃COO⁻) oder Bis-Triflat-Imid (Tf₂N⁻)). Durch die große Anzahl möglicher Kationen und Anionen erwartet man,

die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten an das jeweilige Anwendungsgebiet anpassen zu können. Deshalb ist im Zusammenhang mit ionischen Flüssigkeiten der Begriff „designer solvents“ häufig zu finden.

Eine Übersicht über alle in der Arbeit erwähnten Ionen, mit ihrem Namen, ihrer chemischen Formel, ihrer Struktur und der verwendeten Kurzform, ist in der Tabelle A1 im Anhang A.1 aufgeführt.

2.1.2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften Imidazolium-basierter ionischer Flüssigkeiten

Der weitaus überwiegende Teil der in der offenen Literatur zu findenden Publikationen beschäftigt sich mit ionischen Flüssigkeiten, deren Kationen aus einer Imidazolium-Verbindung bestehen. Im Folgenden werden die physikalisch-chemischen und toxikologischen Eigenschaften der wichtigsten Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten zusammengefasst.

Schmelzpunkt

Die Ladungsverteilung in den Ionen [47], die Symmetrie der Ionen [48,49] und die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Ionen [45] sind wichtige Einflussgrößen auf den Schmelzpunkt einer Substanz. Beim Vergleich der Strukturen von anorganischen Salzen einerseits und ionischen Flüssigkeiten andererseits findet man einen Grund für die - im Vergleich zu anorganischen Salzen - niedrige Schmelztemperatur (z. B. 60 °C bei 1-Propyl-3-Methylimidazolium-Chlorid gegenüber 803 °C bei NaCl) darin, dass das kleine anorganische Kation durch ein - im Vergleich dazu - riesiges (und asymmetrisches) organisches Kation ersetzt wurde. In der Literatur sind zahlreiche systematische Untersuchungen zum Einfluss der Alkylseitenkette des Kations auf den Schmelzpunkt bekannt (z.B. Holbrey und Seddon [50], Visser et al. [51], Dzyuba und Bartsch [52] und Chun et al. [53]). Danach sinkt die Schmelztemperatur bei einer Verlängerung der Alkylkette im Kation bis zum Hexyl-Rest und steigt dann bei weiterer Verlängerung wieder an. Als Beispiel werden in der Abb. 2.3 ionische Flüssigkeiten betrachtet, die aus einem Imidazolium-Kation und dem Chlorid-Anion bestehen. Sind an beiden Stickstoffatomen im Imidazolium-Ring Methylgruppen vorhanden, beträgt die Schmelztemperatur ca.

125 °C, ersetzt man eine der Methylgruppen durch eine längere Alkylgruppe, so sinkt die Schmelztemperatur, z.B. durch Substitution durch die Hexylgruppe, auf -75 °C.

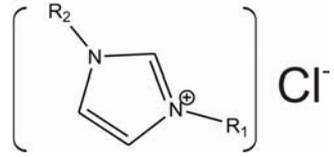
	Alkylreste	$t^{\text{Sch}}, \text{ }^{\circ}\text{C}$
		$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$
	$R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$	87
	$R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{C}_3\text{H}_7$	60
	$R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{C}_4\text{H}_9$	41
	$R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{C}_6\text{H}_{13}$	-75

Abb. 2.3. Einfluss des Kations auf die Schmelztemperatur von Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten mit einem Alkylrest mit Chlorid als Anion

Auch das Anion hat einen Einfluss auf die Schmelztemperatur. Bei gleichem Kation sinkt die Schmelztemperatur mit einer Vergrößerung des Anions. Die Tabelle 2.1 zeigt als Beispiel die Schmelztemperaturen verschiedener Salze mit dem gemeinsamen Kation 1-Ethyl-3-Methylimidazolium, [emim]. Ersetzt man z.B. Chlorid durch Trifluoroacetat (CF_3CO_2) so sinkt die Schmelztemperatur von 87°C auf -14°C.

Tabelle 2.1 Einfluss des Anions auf die Schmelztemperatur von IL [26,45,59,77]

Imidazoliumsalz	$t^{\text{Sch}}, \text{ }^{\circ}\text{C}$
[emim]Cl	87
[emim]NO ₂	55
[emim]NO ₃	38
[emim]AlCl ₄	7
[emim]BF ₄	6 ^{Glasübergang}
[emim]CF ₃ SO ₃	-9
[emim]CF ₃ CO ₂	-14

Viele ionische Flüssigkeiten besitzen keinen klassischen Schmelzpunkt, bzw. Gefrierpunkt, sondern einen Übergang in den Glaszustand. Der Grund dafür ist in ihrer Struktur zu suchen. Es schmelzen/gefrieren Stoffe, die kristallin sind und der Prozess der Verflüssigung/des Erstarrens mit einer Strukturumwandlung begleitet ist. Der Glaszustand ist charakteristisch für amorphe Stoffe, deren Moleküle schon im

festen Zustand ungeordnet vorliegen. Der Übergang vom Glaszustand in den flüssigen Zustand unterscheidet sich vom Schmelzen darin, dass keine Energie zugeführt werden muss, da kein Gitter aufgelöst werden muss. Kristalline Stoffe können in den glasartigen Zustand gebracht werden, indem die Schmelze so schnell abgekühlt wird, dass zur Kristallisation keine Zeit bleibt. Dabei wird die Flüssigkeit unterkühlt ($T < T^{\text{Sch}}$). Die ionischen Flüssigkeiten, wegen ihres hohen Maßes an Asymmetrie, kristallisieren im Allgemeinen nicht leicht und neigen damit zur Unterkühlung bis hin zu einer glasartigen Erstarrung.

In einigen Publikationen wurden die Glasübergangstemperaturen ionischer Flüssigkeiten als Schmelzpunkt interpretiert. Deswegen sind in der Literatur große Differenzen in den Phasenübergangstemperaturen zu bemerken [12,35,50,52,61,77]. Z.B. sind für die Schmelztemperatur von [bmim][PF₆] Angaben von -61 bis 11°C zu finden [77].

Ein weiterer interessanter Befund besteht im großen Einfluss gelöster Gase auf den Schmelzpunkt einiger ionischer Flüssigkeiten. So wurde von J. Kumelan [persönliche Mitteilung] festgestellt, dass eine, bei Raumtemperatur flüssige, Probe der ionischen Flüssigkeit 1-Methylimidazolium Hydrogensulfat, [mim][HSO₄], beim Entgasen erstarrt (Prozedur des Entgasens in [91] beschrieben). Die Literaturangabe für die Schmelztemperatur dieser ionischen Flüssigkeit ist 39 °C [71].

Typisch für viele ionische Flüssigkeiten ist, dass sie in einem großen Temperaturbereich flüssig vorliegen. Dieser Temperaturbereich ist nach oben nicht durch die Siedetemperatur, sondern durch den Beginn der Zersetzung begrenzt. Die Zersetzung beginnt i.d.R. - je nach Aufbau der ionischen Flüssigkeit - bei Temperaturen zwischen etwa 270 und 430 °C. Sie kann jedoch schon bei deutlich niedrigen Temperaturen - wie bei PF₆-basierten ionischen Flüssigkeiten schon bei 50 °C [12] - beobachtet werden (dann unter Bildung von HF). Tokuda et al. [33] und Fredlake et al. [35] zeigen, dass die Zersetzungstemperatur für ionische Flüssigkeiten mit dem [bmim]-Kation in folgender Reihenfolge sinkt: PF₆⁻ > BF₄⁻ ~ Tf₂N⁻ > TfO⁻ > BETI⁻ >> CF₃CO₂⁻. Mit BETI⁻ wird das Bis(perfluoroethylsulfonyl)imid-Anion bezeichnet.

Dichte

Die spezifische Dichte der meisten ionischen Flüssigkeiten liegt bei Umgebungstemperatur zwischen etwa 1 und 1,6 g/cm³. Sie sind demnach schwerer

als Wasser. In der Regel sinkt die Dichte mit zunehmender Länge der Alkylkette(n) am Kation [12,35]. Der Effekt verschiedener Substituenten am Imidazolium-Kation und festgehaltenem Aluminiumchlorid (AlCl_4^-)-Anion ist in der Abb. 2.4 gezeigt. Ersetzt man eine der beiden, bzw. beide Methylgruppen durch die Butylgruppe, so nimmt die Dichte um ca. 7 bzw. 13 % ab.

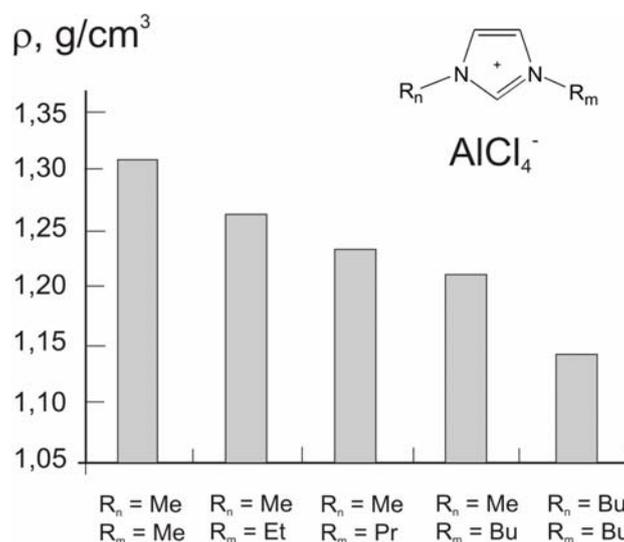


Abb. 2.4 Einfluss des Alkylrests im Imidazolium-Kations auf die Dichte ionischer Flüssigkeiten mit dem AlCl_4^- -Anion [35,77].

Viskosität

Viele ionische Flüssigkeiten besitzen eine öl-ähnliche Viskosität. Sie sind damit um zwei bis drei Größenordnungen zäher als herkömmliche, organische Lösungsmittel. So beträgt die dynamische Viskosität ionischer Flüssigkeiten bei Raumtemperatur zwischen 35 und 500 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, während die dynamische Viskosität von Toluol (Wasser) etwa 0,6 (0,9) $\text{mPa}\cdot\text{s}$ beträgt. Bonhôte et al. [45] und Sun et al. [63] haben Untersuchungen zum Einfluss der Kationen und Anionen auf die Viskosität durchgeführt. Die Viskosität von Bis-Triflat-Imid-basierten ionischen Flüssigkeiten ist i.d.R. eine Größenordnung geringer als die Viskosität der äquivalenten Hexafluorophosphate. Z.B. beträgt die dynamische Viskosität von $[\text{bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ etwa 52 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ [45] und von $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ca. 430 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ [12,77]. Die Verlängerung der Alkylseitenkette am Kation führt nicht unbedingt zu höheren Viskositäten. Bonhôte et al. [45] haben gefunden, dass für eine Alkylkettenlänge mit einem bis vier C-Atomen am 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Tf_2N^- die Viskosität mit steigender C-Atomzahl zuerst sinkt und dann wieder ansteigt. Die relativ hohe Viskosität ionischer Flüssigkeiten ist ungünstig für den Stofftransport und die Durchmischung in

heterogenen flüssig-flüssig Systemen. Sie kann aber bereits durch geringe Temperaturerhöhung [59,66,67] oder durch Zugabe kleiner Mengen organischer Cosolventien [59,68,69] (zum Teil deutlich) herabgesetzt werden. Neuere Entwicklungen z.B. von MacFarlane et al. [12,65] haben zu Anionen geführt - z.B. dem Dicyanamid-Anion $\text{N}(\text{CN})_2^-$ die in Verbindung mit Imidazolium-basierten Kationen - zu niedrig viskose ionische Flüssigkeiten mit niedrigem Schmelzpunkt führen (z.B. [emim] $[\text{N}(\text{CN})_2]$ mit einem Schmelzpunkt bei $-21\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Viskosität (bei $25\text{ }^\circ\text{C}$) von $21\text{ mPa}\cdot\text{s}$).

Lösungsmiteileigenschaften

Ionische Flüssigkeiten sind polare, nicht-kordinierte Substanzen. Es gibt sowohl wasserlösliche als auch mit Wasser nicht mischbare ionische Flüssigkeiten. Für die Mischbarkeit mit Wasser scheint vor allem das Anion verantwortlich zu sein, während das Kation einen deutlich geringeren Einfluss hat. Z.B. haben Seddon et al. [73] gezeigt, dass ionische Flüssigkeiten mit einem Imidazolium-basierten Kation dann mit Wasser vollständig mischbar sind, wenn sie ein Halogenid-, Nitrat-, oder Trifluoroacetat-Anion enthalten. Dagegen ergeben sich mit Hexafluorophosphat und Bis-Triflat-Imid mit Wasser nicht mischbare ionische Flüssigkeiten. Die Anionen BF_4^- und CF_3SO_3^- nehmen bei diesen Betrachtungen eine Zwischenstellung ein. Mit steigender Kettenlänge eines Substituenten im Kation nimmt die Mischbarkeit mit Wasser ab. Marsh et al. und Pereiro et al. haben die Mischbarkeit von C_mPF_6 -Salzen ($m = 4-8$) mit Alkoholen untersucht [8,78,79]. Sie beobachteten, dass die obere kritische Temperatur mit zunehmender Länge der Seitenkette des Kations sinkt. Die Zunahme der Kettenlänge des Alkohols bewirkt dagegen einen Anstieg der Entmischungstemperatur.

Toxizität

Die meisten heute bekannten ionischen Flüssigkeiten sind toxisch. Das zeigen neuere Untersuchungen [76] mit verschiedenen Testsystemen. Zahlreiche ionische Flüssigkeiten sind toxischer sowohl als die anorganischen Na-Salze mit demselben Anion, als auch übliche Lösungsmittel, wie Phenol, Toluol und Benzol. Die Toxizität (nicht nur Imidazolium-basierter) ionischer Flüssigkeiten wird vor allem vom Kation bestimmt. Sie nimmt i.d.R. mit wachsender Kettenlänge der Alkylsubstituenten zu [74-76]. Ausgeprägte Anioneneffekte wurden dagegen bisher nicht berichtet. Noch vor

wenigen Jahren war der Begriff „grüne“ Lösungsmittel für ionische Flüssigkeiten üblich. Dies gilt heute - wegen deren Toxizität - nicht mehr vor allem für ionische Flüssigkeiten, die PF_6^- bzw. BF_4^- -Anionen enthalten. Diese zersetzen sich schon in Anwesenheit geringer Mengen von Wasser unter Bildung von HF. Der Begriff „grüne Lösungsmittel“ wird heutzutage i.d.R. durch „neuartige flüssige Materialien“ ersetzt [72].

2.1.2.2 Verwendungsmöglichkeiten

Wegen ihrer einstellbaren Eigenschaften bieten sich für ionische Flüssigkeiten vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Die zurzeit wichtigsten sind in der Abb. 2.5 zusammengestellt.

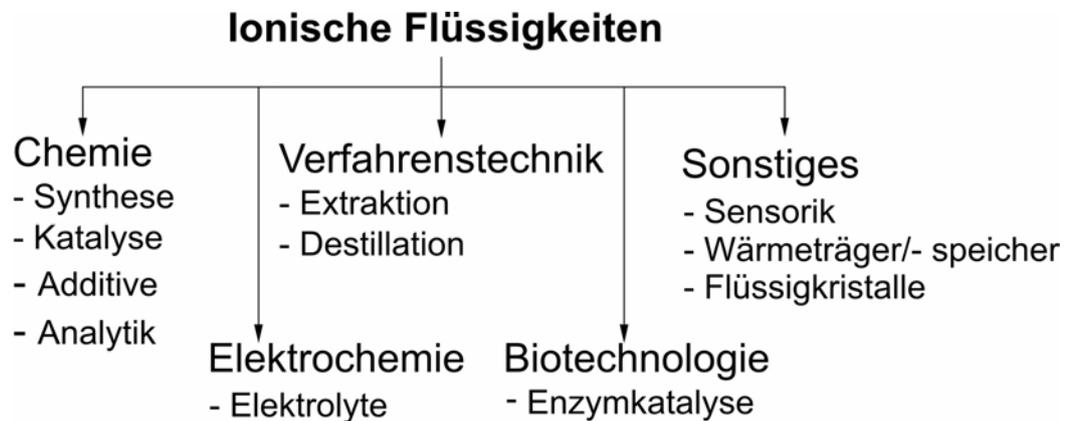


Abb. 2.5 Potentielle Anwendungsfelder ionischer Flüssigkeiten

Unter anderem werden sie als Lösungsmittel in der chemischen Synthese und Katalyse [54,62,82], als Additive [54,83,84], in der Verarbeitung von Metallen und Polymeren (z.B. von Zellulose [85,86]) eingesetzt. Bei mehreren analytischen Methoden, wie der Karl-Fischer-Titration, der Chromatographie, oder der Spektroskopie führen sie zu deutlicher Prozessverbesserung [54,87]. Wegen ihrer elektrischen Leitfähigkeit und hohen elektrochemischen Stabilität werden ionische Flüssigkeiten als Elektrolyte in Brennstoffzellen, Kondensatoren, Batterien und Farbstoffsolarzellen getestet [54,83,87]. Dank ihrer Mischeigenschaften sind sie als Hilfsstoffe für Trennprozesse geeignet [54,62,87,88]. In der Biotechnologie werden ionische Flüssigkeiten zur Leistungssteigerung von Enzymen eingesetzt [106]. Sie gewinnen auch in zunehmendem Umfang Verwendung als Sensormaterialien,

Schmierflüssigkeiten, Wärmeträger- und Wärmespeichermedien und als Flüssigkristalle für Displays [54].

Auf einigen Gebieten haben ionische Flüssigkeiten schon eine technisch/industrielle Bedeutung gewonnen. Sie werden in kleinen Mengen in Feuchtesensoren (Novasina-Axair, Schweiz, 2001), als Additive für Dispersionsfarben (Degussa, 2004) und Antistatik-Additive (Wandres Microcleaning, 2003) verwendet [54,83]. Mit der Einführung des BASIL-Verfahrens durch die BASF im Jahre 2002 erfolgte der erste große Durchbruch in der chemischen Industrie [1,2,54]. Weitere Anwendungen funktionieren im Technikummaßstab: z.B. im Difasol-Prozess zur Entschwefelung von Dieselmotorkraftstoff (Institut Francais du Petrole), als Hilfsstoffe zur Extraktivdestillation (BASF), oder zur Lagerung gefährlicher Gase (Air Products) [54].

2.2 Grundlagen der Mischphasenthermodynamik

Die Gleichgewichtsthermodynamik gibt Auskunft über die Zusammensetzung der auftretenden Phasen und deren Anzahl bei vorgegebener Temperatur und vorgegebenem Druck.

2.2.1 Fundamentalgleichung und Gibbs-Duhem-Gleichung

Die Gibbssche Energie G eines homogenen Systems, in Abhängigkeit von Druck p , Temperatur T und Molzahlen n_i der Komponenten i , ist eine Fundamentalgleichung:

$$G = G(p, T, n_i). \quad (2.1)$$

Die Gibbssche Fundamentalgleichung in differentieller Form lautet:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (2.2)$$

Ist die Fundamentalgleichung für die Gibbssche Energie $G(p, T, n_i)$ bekannt, so können die anderen thermodynamischen Gleichgewichtsgrößen, wie z.B. die Entropie S , das Volumen V und das chemische Potential einer Komponente μ_i , berechnet werden:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V, \quad (2.3)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} = -S \quad (2.4)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (2.5)$$

Damit folgt aus Gl. (2.2):

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2.6)$$

Die Gibbsche Energie ist eine homogene Funktion ersten Grades in den Molzahlen. Aus dem Theorem von Euler für homogene Funktionen folgt damit:

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (2.7)$$

und für das vollständige Differential der Gibbschen Energie:

$$dG = \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2.8)$$

Ein Vergleich der Gln. (2.6) und (2.8) führt zur Gibbs-Duhem-Gleichung für die intensiven Zustandsgrößen T , p und μ_i :

$$\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i + SdT - Vdp = 0 \quad (2.9)$$

Oft wird Gl. (2.9) für einen isothermen, isobaren Prozess verwendet. Es folgt dann:

$$\left(\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0\right)_{T, p} \quad (2.10)$$

Die Gibbs-Duhem-Gleichung (2.9) ist eine Differentialbeziehung der intensiven Zustandsgrößen. Die zeigt, dass in einer Phase die Änderungen der intensiven Variablen nicht unabhängig voneinander sind. Bei fester Temperatur T und festem Druck p können in einer N -komponentigen Mischung nur noch $(N-1)$ voneinander unabhängige chemische Potentiale auftreten.

2.2.2 Chemisches Potential, Referenzzustände und Exzessgrößen

Bei Betrachtungen zum Phasengleichgewicht spielt das chemische Potential eine zentrale Rolle (vgl. Kapitel 2.2.3). Das chemische Potential μ_i einer Komponente i in

einer Mischung spaltet man in das chemische Potential in einem Referenzzustand und einen Korrekturbeitrag auf:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{Ref}} + \Delta\mu_i^{\text{Ref} \rightarrow \text{Mix}}. \quad (2.11)$$

Die Wahl des Referenzzustandes ist prinzipiell beliebig, jedoch sind im Allgemeinen die Temperaturen im Referenzzustand und in der Mischung gleich. Häufig werden zur Beschreibung flüssiger Mischungen die Referenzzustände nach „Raoult“ oder nach „Henry“ gewählt. Bei der Normierung nach Raoult wird als Referenzzustand die reine flüssige Komponente bei der Temperatur und dem Druck der Mischung gewählt:

$$\mu_i^{\text{Ref}}(T, p) = \mu_i(T, p)_{\text{rein liq.}}. \quad (2.12)$$

Bei der Normierung nach Henry ist der Referenzzustand die „pseudoreine“ flüssige Komponente bei der Temperatur und dem Druck der Mischung. „Pseudorein“ heißt, dass die Konzentration der Komponente die „Einheitskonzentration“ ist, aber die Komponente Wechselwirkungen wie in einer unendlichen Verdünnung in einer Flüssigkeit erfährt. Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit ist im Prinzip ebenfalls willkürlich. In der Regel wählt man jedoch das reine Lösungsmittel.

$$\mu_i^{\text{Ref}}(T, p) = \mu_i \left(T, p, \underbrace{\text{Konz.} \rightarrow 1}_{\text{bzgl. Konzentration}}, \underbrace{\text{Konz.} \rightarrow 0}_{\text{bzgl. Wechselwirkung}} \right). \quad (2.13)$$

Werden die chemischen Potentiale aller Komponenten eines Systems nach Raoult normiert, so spricht man von einer symmetrischen Normierung. Wird für das Lösungsmittel der Referenzzustand nach Raoult und für alle gelösten Komponenten eine Normierung nach Henry gewählt, so spricht man von einer unsymmetrischen Normierung.

Die Abweichungen vom Referenzzustand werden mit Hilfe der Aktivität der Komponente i , a_i , beschrieben. Dabei lässt sich die Differenz des chemischen Potentials in einen Beitrag $\Delta\mu_i^{\text{ideal}}$, der nur eine Konzentrationsänderung (Verdünnung) berücksichtigt, und einen Beitrag $\Delta\mu_i^{\text{Real}}$, der die Unterschiede in den zwischenmolekularen Wechselwirkungen erfasst, aufteilen:

$$\Delta\mu_i^{\text{Ref} \rightarrow \text{Mix}} = RT \ln a_i = \Delta\mu_i^{\text{ideal}} + \Delta\mu_i^{\text{Real}}. \quad (2.14)$$

Eine Mischung mit $\Delta\mu_i^{\text{Real}} = 0$ wird als ideale Mischung bezeichnet. Den Term $\Delta\mu_i^{\text{Real}}$ nennt man Exzessanteil, μ_i^{E} , des chemischen Potentials der Komponente i . Unter einer Exzessgröße versteht man den Unterschied zwischen einer Zustandsgröße in

der wirklichen (realen) Mischung und der gleichen Zustandsgröße in der idealen Mischung (bei gleicher Temperatur, gleichem Druck und gleicher Zusammensetzung). So gilt z.B. für die Gibbssche Exzessenergie G^E :

$$G^E = G - G^{\text{ideal}} = \sum_{i=1}^N n_i (\mu_i - \mu_i^{\text{ideal}}). \quad (2.15)$$

Zwischen der Gibbsschen Exzessenergie und dem Exzessanteil des chemischen Potentials besteht der folgende Zusammenhang:

$$\Delta\mu_i^{\text{Real}} = \mu_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{i \neq j}}. \quad (2.16)$$

Die Aktivität einer Komponente i in der homogenen Mischung wird häufig als Produkt aus der Konzentration der Komponente i und dem Aktivitätskoeffizienten ausgedrückt. Die Zahlenwerte für die Aktivität a_i und den Aktivitätskoeffizient γ_i hängen sowohl vom Referenzzustand, als auch vom gewählten Konzentrationsmaß ab. Allgemein gilt jedoch, dass beim Übergang zum Referenzzustand beide gleich eins werden:

$$\lim_{\text{Mix} \rightarrow \text{Ref}} a_i = \lim_{\text{Mix} \rightarrow \text{Ref}} \gamma_i = 1. \quad (2.17)$$

Im Prinzip ist die Wahl des Konzentrationsmaßes beliebig. Am häufigsten wählt man als Konzentrationsmaß den Molanteil x_i einer Komponente. Meistens werden die chemischen Potentiale aller Komponenten eines Systems nach Raoult normiert. Man erhält dann für das chemische Potential eines Stoffes i in der realen Mischung:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{Ref}}(T,p)_{\text{rein liq.}} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (2.18)$$

und in einer idealen Mischung:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{Ref}}(T,p)_{\text{rein liq.}} + RT \ln x_i \quad (2.19)$$

Den Aktivitätskoeffizient γ_i einer Komponente i berechnet man aus dem Exzessanteil des chemischen Potentials:

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i. \quad (2.20)$$

Dennoch tritt eine Besonderheit für das Lösungsmittel auf, wenn ein anderes Konzentrationsmaß (als der Molanteil) gewählt und die Mischung „unsymmetrisch“ normiert wird. Wird das Konzentrationsmaß für die gelösten Stoffe gewählt und sind die Aktivitäten der gelösten Stoffe bekannt, so liegt nämlich - aus der Gibbs-Duhem-Gleichung - auch die Aktivität des Lösungsmittels fest. Wählt man als

Konzentrationsmaß für die gelösten Stoffe deren Molanteil x_i , so erhält man für das chemische Potential eines gelösten Stoffes i:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{Ref}} \left(T, p, \underbrace{x_i \rightarrow 1}_{\text{bzgl. Konzentration}}, \underbrace{x_i \rightarrow 0}_{\text{bzgl. Wechselwirkung}} \right) + RT \ln(x_i \gamma_i^{(x)}) \quad (2.21)$$

und für das Lösungsmittel:

$$\mu_{\text{LM}} = \mu_{\text{LM}}^{\text{Ref}}(T, p)_{\text{rein liq.}} + RT \ln(x_{\text{LM}} \gamma_{\text{LM}}). \quad (2.22)$$

Wählt man als Konzentrationsmaß für die gelösten Stoffe die Molalität m_i (Molzahl der Komponente i pro Kilogramm des Lösungsmittels):

$$m_i = \frac{1000}{M_{\text{LM}}} \frac{n_i}{n_{\text{LM}}}, \quad (2.23)$$

so erhält man für das chemische Potential eines gelösten Stoffes i:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{Ref}} \left(T, p, \underbrace{m_i \rightarrow 1}_{\text{bzgl. Konzentration}}, \underbrace{m_i \rightarrow 0}_{\text{bzgl. Wechselwirkung}} \right) + RT \ln(m_i \gamma_i^{(m)}) \quad (2.24)$$

und für das Lösungsmittel:

$$\mu_{\text{LM}} = \mu_{\text{LM}}^{\text{Ref}}(T, p)_{\text{rein liq.}} + RT \ln a_{\text{LM}}. \quad (2.25)$$

Dabei wird die Aktivität des Lösungsmittels a_{LM} mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung aus den Aktivitäten der gelösten Stoffe berechnet.

Für eine ideale Lösung erhält man dabei:

$$\ln a_{\text{LM}}^{\text{ideal}} = - \left(\frac{M_{\text{LM}}}{1000} \sum_{i \neq \text{LM}}^N m_i \right). \quad (2.26)$$

2.2.3 Bedingungen für das Phasengleichgewicht

Am Ende eines Ausgleichsvorgangs wird ein Gleichgewichtszustand erreicht. Aus dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik folgt für ein thermodynamisches System bei konstanter Temperatur und konstantem Druck, dass im Gleichgewicht die Gibbssche Energie des Systems ein Minimum annimmt:

$$d(G)_{T, p, n_i} = 0. \quad (2.27)$$

Existieren im System aus N Komponenten π homogene Phasen (mit völlig transparenten Phasengrenzen), so dann müssen folgende Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sein:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi = T, \quad (2.28)$$

$$p^\alpha = p^\beta = \dots = p^\pi = p, \quad (2.29)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi = \mu_i, \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (2.30)$$

Aus den Gleichgewichtsbedingungen (Gln. (2.28) bis (2.30)) ergibt sich die Anzahl der unabhängigen Variablen, bzw. die Anzahl der Freiheitsgrade f des Systems (die so genannte Gibbsche Phasenregel):

$$f = \underbrace{(N+1)\pi}_{\text{Gesamtzahl der Variablen}} - \underbrace{(N+2)(\pi-1)}_{\text{Gesamtzahl der Beziehungen}} = N - \pi + 2 \quad (2.31)$$

Die Gibbsche Phasenregel erlaubt u.a., die maximale Zahl an koexistierenden Phasen eines Systems zu bestimmen (dann besitzt das System keine Freiheitsgrade mehr, also $f = 0$). In einem Einkomponentensystem können z.B. höchstens 3 Phasen nebeneinander im Gleichgewicht sein. Das können eine feste, eine flüssige und eine Dampfphase sein (dann liegt diese Komponente an ihrem Tripelpunkt vor), oder zwei feste und eine flüssige Phase.

Bei der Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen hat man nur die Gleichung (2.27) verwendet. Daraus folgt allerdings nicht unbedingt, dass die Gibbsche Energie ein Minimum besitzt - sie kann z.B. auch ein Maximum annehmen. Die Berücksichtigung des Kriteriums „minimale Gibbsche Energie“ führt zu den „Stabilitätsbedingungen“.

Ein homogenes mehrkomponentiges Gemisch liegt stabil im thermodynamischen Gleichgewicht vor, wenn:

$$D_{N-1} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_2} & \dots & \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_{N-1}} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial n_2 \partial n_1} & \frac{\partial^2 G}{\partial n_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 G}{\partial n_2 \partial n_{N-1}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 G}{\partial n_{N-1} \partial n_1} & \frac{\partial^2 G}{\partial n_{N-1} \partial n_2} & \dots & \frac{\partial^2 G}{\partial n_{N-1}^2} \end{vmatrix} \geq 0. \quad (2.32)$$

Wird gegen die Stabilitätsbedingung verstoßen, dann liegt das System in einem instabilen Zustand vor. Es zerfällt spontan - unter Abnahme der Gibbschen Energie - in mehrere Phasen. Zwischen dem „stabilen“ und dem „instabilen“ Bereich liegt ein „metastabiler“ Bereich. Liegt ein System in einem metastabilen Zustand vor, dann erfolgt der Übergang in einen stabilen Zustand nicht spontan, sondern er wird erst durch (ausreichend) große Störungen ausgelöst.

2.2.4 Phasendiagramme

Im Mittelpunkt der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit stehen flüssig-flüssig (LLE) und fest-flüssig-flüssig (SLLE) Phasengleichgewichte mehrkomponentiger Systeme. Die gegenseitige Löslichkeit zweier begrenzt mischbarer reiner Flüssigkeiten hängt von Temperatur und Druck ab (siehe Phasenregel, Gl. (2.31)). Da der Druck nur einen geringen Einfluss auf die Eigenschaften kondensierter Phasen hat, kann bei Betrachtungen im Bereich niedriger und mäßiger Drücke der Einfluss des Druckes auf das flüssig-flüssig Phasengleichgewicht vernachlässigt werden. Die graphische Darstellung dieses Phasengleichgewichts in einem binären System erfolgt deshalb in Temperatur - Zusammensetzung - Diagrammen. Die Phasengrenzkurve ist der geometrische Ort der im Gleichgewicht vorliegenden flüssigen Phasen. Die Abb. 2.6 zeigt ein solches Diagramm für den Sonderfall, dass die Mischungslücke (d.h. der Konzentrationsbereich, in dem ein Phasenerfall auftritt) mit steigender Temperatur kleiner wird und beim Überschreiten einer kennzeichnenden Temperatur verschwindet.

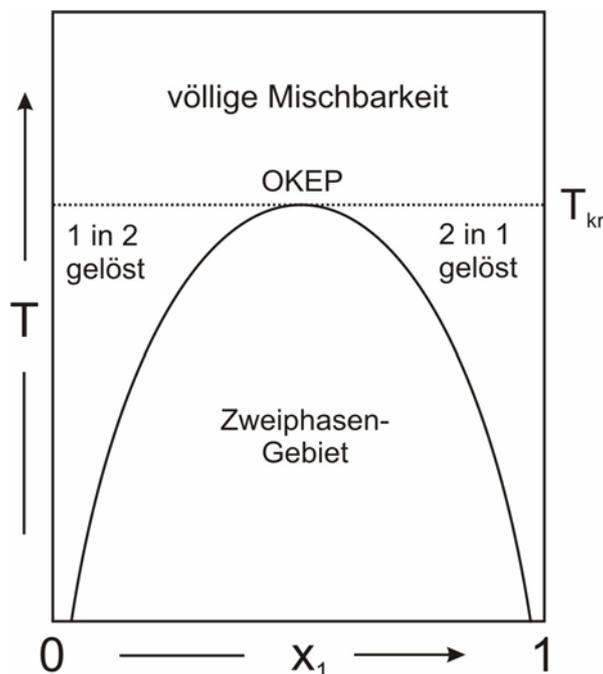


Abb. 2.6 Graphische Darstellung von Entmischungskurven

Der Zustandspunkt (d.h. das Wertepaar Temperatur und Konzentration einer Komponente) am Maximum entspricht einem kritischen Punkt, dem so genannten „oberen kritischen Entmischungspunkt“, OKEP. Das binäre System Phenol + Wasser ($t_{kr} = 66 \text{ °C}$, $w_{Ph}^{kr} = 0,34$ [109a]) ist ein typisches Beispiel für ein System mit einem

„oberen kritischen Entmischungspunkt“. Es existieren auch binäre Systeme, bei denen die flüssig-flüssig Entmischung erst bei Überschreitung einer kritischen Temperatur auftritt. Man spricht dann von einem System mit einem „unteren kritischen Entmischungspunkt“, UKEP (vgl. Abb. 2.7a). Das System Wasser + Triethylamin ($t_{kr} = 18,7 \text{ °C}$, $w_{\text{Trieth}}^{kr} = 0,5$ [109b]) ist ein typisches Beispiel. Die Abb. 2.7b zeigt ein Beispiel für ein LLE, das nur zwischen einer unteren kritischen Temperatur (UKEP) und einer oberen kritischen Temperatur (OKEP), d.h. zwischen zwei kritischen Temperaturen, existiert. Das System Wasser + Nikotin (OKEP bei 208 °C und $w_{\text{Nik}}^{kr} = 0,32$, UKEP bei $60,8 \text{ °C}$ und $w_{\text{Nik}}^{kr} = 0,29$ [109c]), ist ein Beispiel für ein solches binäres System.

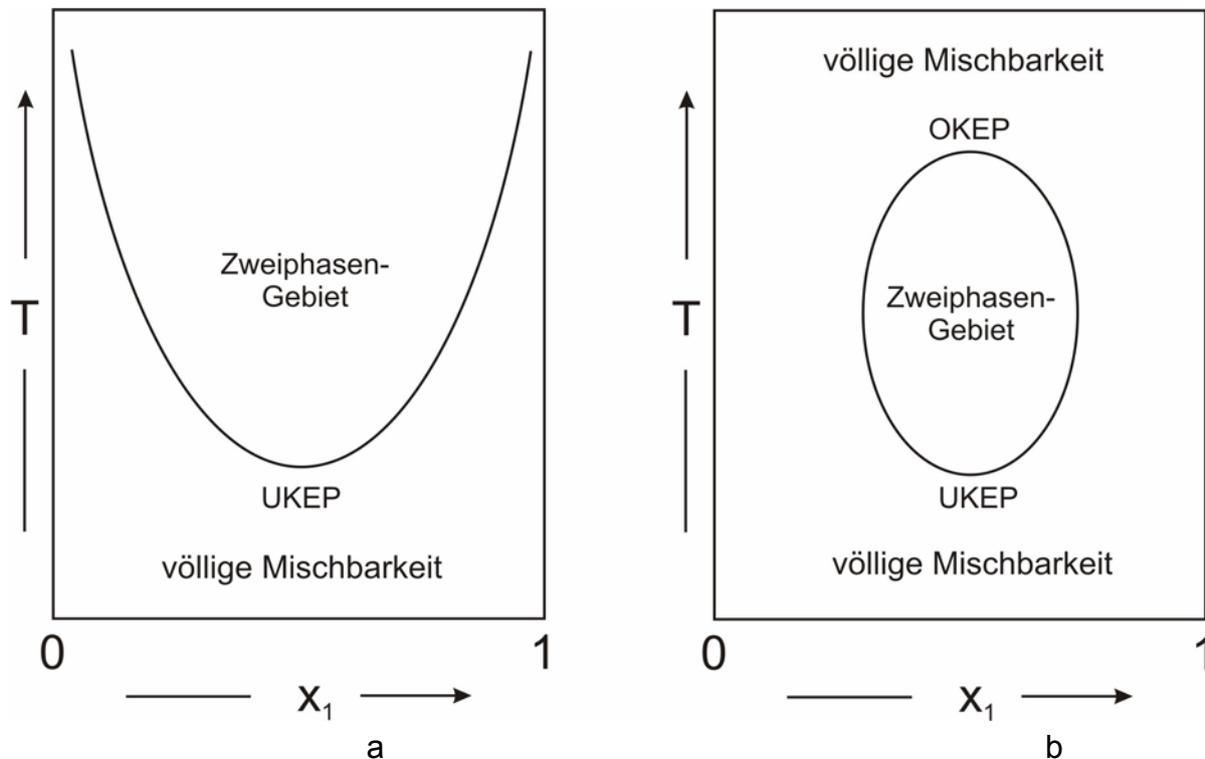


Abb. 2.7 Flüssig-flüssig Mischungslücken in binären Systemen

3. Experimentelle Untersuchungen

3.1 1-*n*-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphat ([bmim][PF₆])

In flüssigen Mischungen aus einer ionischen Flüssigkeit und einem organischen Lösungsmittel wird häufig eine Mischungslücke beobachtet. Die gegenseitigen Löslichkeiten sind oftmals sehr gering. Dies kann bei Extraktionsvorhaben von großer Bedeutung sein. In der vorliegenden Arbeit wurde das flüssig-flüssig Gleichgewicht (LLE) in binären Mischungen mit der ionischen Flüssigkeit [bmim][PF₆] untersucht. Für diese ionische Flüssigkeit liegen in der Literatur schon vergleichsweise viele Ergebnisse experimenteller Untersuchungen vor. Noch zu Beginn der Untersuchungen, die hier vorgestellt werden, hat man angenommen, dass [bmim][PF₆] vergleichsweise stabil ist und es deshalb als Modellsubstanz für das Entwickeln und Testen thermodynamischer Modelle für Systeme mit ionischen Flüssigkeiten betrachtet. In der Zwischenzeit ist bekannt, dass [bmim][PF₆] weniger stabil ist [3] und insbesondere in wässriger Lösung leicht zersetzt wird. Die Qualität bisher veröffentlichter Angaben zum Phasengleichgewicht [bmim][PF₆]-haltiger Lösungen ist deshalb zweifelhaft. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb das flüssig-flüssig Gleichgewicht binärer Systeme aus [bmim][PF₆] und einem Alkohol experimentell bestimmt und mit Literaturangaben [4-12] verglichen. Außerdem wurden einige nichtalkoholische organische Lösungsmittel auf ihre Mischbarkeit mit [bmim][PF₆] getestet. Diese Untersuchungen sollten dazu dienen, neue Modellsysteme für weitere thermodynamische Untersuchungen zu finden.

3.1.1 Einführung

Die Bestimmung des flüssig-flüssig Gleichgewichts erfolgte durch Messung der Phasengrenzkurve (Binodalkurve). Dazu sind in der Literatur mehrere Methoden bekannt. Bei der analytischen Methode wird die Zusammensetzung der beiden sich bei konstanter Temperatur im Gleichgewicht befindenden Phasen analytisch bestimmt. Zur Analyse werden, abhängig von den Komponenten in der Mischung, z.B. spektroskopische (wie z.B. UV/Vis, IR), chromatographische Methoden (wie z.B. IC, GC, HPLC), die Refraktometrie und Titrationsmethoden verwendet. Bei der synthetischen Methode verzichtet man auf die aufwändige Analyse und bestimmt den Übergang zwischen einer einphasigen und einer zweiphasigen Mischung z.B. durch

eine visuelle Beobachtung. Man spricht in diesem Zusammenhang von der Trübungsmethode. Neben der visuellen Detektion wird der Phasenübergang häufig auch mit Hilfe optischer Lichtstreugeräte detektiert [61,64]. Die Durchführung solcher Trübungsmessungen kann auf zweierlei Weise erfolgen: entweder durch eine Änderung der Temperatur bei bekannter und konstanter Zusammensetzung der Lösung oder durch schrittweise Zugabe einer Komponente bei konstanter Temperatur (sog. Titrationsmethode), jeweils bis eine Trübung entsteht oder verschwindet. In den letzten Jahren wird auch eine dritte Methode angewendet, die so genannte volumetrische Methode. Dabei werden die Volumina der beiden koexistierenden Phasen bestimmt und daraus die Zusammensetzungen der beiden Phasen berechnet. Diese Methode wird in der Literatur als weniger präzise bezeichnet. Sie versagt z.B. wenn die gegenseitigen Löslichkeiten sehr gering sind oder wenn Messungen in der Nähe von kritischen Punkten durchgeführt werden sollen [89].

Der üblicherweise große Unterschied zwischen der Dichte der ionischen Flüssigkeit (z.B. [bmim][PF₆], $\rho = 1,37 \text{ g/cm}^3$) und eines organischen Lösungsmittels ($\rho < 1 \text{ g/cm}^3$) bei Raumtemperatur führt bei experimentellen Untersuchungen zum flüssig-flüssig Gleichgewicht i.d.R. zur schnellen, gut definierten Phasentrennung und damit zur leichten visuell/optischen Erkennung des Überschreitens der Phasengrenze. Außerdem besitzt diese Methode weitere Vorteile, da sie keine Kalibrierung erfordert und einfach zu realisieren ist. Deshalb wurde die Trübungsmethode (in der Version mit schrittweiser Zugabe einer Komponente bei konstanter Temperatur) zur experimentellen Bestimmung der Binodalkurve in binären Systemen aus [bmim][PF₆] und einem organischen Lösungsmittel ausgewählt. In den Fällen extrem geringer Löslichkeiten (z.B. [bmim][PF₆] in Alkoholen bei niedrigen Temperaturen) ist jedoch die Trübungsmethode ungeeignet, da die bei der Titration zugegebenen Mengen extrem klein sein müssen. Die Zugabe solcher kleiner Mengen einer ionischen Flüssigkeit erfordert die Verwendung einer Mikroliterspritze. Wegen der hohen Dichte und der hohen Viskosität ist es schwierig, solche Spritzen zuverlässig zu füllen. Deshalb wurde die Titrationsmethode nur für die IL-reiche Seite des Phasengleichgewichts verwendet und für die LM-reiche Seite der Binodalkurve bei niedrigen Temperaturen (nur in den alkohol-haltigen Systemen) die analytische Methode verwendet. Die Analyse der ionischen Flüssigkeit erfolgte dabei durch UV/Vis-Spektroskopie (vgl. Abb. 3.1).

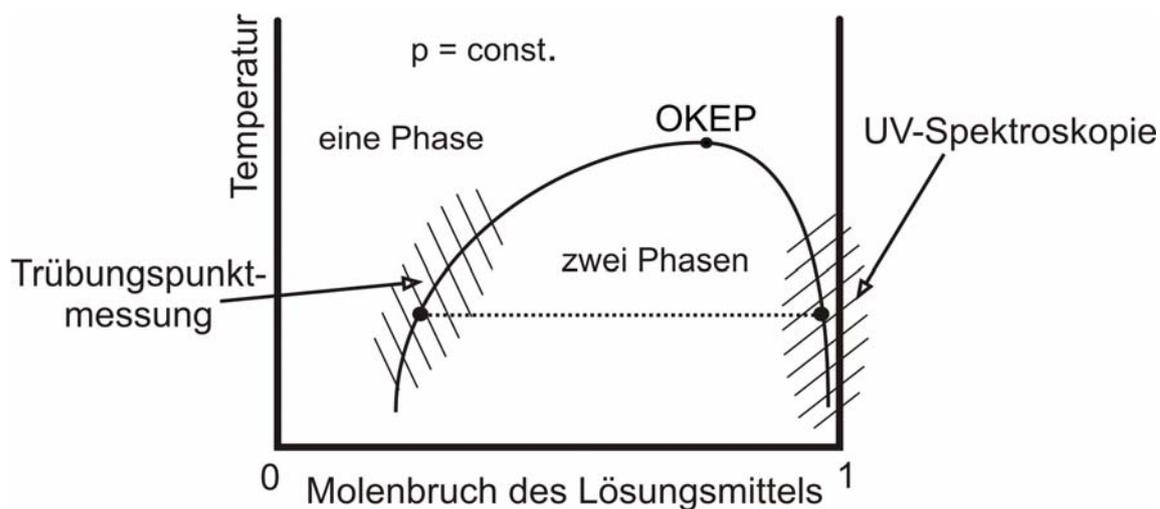


Abb. 3.1 Typischer Verlauf der Entmischungskurve in binären Systemen ([bmim][PF₆] + Alkohol)

Die UV/Vis-Methode ist sehr gut zum Nachweis geringer Konzentrationen einer Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeit in einem Alkohol geeignet. Sie besitzt aber auch einige wesentliche Nachteile:

- Die Genauigkeit der Kalibrierung wird beeinträchtigt, weil eine kleine Menge der ionischen Flüssigkeit in einer sehr großen Menge Lösungsmittel gelöst werden soll.
- Viele Lösungsmittel sind UV-aktiv. Oft beobachtet man eine Überlagerung der Signale (Banden) der organischen Flüssigkeit mit denen der ionischen Flüssigkeit. Aus diesem Grund konnten nicht alle Systeme untersucht werden. Die UV/Vis-Methode wurde in der vorliegenden Arbeit nur für Systeme mit Alkoholen verwendet.

3.1.2 Materialien und Messmethoden

Die für die Untersuchungen verwendete ionische Flüssigkeit 1-*n*-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphat ([bmim][PF₆], C₈H₁₅F₆PN₂, M = 284,18 g/mol, $\rho = 1,3653 \text{ g/cm}^3$ bei 25 °C) wurde von der Fa. Solvent Innovation GmbH, Köln bezogen. Nach Angaben des Herstellers betrug die Reinheit über 99 Massenprozent. Vor jedem Experiment wurde die ionische Flüssigkeit entgast und unter Vakuum entwässert (Prozedur in [91] beschrieben). Die Wasserkonzentration wurde stets durch Karl-Fischer-Titration (Metrohm 701 KF Titrino, Fa. Metrohm, Schweiz) kontrolliert. Vor, bzw. nach dem Entwässern betrug sie etwa 0,65, bzw. 0,04

Mass. %. Dieser Zahlenwert ist vergleichbar mit in der Literatur angegebenen Werten. So geben z.B. Rogers et al. [4,5] eine Wasserkonzentration im entwässerten [bmim][PF₆] von 0,059 Mass. % an; Marsh et al. [6,8] haben durch NMR und Massenspektrometrie den Wassergehalt der von ihnen verwendeten Proben zu 0,01 Mass. % und Najdanovic-Visak et al. [7,10] (mit NMR) zu 0,15 Mass. % bestimmt. Der Schmelzpunkt einer ionischen Flüssigkeit wird häufig auch zur Charakterisierung ihrer Reinheit herangezogen. Literaturangaben für den Schmelzpunkt von [bmim][PF₆] unterscheiden sich beträchtlich (von 212,15 bis 283,15 K [77]). Ein Nachteil von [bmim][PF₆] besteht neben der starken Hygroskopie (was eine häufige Entwässerung erfordert), auch darin, dass bei höheren Temperaturen (vor allem in Anwesenheit von Wasser schon ab 90 °C) mit thermischer Zersetzung (unter Bildung von HF) gerechnet werden muss [3].

Die für die experimentellen Untersuchungen verwendeten Alkohole wurden in der Qualität „pro analysi“ vom Laborhandel bezogen (Ethanol von Carl Roth GmbH, Karlsruhe; 1-Propanol von Merck KGaA, Darmstadt; 1-Butanol von Riedel-de-Haën GmbH, Seelze; Cyclohexan von Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München; Butylacetat von Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München; Toluol von Riedel-de-Haën GmbH, Seelze; Chloroform von Merck KGaA, Darmstadt). Alle Lösungsmittel in dieser Arbeit hatten einen Wassergehalt < 0,1 Mass. %. Sie wurden vor den Experimenten nicht zusätzlich entwässert.

3.1.2.1 Trübungsmessungen

- Versuchsanordnung und experimentelle Vorgehensweise

Die Versuche wurden mit der in der Abb. 3.2 skizzierten Anlage durchgeführt. Eine kleine (mit einer Schraubkappe mit Teflonseptum verschlossene) Glasflasche - das Probengefäß - (Volumen: ca. 13 ml) wurde bis etwa zur Hälfte mit einer durch Wägung (Waage: Mettler Toledo PR2003 Comparator, Mettler Toledo GmbH, Gießen) genau bestimmten Menge einer der beiden Komponenten bei Raumtemperatur befüllt. Die Glasflasche wurde in einen Überkopfmischer (Eigenbau) in einer mit Wasser gefüllten, thermostatisierten PVC-Wanne (Thermostat: Modell Julabo F34-HD, Fa. JULABO Labortechnik GmbH, Seelbach) thermostatisiert. Die

Temperatur in der Wanne wurde mittels eines Platin-Widerstand-Thermometers (Conatex Pt100/B/4, Fa. Conatex Dipl.-Ing. L. Colbus GmbH, St. Wendel) auf besser als $\pm 0,1$ K bestimmt. Schrittweise wurde die zweite Komponente in das Probengefäß mittels einer Spritze zugegeben.

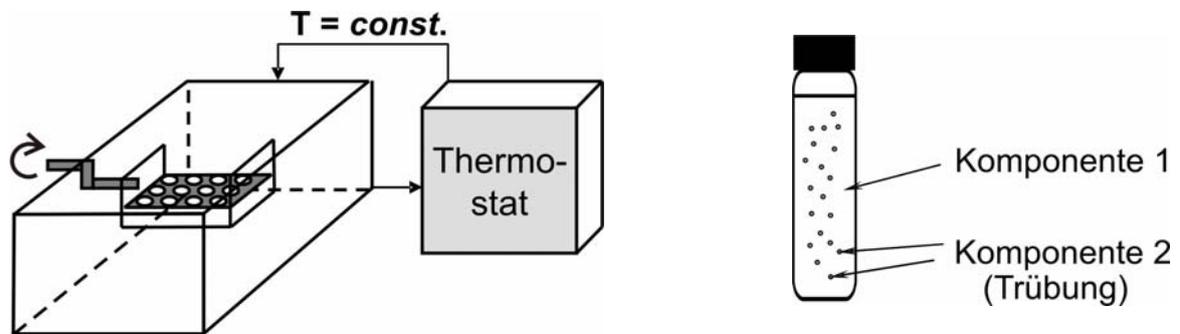


Abb. 3.2 a) Schema der Versuchsanordnung

b) Probengefäß

Die Spritze wurde vor und nach jeder Zugabe gewogen. Die Menge der zugegebenen Komponente betrug zwischen 0,01 g (nahe der erwarteten Phasentrennung) und 2,5 g (zu Beginn eines Experiments). Nach jeder Zugabe wurden die Proben für ca. 15 bis 20 min im thermostatisierten Wasserbad gemischt. Danach wurde der Überkopfmischer abgeschaltet und zur eventuellen Phasentrennung ca. 15 min. gewartet, bevor das Probengefäß kurz aus dem Thermostatenbad entnommen und visuell inspiziert wurde. Sobald dabei eine Trübung festgestellt wurde, wurde das Experiment unterbrochen. Die Menge der letzten Zugabe, die die Trübung verursachte, bestimmt die Unsicherheit der experimentellen Ergebnisse für die Zusammensetzung der flüssigen Phase auf der Phasengrenzkurve. Anschließend wurde das Experiment weitergeführt und dazu das die trübe Mischung enthaltende Probengefäß im Wasserbad auf die nächste, höhere Temperatur thermostatisiert. Da bei den untersuchten Systemen die Mischungslücke mit steigender Temperatur kleiner wird, führte diese Prozedur zunächst zum Verschwinden der Trübung und der Versuch konnte (mit weiterer Zugabe der zweiten Komponente) fortgesetzt werden.

Die Messgenauigkeit bei diesen Experimenten wird durch zwei Fehler bestimmt:

- der Unsicherheit in der Menge der zugegebenen Komponente und
- der Unsicherheit bei der Bestimmung der Temperatur.

Der Fehler der zugegebenen Menge wurde aus der Summe der Unsicherheiten der einzelnen Zuwaagen (Einwaagefehler) und der Unsicherheit bei der Bestimmung der

Trübung gebildet. Der letzte Fehler wurde als Hälfte der Menge der im letzten Schritt zugegebenen Komponente angenommen. Für das System ([bmim][PF₆] + Ethanol) beträgt der absolute (und relative) Fehler für den Molanteil von Ethanol in der IL-reichen Phase 0,0038 mol/mol (0,7 %) und für den Molanteil von [bmim][PF₆] in der alkoholreichen Phase 0,0008 mol/mol (8,7 %). Für das System ([bmim][PF₆] + 1-Propanol) sind diese Fehler 0,0022 mol/mol (0,5 %), bzw. 0,0011 mol/mol (8,2 %) und für das System ([bmim][PF₆] + 1-Butanol): 0,0017 mol/mol (0,7 %), bzw. 0,0003 mol/mol (2,3 %). Im System ([bmim][PF₆] + Cyclohexan) beträgt der Fehler für den Molanteil von Cyclohexan in der IL-reichen Phase 0,0023 mol/mol (3,7 %). Für das System ([bmim][PF₆] + Butylacetat) beträgt die Unsicherheit im Molanteil von Butylacetat in der IL-reichen Phase 0,0176 mol/mol (3,7 %) und im Molanteil von [bmim][PF₆] in der lösungsmittelreichen Phase 0,0005 mol/mol (8,1 %). Im System ([bmim][PF₆] + Toluol) beträgt der absolute (relative) Fehler im Molanteil von Toluol in der IL-reichen Phase 0,0259 mol/mol (6,4 %). Im System ([bmim][PF₆] + Chloroform) betragen die absoluten (relativen) Fehler 0,1301 mol/mol (74,1 %) für Chloroform in der IL-reichen Phase und 0,0001 mol/mol (7,7 %) für [bmim][PF₆] in der lösungsmittelreichen Phase.

Die Unsicherheit für die Trübungstemperatur ist die Summe aus dem Fehler bei der Messung der Temperatur ($\pm 0,1$ K) und einer Unsicherheit, die daraus resultiert, dass das Probengefäß zur visuellen Inspektion aus dem Wasserbad entnommen werden musste. Dieser Beitrag ist nur grob abschätzbar. Ein zusätzlicher Fehler bei der Bestimmung der Zusammensetzung/Temperatur-Kombination entlang der Phasengrenze resultiert aus Verunreinigungen der Versuchsstoffe, z.B. dem Wassergehalt der ionischen Flüssigkeit und des organischen Lösungsmittels. Diese Unsicherheit wurde aus den bekannten Wassergehalten unter Verwendung von experimentellen Daten von Heintz et al. [61,95] für den Einfluss von Wasser auf das flüssig-flüssig Gleichgewicht von Systemen (ionische Flüssigkeit + Alkohol) abgeschätzt. Diese Unsicherheit wird hier dem Fehler bei der Temperaturmessung zugeschlagen. Es wird angenommen, dass für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit die Unsicherheit der Temperatur unter ± 1 K liegt.

3.1.2.2 UV/Vis - Spektroskopie

- Prinzip der UV/Vis - Spektroskopie

Die UV/Vis - Spektroskopie ist ein Verfahren der optischen Spektroskopie, das auf der charakteristischen Absorption von Strahlung im sichtbaren (380-700 nm, Vis: visible) und ultravioletten (200-380 nm, UV) Spektralbereich durch anorganische und organische Verbindungen beruht. Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Molekülen führt bei der Lichtabsorption zur Anregung von Elektronen. Detektiert werden dabei für die entsprechenden Substanzen charakteristische Elektronenübergänge.

Man unterscheidet zwei Typen von Spektrometern:

- Einstrahl-Spektrometer: hier werden die Referenz- und Messküvette nacheinander in den Strahlengang gebracht.
- Zweistrahl-Spektrometer (s. Abb. 3.3): hier wird das aus der Lichtquelle tretende Licht im Monochromator nach Wellenlängen zerlegt und danach mittels eines rotierenden Sektorspiegels Z in zwei gleiche Lichtstrahlen zerlegt. Diese durchlaufen jeweils eine Mess- und Referenzküvette. Der Absorptionsunterschied wird im Detektor registriert und danach als wellenlängenabhängiges Spektrum aufgezeichnet.

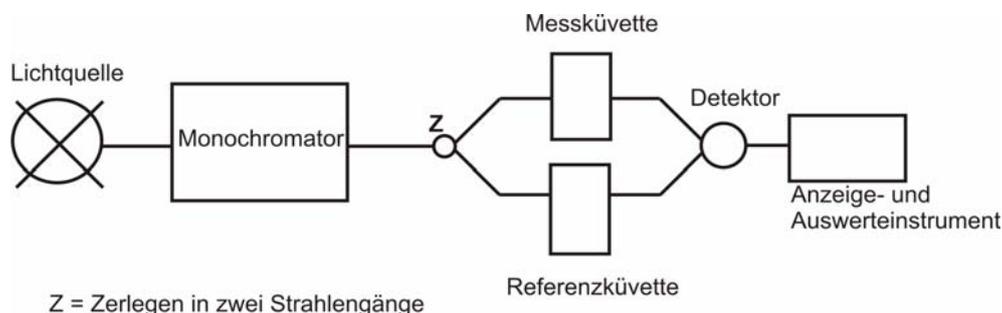


Abb. 3.3 Schema eines Zweistrahl-Spektrometers

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Zweistrahl-UV/Vis-Spektrometer (Modell Perkin-Elmer Lambda 18, Perkin-Elmer Life and Analytical Sciences Inc., Wellesley, MA) verwendet.

- Versuchsdurchführung

Ein zweiphasiges Gemisch (ca. 15 bis 20 ml) aus einer ionischen Flüssigkeit und einem organischen Lösungsmittel wurde in einer thermostatisierten doppelmanteligen Glaszelle (mit Magnetfisch zum Rühren) equilibriert. Zur Temperierung des Systems diente ein Thermostat (Modell Lauda RSC6, Fa. Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG, Lauda-Königshofen). Die Mischung wurde ca. 3h

gerührt. Danach erfolgte - bei abgeschaltetem Rührer - die Phasentrennung (in max. 2h). Die Glaszelle war mit einem Glasstopfen geschlossen, durch welchen ein Platin-Widerstands-Thermometer (Conatex Pt100/B/4, Fa. Conatex Dipl.-Ing. L. Colbus GmbH, St.Wendel) in die Probe ragte. Nach der Phasentrennung wurde eine Probe aus der IL-armen Phase mit Hilfe einer Spritze entnommen und mit einer durch Wägung genau bestimmten Menge des verwendeten organischen Lösungsmittels verdünnt. Bei Temperaturen über der Raumtemperatur wurde die Spritze zuvor erwärmt, um bei der Probenahme einen Phasenzерfall zu vermeiden. Die Probemenge betrug zwischen 0,05 und 0,6 ml und die Menge des zur Verdünnung verwendeten Lösungsmittels - zwischen 10 und 15 ml. Die Massen der Proben und des Verdünnungsmittels wurden gravimetrisch bestimmt (Waage: Mettler Toledo AE 240, Fa. Mettler Toledo GmbH, Gießen). Für die spektroskopische Analyse wurde eine Quarzküvette (Länge 10 mm) mit der verdünnten Lösung gefüllt und anschließend das UV-Spektrum zwischen 185 und 350 nm aufgenommen. Die Referenzküvette war dabei mit dem entsprechenden reinen organischen Lösungsmittel befüllt. Die Abb. 3.4 zeigt ein UV-Spektrum von [bmim][PF₆] in 1-BuOH:

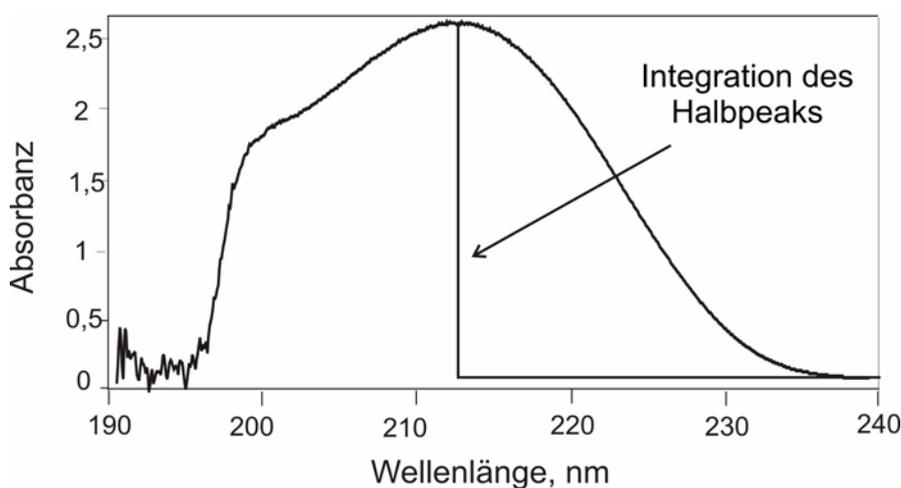


Abb. 3.4 UV-Spektrum von [bmim][PF₆] in 1-BuOH,

$$T = 289,1 \text{ K}; w_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]} = 0,0022$$

Es zeigt eine durch den Imidazolium-Ring verursachte Absorptionsbande bei 213 nm [92,93]. Der cut-off für die UV-Analyse in Alkoholen liegt ungefähr bei dieser Wellenlänge (210 nm für Ethanol, 210 nm für 1-Propanol, 215 nm für 1-Butanol und 185 nm für Wasser). Für die Konzentrationsanalyse wurde nur die Hälfte des Peaks

zwischen der maximalen Absorbanz (bei 213 nm für Ethanol und 1-Propanol, bzw. bei 212 nm für 1-Butanol) und 240 nm ausgewertet (integriert).

Die geringe Löslichkeit von $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ in einigen Alkoholen bereitet Probleme bei der Kalibrierung. Deshalb erfolgte für die Untersuchungen mit 1-Propanol und 1-Butanol die Kalibrierung des UV/Vis-Spektrometers mit Lösungen von $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ in Ethanol. Zuvor wurde in Testreihen nachgewiesen, dass der dadurch verursachte zusätzliche Fehler vernachlässigbar gering ist. Dies wird auch in der Literatur bestätigt [90]. Zusätzlich wurde ein Vergleich von Ethanol und Acetonitril als Lösungsmittel für $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ bei der UV/Vis-spektroskopischen Analyse durchgeführt. Auch dabei ergaben sich (vgl. Abb. 3.5) nur geringe Unterschiede.

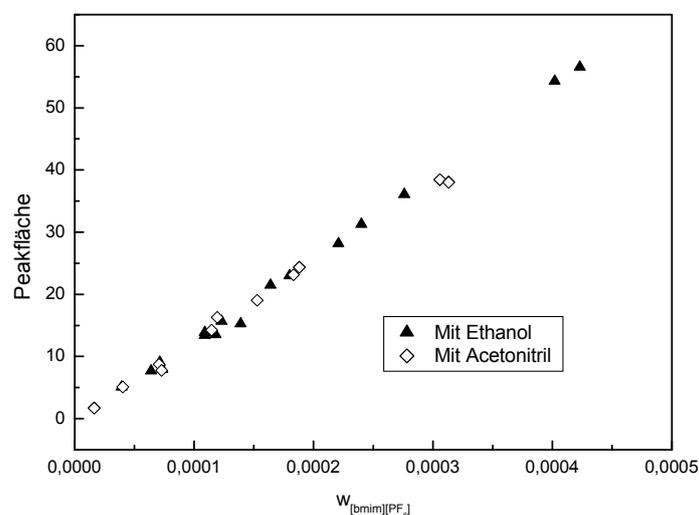


Abb. 3.5 Kalibrierkurven zur UV/Vis-spektroskopischen Analyse von $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ in Ethanol und Acetonitril

Der mittlere absolute (relative) Fehler für den Molanteil von $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ in einer alkoholreichen Phase wurde aus der Standardabweichung der Messwerte von der Kalibrierkurve der spektrophotometrischen Analysen bestimmt. Für das System ($[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ + Ethanol) beträgt er 0,0015 (16,3 %), für ($[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ + 1-Propanol) 0,0002 (15,4 %) und für ($[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ + 1-Butanol) 0,0002 (15,3 %).

Auch für die $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ -reiche Phase ist eine spektroskopische Analyse möglich. Sie wurde für das System ($[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ + Ethanol) erprobt. Wegen der Notwendigkeit einer sehr hohen Verdünnung war der Fehler in der Bestimmung der Konzentration von $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ jedoch deutlich größer als bei den Untersuchungen mit der Trübungsmethode (mittlerer absoluter, bzw. relativer Fehler für den Molanteil von

[bmim][PF₆] in der IL-reichen Phase: 0,41, bzw. 89 %). Diese Analysenmethode wurde deshalb nicht für die Untersuchungen der [bmim][PF₆]-reichen Phasen eingesetzt.

3.1.3 Experimentelle Ergebnisse, Diskussion und Vergleich mit der Literatur

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse für das flüssig-flüssig Gleichgewicht binärer Mischungen mit [bmim][PF₆] vorgestellt und diskutiert.

3.1.3.1 [bmim][PF₆] + Ethanol

Die experimentellen Ergebnisse sind in der Tabelle A2 im Anhang A.2 zusammengestellt und in der Abb. 3.6 zusammen mit Literaturangaben [4-7,10,11,37] aufgetragen. Die Literaturdaten sind im Anhang A.3 in den Tabellen A44 bis A46 angegeben.

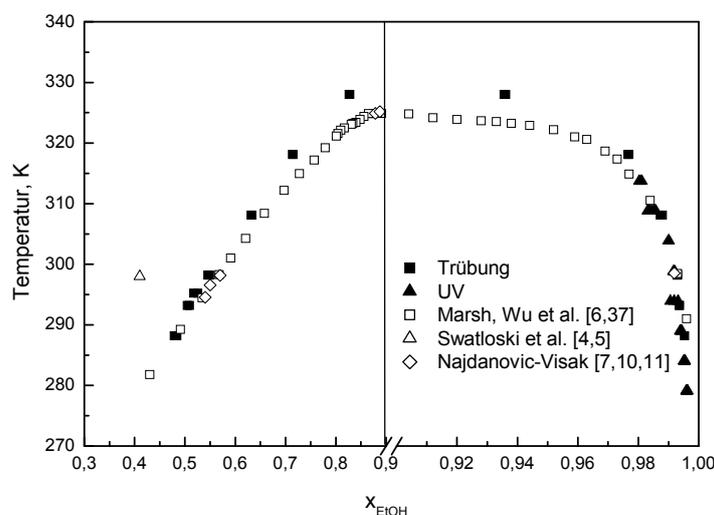


Abb. 3.6 Flüssig-flüssig Gleichgewicht des Systems ([bmim][PF₆] + Ethanol)

Im Vergleich mit den Angaben von Marsh, Wu et al. [6,37] und von Najdanovic-Visak et al. [7,10,11] ist der in der vorliegenden Arbeit bestimmte Ethanolgehalt in der IL-reichen Phase etwas geringer. Im Temperaturintervall zwischen 288 und 320 K beträgt die mittlere absolute (relative) Differenz zwischen den Messdaten der vorliegenden Arbeit und den Ergebnissen von Marsh ca. 0,020 mol/mol (3,4%). Nur Marsh, Wu et al. [6,37] haben experimentelle Daten bei höheren Temperaturen

angegeben. Die Abweichungen zu den Werten von Marsh und Wu [6,37] nehmen mit steigender Temperatur zu. Aus den Messdaten der vorliegenden Arbeit wurde die obere kritische Temperatur (OKEP) auf 330 K abgeschätzt. Nach den Angaben aus der Literatur sollte sie bei 325 K liegen. Crosthwaite et al. [94] nehmen an, dass kleine Mengen von Wasser den OKEP zu niedrigeren Temperaturen verschieben. Heintz et al. [95] bestätigen diese Aussage.

Die Löslichkeit von [bmim][PF₆] in Ethanol ist viel kleiner als diejenige von Ethanol in [bmim][PF₆]. Die Löslichkeit von [bmim][PF₆] in Ethanol beträgt z.B. bei 300 K $x_1 \approx 0,009$; die Löslichkeit von Ethanol in [bmim][PF₆] dagegen $x_2 \approx 0,56$. Daher werden in der Abb. 3.6 (wie auch in den folgenden Abbildungen 3.7, 3.8, 3.11 und 3.13) zwei verschiedene Maßstäbe für die Konzentrationskala verwendet.

3.1.3.2 [bmim][PF₆] + 1-Propanol

Die experimentellen Ergebnisse für das flüssig-flüssig Gleichgewicht des Systems ([bmim][PF₆] + 1-Propanol) sind in der Tabelle A3 im Anhang A.2 zusammengestellt. Sie sind in der Abb. 3.7 aufgetragen und mit Angaben von Marsh, Wu et al. [6,37] verglichen. Die Literaturwerte sind im Anhang A.3 in der Tabelle A47 angegeben. Die Unterschiede zwischen den beiden Messreihen sind qualitativ ähnlich wie beim System ([bmim][PF₆] + Ethanol). Allerdings sind die Abweichungen größer, insbesondere auf der IL-reichen Seite der Phasengrenze und bei der Lage des kritischen Punktes.

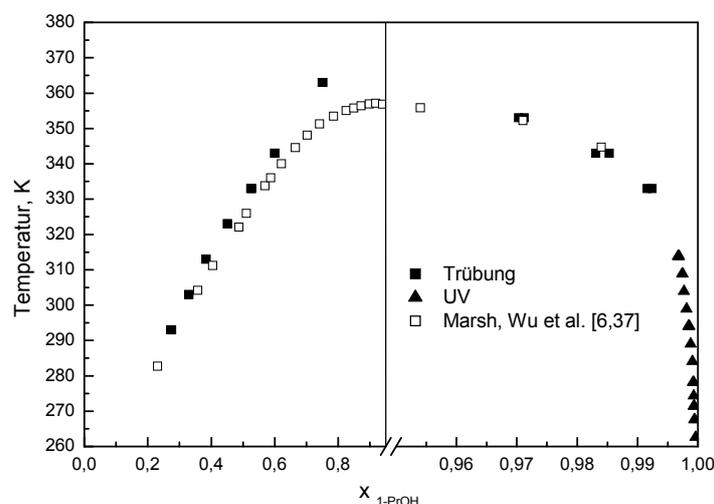


Abb. 3.7 Flüssig-flüssig Gleichgewicht des Systems ([bmim][PF₆] + 1-Propanol)

Im Temperaturbereich zwischen 293,2 K bis 352,4 K beträgt die absolute (relative) Differenz in den Molanteilen von 1-Propanol in der $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ -reichen Phase zwischen 0,018 und 0,122 (6,3% bis 19,0%), im Molanteil von $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ in der Propanol-reichen Phase bei 343 K beträgt sie 0,0002 (1,3%). Eine Korrelation der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen experimentellen Ergebnisse mit der UNIQUAC-Methode liefert für den kritischen Punkt 368 K und $x_2 = 0,9$, während Marsh, Wu et al. [6,37] ($357 \pm 0,2$) K und $x_2 = 0,92$ angeben.

3.1.3.3 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ + 1-Butanol

Die experimentellen Ergebnisse für das flüssig-flüssig Gleichgewicht des Systems ($[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ + 1-Butanol) sind in der Tabelle A4 im Anhang A.2 zusammengestellt. Die Abb. 3.8 zeigt eine Gegenüberstellung dieser Ergebnisse mit den Angaben von Marsh, Wu et al. [6,8,37], sowie von Bendová et al. [96]. Diese Literaturwerte sind im Anhang A.3 in den Tabellen A48 und A49 angegeben.

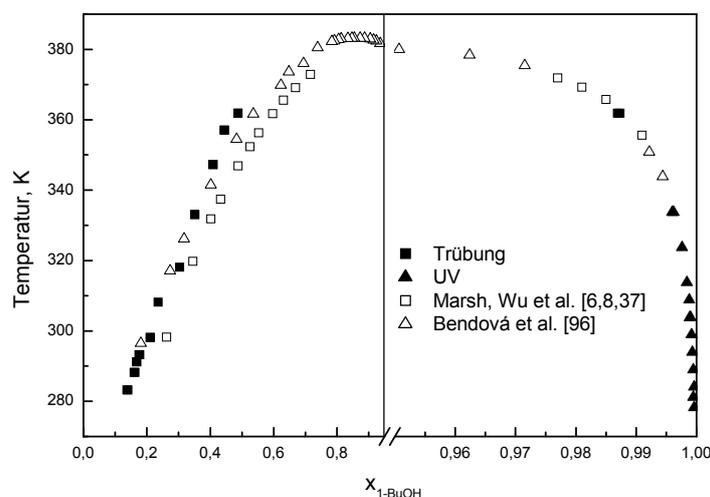


Abb. 3.8 Flüssig-flüssig Gleichgewicht des Systems ($[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ + 1-Butanol)

Die Gegenüberstellungen zeigen etwas größere Abweichungen als bei den zuvor betrachteten Systemen. Dabei stimmen für die IL-reiche Phase die Angaben von Bendová et al. [96] besser als die Angaben von Marsh et al. mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit überein. Im Temperaturintervall zwischen 298 und 362 K beträgt die mittlere absolute (relative) Abweichung im Molanteil von Alkohol in der IL-reichen Phase von den Angaben von Marsh et al. 0,068 (20,2%) und von den Angaben von

Bendová et al. 0,027 (7,3%). In der alkoholreichen Phase beträgt bei 369,0 K die relative Abweichung im Molanteil von [bmim][PF₆] von den Angaben von Marsh et al. nahezu 10 %. Da die Mischungslücke noch weit oberhalb der in der vorliegenden Arbeit untersuchten maximalen Temperatur existiert, wurde kein Versuch unternommen, die Koordinaten des kritischen Punktes zu bestimmen. Die Ergebnisse von Marsh et al. [8,37] zeigen, dass die kritische Temperatur über 376 K beträgt. Bendová et al. [96] haben die kritische Temperatur zu 383,20 K abgeschätzt. In der Abb. 3.9 sind Mischungslücken der drei untersuchten binären Systeme ([bmim][PF₆] + Alkohol) zusammengestellt. Alle drei Systeme zeigen einen OKEP. Mit steigender Kettenlänge des Alkohols ist eine Verschiebung des OKEPs zu höheren Temperaturen zu beobachten. Bei 1-Butanol und 1-Propanol liegt der kritische Punkt außerhalb des hier untersuchten Temperaturbereichs.

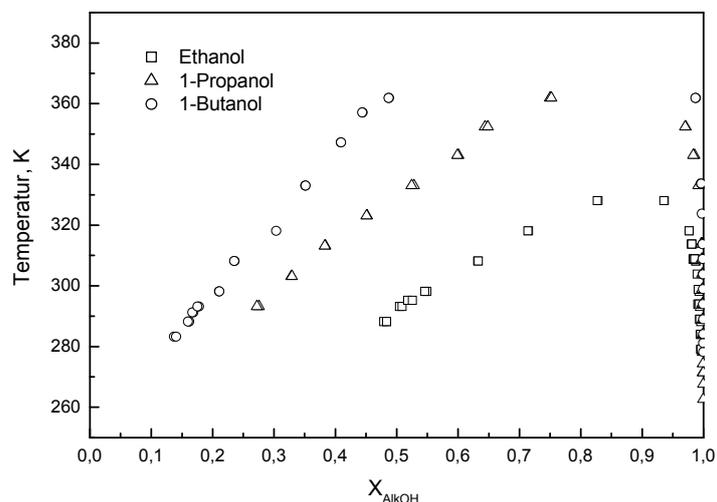


Abb. 3.9 Flüssig-flüssig Gleichgewicht in Systemen ([bmim][PF₆] + Alkohol)

Weiterhin wird mit steigender Kettenlänge eine Verbreiterung der Mischungslücke zu niedrigeren Alkoholkonzentrationen beobachtet.

3.1.3.4 [bmim][PF₆] + Cyclohexan

Die experimentellen Ergebnisse für das flüssig-flüssig Gleichgewicht des Systems ([bmim][PF₆] + Cyclohexan) sind in der Tabelle A5 im Anhang A.2 zusammengestellt. Wegen der sehr geringen Löslichkeit von [bmim][PF₆] in Cyclohexan mussten die Untersuchungen auf den Cyclohexan-armen Ast der Phasengrenze beschränkt

werden. Eine alternative Methode in diesem Fall wäre die UV-Methode. Der UV cut-off für Cyclohexan liegt bei 200 nm, d.h. eine Messung ist prinzipiell möglich. Der Nachweis einer Absorbanz im erwarteten Bereich bei 213 nm war aber nicht eindeutig. Die Existenz eines OKEP konnte nicht bewiesen werden. Die Abb. 3.10 zeigt eine Gegenüberstellung dieser Ergebnisse mit den Angaben von Domańska et al. [44] und von Shiflett [107]. Diese Literaturdaten sind im Anhang A.3 in den Tabellen A50 und A51 angegeben.

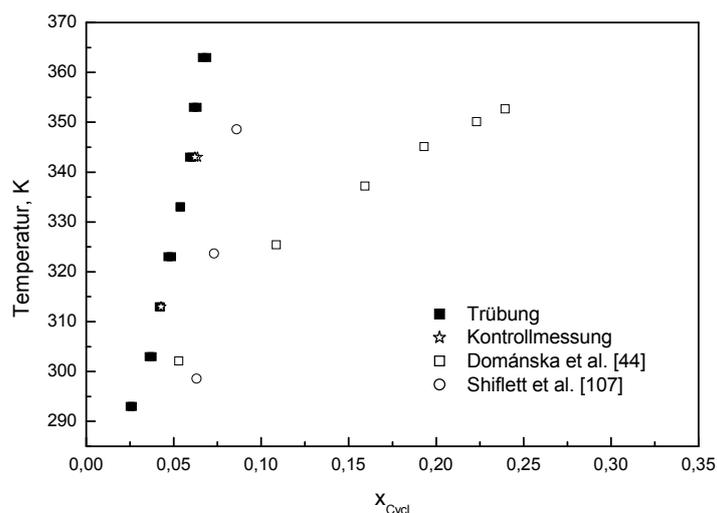


Abb. 3.10 Flüssig-flüssig Gleichgewicht des Systems ([bmim][PF₆] + Cyclohexan)

Der Vergleich zeigt große Abweichungen zu den Literaturangaben, insbesondere zu den Angaben von Domańska et al. [44]. Die mittlere absolute (relative) Abweichung von den Werten von Shiflett beträgt für den Molanteil von Cyclohexan in der [bmim][PF₆]-reichen Phase 0,0252 (54,6%) im Temperaturbereich von 303 K bis 343 K. Die entsprechenden Abweichungen von den Angaben von Domańska et al. betragen zwischen 0,0064 (25 %) bei 303,2 K und 0,1801 (294 %) bei 352,4 K.

3.1.3.5 [bmim][PF₆] + Butylacetat

Die experimentellen Ergebnisse für das flüssig-flüssig Gleichgewicht des Systems ([bmim][PF₆] + Butylacetat) sind in der Tabelle A6 im Anhang A.2 zusammengestellt. Die Ergebnisse sind in der Abb. 3.11 mit Angaben von Shiflett [107] verglichen. Die Literaturwerte sind im Anhang A.3 in der Tabelle A52 gegeben.

Die Mischungslücke dieses Systems wird mit steigender Temperatur größer. Die Untersuchung der Zusammensetzung auf der Butylacetat-reichen Seite der Binodalkurve war - ähnlich wie im System mit Cyclohexan - durch die sehr geringe Löslichkeit von $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ in Butylacetat erschwert. Die UV/Vis-spektroskopische Methode konnte bei diesem System nicht eingesetzt werden, da Butylacetat eine Absorption im Messbereich hat. Der UV cut-off für Butylacetat liegt bei 254 nm. Die neuen Ergebnisse für den IL-reichen Ast weichen bei Temperaturen über 290 K systematisch von den Ergebnissen von Shiflett, wobei die Ergebnisse von Shiflett eine - im Vergleich zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit - kleinere Mischungslücke dokumentieren.

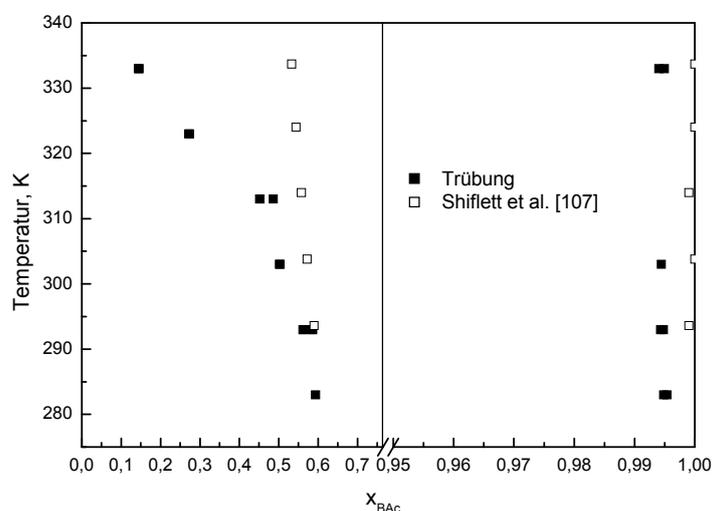


Abb. 3.11 Flüssig-flüssig Gleichgewicht des Systems ($[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ + Butylacetat)

Beim Molanteil von Butylacetat in der IL-reichen Phase nimmt die absolute (relative) Abweichung von den Literaturwerten von 0,0041 (0,7%) bei 294 K auf 0,3901 (270 %) bei 333 K zu. In der LM-reichen Phase beträgt die mittlere relative Abweichung im Molanteil von $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ca. 100%.

3.1.3.6 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ + Toluol

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen mit der Trübungsmethode am System ($[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ + Toluol) sind durch große Streuungen gekennzeichnet. Dies resultierte daraus, dass das Einsetzen der Trübung beim Überschreiten der Phasengrenze nur stark verzögert auftrat. Das metastabile Gebiet ist offenbar

vergleichsweise groß und erst beim Auftreten größerer Störungen, bzw. beim deutlichen Überschreiten der Phasengrenze wurde die Trübung eingeleitet. Eine Untersuchung des Toluol-reichen Astes der Phasengrenzkurve (mit der UV/Vis-Spektroskopie) war nicht möglich, da der UV cut-off von Toluol bei 284 nm liegt. Obwohl die experimentellen Ergebnisse als nicht zuverlässig eingeschätzt werden, sind sie in der Tabelle A7 im Anhang A.2 zusammengestellt und in der Abb. 3.12 mit Angaben von Shiflett [107] und von Domańska et al. [44] verglichen. Es zeigen sich systematische Unterschiede zwischen den Ergebnissen aller drei Untersuchungen. Für den Molanteil von Toluol in der ([bmim][PF₆]-reichen Phase beträgt im Bereich von 298 K bis 343 K die mittlere absolute (relative) Abweichung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit von den Angaben von Shiflett 0,0692 (17,3%). Die entsprechende Abweichung zu den Angaben von Domańska et al. beträgt bei 298 K 0,1356 (31,4%). Die Literaturdaten sind im Anhang A.3 in den Tabellen A53 und A54 angegeben.

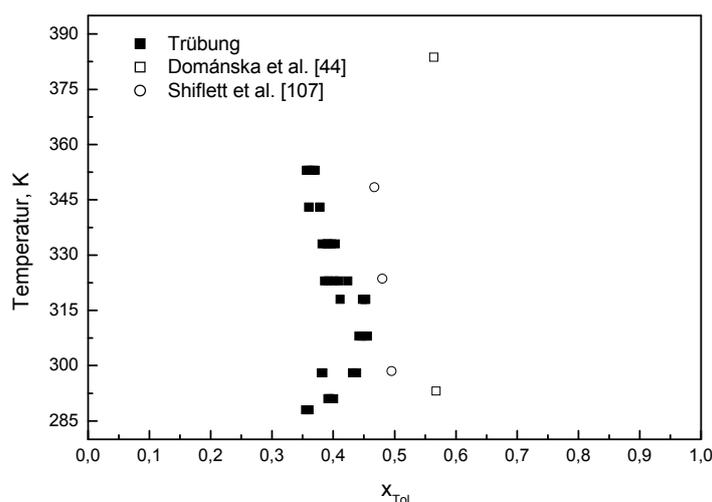


Abb. 3.12 Flüssig-flüssig Gleichgewicht des Systems ([bmim][PF₆] + Toluol)

3.1.3.7 [bmim][PF₆] + Chloroform

Es wurde auch versucht, die gegenseitige Löslichkeit von [bmim][PF₆] und Chloroform als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Wegen der oben schon - beim System ([bmim][PF₆] + Toluol) - beschriebenen Schwierigkeiten ergab sich eine große Streuung der Ergebnisse für den Verlauf des [bmim][PF₆]-reichen Astes der Phasengrenzkurve. Der UV cut-off von Chloroform liegt bei 245 nm, deshalb konnte die UV/Vis-Spektrometrie nicht als alternative Messmethode verwendet werden. Die

Messergebnisse sind in der Tabelle A8 im Anhang A.2 zusammengestellt und in der Abb. 3.13 mit Angaben von Shiflett et al. [80] verglichen. Die Abweichungen zwischen den beiden Messreihen sind sehr groß. Für den Molanteil von Chloroform in der IL-reichen Phase beträgt die mittlere absolute (relative) Differenz der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit von den Literaturwerten im Temperaturbereich zwischen 283 K und 333 K 0,5588 (450 %) und für den Molanteil von ([bmim][PF₆]) in der Chloroform-reichen Phase im Bereich von 283 K bis 293 K ca. 157 % (relativ). Die Literaturwerte sind im Anhang A.3 in der Tabelle A55 gegeben.

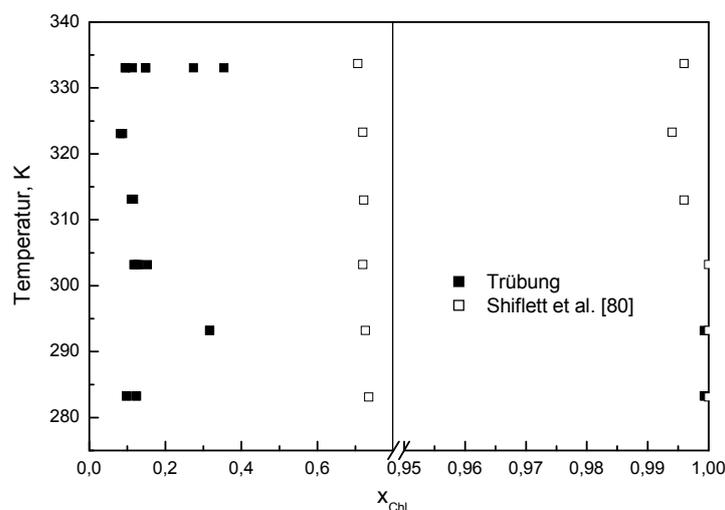


Abb. 3.13 Flüssig-flüssig Gleichgewicht des Systems ([bmim][PF₆] + Chloroform)

Weitere Untersuchungen zum flüssig-flüssig Gleichgewicht [bmim][PF₆]-haltiger binärer Lösungsmittelsysteme wurden mit zwei Ketonen (Acetylaceton (99,5% p.a., Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München) und 4-Methyl-2-Pentanon (99+%, spectrophotometric grade, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München)) durchgeführt. Die Versuche haben ergeben, dass [bmim][PF₆] mit diesen Ketonen völlig mischbar ist. Einige Literaturquellen berichten über das gleiche Mischungsverhalten von [bmim][PF₆] mit anderen Ketonen [70,71].

3.2.1 1-Methylimidazolium Hydrochlorid (HMIMCl)

3.2.1 BASIL-Verfahren-Schema

3.2.1.1 Allgemeine Information

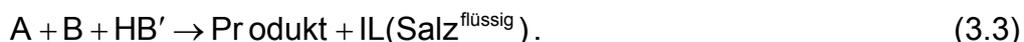
Das BASIL-Verfahren wurde von der Firma BASF im Jahr 2002 entwickelt. Es stellt die erste großtechnische, industrielle Anwendung von ionischen Flüssigkeiten dar. BASIL steht für Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids, d.h. es ist ein Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen. In einem solchen Verfahren werden Hilfsstoffe verwendet, die im Verlauf des Prozesses in ionische Flüssigkeiten umgewandelt (und danach wieder zurückgewonnen) werden. Dadurch vereinfacht sich das Verfahren, bzw. es werden höhere Ausbeuten erzielt [1,2]. Bei vielen Reaktionen, wie z.B. Acetylierungen oder Sulfonierungen, bildet sich neben dem Wertprodukt eine Säure (Gl. (3.1)):



Die Säure muss entfernt werden, z.B. um einen höheren Umsatz zu erzielen, oder um Zersetzungen, bzw. Verunreinigungen des Produktes zu vermeiden. Bei den bisher üblichen Verfahren wird die Säure mit einer Hilfsbase (HB) neutralisiert, meistens mit einem tertiären Amin. Dabei entstehen feste Salze und das Resultat ist eine Suspension als Reaktionsgemisch (Gl. (3.2)):



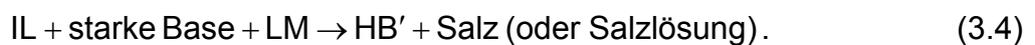
Im Labor sind Suspensionen relativ leicht zu handhaben, aber im großtechnischen Maßstab bereiten sie Probleme, wie z.B. schlechtes Durchmischen, schlechter Wärmeübergang, teure und zeitaufwendige Filtration des Salzes, hohe Viskosität. Wenn aber die Hilfsbase (Säurefänger) so ausgewählt wird, dass das entstandene Salz flüssig (z.B. eine ionische Flüssigkeit) und im Wertprodukt nicht löslich ist, entsteht eine flüssig-flüssig Phasentrennung, die viel einfacher zu handhaben ist. Das wird im BASIL-Verfahren erreicht. Dort werden z.B. Imidazolium-basierte oder Pyridinium-basierte Verbindungen (HB') als Säurefänger eingesetzt und die erhaltene ionische Flüssigkeit ist schon bei Temperaturen unter 100 °C flüssig:



Wegen ihrer höheren Dichte setzt sich die ionische Flüssigkeit als Unterphase im Reaktor ab, während das darin unlösliche Wertprodukt die Oberphase bildet, die

einfach abgetrennt werden kann. Außerdem wurde festgestellt, dass in zahlreichen Reaktionen die Hilfsbase auch als Katalysator wirkt und die Reaktion erheblich beschleunigt. Dadurch wurde es möglich, kubikmetergroße Rührkessel durch kleine Strahldüsenreaktoren zu ersetzen.

Da ionische Flüssigkeiten immer noch sehr teuer sind, ist eine wirtschaftliche Gestaltung des Prozesses von großer Bedeutung. Deshalb muss aus der abgetrennten Unterphase die Hilfsbase wiedergewonnen und in den Prozess zurückgeführt werden. Beim BASIL-Verfahren erfolgt dies dadurch, dass die ionische Flüssigkeit durch eine stärkere Base (z.B. wässrige NaOH), in die Hilfsbase umgesetzt wird (Gl. (3.4)):



Dabei bildet sich ein einphasiges Gemisch aus Salz, Wasser und Hilfsbase. Der Säurefänger wird dann von der Lösung durch mehrstufige Extraktion mit einem Extraktionsmittel, wie z.B. 1-Propanol (1-PrOH), abgetrennt.

3.2.1.2 Schema des in der Arbeit betrachteten Reaktionsbeispiels

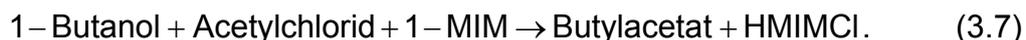
Das BASIL-Verfahren ist von großem Interesse in unterschiedlichen Bereichen der chemischen Industrie. Da es relativ neu ist, stehen noch keine thermodynamischen Modelle zur Verfügung, die zum Basic Engineering des Verfahrens erforderlich sind. Für die Entwicklung und Validierung solcher Modelle fehlt i.d.R. die benötigte, breite experimentelle Basis. Deshalb wurden im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit umfangreiche experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung von thermodynamischen Eigenschaften ausgewählter Systeme dieses Verfahrens durchgeführt. Dafür wurde eine typische Reaktion aus dem BASF-Patent ausgewählt: die Acetylierung von 1-Butanol mit Acetylchlorid zu Butylacetat:



Der klassische Säurefänger dieser Reaktion ist Triethylamin (TEA), das mit der Salzsäure ein festes, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Hydrochlorid (TEA * HCl) bildet:



Im BASIL-Verfahren wird TEA durch 1-Methylimidazol (1-MIM) ersetzt und im Verlauf der Alkoxylierung entsteht die ionische Flüssigkeit 1-Methylimidazolium Hydrochlorid (HMIMCl):



Diese bildet mit Butylacetat eine Mischungslücke, so dass sich das Reaktionsprodukt, einfach abtrennen lässt.

Bei der Rückgewinnung der Hilfsbase wird 1-MIM aus HMIMCl durch wässrige NaOH zurückgewonnen:



und durch mehrstufige Extraktion mit 1-PrOH aus dem einphasigen (1-MIM + NaCl + H₂O)-Gemisch abgetrennt.

3.2.2 Untersuchte Systeme, Materialien und Messmethoden

Das Produktgemisch aus Butylacetat und HMIMCl (vgl. Gl. (3.7)) und das bei der Rückgewinnung der Hilfsbase sich bildende quaternäre (1-MIM + NaCl + Wasser + 1-Propanol)-System (vgl. Gl. (3.8)) waren Objekt der im Folgenden beschriebenen experimentellen Untersuchungen.

3.2.2.1 Materialien

HMIMCl + Butylacetat

Die ionische Flüssigkeit 1-Methylimidazolium Hydrochlorid (C₄H₆N₂ * HCl, M = 118,56 g/mol, ρ = 1,1832 g/cm³ bei 80 °C, t^{Sch} = 75 °C [60,71]) wurde von der Firma BASF mit einer Reinheit von 95 % geliefert und in dieser Form eingesetzt. Die Wasserverunreinigung der IL wurde durch Karl-Fischer-Titration kontrolliert. Sie beträgt etwa ein Massenprozent. Butylacetat (BAC) wurde von Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München, in der Qualität p.a. (99,5 % spectrophotometric grade) bezogen. Der Wassergehalt dieses Butylacetats beträgt 0,2 Mass. %.

1-MIM + NaCl + Wasser + 1-Propanol

1-Methylimidazol wurde ebenfalls von Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München, bezogen. Seine Reinheit betrug 99 %. 1-Propanol und NaCl wurden von der Firma Merck KGaA, Darmstadt, in p.a. Qualität bezogen (1-Propanol: ≥ 99,5%, NaCl: ≥ 99,5%). Alle wässrigen Lösungen wurden mit Chromatographie-Wasser (LiChrosolv, Merck KGaA, Darmstadt) hergestellt.

3.2.2.2 Messmethoden

HMIMCl ist bei Raumtemperatur ein Feststoff. Im geschmolzenen Zustand ist es eine sehr dunkle, trübe Flüssigkeit, die für Trübungsmessungen nicht geeignet ist. Deshalb wurden zur Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeiten von HMIMCl und BAc analytische Messmethoden verwendet.

Das Phasenverhalten des quaternären wässrig/organischen, salzhaltigen Systems und seiner binären und ternären Subsysteme wurde bei drei Temperaturen experimentell bestimmt. Zur Bestimmung der Zusammensetzung von ternären, bzw. quaternären Mischungen müssen die Konzentrationen von mindestens zwei der drei Komponenten, bzw. von mindestens drei der vier Komponenten gemessen werden (Ausnahme bilden Lösungen im fest-flüssigen Gebiet). Zur Minimierung der experimentellen Unsicherheit ist es in der Regel empfehlenswert, die Konzentrationen derjenigen Komponenten zu messen, die in geringerer Konzentration vorliegen. So wurden entsprechende analytische Messmethoden ausgesucht und angepasst:

- Ionenchromatographie für ein Salz (ionische Flüssigkeit oder anorganisches Salz)
- Gaschromatographie für die leichtflüchtigen Komponenten (1-Propanol, Butylacetat)
- Säure-Base-Titration für 1-MIM
- Karl-Fischer-Titration für Wasser.

In diesem Abschnitt wird auf die einzelnen Methoden näher eingegangen.

Die Ionenchromatographie (IC) ist eine chromatographische Methode zur Bestimmung der Konzentration ionischer Spezies. Dabei nutzt man die Eigenschaft der Ionen, an polaren festen Adsorbentien je nach Art und Größe verschieden stark gebunden zu werden, aus [98]. Die Adsorbentien sind entweder Ionenaustauscher niedriger Kapazität (HPIC = High Performance Ion Chromatography), vollständig sulfonierte Kationenaustauscher hoher Kapazität (HPICE = High Performance Ion Chromatography Exclusion) oder neutrale Harze, die mit einer mobilen Trennphase versehen sind (MPIC = Mobile Phase Ion Chromatography). Je nach Austauscher können so Anionen, Kationen oder Ionenpaare adsorbiert werden. Für die Elution der Ionen verwendet man Elektrolytlösungen, wobei die Retentionszeiten der einzelnen

Ionen durch deren Affinität zur stationären Phase bestimmt werden. Der Nachweis der Ionen erfolgt über die Leitfähigkeit (der häufigste Fall) oder die Lichtabsorption im sichtbaren oder ultravioletten Bereich.

Die Abb. 3.14 zeigt das Schema des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Ionenchromatographie-Systems.

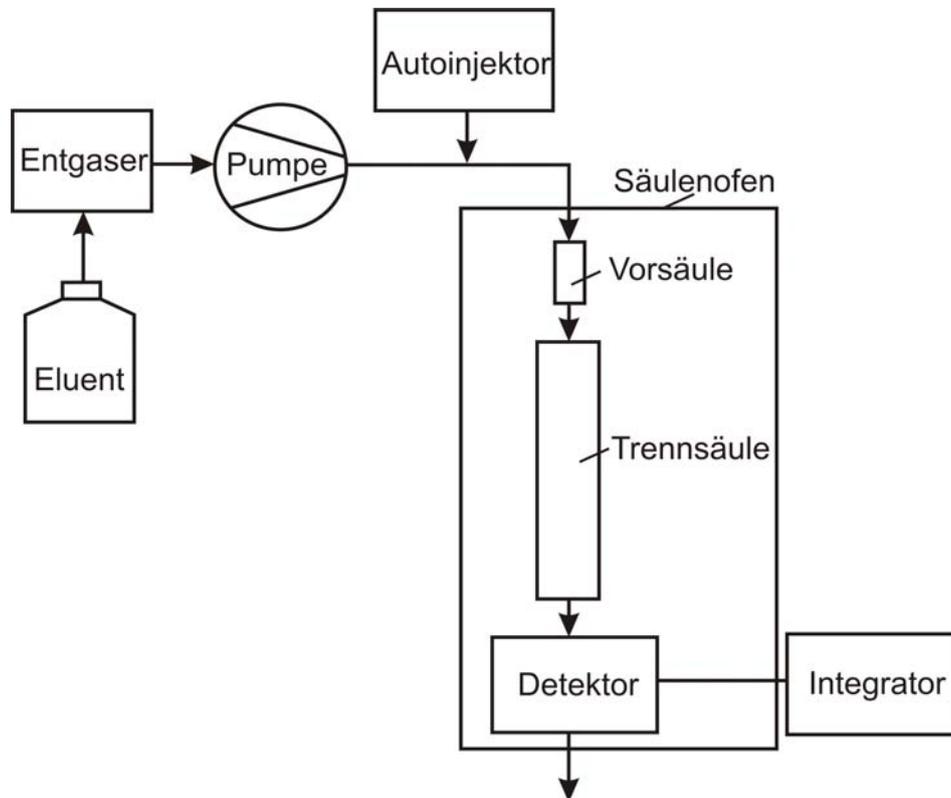


Abb. 3.14 Schema eines Ionenchromatographie-Systems

Als Eluent wurde eine vom Trennsäulenhersteller Shodex für Anionen und organischen Säuren empfohlene Lösung von 18,5 g Borsäure, 0,249 g Phthalsäure und 0,171 g Tris(hydroxymethyl)aminomethan in 1000 g Wasser verwendet. Vom Reservoir gelangt der Eluent zunächst zum Entgaser (Modell ERC-3512, Fa. Erma CR Inc., Tokyo, Japan), der die Aufnahme von Gasbläschen in den Eluentenfluss verhindert. Die Pumpe (Modell Smartline Pump 1000, Fa. Knauer, Berlin) fördert den Eluenten und die mittels eines Autoinjektors (Modell SIL-20A, Fa. Shimadzu, Darmstadt) injizierte Probe (Probenvolumen 5 μ l) durch die Messapparatur mit einer Flussrate von 1 ml/min. Der Säulenofen (Modell HIC-6A, Fa. Shimadzu, Darmstadt) sorgt für eine konstante, vom Hersteller empfohlene Betriebstemperatur für die Trennstrecke ($t = 40$ °C). Als Trennstrecke diente eine Anionsäule (Modell Shodex IC I-512A, Fa. Showa Denko Europe GmbH, München) mit Vorsäule (Modell Shodex IC IA-G, Fa. Showa Denko Europe GmbH, München). Im Inneren des Säulenofens

befindet sich auch der Leitfähigkeitsdetektor (Modell CDD-6A, Shimadzu, Darmstadt). Der Integrator (Modell CR-6A, Shimadzu, Darmstadt) zeichnet das Detektorsignal (mV) über der Retentionszeit auf und ermöglicht die Auswertung der Messsignale.

Da bei der Messung der Salzkonzentration das Injektionsvolumen des Autosamplers nicht exakt reproduzierbar ist, wurde bei der Analyse die vom Injektionsvolumen unabhängige Methode des „Internen Standards“ gewählt. Dabei wird einer zu analysierenden Probe eine Standardsubstanz in bekannter Konzentration zugesetzt. Als Standardsubstanz für die Analyse von Chlorid wurde Sulfat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 > 99\%$, p.a., wasserfrei, Merck KGaA, Darmstadt) verwendet.

Bei ausreichend niedrigen Konzentrationen besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen der Konzentration w_i einer Ionensorte i und der durch diese Ionen verursachten Peakfläche A_i . Daraus resultiert für das Verhältnis der Peakflächen der zu analysierenden Substanz i und des internen Standards j :

$$\frac{A_i}{A_j} = a \cdot \frac{w_i}{w_j} \quad (3.9)$$

w_j ist aus der Einwaage bekannt, A_i/A_j - aus den Ergebnissen der IC-Analyse, der Faktor a wird bei einer Kalibrierung ermittelt. Im System (HMIMCl + BAc) wurde die obere, BAc-reiche Phase auf die darin gelöste IL-Menge untersucht. Dafür wurden ca. 0,5 g der Phase mit ca. 10 g (Wasser+EtOH)-Gemisch verdünnt und chromatographiert. Bei wässrig/organischen, salzhaltigen Gemischen wurden beide flüssige Phasen auf ihrem NaCl-Gehalt untersucht. Dazu wurden ca. 0,7 g der zu analysierenden verdünnten Oberphase und etwa 0,4 g wässrige Standardlösung, bzw. ca. 0,4 g der zu analysierenden verdünnten Unterphase und etwa 0,7 g wässrige Standardlösung in ca. 10 g Wasser weiter verdünnt und chromatographiert. Der relative Fehler der Analyse wurde aus der Streuung der experimentellen Ergebnisse zu $\pm 3\%$ abgeschätzt.

Gaschromatographie (GC) ist die Bezeichnung für eine Chromatographie zur Trennung von Stoffgemischen, die gasförmig vorliegen oder sich unzersetzt verdampfen lassen, wobei als mobile Phase ein Inertgas (z.B. Stickstoff, Helium oder Wasserstoff) dient. Das Trägergas strömt durch eine Trennsäule, wobei die Komponenten der Probe unterschiedlich stark adsorbiert (und zurückgehalten) werden. Die Trennsäule enthält entweder in Form einer Packung oder als dünne Beschichtung (Kapillarsäule) das Trennmedium (die stationäre Phase). Die Säule

selbst besteht entweder aus Metall oder aus einem zur Erhöhung der Bruchsicherheit beschichteten Quarzglas. Die getrennten Komponenten werden in einem Detektor erfasst. Der Detektor liefert - wie bei der Ionenchromatographie - zu einer charakteristischen Retentionszeit eine Peakfläche.

Die Abb. 3.15 zeigt ein Schema des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Gaschromatographie-Systems (Modell HP 6890 Series GC System, Fa. Agilent Technologies GmbH, Waldbronn).

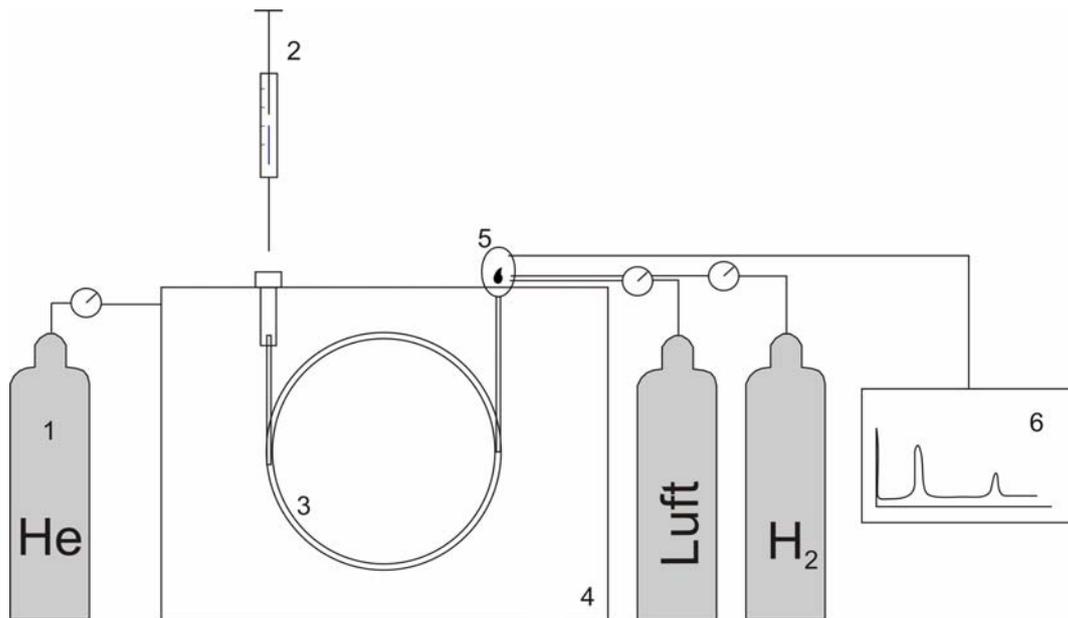


Abb. 3.15 Schema eines Gaschromatographie-Systems

Als Trägergas (1) wurde Helium verwendet. Die Probeaufnahme erfolgte mit Hilfe eines Autosamplers (2). Die Temperatur im Injektionsblock betrug 250 °C, wobei die flüssige Probe (Injektionsvolumen: 1 µl) in den Trägergasstrom eingebracht und verdampft wurde. Das Trägergas transportiert die gasförmige Probe durch eine Kapillarsäule (3) (Modell SGE, Code 30 M x 0,25 MM ID-BP1 1,0, Fa. SGE GmbH, Griesheim), die vom Säulenofen (4) auf eine Temperatur von 280 °C thermostatisiert wurde. Zur Detektion des Signals wurde ein Flammenionisationsdetektor (FID) (5) verwendet. Dessen Funktionsprinzip ist die Messung der Leitfähigkeit einer Knallgasflamme (Brenngas ist Wasserstoff) zwischen zwei Elektroden. Zu analysierende Substanzen werden mit dem Trägergasstrom in die Flamme transportiert und dort thermisch ionisiert. Die bei der Ionisierung freiwerdenden Elektronen werden aufgefangen (über ein Gitter, das um die Flamme angebracht ist) und durch einen angeschlossenen Computer (6) und geeignete Software (Agilent ChemStation for GC Systems) als Peak aufgezeichnet und ausgewertet.

Auch bei der Analyse der flüchtigen Komponenten wurde die Methode des „Internen Standards“ eingesetzt. Als Standardsubstanz für 1-Propanol wurde 2-Propanol (> 99,7 %, p.a., Merck KGaA, Darmstadt) im Lösungsmittel 1,4-Dioxan (> 99,5%, p.a., Merck KGaA, Darmstadt) gewählt. Für Butylacetat (99,5%, spectrophotometric grade, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München) wurde 1-Methyl-2-pyrrolidon (> 99,5%, zur Synthese, Merck KGaA, Darmstadt) im Lösungsmittel Ethanol (> 99,8%, p.a., Carl ROTH GmbH, Karlsruhe) gewählt.

Die Abhängigkeit des Verhältnisses der Peakfläche der zu analysierenden Substanz A_i zu der Peakfläche der Standardsubstanz A_j vom Konzentrationsverhältnis w_i/w_j ist linear:

$$\frac{A_i}{A_j} = a \cdot \frac{w_i}{w_j} \quad (3.10)$$

w_j ist aus der Einwaage bekannt, A_i/A_j - aus den Ergebnissen der GC-Analyse, der Faktor a wird bei der Kalibrierung ermittelt. Im (HMIMCl+BAC)-System wurde die untere, IL-reiche Phase auf die darin gelöste BAC-Menge analysiert. Bei wässrig/organischen, salzhaltigen Gemischen wurde die untere, wasserreiche Phase auf 1-PrOH analysiert. Dabei wurden jeweils etwa 0,5 g der zu analysierenden Unterphase mit ca. 5 g Lösung des Internen Standards verdünnt und chromatographiert. Der relative Fehler der Analyse wurde aus der Streuung der experimentellen Ergebnisse zu ± 1 % abgeschätzt.

Das Ziel einer Säure-Base-Titration ist, die Stoffmengenkonzentration c_i in mol/l einer Säure, bzw. Base zu bestimmen. Man nutzt dabei den Befund, dass sich eine saure und eine basische Lösung bei einem bestimmten Mengenverhältnis vollständig neutralisieren. Der pH-Wert der Lösung geht dabei gegen sieben. Man kann den Umschlagpunkt mithilfe eines Indikators, wie Methylorange oder Bromthymolblau bestimmen, wobei der Farbumschlag der Lösung dem Äquivalenzpunkt entspricht. Der Endpunkt der Titration kann auch mit Hilfe einer pH-Elektrode, also mit einem elektrischen Messgerät, bestimmt werden. Diese Messmethode ergibt ein Ergebnis, das weniger von der Erfahrung des Ausführenden abhängt. Eine Weiterentwicklung der Titration mit dem pH-Meter führt dazu, dass nicht nur der pH-Wert elektronisch durch einen Computer erfasst wird, sondern auch die Zugabe der Titrationsflüssigkeit automatisch geregelt wird. In der vorliegenden Arbeit wurde ein solches, automatisiertes Gerät zur Zudosierung und Bestimmung des Umschlagpunktes

verwendet (Titroprocessor Modell 686, Dosimat Modell 665, Glaselektrode 6.0204.100 (PE), Fa. Metrohm, Schweiz).

Zur Analyse des 1-MIM-Gehaltes wurden ca. 0,5 g einer (der beiden) flüssigen Phasen mit ca. 10 g Wasser verdünnt. Die Proben wurden in ein Titriergefäß eingewogen, in dem schon ca. 30 ml Wasser vorgelegt waren und anschließend mit 0,1 M HCl (für die obere, organischreiche Phase), bzw. 0,01 M HCl (für untere, wasserreiche Phase) titriert. Der genaue Titer der Lösungen wird mit der sog. Ursubstanz bestimmt. Für HCl ist das Tris(hydroxymethyl)aminomethan (zertifizierte Ursubstanz; > 99,5%, Fluka Chemie GmbH, Buchs). Aus dem verbrauchten Titrervolumen wurde die Masse von 1-MIM in der Probe ermittelt. Aus der Streuung der experimentellen Ergebnisse wurde der relative Fehler bei der Analyse zu $\pm 1\%$ abgeschätzt.

Die Abb. 3.16 zeigt als typisches Beispiel die Titrationskurve einer Probe, die 0,3 Mass. % 1-MIM enthält. Der Äquivalenzpunkt liegt bei $\text{pH} = 6,81$. Da 1-MIM eine relativ schwache Base ist ($\text{pK} = 7,20$ [81]), die mit einer starken Säure titriert wurde, stimmt der Äquivalenzpunkt nicht mit dem Neutralpunkt überein, der pH-Wert weicht von 7 ab.

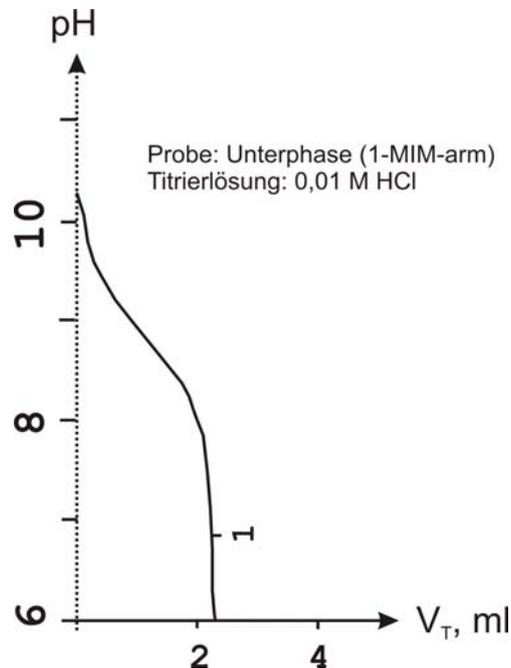
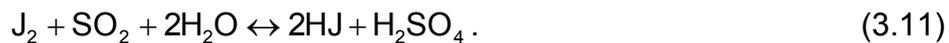


Abb. 3.16 Beispiel für eine Titrierkurve bei der Bestimmung der Menge von 1-MIM

Die Karl-Fischer-Titration beruht auf einer sog. Bunsen-Reaktion, bei der Jod mit Schwefeldioxid und Wasser zu Jodwasserstoff und Schwefelsäure umgesetzt wird [97]:



Zur Wasserbestimmung nach Karl-Fischer wird als Regel eine Titrierflüssigkeit verwendet, die neben Jod und Schwefeldioxid eine Base und Methanol enthält. Wird die Titrierflüssigkeit in eine wasserhaltige Probe gegeben, so läuft die oben beschriebene Reaktion ab. Dabei setzt sich, solange freies Wasser in der Mischung vorhanden ist, Jod vollständig um. Ist das Wasser verbraucht (Titrationsendpunkt), bleibt freies Jod in der Mischung zurück. Dies kann zur Bestimmung des Titrationsendpunktes ausgenutzt werden, da freies Jod die elektrische Leitfähigkeit der Mischung stark beeinflusst. Die Leitfähigkeit kann z.B. durch Messung des Stromes zwischen zwei Platinelektroden, an denen eine konstante Spannung anliegt, bestimmt werden (Amperometrie).

Zur Analyse einer Probe der wasserarmen Phase wurden Hydranal Arbeitsmedium K (Riedel-de-Haën GmbH, Seelze) als Karl-Fischer-Lösungsmittel und Hydranal-Composite 5K (Riedel-de-Haën GmbH, Seelze) als Karl-Fischer-Reagenz verwendet. Ca. 0,5 g der zu analysierenden Oberphase wurden mit ca. 8 g Ethanol verdünnt. Daraus wurde ein Teil in eine geschlossene Titrierzelle eingewogen, die ca. 30 ml Solvent enthielt. Die Titration erfolgte automatisch durch ein Dosiergerät (701 KF Titrino, Fa. Metrohm, Schweiz) mit Doppel-Pt-Draht-Elektrode (Modell 6.0338.000, Fa. Metrohm, Schweiz). Aus dem verbrauchten Titrivolumen wurde die Masse von Wasser in der Probe ermittelt. Aus der Streuung der experimentellen Ergebnisse wurde der relative Fehler bei der Analyse zu $\pm 5\%$ abgeschätzt.

Bei der Vorbereitung und Bearbeitung aller Proben wurde eine Präzisionswaage, Modell AG 204 Delta Range ($d = 0,1 \text{ mg} / 1 \text{ mg}$, Mettler Toledo, Fa. Mettler Toledo GmbH, Gießen), verwendet.

3.2.3 Vorgehensweise, Ergebnisse, Diskussion und Vergleich mit der Literatur

3.2.3.1 HMIMCl + Butylacetat

Gemäß der Angabe für die Schmelztemperatur von HMIMCl wurde versucht, die Messungen zum flüssig-flüssig Gleichgewicht bei 75 °C als niedrigster Temperatur zu beginnen. Da aber diese ionische Flüssigkeit nach mehrtägigem Temperieren des binären Gemisches bei 75 °C immer noch im festen Zustand vorlag, wurde der

Schmelzpunkt von HMIMCl mittels DSC-Kalorimetrie (Kalorimeter: Modell μ DSC III, SETARAM, Frankreich) bestimmt. Dabei wurde als Schmelztemperatur ($86,0 \pm 0,5$) °C gefunden.

Für die Durchführung von Experimenten bei so hohen Temperaturen wurde der in der Abb. 3.17 gezeigte Versuchsaufbau entwickelt. Kernstück dieser Apparatur ist ein isolierter, thermostatisierter Behälter aus Edelstahl. In diesem Behälter (Eigenbau) befinden sich zylindrische Einsätze zur Aufnahme von Probengefäßen, in denen das flüssig-flüssig Gleichgewicht eingestellt wurde. Die Thermostatisierung erfolgte mit einem Flüssigkeitsthermostat (Modell Julabo CF41, Fa. JULABO Labortechnik GmbH, Seelbach). Die Temperatur wurde mit zwei Widerstandsthermometern (Modell Conatex Pt100/B/4, Fa. Conatex Dipl.-Ing. L. Colbus GmbH, St.Wendel) direkt in den zylindrischen Einsätzen gemessen.

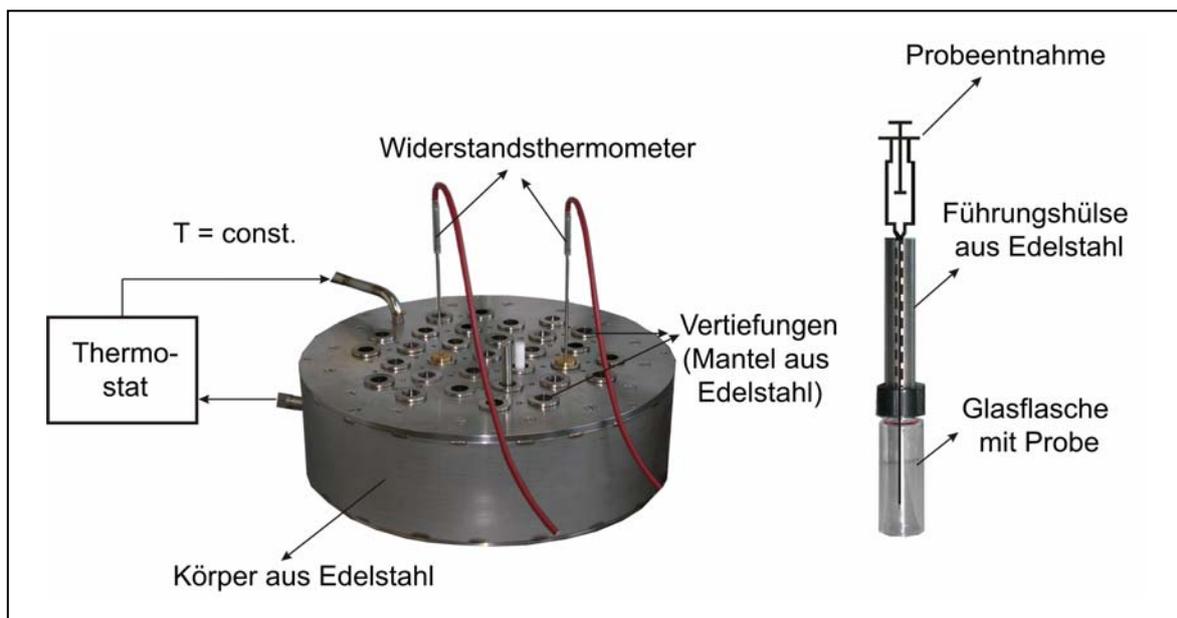


Abb. 3.17

Schema der Versuchsanordnung

Die Probengefäße bestanden aus Glasflaschen mit einem inneren Volumen von ca. 4 cm^3 , die jeweils mit einem Septum verschlossen waren. Der Deckel einer solchen Glasflasche war als Führungshülse aus Edelstahl ausgebildet. Durch diese Führungshülse wurde die Kapillare einer Spritze zwecks Entnahme einer Probe geführt, wobei die Kapillare auf nahezu Versuchstemperatur erwärmt wurde. Durch diese Vorgehensweise wurde das Erstarren der ionischen Flüssigkeit in der Kapillare verhindert. In der Spritze wurde vor der Entnahme einer Probe ein Lösungsmittel vorgelegt. Diese Vorlage diente zur Verdünnung der Probe. Als Lösungsmittel wurde

für Proben aus der BAc-reichen Phase eine wässrige Ethanolösung und für Proben aus der IL-reichen Phase ein Gemisch aus Methylpyrrolidon und Ethanol verwendet. Die Experimente erfolgten bei Temperaturen zwischen 85 und 110 °C. Die Messergebnisse für das flüssig-flüssig Gleichgewicht des Systems (HMIMCl + Butylacetat) sind in der Tabelle A9 im Anhang A.2 zusammengestellt und in der Abb. 3.18 dargestellt.

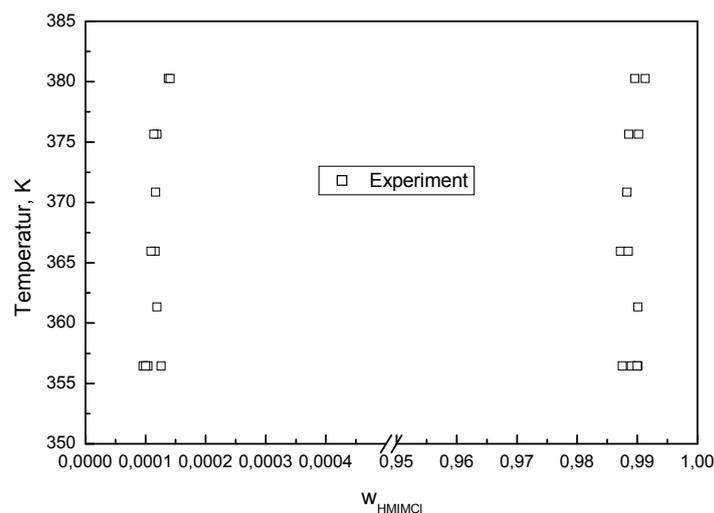


Abb. 3.18 Flüssig-flüssig Gleichgewicht des binären Systems (HMIMCl + Butylacetat)

Das flüssig-flüssig Gleichgewicht dieses Systems ist durch eine sehr breite Mischungslücke charakterisiert. Die Breite der Mischungslücke hängt im untersuchten Temperaturbereich im Rahmen der experimentellen Genauigkeit nicht von der Temperatur ab (w_{HMIMCl} in BAc-reicher Phase $\approx 0,0001$; w_{BAC} in HMIMCl-reicher Phase $\approx 0,01$).

Eine Mischung (Verhältnis 50:50 Mass. %) aus HMIMCl (fest) und Butylacetat wurde mittels DSC untersucht und dabei die Temperatur im Drei-Phasengleichgewicht (flüssig + flüssig + fest) zu $(83,0 \pm 1,0)$ °C bestimmt. Diese geringe Differenz zum Schmelzpunkt von HMIMCl zeigt, dass sowohl das Temperaturintervall zwischen der Dreiphasenlinie ($S_2L_1L_2E$ -Linie) und der Schmelztemperatur von reinem HMIMCl, als auch das dort befindliche S_2L_2E -Gebiet sehr klein sind. Die Abb. 3.19 zeigt das aus den experimentellen Ergebnissen konstruierte Phasendiagramm dieses binären Systems.

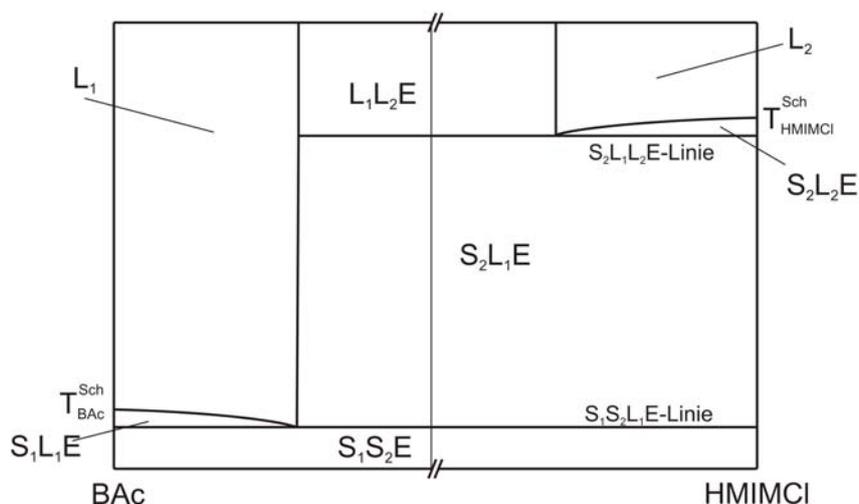


Abb. 3.19 Phasendiagramm des Systems (HMIMCl + Butylacetat)

3.2.3.2 NaCl + 1-Propanol + H₂O + 1-MIM

Im quaternären wässrig/organischen, salzhaltigen System treten zweiphasige Gebiete (LLE und SLE) und ein dreiphasiges Gebiet (SLLE) auf. Die entsprechenden Phasengleichgewichte wurden bei ca. 25, 40 und 60 °C ausführlich untersucht. Bei der Vorbereitung der Versuche wurde folgendermaßen vorgegangen: in einem 13 ml Zentrifugenglas wurden die reinen Komponenten eingewogen. Die Masse der gesamten Probe betrug danach ca. 6 g. Das Zentrifugenglas wurde mit einer Schraubkappe mit 1 mm Öffnung und Teflonseptum verschlossen und anschließend mit Teflonband abgedichtet. Die so vorbereiteten Gläser wurden mittels eines Schüttlers (Modell Vortex-Genie 2, Fa. Scientific Industries Inc., USA) ca. 30 min gut durchgeschüttelt und danach in einem thermostatisierten Wasserbad (Schüttelwanne Modell Julabo SW23, Fa. JULABO Labortechnik GmbH, Seelbach) ins Gleichgewicht gebracht. Die Temperatur wurde mit einem kalibrierten Platinthermometer direkt im Wasserbad kontrolliert. Nach etwa 24 h wurden die Zentrifugengläser entnommen, die getrennten Phasen mit einem Lösungsmittel verdünnt und analysiert. Die Entnahme von Proben der koexistierenden Phasen erfolgte mit Einwegspritzen mit langer Nadel durch die Öffnung der Kappe durch das Septum, um Lösungsmittelverluste (insbesondere bei 60 °C) zu minimieren.

Bei der Bestimmung des Phasengleichgewichts eines quaternären Systems ist es vorteilhaft, die Phasengleichgewichte der Teilsysteme zu kennen. Deshalb wurden zuerst die verschiedenen binären und ternären Teilsysteme untersucht.

- Binäre Subsysteme

Die binären Subsysteme (1-Propanol + Wasser), (1-Propanol + 1-Methylimidazol) und (Wasser + 1-Methylimidazol) sind im flüssigen Zustand im gesamten hier interessierenden Temperaturbereich vollständig mischbar. Deshalb interessieren nur die fest-flüssig Phasengleichgewichte in binären Systemen aus diesen flüssigen Lösungsmitteln und Natriumchlorid.

System (1-Propanol + NaCl)

In der Literatur wurden keine Angaben zur Löslichkeit von NaCl in 1-Propanol gefunden. Deshalb wurde die Löslichkeit dieses Salzes in 1-Propanol bei 25, 40 und 60 °C experimentell bestimmt. Dazu wurden aus den jeweils salzgesättigten Lösungen Proben entnommen und mittels Ionenchromatographie analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle A10 im Anhang A.2 zusammengestellt und in der Abbildung 3.20 aufgetragen. Die Löslichkeit von NaCl in 1-Propanol ist sehr gering - sie beträgt nur etwa 0,017 Mass. % bei 28 °C. Mit zunehmender Temperatur nimmt die NaCl-Löslichkeit leicht ab und beträgt bei 60 °C ca. 0,015 Mass. %.

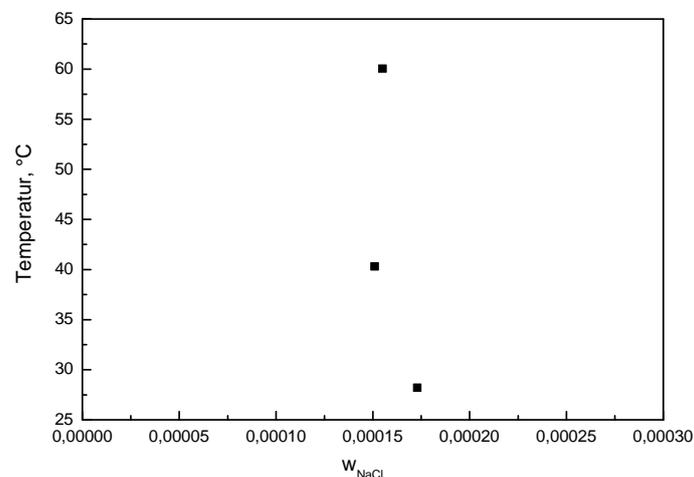


Abb. 3.20 Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von NaCl in 1-Propanol (Wassergehalt von 1-Propanol: 0,0198 Mass. %)

Die Salzlöslichkeit wird durch geringe Mengen von Wasser im Lösungsmittel stark beeinflusst. Deshalb wurde (durch Karl-Fischer-Titration) auch der Wassergehalt im verwendeten 1-Propanol experimentell bestimmt. Die Wasserkonzentration betrug in

den untersuchten Proben etwa 0,02 bis 0,06 Mass. %. Die Messwerte sind ebenfalls in der Tabelle A10 im Anhang A.2 angegeben.

System (1-Methylimidazol + NaCl)

Auch für dieses System wurden in der Literatur keine Angaben zum fest-flüssig Gleichgewicht gefunden. Die Löslichkeit von NaCl in 1-MIM wurde deshalb in analoger Weise, wie zuvor für das System (1-Propanol + NaCl) beschrieben, bestimmt. Sie nimmt mit steigender Temperatur leicht ab: von 0,097 Mass. % bei 25 °C auf 0,079 Mass. % bei 60 °C. Neben den ionenchromatographischen Untersuchungen wurde auch der Wassergehalt der 1-Methylimidazol-Proben durch Karl-Fischer-Titration bestimmt. Der Wassergehalt betrug etwa 0,05 Mass. %. Die Ergebnisse sind in der Tabelle A11 im Anhang A.2 angegeben und in der Abbildung 3.21 aufgetragen.

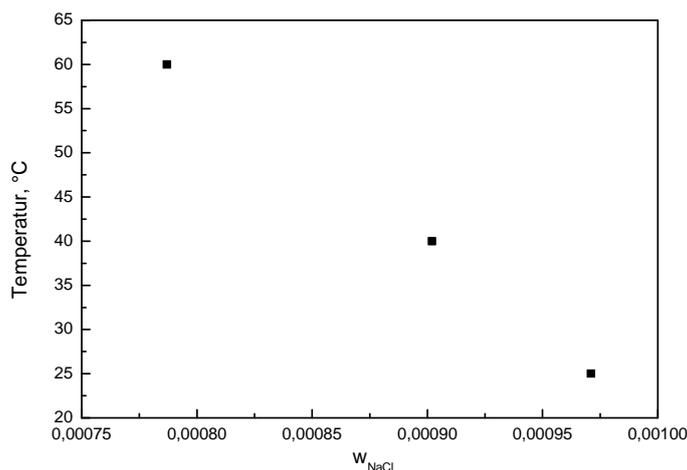


Abb. 3.21 Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von NaCl in 1-Methylimidazol

Da die Löslichkeit von NaCl in 1-MIM sehr gering ist und die bei der Ionenchromatographie verwendete Säule für die Analyse basischer Lösungen wenig geeignet ist, wurden die zu analysierenden Lösungen mit einem Überschuss an Essigsäure sauer gestellt. Die Abb. 3.22 zeigt ein Chromatogramm einer basischen Lösung (d.h. die Lösung war nicht mit Essigsäure versetzt) im Vergleich zum Chromatogramm einer mit Essigsäure versetzten Probe. Man erkennt die bessere Trennung des vom Chlorid verursachten Peaks und damit eine deutliche Verbesserung der Analysengenauigkeit.

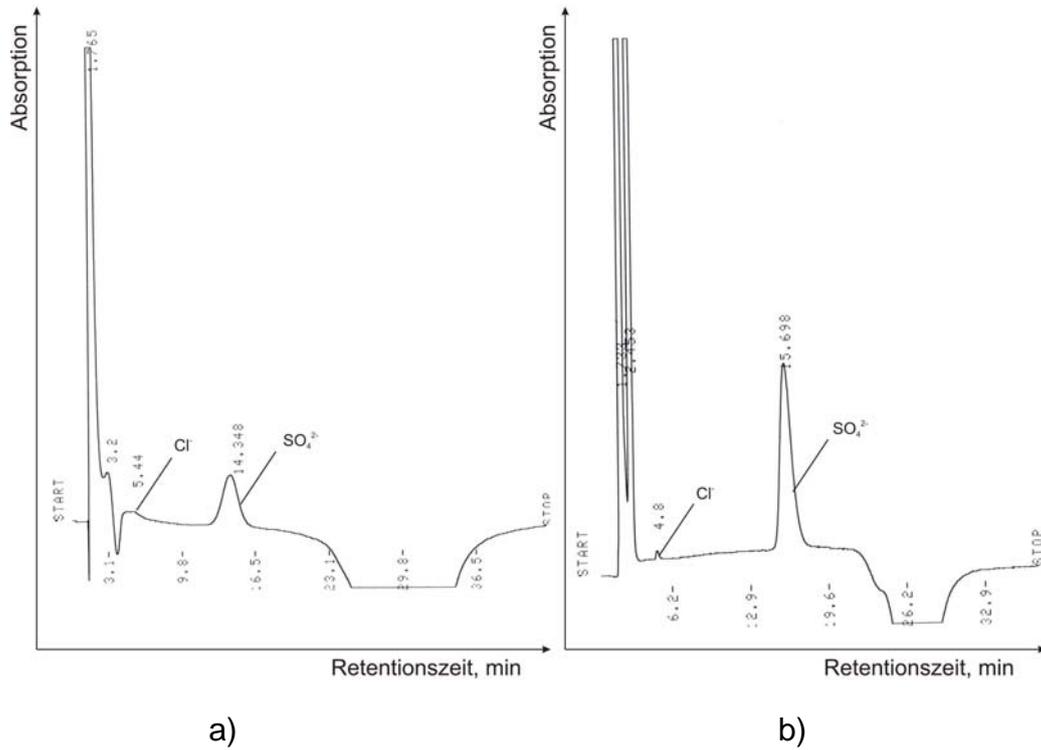


Abb. 3.22 IC-Chromatogramme von Lösungen für die Löslichkeitsbestimmung von NaCl in 1-MIM bei 40 °C: a) basische Probe; b) mit Essigsäure versetzte Probe

System (Wasser + NaCl)

Die Löslichkeit von NaCl in Wasser wurde von mehreren Autoren experimentell bestimmt. In der Tabelle A56 im Anhang A.3 sind aus der Literatur [103] entnommene Angaben für 25, 40 und 60 °C zusammengestellt.

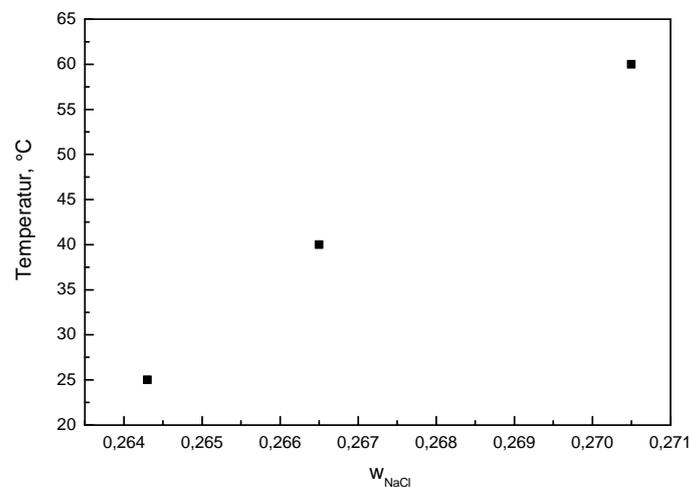


Abb. 3.23 Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von NaCl in Wasser [103]

Diese Angaben sind in der Abbildung 3.23 aufgetragen. Die Löslichkeit von NaCl in Wasser nimmt mit steigender Temperatur zu (von 26,43 Mass. % bei 25 °C auf 27,05 Mass. % bei 60 °C).

- Ternäre Subsysteme

System (1-Propanol + Wasser + NaCl)

Für dieses ternäre System liegen in der Literatur Messwerte bei 20, 25 und 30 °C [100-102,108] vor. Das prinzipielle Phasenverhalten dieses Systems ist in der Abb. 3.24 dargestellt. Die Ecken des Diagramms entsprechen den reinen Komponenten, die Seitenlinien - den binären Mischungen. Ein Punkt im Innern des Diagramms kennzeichnet eine Zusammensetzung der ternären Mischung. 1-PrOH und Wasser sind vollständig mischbar, deshalb geht von dieser Seite des Dreiecks ein einphasiges, flüssiges Gebiet aus. NaCl ist in Wasser nur begrenzt löslich und in 1-PrOH sehr gering löslich. Deshalb treten auf den entsprechenden Seitenlinien fest-flüssig Gleichgewichte auf.

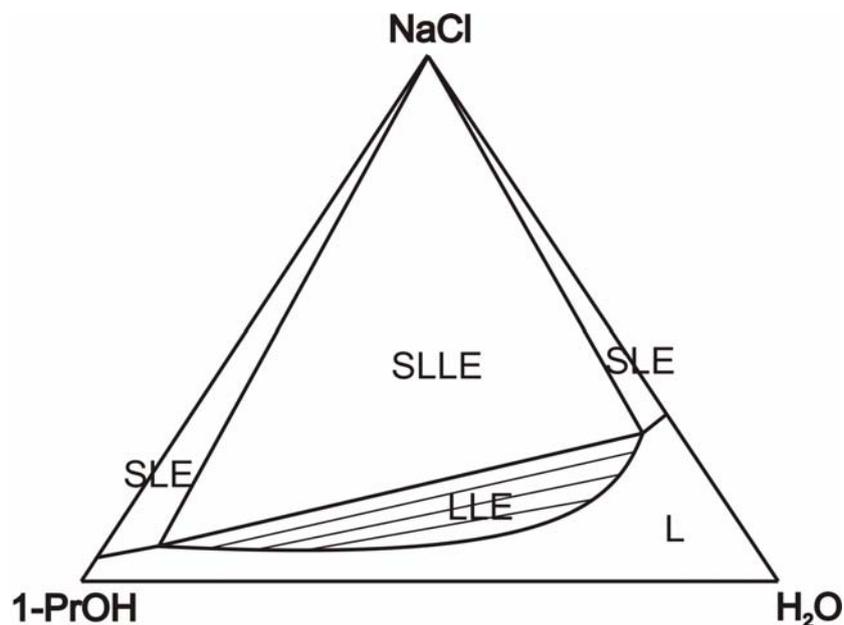


Abb. 3.24 Phasenverhalten des Systems (1-PrOH + NaCl + H₂O)

Dort steht reines, festes NaCl mit einer salzgesättigten Lösung im Gleichgewicht. Beide Zweiphasengebiete erstrecken sich ins Gebiet der ternären Mischung und werden von einem einphasigen, flüssigen Gebiet und einem Dreiphasengebiet, in

dem zwei Flüssigkeiten mit festem NaCl koexistieren, begrenzt. Zwischen dem Dreiphasengebiet und dem Gebiet der einphasigen Flüssigkeit erstreckt sich ein flüssig-flüssig Gleichgewicht.

Die in dieser Arbeit zum Vergleich verwendeten Literaturdaten sind in der Abb. 3.25 aufgetragen.

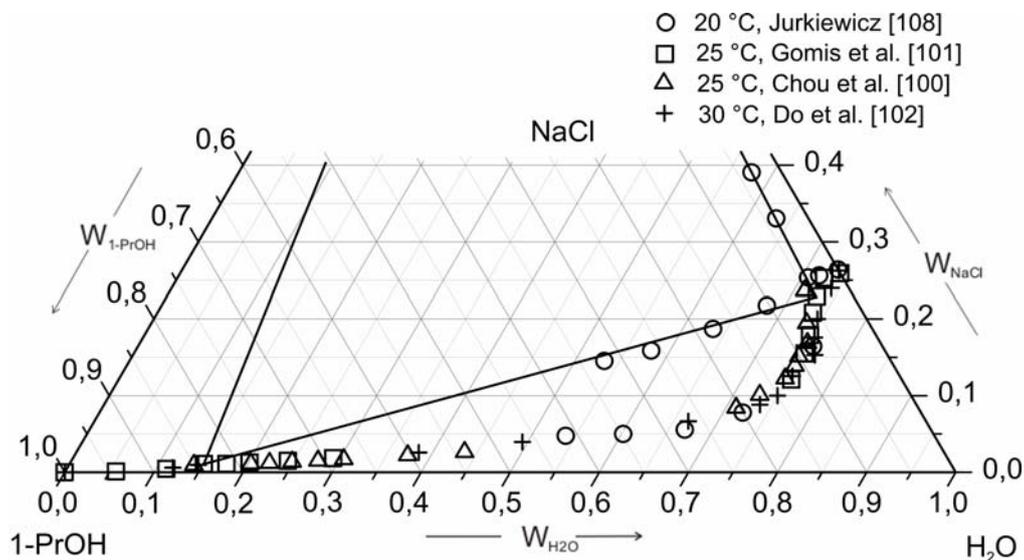


Abb. 3.25 Literaturdaten im Vergleich für Phasengleichgewichte im System (1-PrOH + NaCl + H₂O), bei 20, 25 und 30 °C, [100-102, 108]

Zu bemerken ist der sehr geringe Einfluss der Temperatur - fast vernachlässigbare Unterschiede im Phasengleichgewicht bei 20, 25 und 30 °C. Der geringe Einfluss der Temperatur wurde in dieser Arbeit auch bestätigt. Die Literaturwerte sind in den Tabellen A57-A60 im Anhang A.3 zusammengestellt.

Um die Untersuchungsmethoden für dieses System zu testen, wurden experimentelle Untersuchungen bei 25 °C durchgeführt und die Ergebnisse mit den Literaturangaben verglichen. Dazu wurden Feedlösungen im zwei- und dreiphasigen Bereich hergestellt, ins Gleichgewicht gebracht und Proben der koexistierenden Phasen analysiert. Der Gehalt an 1-Propanol wurde durch GC-Analyse, derjenige von Wasser durch Karl-Fischer-Titration bestimmt. Die Konzentration des Salzes wurde durch eine IC-Analyse ermittelt. In den Tabellen A12, bzw. A19 im Anhang A.2 sind die Messergebnisse nach der „strengen“ Massenbilanz, bzw. nach der „Massenbilanz mit Fehlersummutation“ (vgl. Abschnitt 3.2.4) zusammengestellt und beispielhaft in der Abb. 3.26 aufgetragen.

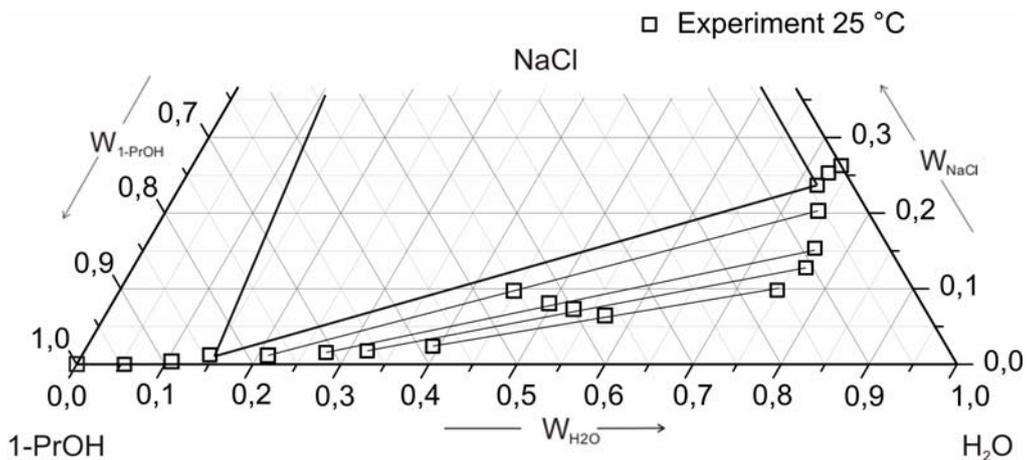


Abb. 3.26 Phasengleichgewicht des Systems (1-PrOH + NaCl + H₂O) bei 25 °C; Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit

Die Abb. 3.27 zeigt den Vergleich dieser Messergebnisse mit Angaben aus der Literatur. Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit für die Salzlöslichkeiten im SLLE-Gebiet weichen von den Literaturdaten von Gomis et al. [101] mit etwa 0,0007 g/g (7,0 %) in der Propanol-reichen flüssigen Phase und 0,0159 g/g (7,0 %) in der wasserreichen flüssigen Phase. Die mittleren absoluten (relativen) Abweichungen für die Wasserkonzentration in der Propanol-reichen Phase stimmen innerhalb der Messgenauigkeit der Messmethode (5 % relativ) miteinander überein und für den Propanolgehalt in der wasserreichen Phase betragen sie 0,0062 g/g (14,8 %).

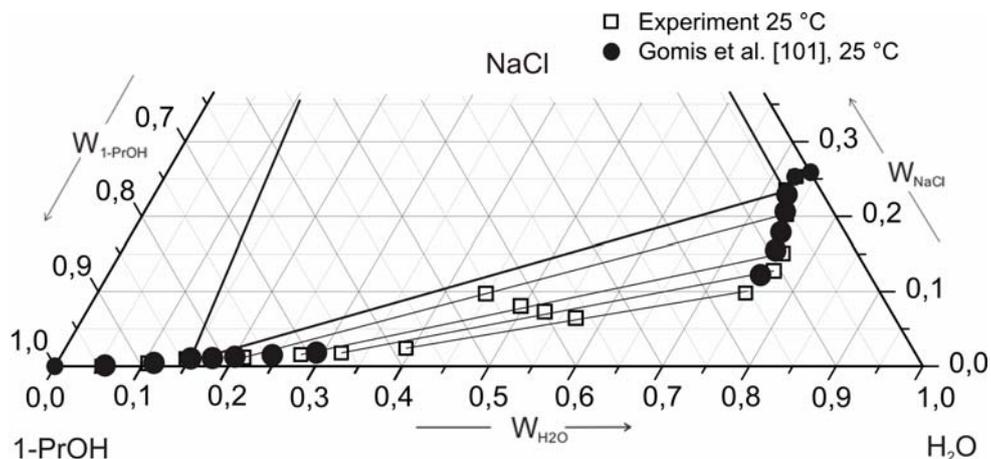


Abb. 3.27 Vergleich des Experiments mit der Literatur [101] für System (1-PrOH + NaCl + H₂O), 25 °C

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen bei den beiden höheren untersuchten Temperaturen (40 und 60 °C) sind im Anhang A.2 in den Tabellen A13 und A14 nach der „strengen“ Massenbilanz, bzw. A20 und A21 nach der „Massenbilanz mit Fehlersummutation“ zusammengestellt und beispielhaft in den Abb. 3.28 und 3.29 gezeigt. Das Phasenverhalten ändert sich beim Übergang von 25 auf 40 und 60 °C qualitativ nicht und quantitativ wenig.

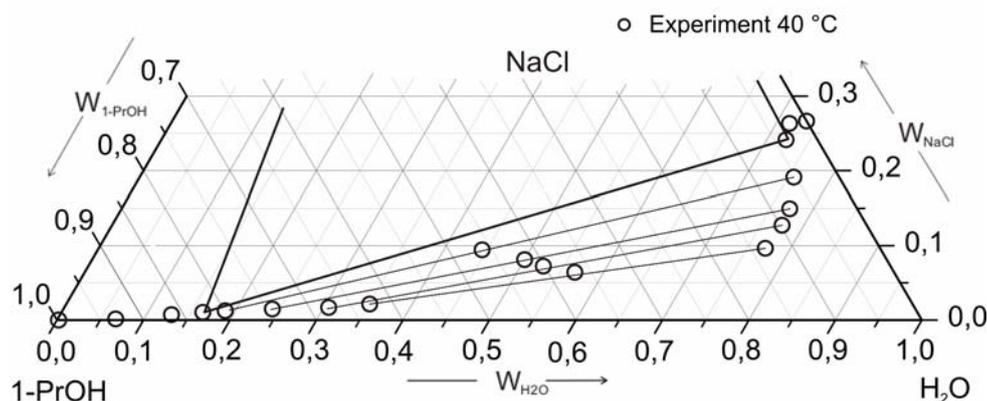


Abb. 3.28 Phasengleichgewicht im System (1-PrOH + NaCl + H₂O) bei 40 °C; Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit.

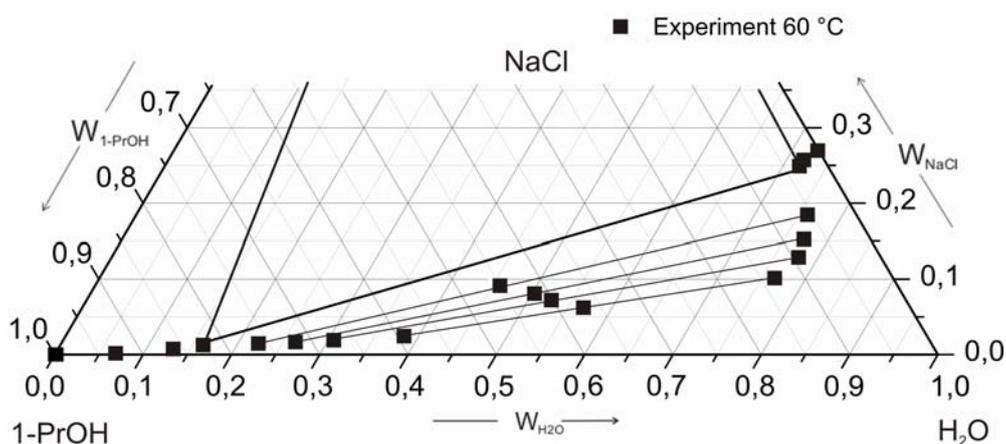


Abb. 3.29 Phasengleichgewicht im System (1-PrOH + NaCl + H₂O) bei 60 °C; Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit.

Um den Einfluss der Temperatur auf das Phasengleichgewicht zu demonstrieren, sind in der Abb. 3.30 die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen bei der niedrigsten (25 °C) und der höchsten (60 °C) Temperatur gemeinsam aufgetragen.

Im Wesentlichen beobachtet man eine geringe Vergrößerung der flüssig-flüssig Mischungslücke mit der Erhöhung der Temperatur.

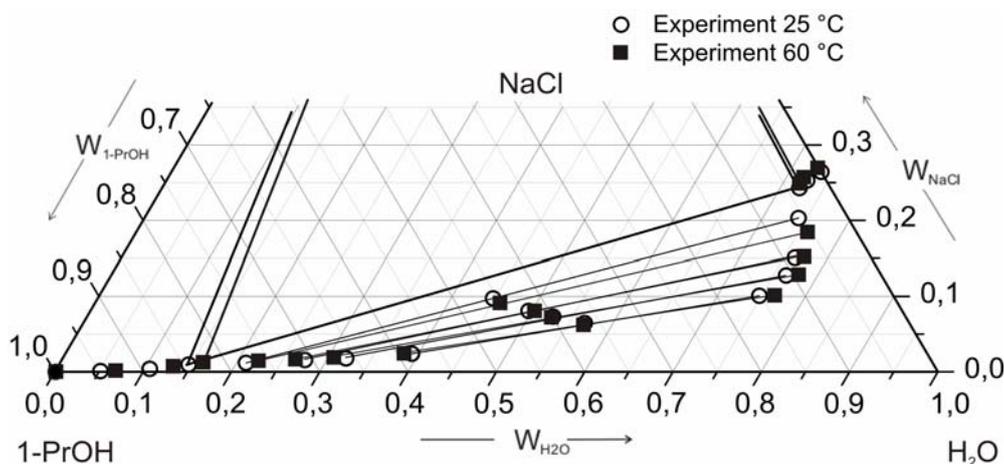


Abb. 3.30 Einfluss der Temperatur auf das Phasengleichgewicht des Systems (1-PrOH + NaCl + H₂O)

Bei einer Temperaturerhöhung von 25 auf 60 °C nimmt im SLLE-Gebiet der Wassergehalt der Propanol-reichen Phase von 0,1471 g/g auf 0,1620 g/g zu. Der Propanolgehalt der wasserreichen Phase nimmt leicht ab: von 0,0358 g/g auf 0,0320 g/g. Die Salzlöslichkeiten in den beiden flüssigen Phasen verschieben sich von 0,0098 g/g auf 0,0124 g/g (Propanol-reich), bzw. 0,2449 g/g auf 0,2541 g/g (wasserreich). Entsprechend wächst das flüssig-flüssig Gebiet etwas an.

System (1-MIM + NaCl + H₂O)

Imidazolium-Verbindungen waren als Lösungsmittel bis in die jüngste Vergangenheit nur von relativ geringem Interesse. Deshalb sind in der Literatur kaum Informationen über reines 1-Methylimidazol und über Gemische mit diesem Stoff bekannt. Es gibt einige Angaben zum Dampf-Flüssigkeit Gleichgewicht in wässrigen Lösungen von 1-MIM [99]. Für das ternäre System (1-MIM + NaCl + H₂O) liegen keine experimentelle Phasengleichgewichtsdaten in der Literatur vor. Die Abb. 3.31 zeigt das prinzipielle Phasenverhalten dieses Systems, wie es in den experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit bestimmt wurde. Die Komponenten Wasser und 1-MIM sind vollständig ineinander löslich. Durch Zugabe von NaCl kann - im Gegensatz zum System (Wasser + 1-Propanol) - kein Zerfall in zwei flüssige Phasen eingeleitet werden. Beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze von NaCl in

wässrigen Lösungen von 1-MIM wird deshalb stets der Ausfall von festem NaCl beobachtet.

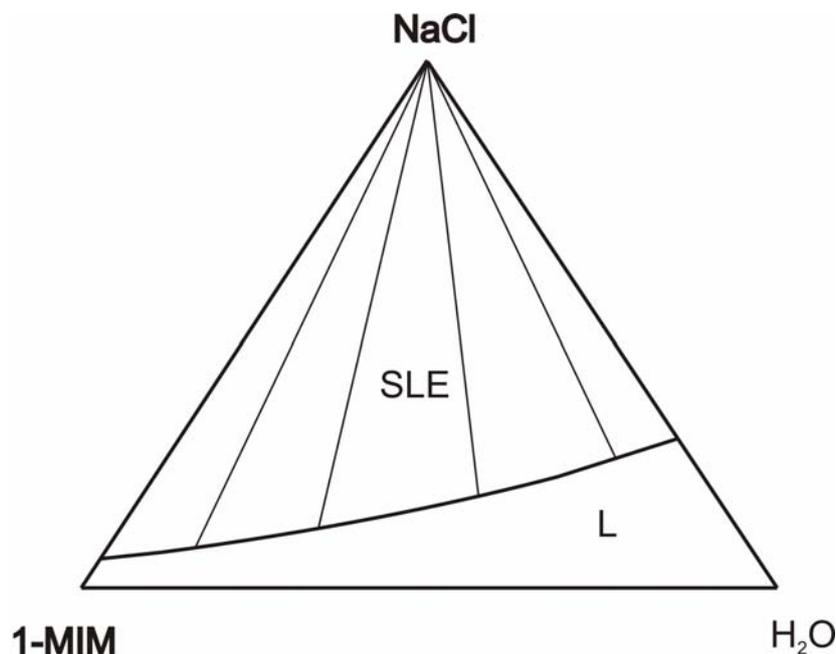


Abb. 3.31 Phasenverhalten des Systems (1-MIM + NaCl + H₂O)

Diese Löslichkeitsgrenze wurde zunächst durch Bestimmung der Trübungskurve ermittelt. Anschließend wurde (zur Kontrolle, bzw. Bestätigung) die Zusammensetzung der salzgesättigten Lösung durch Analyse der flüssigen Phasen aus verschiedenen Feedlösungen analysiert. Die zu analysierenden Proben wurden wie oben beschrieben vorbereitet. Bei der Analyse der Feedlösungen wurde angenommen, dass die feste Phase aus reinem NaCl besteht. Für die Bestimmung der Zusammensetzung der koexistierenden flüssigen Phase wurden die ionenchromatographische Analyse (auf NaCl), die Säure-Base-Titration mit 0,1 M HCl (für 1-MIM) und die Karl-Fischer-Titration (für Wasser) verwendet. Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen für die Konzentration von NaCl stimmen innerhalb 5 % (relativ) mit den Ergebnissen der Trübungsmessungen überein.

Die experimentellen Ergebnisse sind beispielhaft in den Abb. 3.32 bis 3.34 für die drei untersuchten Temperaturen (25 °C, 40 °C und 60 °C) dargestellt. Sie sind im Anhang A.2 in den Tabellen A15-A17 angegeben.

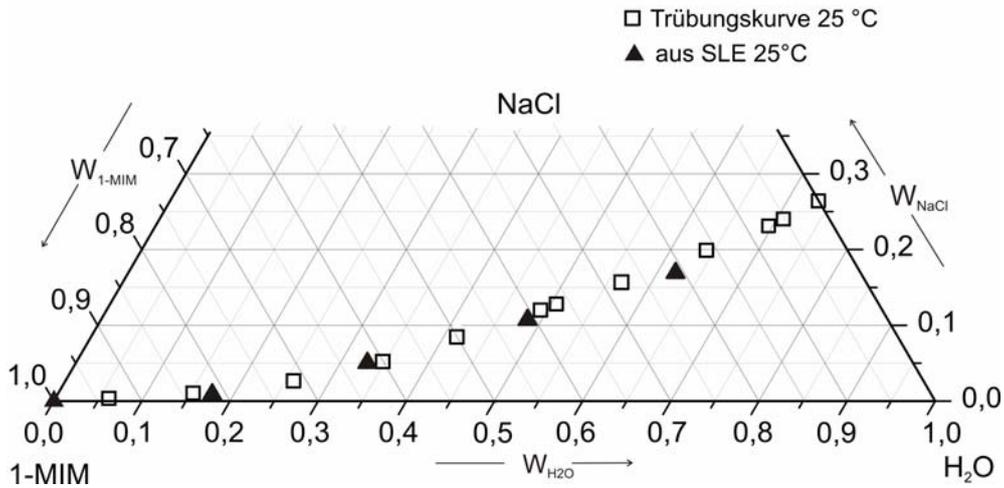


Abb. 3.32 Experimentelle Ergebnisse für das fest-flüssig Gleichgewicht des Systems (1-MIM + NaCl + H₂O) bei 25 °C

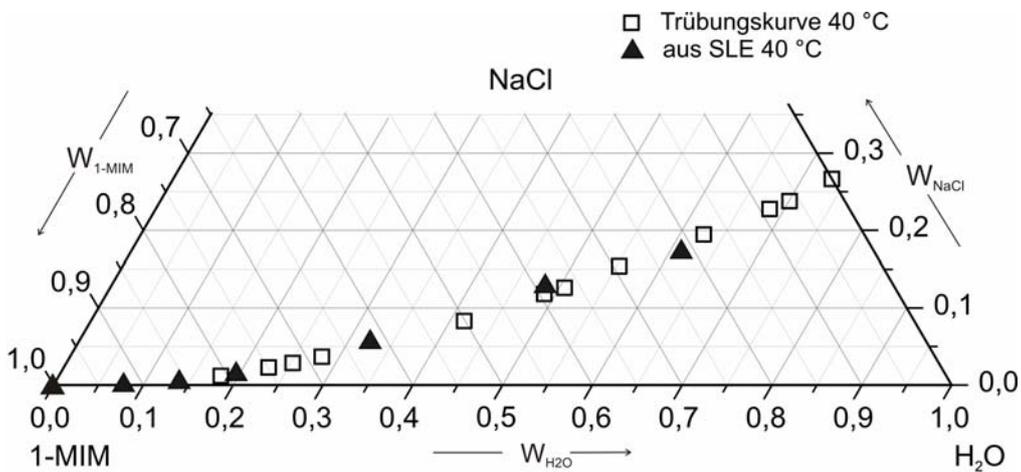


Abb. 3.33 Experimentelle Ergebnisse für das fest-flüssig Gleichgewicht des Systems (1-MIM + NaCl + H₂O) bei 40 °C

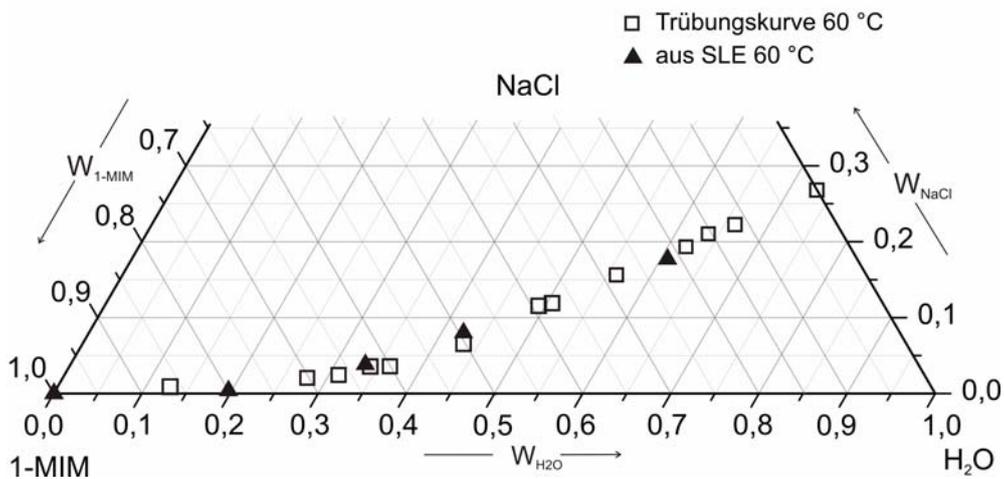


Abb. 3.34 Experimentelle Ergebnisse für das fest-flüssig Gleichgewicht des Systems (1-MIM + NaCl + H₂O) bei 60 °C

In der Abbildung 3.35 ist der Einfluss einer Änderung der Temperatur von 25 °C auf 60 °C dargestellt. Die Erhöhung der Temperatur hat nur einen geringen Einfluss auf die Lage der Löslichkeitskurve. In Lösungen mit höherem Wassergehalt beobachtet man eine leichte Zunahme der Salzlöslichkeit mit der Erhöhung der Temperatur (z.B. in einer Mischung aus 75 Mass. % Wasser und 25 Mass. % 1-MIM steigt die Salzlöslichkeit um ca. 0,007 g/g (4 %)). Im Bereich höherer 1-MIM-Konzentrationen kreuzen sich die Löslichkeitskurven und die Salzlöslichkeit sinkt infolge der Temperaturerhöhung (z.B. in einer Mischung aus 35 Mass. % Wasser und 65 Mass. % 1-MIM nimmt sie um ca. 0,012 g/g (24 %) ab).

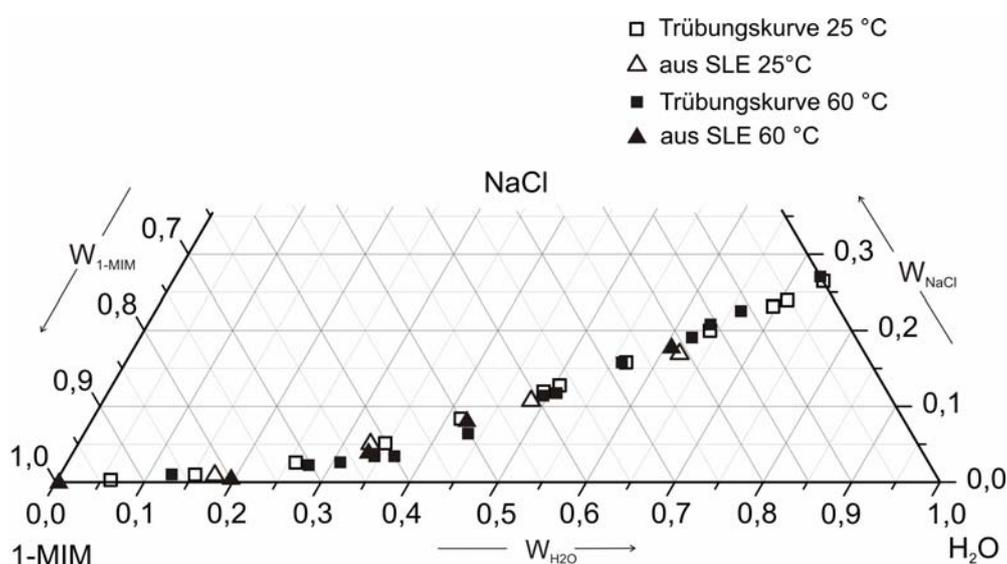


Abb. 3.35 Einfluss der Temperatur auf das Phasenverhalten im System (1-MIM + NaCl + H₂O)

Systeme (1-MIM + 1-PrOH + H₂O) und (1-MIM + 1-PrOH + NaCl)

Wasser ist mit 1-PrOH und 1-MIM vollständig mischbar. Deshalb entfällt die Untersuchung des Phasenverhaltens. NaCl ist sehr schlecht in Mischungen aus 1-PrOH und 1-MIM löslich. Deshalb wurde die Löslichkeit von NaCl nur in einigen Mischungen aus 1-PrOH und 1-MIM und nur bei einer Temperatur (28 °C) bestimmt. Die Messergebnisse sind im Anhang A.2 in der Tabelle A18 angegeben. Da NaCl in 1-PrOH schlechter als in 1-MIM löslich ist (z.B. bei 25 °C: 0,018 Mass. % in 1-PrOH gegenüber 0,097 Mass. % in 1-MIM), kann man erwarten, dass die Löslichkeit mit steigendem Propanolgehalt abnimmt. Diese Erwartung wird von den Messergebnissen bestätigt.

- Quaternäres System (1-PrOH + NaCl + H₂O + 1-MIM)

Die Darstellung der Zusammensetzung eines quaternären Systems erfolgt in einem Tetraeder (s. Abb. 3.36).

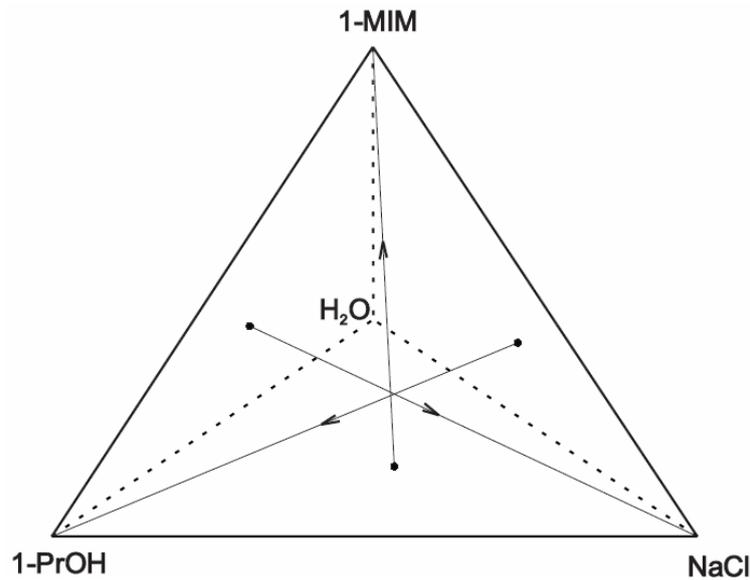


Abb. 3.36

Konzentrations-Tetraeder

In diesem Tetraeder entsprechen die Ecken den reinen Komponenten, die Kanten - den binären Systemen, und die Seitenflächen - den ternären Systemen. Jeder Punkt im Inneren des Tetraeders entspricht einer quaternären Mischung.

Im Folgenden wird zunächst die Vorgehensweise bei den Phasengleichgewichtsuntersuchungen des quaternären Systems beschrieben.

Es wurden Startlösungen mit jeweils 3 Komponenten des quaternären Systems hergestellt. Zu jeder solchen Startlösung wurde stufenweise die vierte Komponente zugegeben bis es zu einer Phasenänderung, bzw. einem Phasenzersfall kam. Von den koexistierenden Phasen wurden Proben genommen. Die Probevorbereitung, das Temperieren und die Probeentnahme erfolgten wie oben (im Kapitel 3.2.3.2) beschrieben. Die Proben wurden mit den zuvor (im Kapitel 3.2.2.2) beschriebenen Methoden analysiert.

Beim System (1-PrOH + H₂O + NaCl) lagen die Zusammensetzungen der Startlösungen sowohl im LLE- und im SLE-Gebiet als auch im SLLE-Gebiet. In einem Versuch wurden typischerweise drei Startlösungen (mit möglichst gleicher

Zusammensetzung) vorbereitet und mit reinem 1-MIM vermischt. Die Abb. 3.37a zeigt qualitativ die Lage der Startlösungen und die Abb. 3.37b den Weg der Änderung bei Zugabe von 1-MIM.

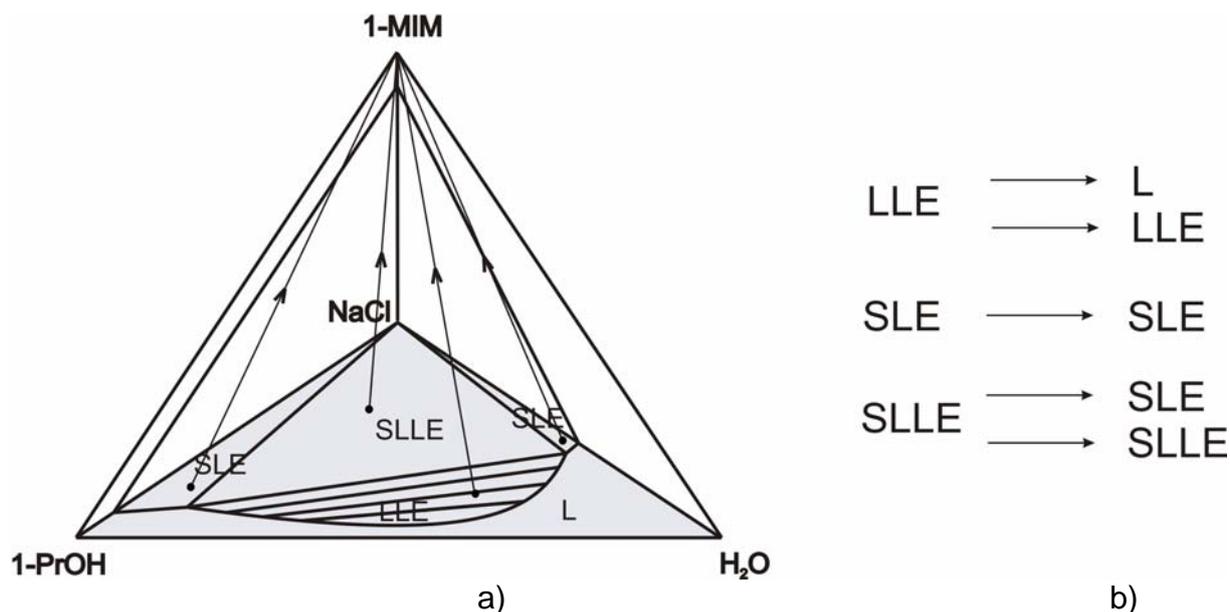


Abb. 3.37 Experimentelle Untersuchungen zum Phasengleichgewicht im quaternären System (1-PrOH + NaCl + H₂O + 1-MIM): Zugabe von 1-MIM zu ternären Mischungen aus (1-PrOH + NaCl + H₂O)

1. Bei den Untersuchungen wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Bei einer Startlösung im LLE-Gebiet führte die Zugabe von 1-MIM zu einer Verringerung der Unterschiede zwischen den koexistierenden Phasen bis zum Verschwinden der Mischungslücke, d.h. man erreichte das einphasige Gebiet (Abb. 3.37b). Die Tabelle 3.1 zeigt ein Beispiel für einen solchen Übergang.

Es wurde eine Startlösung im LLE-Gebiet mit 8,08 Mass. % NaCl, 42,31 Mass. % 1-PrOH und 49,61 Mass. % Wasser vorbereitet. Nach der ersten Zugabe von 1-MIM enthielt die obere (an 1-Propanol reiche) Phase (OPh) ca. 60 Mass. % 1-PrOH, ca. 28,4 Mass. % Wasser, ca. 9,3 Mass. % 1-MIM und ca. 2,6 Mass. % NaCl. Die untere (wasserreiche) Phase (UPh) enthielt ca. 73 Mass. % Wasser, mehr Salz (ca. 15,1 Mass. %) und weniger 1-MIM (ca. 2,8 Mass. %) als die organische Oberphase. Die zweite Zugabe von 1-MIM ergab eine deutliche Verschiebung im Gehalt an Propanol in der Oberphase (Abnahme auf ca. 45 Mass. %), die teilweise durch eine Zunahme des Wassergehalts (auf ca. 35,5 Mass. %) kompensiert wurde. Durch die

Zunahme des Wassergehalts stieg auch die Salzkonzentration in der Oberphase (auf ca. 5 Mass. %).

Tabelle 3.1 Beispiel für Untersuchungen zum Phasengleichgewicht des quaternären Systems (NaCl + 1-PrOH + H₂O + 1-MIM) bei 25 °C. Die Startlösung bestand aus dem ternären System (NaCl + 1-PrOH + H₂O) im LLE-Gebiet.

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
Start	0,0808	0,4231	0,4961	-	LLE
Feed	0,0754	0,3949	0,4629	0,0668	LLE
OPh	0,0263	0,5965	0,2843	0,0929	
UPh	0,1512	0,0910	0,7298	0,0280	
Start	0,0808	0,4231	0,4961	-	LLE
Feed	0,0705	0,3692	0,4328	0,1275	LLE
OPh	0,0492	0,4511	0,3548	0,1449	
UPh	0,1441	0,1216	0,6684	0,0660	
Start	0,0806	0,4231	0,4962	-	LLE
Feed	0,0678	0,3561	0,4176	0,1584	L

Weiterhin wurde die Konzentration von 1-MIM in der Oberphase nahezu verdoppelt (von ca. 9,3 auf ca. 14,5 Mass. %). Dementsprechend stieg auch die Konzentration von 1-MIM in der (wasserreichen) unteren Phase von ca. 2,8 auf ca. 6,6 Mass. %. Der Wassergehalt der unteren Phase verringerte sich (auf ca. 67 Mass. %) und der Propanolgehalt erhöhte sich (von ca. 9 auf ca. 12 Mass. %). Die Salzkonzentration in der Unterphase nahm nur leicht (von ca. 15,1 auf ca. 14,4 Mass. %) ab. Bei der dritten Zugabe von 1-MIM wurde das einphasige flüssige Gebiet erreicht. In diesem Konzentrationsbereich wirkte 1-MIM als Lösungsvermittler, d.h. es hob die den Phasenerfall fördernde Wirkung von NaCl auf.

- Bei der Zugabe von 1-MIM zu Startlösungen aus (NaCl + 1-PrOH + H₂O), die im SLE-Gebiet lagen, wurde in keinem der untersuchten Fälle eine Änderung der Anzahl der koexistierenden Phasen beobachtet (siehe auch Abb. 3.37b).
- Bei ausreichender Zugabe von 1-MIM zu Startlösungen, die im SLLE-Gebiet lagen, wurde ein Übergang in ein SLE-Gebiet beobachtet. Ein Beispiel ist in der Tabelle 3.2 angegeben.

Tabelle 3.2 Beispiel für Untersuchungen zum Phasengleichgewicht des quaternären Systems (NaCl + 1-PrOH + H₂O + 1-MIM) bei 25 °C. Die Startlösung bestand aus dem ternären System (NaCl + 1-PrOH + H₂O) im SLLE-Gebiet.

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
Start	0,1641	0,3978	0,4380	-	SLLE
Feed	0,1508	0,3655	0,4025	0,0813	SLLE
OPh	0,0180	0,6548	0,1882	0,1390	
UPh	0,2305	0,0397	0,7079	0,0219	
Start	0,1641	0,3982	0,4377	-	SLLE
Feed	0,1405	0,3409	0,3747	0,1439	SLLE
OPh	0,0329	0,5165	0,2459	0,2048	
UPh	0,2142	0,0545	0,6800	0,0513	
Start	0,1656	0,3937	0,4408	-	SLLE
Feed	0,1301	0,3094	0,3464	0,2140	SLE
L	0,0745	0,3292	0,3686	0,2276	

Die Startlösungen aus ternären Mischungen aus (H₂O + 1-MIM + NaCl) lagen entweder im einphasigen (flüssigen) oder im zweiphasigen (SLE)-Gebiet. Zu diesen Startlösungen wurde 1-Propanol zugegeben (vgl. Abb. 3.38).

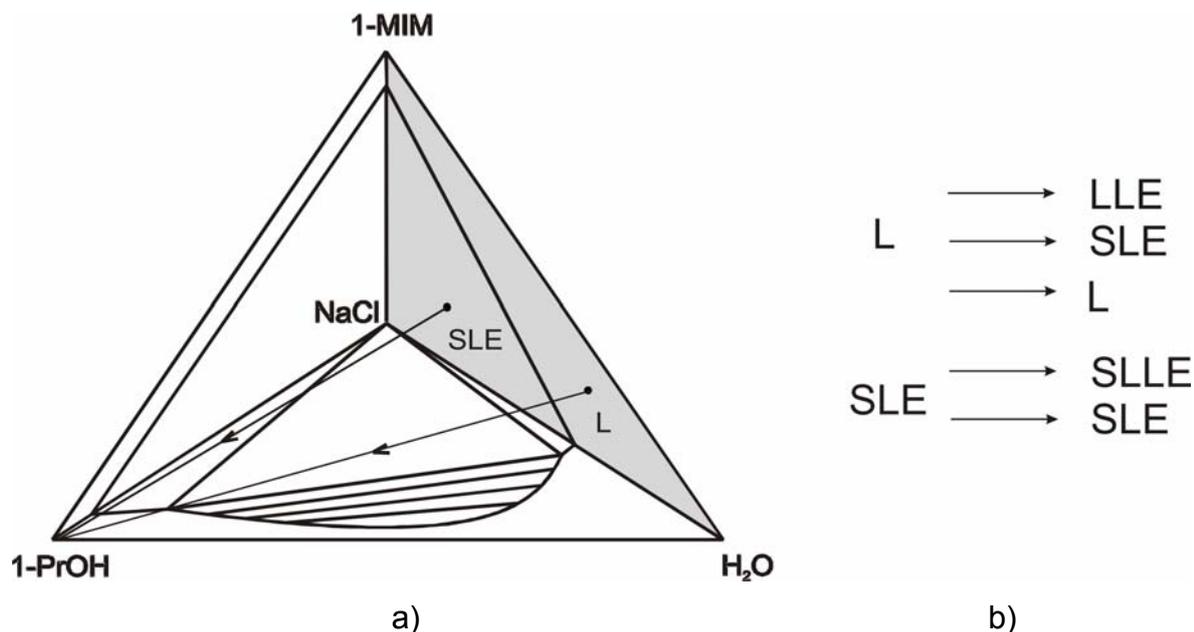


Abb. 3.38 Experimentelle Untersuchungen zum Phasengleichgewicht im quaternären System (1-PrOH + NaCl + H₂O + 1-MIM): Zugabe von 1-PrOH zu ternären Mischungen aus (H₂O + NaCl + 1-MIM)

Bei Startlösungen aus dem einphasigen Gebiet wurde - abhängig von der Zusammensetzung der Startlösung - durch Zugabe von 1-PrOH entweder das LLE-

oder ein SLE-Gebiet erreicht (siehe auch Abb. 3.38b). Ein Beispiel in Tabelle 3.3 veranschaulicht diese Beobachtung. Die erste Startlösung (einphasiger Feed mit 8,1 Mass. % Salz, 80,8 Mass. % Wasser und 11,1 Mass. % 1-MIM) zerfiel nach der Zugabe von 1-PrOH in zwei flüssige Phasen: eine propanolreiche Oberphase mit 58,1 Mass. % 1-PrOH, 33,5 Mass. % Wasser, 2,6 Mass. % NaCl und 5,8 Mass. % 1-MIM und eine wasserreiche Unterphase mit 73,6 Mass. % Wasser, 11,8 Mass. % 1-PrOH, 12,5 Mass. % Salz und nur 2,1 Mass. % 1-MIM. Die zweite Startlösung (mit 68,4 Mass. % Wasser, 26,1 Mass. % 1-MIM und 5,5 Mass. % Salz) wurde durch die Zugabe von 1-PrOH zum Salzausfall gezwungen.

Tabelle 3.3 Beispiel für Untersuchungen zum Phasengleichgewicht des quaternären Systems (NaCl + 1-PrOH + H₂O + 1-MIM) bei 25 °C. Die Startlösung bestand aus dem ternären System (H₂O + NaCl + 1-MIM) im einphasigen flüssigen Gebiet.

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
Start	0,0813	-	0,8082	0,1105	L
Feed	0,0383	0,5290	0,3806	0,0520	LLE
OPh	0,0263	0,5808	0,3353	0,0576	
UPh	0,1254	0,1183	0,7355	0,0208	
Start	0,0552	-	0,6836	0,2613	L
Feed	0,0128	0,7679	0,1586	0,0606	SLE
L	0,0106	0,7696	0,1590	0,0608	

Lag die Zusammensetzung der ternären Startlösung im SLE-Gebiet, so wurde - wiederum abhängig von der Zusammensetzung dieser Startlösung - entweder ein Übergang ins SLLE-Gebiet beobachtet oder die Mischung blieb im SLE-Gebiet. Die Tabelle 3.4 zeigt dazu ein typisches Beispiel.

Tabelle 3.4 Beispiel für Untersuchungen zum Phasengleichgewicht des quaternären Systems (NaCl + 1-PrOH + H₂O + 1-MIM) bei 25 °C. Die Startlösung bestand aus dem ternären System (H₂O + NaCl + 1-MIM) im zweiphasigen SLE-Gebiet.

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
Start	0,0425	-	0,0895	0,8680	SLE
Feed	0,0161	0,6217	0,0339	0,3284	SLE
L	0,0020	0,6306	0,0343	0,3331	

Tabelle 3.4: Fortsetzung

Start	0,2992	-	0,6041	0,0967	SLE SLLE
Feed	0,2089	0,3016	0,4219	0,0676	
OPh	0,0183	0,6528	0,1924	0,1365	
UPh	0,2352	0,0400	0,7033	0,0215	

Bei Zugabe von NaCl zu ternären Mischungen aus ($H_2O + 1-PrOH + 1-MIM$) (die vollständig mischbar sind) können zwei-, bzw. dreiphasige Systeme entstehen. (siehe Abb. 3.39).

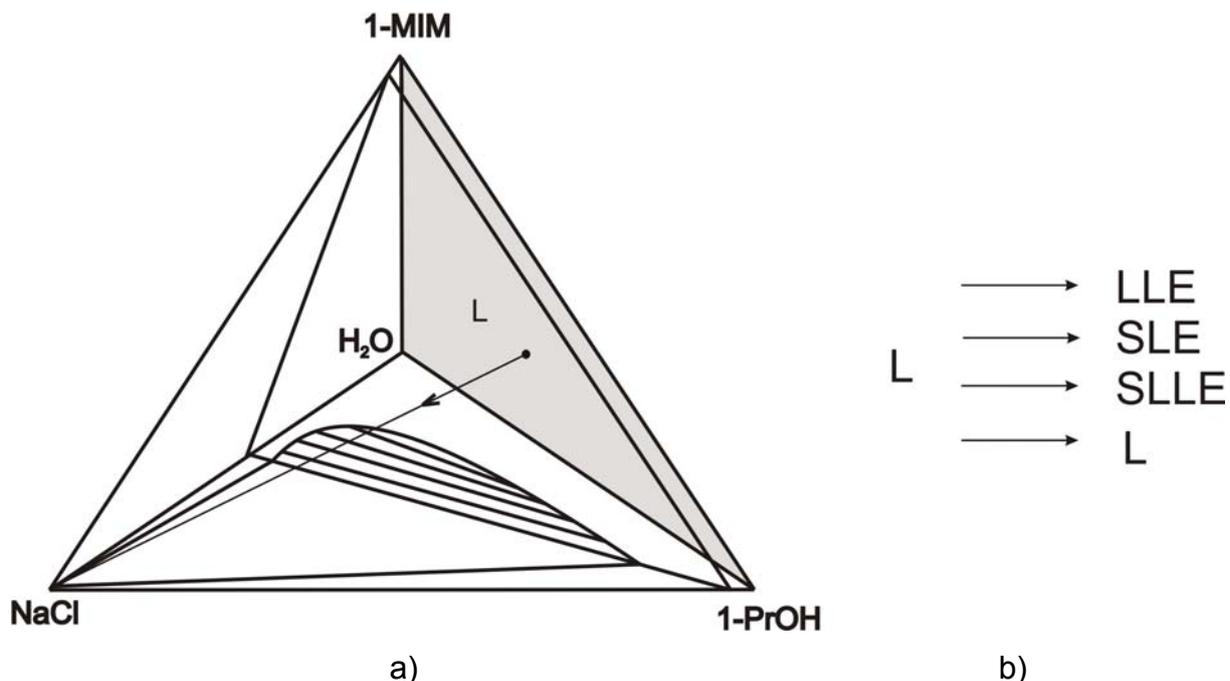


Abb. 3.39 Experimentelle Untersuchungen zum Phasengleichgewicht im quaternären System ($1-PrOH + NaCl + H_2O + 1-MIM$): Zugabe von NaCl zu ternären Mischungen aus ($H_2O + 1-PrOH + 1-MIM$)

Die Tabelle 3.5 zeigt Beispiele für jeden der beiden Fälle.

Tabelle 3.5 Beispiel für Untersuchungen zum Phasengleichgewicht des quaternären Systems ($NaCl + 1-PrOH + H_2O + 1-MIM$) bei 25 °C. Die Startlösung bestand aus dem einphasigen flüssigen ternären System ($H_2O + 1-PrOH + 1-MIM$) bei 25°C.

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
Start	-	0,4731	0,4476	0,0793	L SLLE
Feed	0,1222	0,4152	0,3929	0,0696	
OPh	0,0145	0,6933	0,1793	0,1128	
UPh	0,2253	0,0379	0,7211	0,0156	

Tabelle 3.5: Fortsetzung

Start	-	0,4753	0,4446	0,0800	L LLE
Feed	0,0541	0,4496	0,4206	0,0757	
Oph	0,0276	0,5556	0,3253	0,0914	
UPh	0,1368	0,1056	0,7249	0,0327	
Start	-	0,2032	0,6147	0,1821	L SLE
Feed	0,1453	0,1737	0,5254	0,1556	
L	0,1478	0,1732	0,5239	0,1561	

Die Startlösungen aus dem vierten ternären System (*1-MIM + NaCl + 1-PrOH*) lagen immer im SLE-Gebiet. Bei der Zugabe von Wasser wurde zunächst dieses Gebiet nicht verlassen. Erst sehr hohe Wasserzugaben resultierten in einem Übergang ins einphasige flüssige Gebiet (siehe Abb. 3.40).

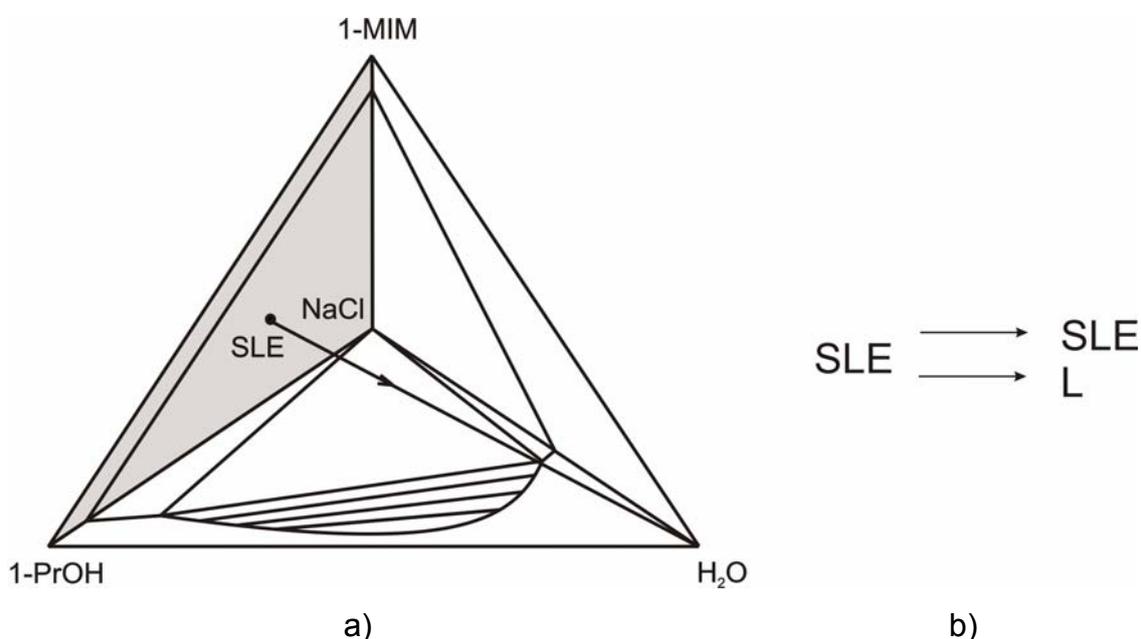


Abb. 3.40 Experimentelle Untersuchungen zum Phasengleichgewicht im quaternären System (*1-PrOH + NaCl + H₂O + 1-MIM*): Zugabe von H₂O zu ternären Mischungen aus (*1-PrOH + 1-MIM + NaCl*)

Die beobachteten Änderungen im Phasenverhalten des quaternären Systems (*1-PrOH + NaCl + H₂O + 1-MIM*) und die experimentellen Ergebnisse zum Phasengleichgewicht bei den drei untersuchten Temperaturen (25, 40 und 60 °C) sind im Anhang A.2 in den Tabellen A23 bis A35 (nach der „strengen“ Massenbilanz), bzw. A36 bis A44 (nach der „Massenbilanz mit Fehlersummutation“) zusammengestellt.

3.2.4 Qualität der Messwerte

Die Qualität jedes Experimentes wurde durch eine Massenbilanz überprüft. Je nach Art des Systems wurden unterschiedliche Vorgehensweisen unternommen. Im folgenden Abschnitt wird auf die einzelnen Methoden näher eingegangen.

3.2.4.1 Vorgehensweise bei Untersuchungen im LLE-Gebiet

Die Bewertung der Messwerte erfolgte in zwei Schritten:

1) „Strenge“ Massenbilanz

Aus den bekannten Konzentrationen wurden die Massen der beiden koexistierenden Phasen - der Oberphase (m^I) und der Unterphase (m^{II}) - bestimmt und deren Summe mit der Masse der Startlösung ($m_{\text{ges}}^{\text{soll}}$) verglichen. Das Schema dieser Vorgehensweise ist in der Abb. 3.41 gezeigt.

<p>$m_{\text{ges}}^{\text{soll}}$ = Sollwert von Einwaage</p> <p>I = obere flüssige Phase</p> <p>II = untere flüssige Phase</p> <p>A, B = Stoffe A und B</p> <p>Massenbilanz mit um experimentelle Unsicherheiten verringerten Konzentrationen:</p> $\begin{cases} (w_A^I - dw_A^I) * m^I + (w_A^{II} - dw_A^{II}) * m^{II} = m_A \\ (w_B^I - dw_B^I) * m^I + (w_B^{II} - dw_B^{II}) * m^{II} = m_B \end{cases} \rightarrow m^I, m^{II} \rightarrow m_{\text{ges-}}^{\text{ber}}$ <p>Massenbilanz mit um experimentelle Unsicherheiten erhöhten Konzentrationen:</p> $\begin{cases} (w_A^I + dw_A^I) * m^I + (w_A^{II} + dw_A^{II}) * m^{II} = m_A \\ (w_B^I + dw_B^I) * m^I + (w_B^{II} + dw_B^{II}) * m^{II} = m_B \end{cases} \rightarrow m^I, m^{II} \rightarrow m_{\text{ges+}}^{\text{ber}}$ <p>Bedingung: $m_{\text{ges}}^{\text{soll}}$ muss zwischen $m_{\text{ges-}}^{\text{ber}}$ und $m_{\text{ges+}}^{\text{ber}}$ liegen</p>
--

Abb. 3.41 „Strenge“ Massenbilanz im LLE-Gebiet

Im Zweiphasengleichgewicht wurden zwei Komponenten (A und B in Abb. 3.41) des ternären, bzw. quaternären Systems ausgewählt. In der Abb. 3.41 sind die Massenanteile des Stoffes A in den Phasen I und II mit w_A^I und w_A^{II} , und die Massenanteile des Stoffes B in den Phasen I und II mit w_B^I und w_B^{II} bezeichnet. Mit

dw_A^I , dw_A^{II} , dw_B^I und dw_B^{II} sind die entsprechenden absoluten Unsicherheiten in den Konzentrationen, die aus der Unsicherheit des jeweiligen Analyseverfahrens bestimmt wurden, bezeichnet. Die eingewogenen Mengen der Stoffe A und B in der Startlösung (Feedlösung) sind mit m_A und m_B bezeichnet. Weiterhin wurde für jedes Stoffpaar jede Konzentration um ihren Fehler (dw_A^I , bzw. dw_A^{II} ; dw_B^I , bzw. dw_B^{II}) einmal reduziert und einmal erhöht und damit zwei Massenbilanzen durchgeführt (Ergebnisse: m_{ges-}^{ber} und m_{ges+}^{ber}). Die aus der Einwaage bekannte Masse (m_{ges}^{soll}) muss zwischen m_{ges-}^{ber} und m_{ges+}^{ber} liegen. Diese Vorgehensweise wurde für alle Kombinationen von Stoffpaaren (A + B) (im zweiphasigen ternären Gemisch: 3 Kombinationen, im zweiphasigen quaternären Gemisch: 6 Kombinationen) wiederholt. Wenn der Sollwert (m_{ges}^{soll}) stets innerhalb der jeweiligen Bandbreite lag, wurde das vermessene Phasengleichgewicht als gut bewertet.

Wegen der bei 60 °C - aufgrund der hohen Flüchtigkeit von Propanol - in den Analysen unvermeidbaren Propanolverluste wurde bei der Massenbilanz für die Messungen bei 60 °C ein weniger strenges Kriterium angelegt. Auch solche Messungen wurden als zuverlässig bewertet, bei denen der Sollwert nicht in allen, sondern mindestens in zwei von drei (bei ternären Systemen), bzw. in vier von sechs (beim quaternären System) Bandbreiten lag.

2) „Massenbilanz mit Fehlersummation“

Für jene Messergebnisse, die das zuvor beschriebene „strenge“ Kriterium nicht erfüllten, wurde eine weitere, weniger rigorose Beurteilung vorgenommen. Diese sog. „Massenbilanz mit Fehlersummation“ ist in der Abb. 3.42 schematisch dargestellt. In der Abb. 3.42 werden die gleichen Zeichen und Abkürzungen wie in der Abb. 3.41 verwendet.

Die Fehlersummation bestand darin, dass in der am Ende berechneten Gesamtmenge der Probe (\overline{m}_{ges}^{ber}) alle möglichen Konzentrationsunsicherheiten ($\pm dw_A^I$, $\pm dw_A^{II}$, $\pm dw_B^I$, $\pm dw_B^{II}$) gleichzeitig berücksichtigt wurden. Dies erfolgte, indem die absoluten Fehler der Massen der Phasen (dm^I und dm^{II}) mit allen möglichen Kombinationen von $\pm dw_A^I, \pm dw_A^{II}, \pm dw_B^I, \pm dw_B^{II}$ berechnet wurden. Die aus den gemessenen Konzentrationen berechneten Massen der Phasen (m^I und m^{II}) wurden danach mit jedem dieser Werte korrigiert. Durch Summieren der so

korrigierten Massen $(m^I + dm^I)$, bzw. $(m^{II} + dm^{II})$ wurden alle möglichen Varianten der $m_{\text{ges}\pm}^{\text{ber}}$ bestimmt und daraus der Mittelwert $(\bar{m}_{\text{ges}}^{\text{ber}})$, sowie die Standardabweichung von diesem Mittelwert $(\sigma_{\text{ges}}^{\text{ber}})$ gebildet. Aus dem Mittelwert und der Standardabweichung ergab sich die Bandbreite, in der der Sollwert liegen sollte.

Massenbilanz mit gemessenen Konzentrationen:

$$\begin{cases} w_A^I * m^I + w_A^{II} * m^{II} = m_A \\ w_B^I * m^I + w_B^{II} * m^{II} = m_B \end{cases} \rightarrow m^I, m^{II}$$

$$dm^I = \sum_{i=A,B} \frac{\partial m^I}{\partial w_i^I} dw_i^I + \sum_{i=A,B} \frac{\partial m^I}{\partial w_i^{II}} dw_i^{II}, \quad dm^{II} = \sum_{i=A,B} \frac{\partial m^{II}}{\partial w_i^I} dw_i^I + \sum_{i=A,B} \frac{\partial m^{II}}{\partial w_i^{II}} dw_i^{II},$$

wobei $dw_i^I = \pm dw_{A}^I, \pm dw_{B}^I, dw_i^{II} = \pm dw_{A}^{II}, \pm dw_{B}^{II}$

\rightarrow alle $(m^I + dm^I), (m^{II} + dm^{II}) \rightarrow$ alle $m_{\text{ges}\pm}^{\text{ber}} \rightarrow \bar{m}_{\text{ges}}^{\text{ber}}$

$\bar{m}_{\text{ges}}^{\text{ber}}$ - Mittelwert aller $m_{\text{ges}\pm}^{\text{ber}}$

$\sigma_{\text{ges}}^{\text{ber}}$ - Standardabweichung des Mittelwertes $\bar{m}_{\text{ges}}^{\text{ber}}$

Bedingung: $\bar{m}_{\text{ges}}^{\text{ber}} + \sigma_{\text{ges}}^{\text{ber}} > m_{\text{ges}}^{\text{soll}} > \bar{m}_{\text{ges}}^{\text{ber}} - \sigma_{\text{ges}}^{\text{ber}}$

Abb. 3.42 „Massenbilanz mit Fehlersummutation“ im LLE-Gebiet

3.2.4.2 Vorgehensweise bei Untersuchungen im SLLE-Gebiet

Die Experimente mit ternären Systemen im dreiphasigen Gebiet können durch Massenbilanz nicht überprüft werden. Die Messwerte für das quaternäre dreiphasige System wurden, wie zuvor für flüssig-flüssig Gleichgewicht beschrieben, in zwei Schritten bewertet:

1) „Strenge“ Massenbilanz

Die im Abschnitt 3.2.4.1 beschriebene „strenge“ Massenbilanz wurde für drei Phasen (I, II und III) entsprechend erweitert (siehe Abb. 3.43) und in analoger Weise durchgeführt. Im Dreiphasengleichgewicht wurden drei Komponenten (A, B und C in Abb. 3.43) des quaternären Systems ausgewählt. Die Ergebnisse der, mit den reduzierten, bzw. erhöhten Konzentrationen, durchgeführten Massenbilanzen ($m_{\text{ges}\pm}^{\text{ber}}$

und $m_{\text{ges}_+}^{\text{ber}}$) wurden mit der aus der Einwaage bekannten Masse ($m_{\text{ges}}^{\text{soll}}$) verglichen. Die Vorgehensweise wurde für alle drei Kombinationen der (vier) Komponenten wiederholt. Wenn der Sollwert ($m_{\text{ges}}^{\text{soll}}$) stets innerhalb der jeweiligen Bandbreite zwischen $m_{\text{ges}_-}^{\text{ber}}$ und $m_{\text{ges}_+}^{\text{ber}}$ lag, wurde das vermessene Phasengleichgewicht als gut bewertet.

<p>$m_{\text{ges}}^{\text{soll}}$ = Sollwert von Einwaage</p> <p>I = obere flüssige Phase</p> <p>II = untere flüssige Phase</p> <p>III = feste Phase</p> <p>A, B, C = Stoffe A, B, C</p> <p>Massenbilanz mit um experimentelle Unsicherheiten verringerten Konzentrationen:</p> $\begin{cases} (w_A^I - dw_A^I) * m^I + (w_A^{II} - dw_A^{II}) * m^{II} = m_A \\ (w_B^I - dw_B^I) * m^I + (w_B^{II} - dw_B^{II}) * m^{II} = m_B \\ (w_C^I - dw_C^I) * m^I + (w_C^{II} - dw_C^{II}) * m^{II} + (w_C^{III} - dw_C^{III}) * m^{III} = m_C \end{cases} \rightarrow m^I, m^{II}, m^{III} \rightarrow m_{\text{ges}_-}^{\text{ber}}$ <p>Massenbilanz mit um experimentelle Unsicherheiten erhöhten Konzentrationen:</p> $\begin{cases} (w_A^I + dw_A^I) * m^I + (w_A^{II} + dw_A^{II}) * m^{II} = m_A \\ (w_B^I + dw_B^I) * m^I + (w_B^{II} + dw_B^{II}) * m^{II} = m_B \\ (w_C^I + dw_C^I) * m^I + (w_C^{II} + dw_C^{II}) * m^{II} + (w_C^{III} + dw_C^{III}) * m^{III} = m_C \end{cases} \rightarrow m^I, m^{II}, m^{III} \rightarrow m_{\text{ges}_+}^{\text{ber}}$ <p>Bedingung: $m_{\text{ges}}^{\text{soll}}$ muss zwischen $m_{\text{ges}_-}^{\text{ber}}$ und $m_{\text{ges}_+}^{\text{ber}}$ liegen</p>
--

Abb. 3.43 „Strenge“ Massenbilanz im SLLE-Gebiet

Wegen der bei 60 °C - aufgrund der hohen Flüchtigkeit der organischen Komponenten - in den Analysen unvermeidbaren Lösungsmittelverluste wurde bei der Massenbilanz für die Messungen bei 60 °C ein weniger strenges Kriterium angelegt. Auch solche Messungen wurden als zuverlässig bewertet, bei denen der Sollwert nicht in allen, sondern mindestens in zwei von drei Bandbreiten lag.

2) „Massenbilanz mit Fehlersummation“

Analog wie für Untersuchungen im LLE-Gebiet wurde auch für diese im SLLE-Gebiet die „Massenbilanz mit Fehlersummation“ für jene Messergebnisse, die das „strenge“ Kriterium nicht erfüllten, vorgenommen. Das auf der Abbildung 3.42 bereits

dargestellte Kriterium wurde entsprechend für drei Phasen erweitert und in analoger Weise durchgeführt.

3.2.4.3 Vorgehensweise bei Untersuchungen im SLE-Gebiet

Bei Versuchen im SLE-Gebiet genügt die Kenntnis der Salzkonzentration in der flüssigen Phase, um (aus der Einwaage) die Zusammensetzung der flüssigen Phase zu bestimmen. Vor diesem Hintergrund wurde bei der Bewertung solcher Experimente, sowohl für ternäre, als auch für quaternäre Systeme eine andere Vorgehensweise gewählt. Es wurde angenommen, dass die feste Phase aus reinem NaCl besteht. Die Salzkonzentration in der flüssigen Phase wurde experimentell bestimmt und daraus (und aus den durch Einwaage bekannten Mengen aller das System bildenden Substanzen) die Konzentrationen der Komponenten in der flüssigen Phase berechnet. Zur Kontrolle wurde auch die Konzentration einer weiteren Komponente in der flüssigen Phase experimentell bestimmt und mit dem aus der NaCl-Bilanz berechneten Wert verglichen. Wenn die Abweichung zwischen den beiden Werten innerhalb der experimentellen Unsicherheit der Analyse dieser weiteren Komponente lag wurde das vermessene Phasengleichgewicht als gut bewertet.

3.2.4.4 Zusammenfassung zur Qualität der Messwerte

Es wurden insgesamt 96 Experimente mit dem quaternären System (1-PrOH + H₂O + NaCl + 1-MIM) im LLE- und SLLE-Gebiet durchgeführt. Von diesen sind 54 nach der „strengen“ Massenbilanz und 42 nach der „Massenbilanz mit Fehlersummation“ bewertet. Es wurden 56 Versuche mit quaternären Systemen im SLE-Gebiet durchgeführt, die nach der Vorgehensweise für SLE-Untersuchungen bewertet wurden. Zusätzlich wurden insgesamt 41 Proben (LLE) der ternären Subsysteme analysiert. Von diesen genügen 21 der „strengen“ Massenbilanz und 20 der „Massenbilanz mit Fehlersummation“. 8 Versuche mit ternären Systemen im SLLE- und 27 im SLE-Gebiet ergänzen diese Untersuchungen.

Die Messergebnisse der LLE- und SLLE-Untersuchungen sind im Anhang nach dem für sie validen Qualitätskriterium der „strengen“, bzw. der „Massenbilanz mit

Fehlersumme“ geteilt. Die Messergebnisse der SLE-Untersuchungen sind, trotz der unterschiedlichen Vorgehensweise und aufgrund der besseren Anschaulichkeit nicht separat dargestellt, sondern stets in den Abschnitten für „strenge“ Massenbilanz den jeweiligen Systemen zugeordnet.

4. Modellierung

In Rahmen weiterer Arbeiten [14,105,110] wurden einige der in der vorliegenden Arbeit experimentell bestimmten Phasengleichgewichte modelliert. Im Folgenden werden die dabei verwendeten Modelle kurz erläutert und die Ergebnisse der Modellierung dargestellt.

4.1 Flüssig-flüssig Gleichgewichte binärer Systeme aus ([bmim][PF₆] + organisches Lösungsmittel)

4.1.1 UNIQUAC-Modell (Universal Quasichemical Modell)

Die experimentellen Ergebnisse wurden mit dem UNIQUAC-Aktivitätskoeffizientenmodell von Abrams und Prausnitz [19] korreliert. Zur Vereinfachung wurde die ionische Flüssigkeit [bmim][PF₆] wie eine nichtionische Komponente und die Alkohole (wenn als Lösungsmittel verwendet) als nicht assoziierende Substanzen betrachtet. Das chemische Potential der Komponente wurde nach Raoult normiert.

4.1.1.1 Ansätze

Der Ansatz für die Gibbs'sche Exzessenergie setzt sich aus zwei Anteilen zusammen [19]:

$$G^E = G^{E,\text{comb}} + G^{E,\text{res}}. \quad (4.1)$$

Der erste Term, der kombinatorische Anteil, berücksichtigt Unterschiede in der Größe und der Form der Teilchen:

$$\frac{G^{E,\text{comb}}}{RTn_{\text{ges}}} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i}. \quad (4.2)$$

Diese Gleichung resultiert aus einem Gittermodell, bei dem jeder Gitterplatz von Segmenten der Komponenten besetzt ist. Das Gitter wird durch die Koordinationszahl z (d.h. die Anzahl der nächsten Nachbarn eines Gitterplatzes) gekennzeichnet. Im UNIQUAC wird $z = 10$ verwendet. Jede Komponente der Mischung wird durch einen Größenparameter r_i und einen Formparameter (Oberflächenparameter) q_i charakterisiert. Damit werden - unter Verwendung der

Molanteile x_i - für jede Komponente der Volumenanteil ϕ_i und der Oberflächenanteil θ_i berechnet:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^n x_j q_j}, \quad (4.3)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^n x_j r_j}. \quad (4.4)$$

Die Reinstoffparameter (r_i) und Oberflächenparameter (q_i) wurden (für Alkohole und das [bmim]-Kation) nach Bondi [13] und (für das PF_6^- -Anion) nach Marcus [104] ermittelt. Die Parameter sind im Anhang A.4 in der Tabelle A61 angegeben. Der zweite Term, der residuale Anteil, beschreibt den Einfluss der kurzreichenden Wechselwirkungen zwischen den Spezies:

$$\frac{G^{E,\text{res}}}{RTn_{\text{ges}}} = -\sum_i x_i q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \psi_{ij} \right). \quad (4.5)$$

Zu dessen Berechnung werden pro binärem System aus den Komponenten i und j zwei Parameter $\psi_{ij} \neq \psi_{ji}$ (UNIQUAC-Parameter) benötigt. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Temperatur auf einen UNIQUAC-Parameter durch Gl. (4.6) berücksichtigt:

$$\psi_{ij} = \exp \left[- \left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{(T/K)} \right) \right]. \quad (4.6)$$

a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} und b_{ji} wurden an die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten angepasst. Der Einfluss des Druckes auf den Aktivitätskoeffizienten wurde vernachlässigt. Die Parameter sind im Anhang A.4 in der Tabelle A61 angegeben.

Für den Aktivitätskoeffizient der Komponente i erhält man:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (4.7)$$

mit:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j \quad (4.8)$$

und

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \psi_{ij} \right) - \frac{\sum_{j=1}^n \theta_j \psi_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \psi_{kj}} \right], \quad (4.9)$$

wobei l_i eine Abkürzung bedeutet:

$$l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1). \quad (4.10)$$

4.1.1.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Korrelation des flüssig-flüssig Gleichgewichts binärer Systeme aus [bmim][PF₆] und einem Alkohol sind in den Tabellen A62 bis A64 im Anhang A.4 zusammengestellt und in den Abbildungen 4.1 bis 4.3 mit den experimentellen Daten verglichen. Die mittleren absoluten (relativen) Abweichungen zwischen Experiment und Korrelation betragen für den Molanteil eines Alkohols in der IL-reichen Phase 0,0117 (1,8%) bei Ethanol, 0,0100 (1,6%) bei 1-Propanol und 0,0123 (4,4%) bei 1-Butanol. Die mittlere absolute (relative) Abweichung für den Molanteil von [bmim][PF₆] in der alkoholreichen Phase beträgt 0,0010 (12,4%) in Ethanol, 0,0004 (17,1%) in 1-Propanol und 0,0001 (8,6%) in 1-Butanol.

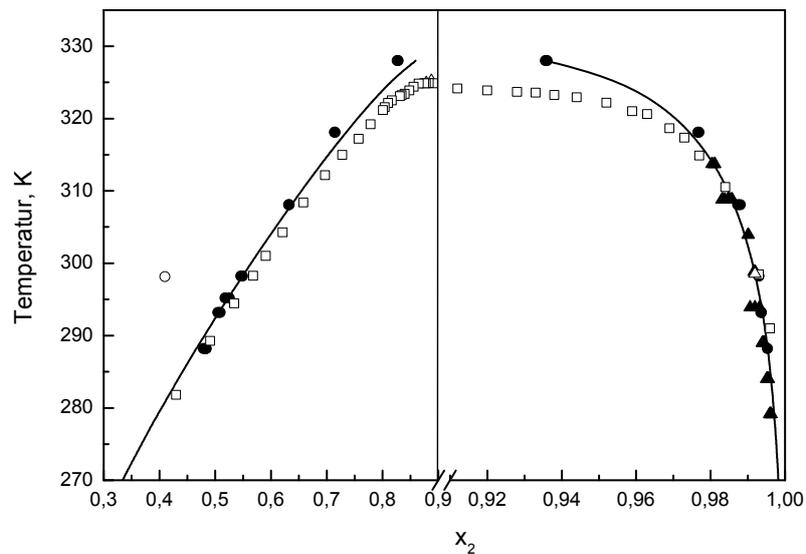


Abb.4.1 Flüssig-flüssig (T, x) Phasendiagramm des Systems [bmim][PF₆] (1) + Ethanol (2).

● Trübungsmessungen; ▲ UV-Spektroskopie; ○ [4,5]; □ [6]; △ [7,10];
— UNIQUAC-Korrelation

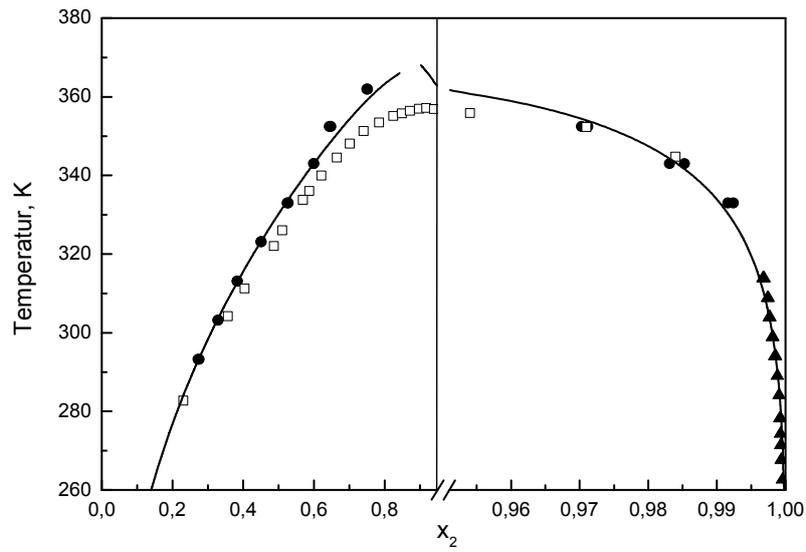


Abb.4.2 Flüssig-flüssig (T, x) Phasendiagramm des Systems [bmim][PF₆] (1) + 1-Propanol (2).

● Trübungsmessungen; ▲ UV-Spektroskopie; □ [6];
— UNIQUAC-Korrelation.

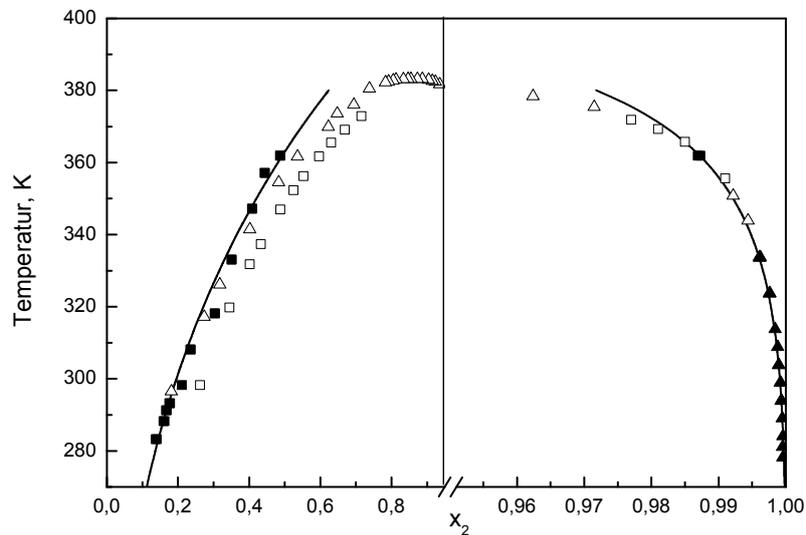


Abb.4.3 Flüssig-flüssig (T, x) Phasendiagramm des Systems [bmim][PF₆] (1) + 1-Butanol (2).

● Trübungsmessungen; ▲ UV-Spektroskopie; □ [6,8]; △ [96]
— UNIQUAC-Korrelation.

4.1.2 Die COSMO-RS Methode (Conductor-like Screening Model for ReaL Solvents)

Die UNIQUAC-Methode ist ein semiempirisches, phänomenologisches Modell zur Beschreibung der Gibbsschen Exzessenergie flüssiger Mischungen. Neben phänomenologischen Ansätzen haben in den letzten Jahren zunehmend auf quantenchemischen Methoden basierende Ansätze bei der Vorhersage von thermodynamischen Eigenschaften (z.B. Aktivitätskoeffizienten) an Bedeutung gewonnen.

Ein häufig verwendetes quantenchemisches Modell ist der COSMO-RS Ansatz von Klamt [15-18]. COSMO-RS basiert auf dem quantenchemischen Software-Paket COSMO [15-18]. Dabei wird ein Molekül in einer Lösung (die wie ein dielektrisches Kontinuum betrachtet wird) eingebettet. In COSMO wird das dielektrische Kontinuum als ein idealer Leiter betrachtet. Um das Molekül wird eine Oberfläche generiert, durch die das Molekül mit dem Lösungsmittel in Kontakt kommt. Man kann diese Grenzfläche im Wesentlichen mit der Van-der-Waals-Oberfläche des Moleküls gleichsetzen. Auf dieser Oberfläche werden Abschirmladungen (σ) zum dielektrischen Medium ausgebildet, durch welche die Wechselwirkungen zwischen Solvat- und Lösungsmittelmoleküle beschrieben werden. COSMO ist in der Lage, Moleküle beliebiger Form zu beschreiben. Dazu wird die Grenzfläche in Segmente aufgeteilt, die durch ihre Ladungsverteilung (konstante Abschirmladungsdichten) und ihre Oberflächen charakterisiert sind. COSMO-Berechnungen liefern die Anzahl der Oberflächensegmente mit einer konstanten Ladungsdichte, d.h. eine Ladungsdichteverteilung. Aus den durch COSMO berechneten Abschirmladungen lässt sich durch Aufsummierung aller Segmentflächen mit gleicher Ladung die Häufigkeitsverteilung der Oberflächenladungen σ auf dem Molekül berechnen, das sog. σ -Profil, das jede Komponente eindeutig charakterisiert. Das σ -Profil eines reinen Stoffes wird nur einmal ermittelt (d.h. es ist unabhängig von dem Lösungsmittelgemisch) und wird in einer Datenbank gespeichert. Solche σ -Profile sind für viele molekulare und ionische Komponenten in der COSMO-Datenbank verfügbar. Diese, ein Molekül kennzeichnenden Angaben werden in COSMO-RS (RS steht für „real solvents“) übernommen und mit Ergebnissen der statistischen Thermodynamik kombiniert, um die Wechselwirkungen zwischen Molekülen zu beschreiben [15-18]. Der Zustand eines vom virtuellen Leiter ideal abgeschirmten Moleküls aus COSMO wird als Referenzzustand für ein Molekül in der Lösung genommen. In Wirklichkeit ist kein

Leiter zwischen den Oberflächen vorhanden. Die Ensemble von wechselwirkenden Molekülen wird durch Ansammlung von gepaarten, voneinander unabhängigen Oberflächensegmenten ersetzt, die durch die lokalen Abschirmladungsdichten, die sich beim Einbetten in einen Leiter auf der Oberfläche einstellen würden, aufeinander wirken. Besteht das System aus mehreren Komponenten, so wird das σ -Profil des Systems aus den, ihren Molanteilen in der Lösung entsprechend gewichteten, σ -Profilen der beteiligten Komponenten berechnet. Aus dem σ -Profil wird mit Hilfe der statistischen Thermodynamik (nach Vorgabe der Temperatur und der Zusammensetzung der Mischung mit einem phänomenologischen Ansatz) das chemische Potential einer Komponente in einer Mischung und daraus ihr Aktivitätskoeffizient berechnet. Der Einfluss des Druckes auf das chemische Potential wird in COSMO-RS vernachlässigt. Mit COSMO-RS ist es möglich, Phasengleichgewichte (z.B. VLE, LLE) ausgehend von der Molekülstruktur aller beteiligten Stoffe zu berechnen.

In der vorliegenden Arbeit wurde das COSMO-RS Modell von Klamt et al. [15-18] auf seine Eignung zur Vorhersage von flüssig-flüssig Phasengleichgewichten binärer Systeme mit der ionischen Flüssigkeit [bmim][PF₆] getestet.

4.1.2.1 Details der Vorgehensweise

Die Berechnungen erfolgten mit der kommerziellen Software *COSMOtherm*. Bei deren Verwendung ist zu beachten, dass die Größe, die im Softwareprogramm *COSMOtherm* als chemisches Potential bezeichnet wird, ein pseudo-chemisches Potential ist. Dieses entspricht dem gängigen chemischen Potential minus $RT \ln x_i$ (s. Gl. (4.11)):

$$\ln \phi_i(T, x_j) = \frac{\mu_i(T, x_j)}{RT} - \ln x_i \quad (4.11)$$

wobei x_i der Molanteil der Komponente i in der flüssigen Mischung ist. Da ϕ_i kein Aktivitätskoeffizient ist, ist die Wahl des Referenzzustandes für das chemische Potential beliebig.

Für binäre Systeme aus einer ionischen Flüssigkeit und einem organischen Lösungsmittel lautet die Gleichgewichtsbedingung im flüssig-flüssig Gleichgewicht bei vorgegebener Temperatur:

$$\mu'_A = \mu''_A, \quad (4.12)$$

$$\mu'_{MX} = \mu''_{MX}, \quad (4.13)$$

wo A, bzw. MX für LM, bzw. IL steht. Die beiden flüssigen Phasen sind mit „'„ und „'“, bezeichnet. Das Kation M und das Anion X der ionischen Flüssigkeit wurden als getrennte Spezies mit dem gleichen Molanteil behandelt und die ionische Flüssigkeit wurde als komplett dissoziiert betrachtet. Deshalb wurden Berechnungen für pseudoternäre Systeme durchgeführt. Für jede flüssige Phase gilt:

$$x_A + x_M + x_X = 1, \quad (4.14)$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + 2n_{MX}}, \quad (4.15)$$

$$x_M = x_X = \frac{n_{MX}}{n_A + 2n_{MX}} = \frac{1 - x_A}{2}. \quad (4.16)$$

Für die ionische Flüssigkeit ergibt sich:

$$\mu_{MX} = \mu_M + \mu_X. \quad (4.17)$$

Die Verknüpfung der Gln. (4.11) und (4.12) resultiert in:

$$\ln \phi'_A(T, x'_A) + \ln x'_A = \ln \phi''_A(T, x''_A) + \ln x''_A. \quad (4.18)$$

Aus einer Kombination der Gln. (4.11), (4.13), (4.16) und (4.17), folgt:

$$\ln \phi'_M(T, x'_A) + \ln \phi'_X(T, x'_A) + 2 \ln(1 - x'_A) = \ln \phi''_M(T, x''_A) + \ln \phi''_X(T, x''_A) + 2 \ln(1 - x''_A). \quad (4.19)$$

COSMO*therm* verwendet bei den Berechnungen eine implementierte Datenbank, in der alle Parameter (z.B. σ -Profile, Anzahl der Konformere der einzelnen Komponenten, Masse der Konformere, usw.) enthalten sind. Da die Datenbank stets erweitert wird und dabei stets aktualisiert wird, ist es erforderlich, die Rechenwerte zusammen mit der verwendeten COSMO*therm*-Version vorzustellen.

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Vorhersage des flüssig-flüssig Phasengleichgewichts in Systemen mit Alkoholen als Lösungsmittel das Softwareprogramm COSMO*therm*, Version C2.1, 01.04, verwendet. Zusätzlich wurden einige Berechnungen mit zwei älteren Versionen von COSMO*therm* (Version C1.2, 05.02 und Version C1.2, 01.03) durchgeführt, um den Einfluss verschiedener Parametrisierungen auf die Ergebnisse zu überprüfen. Für die Systeme mit Nichtalkoholen wurde nur die ältere Version C1.2, 01.03 mit den entsprechenden, in ihrer Datenbank implementierten, Parametern verwendet. Die kompilierten Versionen dieser Software wurden von COSMOlogic GmbH & Co. KG, Leverkusen, Deutschland, zur Verfügung gestellt und wurden mit einer eigenen Software zur

Lösung der Phasengleichgewichtsbedingungen (Gln. (4.18) und (4.19)) gekoppelt. Die Lösung ergab die Zusammensetzung der beiden flüssigen (pseudoternären) Phasen. Die stöchiometrische Zusammensetzung jeder Phase wurde anschließend aus Gl. (4.20) berechnet.

$$\bar{x}_A = \frac{x_A}{x_A + x_M} = 1 - \bar{x}_{MX}. \quad (4.20)$$

4.1.2.2 Ergebnisse

Die Rechenergebnisse sind in den Tabellen A65 bis A73 im Anhang A.4 gegeben und zusammen mit den experimentellen Daten in den Abbildungen 4.4 bis 4.8 gezeigt. Die Vorhersagen mit COSMO $therm$ führen bei nahezu allen untersuchten binären Systemen zu einem flüssig-flüssig Phasenzerrfall mit OKEP. Nur für ([bmim][PF₆] + Butylacetat) wurde keine Mischungslücke vorhergesagt. Das System mit Chloroform als Lösungsmittel wurde mit COSMO $therm$ nicht untersucht.

Typisch für alle untersuchten binären Systeme mit [bmim][PF₆], bei denen ein flüssig-flüssig Zerfall vorhergesagt wurde, ist die unbefriedigende quantitative Wiedergabe der Messwerte. Bei den Alkoholen sind die Vorhersagen zwar qualitativ richtig, aber quantitativ nicht brauchbar. Außerdem konnten die Koordinaten des OKEP nicht berechnet werden, da in der Nähe des kritischen Punktes die Software zur Berechnung des flüssig-flüssig Gleichgewichts versagte.

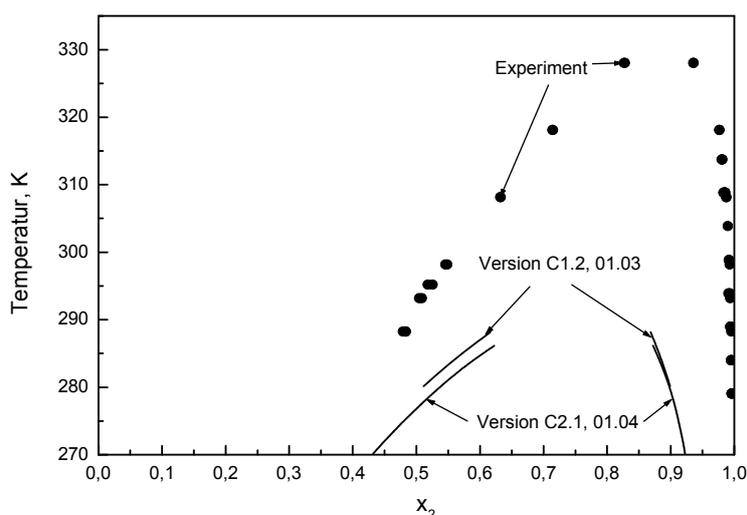


Abb. 4.4 System [bmim][PF₆] (1) + Ethanol (2): Vergleich der experimentellen Daten (● gefüllte Symbole) mit Rechenwerten (COSMO $therm$) (—)

Beim System ([bmim][PF₆] + Ethanol) ist - im Vergleich zu den Messwerten - die Binodalkurve zu niedrigen Temperaturen verschoben und die Ausdehnung der Mischungslücke wird unterschätzt. Die kritische Temperatur ist zu niedrigeren Temperaturen (um ca. 40K) und die Lage des kritischen Punktes in Richtung zur ionischen Flüssigkeit verschoben. Beide verwendete Versionen (Version C1.2, 01.03 und Version C2.1, 01.04) liefern fast die gleichen Ergebnisse. Die Abweichungen sind aber in der neueren Version etwas ausgeprägter.

Für das System ([bmim][PF₆] + 1-Propanol) geben beide Versionen eine bessere Übereinstimmung für die Zusammensetzung der IL-reichen Seite des Phasengleichgewichts bei ca. 280 bis 315 K. Dennoch wird die kritische Temperatur um ca. 40 K unterschätzt. Die Version C2.1, 01.04 liefert etwas schlechtere Ergebnisse als die ältere Version.

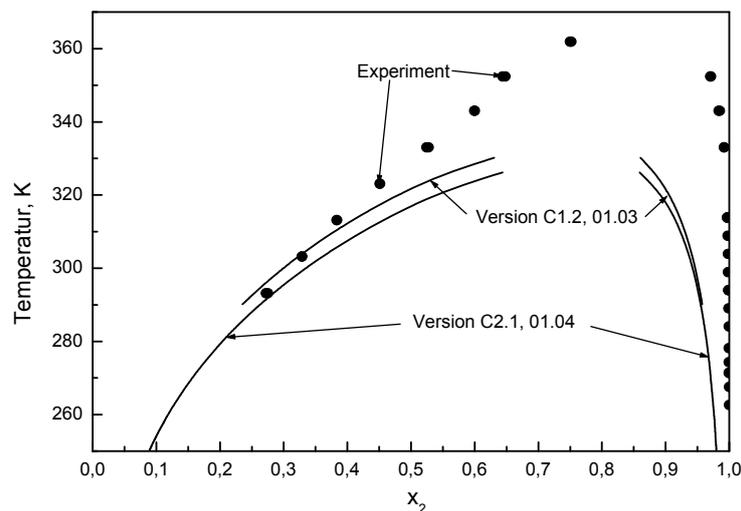


Abb. 4.5 System [bmim][PF₆] (1) + 1-Propanol (2): Vergleich der experimentellen Daten (● gefüllte Symbole) mit Rechenwerten (COSMOtherm) (—)

Für das System ([bmim][PF₆] + 1-Butanol) wurden Rechnungen mit drei verschiedenen Versionen durchgeführt. Die älteste Version (C1.2, 05.02) überschätzt das Zweiphasen-Gebiet, während die beiden neueren Versionen die Mischungslücke zu niedrigen Konzentrationen der ionischen Flüssigkeit und zu niedrigen Temperaturen verschieben. Alle drei Versionen von COSMOtherm liefern zu hohe IL-Konzentrationen in der alkoholreichen Phase. Die mit der Version C2.1, 01.04 berechneten Alkoholkonzentrationen in der IL-reichen Flüssigkeit stimmen zwischen 280 und 330 K noch am besten mit den experimentellen Befunden überein.

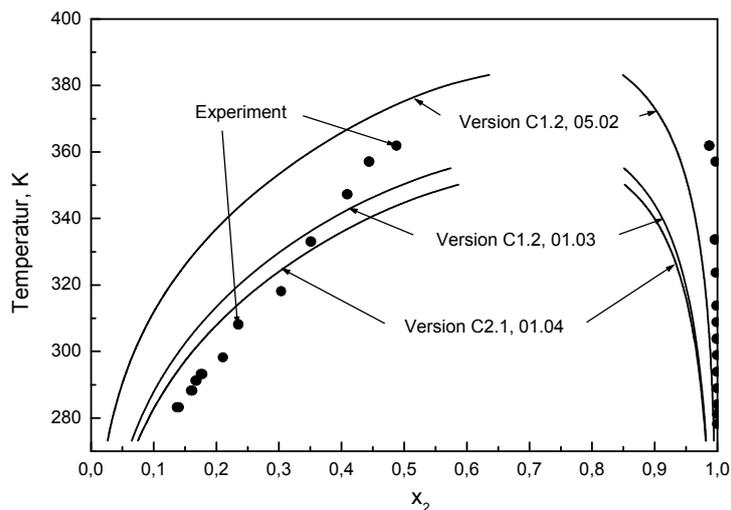


Abb. 4.6 System $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ (1) + 1-Butanol (2): Vergleich der experimentellen Daten (● gefüllte Symbole) mit Rechenwerten (COSMO $therm$) (—)

Marsh et al. haben COSMO $therm$ -Berechnungen für das System ($[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ + 1-Butanol) mit der Version C1.2, 01.02 publiziert [6,8,12]. Sie berichten im Einklang mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit deutlich zu niedrige Alkoholkonzentrationen in der IL-reichen Phase. Dagegen wurde für die kritische Temperatur von Marsh et al. eine gute Übereinstimmung zwischen Vorhersage und Experiment gefunden.

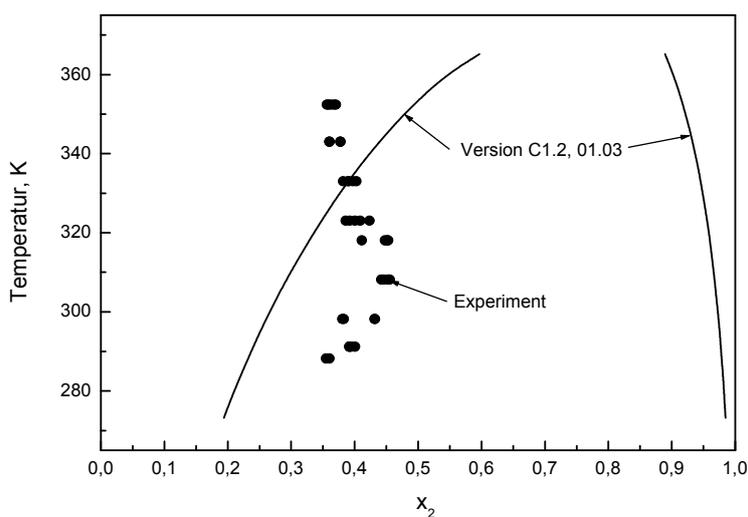


Abb. 4.7 System $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ (1) + Toluol (2): Vergleich der experimentellen Daten (● gefüllte Symbole) mit Rechenwerten (COSMO $therm$) (—)

Für das System mit Toluol sagen die verwendeten *COSMOtherm*-Versionen eine Mischungslücke mit einem oberen kritischen Entmischungspunkt voraus (vgl. Abb. 4.7). Im Experiment konnte dieser Befund nicht bestätigt werden. Dies hat jedoch möglicherweise experimentelle Probleme als Ursache. Bei den Trübungsmessungen wurde stets eine zeitlich verzögerte Trübung beobachtet, die es nicht erlaubte, die Zusammensetzung an der Phasengrenze zuverlässig zu bestimmen.

Das einzige System, dessen flüssig-flüssig Gleichgewicht relativ zuverlässig von COSMO-RS beschrieben wird, ist das System ([bmim][PF₆] + Cyclohexan) - vgl. Abb. 4.8. Experimentelle Daten sind nur für die Zusammensetzung der IL-reichen Seite der Binodalkurve vorhanden. Diese Daten stimmen recht gut mit den Vorhersagen überein.

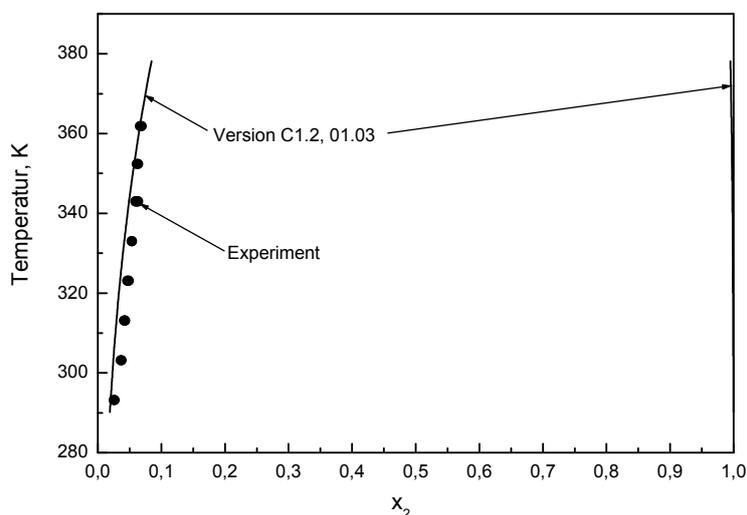


Abb. 4.8 System [bmim][PF₆] (1) + Cyclohexan (2): Vergleich der experimentellen Daten (● gefüllte Symbole) mit Rechenwerten (*COSMOtherm*) (—)

Die mittlere absolute und relative Abweichung zwischen Experiment und Vorhersage beträgt für den Molanteil des Cyclohexans in der IL-reichen Phase 0,0102 (23 %).

Aus den Vergleichen werden folgende Schlussfolgerungen gezogen: COSMO-RS ist meistens in der Lage, die Existenz einer Mischungslücke in binären Systemen mit [bmim][PF₆] vorherzusagen - z.B. liefert COSMO-RS in Übereinstimmung mit dem Experiment keine Entmischung im binären System ([bmim][PF₆] + Methanol). Es wurde jedoch keine Mischungslücke im System ([bmim][PF₆] + Butylacetat)

vorhergesagt, aber experimentell beobachtet. Daher bestehen Zweifel an der Anwendbarkeit dieser Methode. Die Vorhersagen sind für quantitative Zwecke auch nur wenig zufriedenstellend [17,105]. Daher mag diese Methode zwar ein sinnvolles Tool zur groben Lösungsmittelauswahl sein, sie ersetzt jedoch in keinem Fall - bei einer Verfahrensauslegung - experimentelle Untersuchungen oder rein phänomenologische G^E -Ansätze.

4.2 NaCl + 1-Propanol + H₂O + 1-MIM

Die (aufwändige) Modellierung des Phasengleichgewichts der salzhaltigen Lösungen (mit zwei und mehreren Lösungsmitteln) erfolgt im Rahmen der Dissertation von M. Vogt [110]. Dabei wird die von Pérez-Salado Kamps [111] entwickelte Methode zur Beschreibung der Gibbsschen Exzessenergie salzhaltiger Lösungsmittelgemische verwendet. Im Folgenden wird die Berechnungsmethode kurz skizziert. Alle Größen werden ausführlich unter „Formelzeichen, Abkürzungen und Indizes“ erläutert.

4.2.1 Modell von Pérez-Salado Kamps

Der Ausdruck für die Gibbssche Energie einer Mischung setzt sich aus zwei Termen zusammen (vgl. Gl. (2.15) und Abschnitt 2.2.2):

$$G = G^{\text{ideal}} + G^E. \quad (4.21)$$

- Ideale Mischung

Das chemische Potential einer Lösungsmittelkomponente i wird nach Raoult normiert; für die gelösten Spezies k wird die Normierung nach Henry gewählt (s. Abschnitt 2.2.2). Die Besonderheit des verwendeten Referenzzustandes für das chemische Potential der gelösten Spezies ist, dass das Lösungsmittel nicht mehr als ein reiner Stoff, sondern als ein Lösungsmittelgemisch (weiterhin frei von gelösten Spezies) betrachtet wird. Als Konzentrationsmaß für dieses Lösungsmittelgemisch wird der Molanteil gewählt, z. B. bei einem binären Lösungsmittelgemisch sei $\tilde{X} = \tilde{X}_{\text{LM2}} = 1 - \tilde{X}_{\text{LM1}}$. Für die Gibbssche Energie einer idealen Mischung ergibt sich dann:

$$G^{\text{ideal}} = \sum n_i \mu_i(T, p)_{\text{rein liq.}} + \sum n_k \mu_k^{\infty, (x)}(T, p, \tilde{X}) + RT \left[\sum n_i \ln x_i + \sum n_k \ln x_k \right]. \quad (4.22)$$

Das chemische Potential einer Spezies j (sowohl Lösungsmittel i, als auch gelöster Stoff k) in der idealen Mischung ist:

$$\mu_j^{\text{ideal}} = \left(\frac{\partial G^{\text{ideal}}}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_{i \neq j}}. \quad (4.23)$$

Aus Gln. (4.22) und (4.23) ergibt sich für die gelösten Spezies k:

$$\mu_k^{\text{ideal}} = \mu_k^{\infty, (x)}(T, p, \tilde{X}) + RT \ln x_k \quad (4.24)$$

und für die Lösungsmittelkomponenten 1 und 2:

$$\mu_{\text{LM1}}^{\text{ideal}} = \mu_{\text{LM1}}(T, p)_{\text{rein liq.}} + RT \ln x_{\text{LM1}} - \tilde{X} \cdot M^* \cdot \sum_k \left(\frac{m_k}{m^\circ} \right) \cdot \left(\frac{\partial \mu_k^{\infty, (x)}}{\partial \tilde{X}} \right)_{T, p}, \quad (4.25a)$$

$$\mu_{\text{LM2}}^{\text{ideal}} = \mu_{\text{LM2}}(T, p)_{\text{rein liq.}} + RT \ln x_{\text{LM2}} + (1 - \tilde{X}) \cdot M^* \cdot \sum_k \left(\frac{m_k}{m^\circ} \right) \cdot \left(\frac{\partial \mu_k^{\infty, (x)}}{\partial \tilde{X}} \right)_{T, p}. \quad (4.25b)$$

In der vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich wässrige Lösungsmittelgemische untersucht. Deswegen ist der Referenzzustand für das chemische Potential der gelösten Spezies durch den entsprechenden in reinem Wasser zzgl. eines Korrekturterms ausgedrückt:

$$\mu_k^{\infty, (x)}(T, p, \tilde{X}) = \mu_{k, W}^{\infty, (x)}(T, p) + \Delta_t \mu_k^{(x)}(T, p, \tilde{X}). \quad (4.26)$$

Hier ist $\Delta_t \mu_k^{(x)}$ die Gibbssche Transferenergie, die der Änderung des Referenzzustandes des chemischen Potentials des gelösten Stoffes entspricht, bei seinem Transfer von reinem Wasser in das wässrige Lösungsmittelgemisch. Demnach nehmen die Gln. (4.25a) und (4.25b) die folgende Form an:

$$\mu_{\text{LM1}}^{\text{ideal}} = \mu_{\text{LM1}}(T, p)_{\text{rein liq.}} + RT \ln x_{\text{LM1}} - \tilde{X} \cdot M^* \cdot \sum_k \left(\frac{m_k}{m^\circ} \right) \cdot \left(\frac{\partial \Delta_t \mu_k^{(x)}}{\partial \tilde{X}} \right)_{T, p}, \quad (4.27a)$$

$$\mu_{\text{LM2}}^{\text{ideal}} = \mu_{\text{LM2}}(T, p)_{\text{rein liq.}} + RT \ln x_{\text{LM2}} + (1 - \tilde{X}) \cdot M^* \cdot \sum_k \left(\frac{m_k}{m^\circ} \right) \cdot \left(\frac{\partial \Delta_t \mu_k^{(x)}}{\partial \tilde{X}} \right)_{T, p}. \quad (4.27b)$$

- Modell für die Gibbssche Exzessenergie

Im Modell von Pérez-Salado Kamps wird angenommen, dass sich die Gibbssche Exzessenergie salzhaltiger Lösungsmittelgemische aus zwei Termen zusammensetzt:

$$G^E = G_1^E + G_{II}^E. \quad (4.28)$$

Der erste Term (G_1^E) bezieht sich auf das salzfreie Lösungsmittelgemisch und entspricht dem UNIQUAC-Ansatz für die Gibbssche Exzessenergie (vgl. Gln. (4.1) bis (4.10) im Abschnitt 4.1.1).

Der zweite Term (G_{II}^E) beschreibt die Änderung der Gibbsschen Exzessenergie durch das Zufügen von ionischen Komponenten zum Lösungsmittelgemisch. Er besteht ebenfalls aus zwei Anteilen:

$$G_{II}^E = G_{\text{Pitzer}}^E + G_{\text{conv}}^E. \quad (4.29)$$

Der Term G_{Pitzer}^E entspricht dem auf wasserhaltige Lösungsmittelgemische erweiterten Pitzer-Ansatz für die Gibbssche Exzessenergie wässriger Elektrolytlösungen. Er besteht aus dem modifizierten Debye-Hückel Term $f(I, \tilde{X})$ und einem osmotischen Virialansatz für alle ionische Spezies:

$$\frac{G_{\text{Pitzer}}^E}{M^* n_{\text{ges,LM}} RT} = f(I, \tilde{X}) + \sum_{i,j \neq \text{LM}} \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \lambda_{ij}(I, \tilde{X}) + \sum_{i,j,k \neq \text{LM}} \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \mu_{ijk}(I, \tilde{X}). \quad (4.30)$$

\tilde{X} ist hier die Zusammensetzung des Lösungsmittels und I - die Ionenstärke:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i \frac{m_i}{m^\circ} z_i^2, \quad (4.31)$$

wobei z_i die Ladungszahl der Ionen i darstellt.

Der Debye-Hückel Term $f(I, \tilde{X})$ wird in der Form:

$$f(I, \tilde{X}) = -A_\phi \frac{4I}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \quad (4.32)$$

benutzt. In dieser Gleichung ist $b = 1,2$ und A_ϕ - der Debye-Hückel Parameter:

$$A_\phi = \frac{1}{3} (2\pi N_A \rho m^\circ)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon k_B T} \right)^{3/2}, \quad (4.33)$$

wo ρ die spezifische Dichte und ϵ die relative dielektrische Konstante ist. Die anderen Größen sind unter „Formelzeichen, Abkürzungen und Indizes“ erläutert.

Die osmotischen Virialkoeffizienten $\lambda_{ij}(I, \tilde{X})$ und $\mu_{ijk}(I, \tilde{X})$ beschreiben die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Stoffen. Sie sind symmetrisch.

Im UNIQUAC-Ansatz ist die Konzentration in Molenbrüche angegeben und im Pitzer-Ansatz in Molalitäten. Durch den Konversionsterm G_{conv}^E wird der Übergang von der Molalitäts- in die Molenbruchskala erreicht:

$$\frac{G_{\text{conv}}^E}{n_{\text{ges}}RT} = - \left[1 - \left(\frac{n_{\text{ges,LM}}}{n_{\text{ges}}} \right) + \ln \left(\frac{n_{\text{ges,LM}}}{n_{\text{ges}}} \right) \right]. \quad (4.34)$$

Aus der Gibbsschen Exzessenergie erhält man den Aktivitätskoeffizienten einer Komponente i (sowohl Lösungsmittel, als auch gelöster Stoff):

$$\mu_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i^{(x)} \quad (4.35)$$

Der Aktivitätskoeffizient einer Komponente i setzt sich - wie der G^E -Ansatz - aus drei Teilen zusammen:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i,l} + \ln \gamma_{i,il} = \ln \gamma_{i,\text{UNIQUAC}} + \ln \gamma_{i,\text{Pitzer}} + \ln \gamma_{i,\text{conv}}. \quad (4.36)$$

Für eine gelöste Komponente i ergeben sich in der Molenbruchskala die folgenden Anteile:

$$\ln \gamma_{i,\text{UNIQUAC}} = 0 \quad (4.37)$$

$$\ln \gamma_{i,\text{conv}} = -\ln(x_{\text{LM1}} + x_{\text{LM2}}) \quad (4.38)$$

$$\ln \gamma_{i,\text{Pitzer}} = \frac{z_i^2}{2} f' + 2 \sum_{j \neq \text{LM}} \frac{m_j}{m^\circ} \lambda_{ij} + \frac{z_i^2}{2} \sum_{j,k \neq \text{LM}} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \lambda'_{jk} + 3 \sum_{j,k \neq \text{LM}} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \mu_{ijk}. \quad (4.39)$$

Für die Lösungsmittelkomponente LM1 in einem System mit zwei Lösungsmitteln (LM1 und LM2) ergeben sich in der Molenbruchskala die folgenden Anteile:

$$\ln \gamma_{\text{LM1,UNIQUAC}} = \ln \left(\frac{\tilde{\phi}_{\text{LM1}}}{\tilde{x}_{\text{LM1}}} \right) + 1 - \frac{\tilde{\phi}_{\text{LM1}}}{\tilde{x}_{\text{LM1}}} - \frac{z}{2} q_{\text{LM1}} \left[\ln \left(\frac{\tilde{\phi}_{\text{LM1}}}{\tilde{\theta}_{\text{LM1}}} \right) + 1 - \frac{\tilde{\phi}_{\text{LM1}}}{\tilde{\theta}_{\text{LM1}}} \right] + q_{\text{LM1}} \left[1 - \ln(\tilde{\theta}_{\text{LM1}} + \tilde{\theta}_{\text{LM2}} \psi_{\text{LM1LM2}}) - \frac{\tilde{\theta}_{\text{LM1}}}{\tilde{\theta}_{\text{LM1}} + \tilde{\theta}_{\text{LM2}} \psi_{\text{LM1LM2}}} - \frac{\tilde{\theta}_{\text{LM2}} \psi_{\text{LM1LM2}}}{\tilde{\theta}_{\text{LM1}} \psi_{\text{LM1LM2}} + \tilde{\theta}_{\text{LM2}}} \right], \quad (4.40)$$

$$\ln \gamma_{\text{LM1,conv}} = 1 - \frac{1}{x_{\text{LM1}} + x_{\text{LM2}}} - \ln(x_{\text{LM1}} + x_{\text{LM2}}) \quad (4.41)$$

und

$$\ln \gamma_{\text{LM1,Pitzer}} = -M_{\text{LM1}}^* \left[(f' - f) + \sum_{i,j \neq \text{LM1,LM2}} \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} (\lambda_{ij} + l \lambda'_{ij}) + 2 \sum_{i,j,k \neq \text{LM1,LM2}} \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \mu_{ijk} \right] - M^* \tilde{x}_{\text{LM2}} \left[\left(\frac{\partial f}{\partial \tilde{x}_{\text{LM2}}} \right)_1 + \sum_{i,j \neq \text{LM1,LM2}} \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \left(\frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial \tilde{x}_{\text{LM2}}} \right) + \sum_{i,j,k \neq \text{LM1,LM2}} \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \left(\frac{\partial \mu_{ijk}}{\partial \tilde{x}_{\text{LM2}}} \right) \right] \quad (4.42)$$

In der letzten Gleichung sind $f' = \left(\frac{\partial f}{\partial l} \right)_{\bar{x}}$ und $\lambda'_{ij} = \left(\frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial l} \right)_{\bar{x}}$ die ersten Ableitungen des

Debye-Hückel Terms und des osmotischen Virialkoeffizienten nach der Ionenstärke, bei konstanter Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches.

In dem Fall eines Systems mit drei Lösungsmittelkomponenten müssen die Gleichungen zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten entsprechend erweitert werden.

Die detaillierte Beschreibung des Modells, die Präsentation und Diskussion der Ergebnisse liegen noch nicht vor. Sie werden in der Dissertation von M. Vogt [110] enthalten sein.

5. Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit thermodynamischen Grundlagen einiger Prozesse der chemischen Industrie, in denen ionische Flüssigkeiten eingesetzt werden. Ionische Flüssigkeiten sind Salze, die schon nahe der Raumtemperatur flüssig vorliegen. Sie werden z.B. als Lösungsmittel für chemische Reaktionen (z.B. im Zusammenhang mit der Aufarbeitung von Kernbrennstoffen) diskutiert, die bisher nur in Salzschnmelzen bei hoher Temperatur durchgeführt werden konnten. In der chemischen Industrie werden sie ebenfalls als Alternativen zu klassischen Lösungsmitteln diskutiert. Die erste großtechnische Anwendung erfolgt jedoch im BASIL-Prozess. Dort wird eine organische Base (z.B. eine Imidazolium-Verbindung) zum „Abfangen“ einer bei einer Reaktion anfallenden Säure verwendet, wobei eine ionische Flüssigkeit entsteht. Diese zeigt häufig mit dem bei der Reaktion entstehenden Wertstoff eine große flüssig-flüssig Mischungslücke, wodurch sich die Aufarbeitung des Wertstoffes vereinfacht. Darüber hinaus zeigen einige dieser Imidazolium-Verbindungen einen katalytischen Effekt, was dazu führt, dass die für die chemische Reaktion erforderlichen Verweilzeiten deutlich verringert werden können (und z.B. anstelle eines Rührkesselreaktors eine Strahldüse eingesetzt werden kann). Aus Kostengründen und zur Ressourcenschonung muss jedoch die organische Base aus der ionischen Flüssigkeit zurückgewonnen werden. Dies geschieht i.d.R. durch eine chemische Umsetzung mit einer starken, anorganischen Base in einer wässrigen Lösung und einer Extraktion in ein organisches Lösungsmittel. Dabei fallen wässrig/organische Lösungsmittel mit starken Elektrolyten an. In solchen Lösungen treten zweiphasige (liquid-liquid und liquid-solid) und dreiphasige (liquid-liquid-solid) Zustände auf.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich vor allem mit der experimentellen Untersuchung solcher Phasengleichgewichte. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen die für die Entwicklung und Erprobung thermodynamischer Modelle zur Beschreibung solcher Phasengleichgewichte erforderliche Datenbasis erweitern. Gegenstand der einzelnen experimentellen Arbeiten waren Untersuchungen zum binären Phasengleichgewicht von Systemen aus einer ionischen Flüssigkeit und einem organischen Lösungsmittel, sowie binäre und ternäre Gleichgewichte in wässrig/organischen Lösungen elektrolythaltiger Systeme,

wobei eine der organischen Komponenten eine organische Base (hier die Imidazolium-Verbindung 1-Methylimidazol), die andere organische Lösungsmittelkomponente ein Extraktionsmittel (hier 1-Propanol) ist.

Die ionische Flüssigkeit 1-*n*-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphat, [bmim][PF₆], wurde auf ihre Mischbarkeit mit sieben organischen Lösungsmitteln (Ethanol, bzw. 1-Propanol, bzw. 1-Butanol, bzw. Cyclohexan, bzw. Butylacetat, bzw. Toluol, bzw. Chloroform) mittels Trübungstitration bei verschiedenen Temperaturen geprüft. Wegen nicht ausreichender Genauigkeit der Trübungsmethode im Bereich geringer Löslichkeiten wurde für die Systeme aus ([bmim][PF₆] + Alkohol) die organisch-reiche Seite der Binodalkurve mittels UV/Vis - Spektroskopie untersucht. Die alkoholhaltigen Systeme zeigen eine Mischungslücke mit einem oberen kritischen Entmischungspunkt. Mit Steigerung der Kettenlänge des Alkohols beobachtet man eine Verbreiterung der Mischungslücke und eine Zunahme der kritischen Temperatur des flüssig-flüssig Gleichgewichts. Der Vergleich mit Literaturangaben [4-12] zeigt eine gute Übereinstimmung im Bereich der niedrigen Temperaturen, in Richtung der kritischen Temperatur treten jedoch zunehmend größere Abweichungen auf. Bei der Untersuchung der binären Systeme aus einerseits [bmim][PF₆] und andererseits einem nichtalkoholischen Lösungsmittel (Cyclohexan, bzw. Butylacetat, bzw. Toluol, bzw. Chloroform) hat sich die Trübungsmethode für Systeme mit Toluol und Chloroform als ungeeignet erwiesen. Dies liegt daran, dass in diesen Fällen beim Überschreiten der Phasengrenzlinie nur eine verzögerte Entmischung beobachtet wurde, die das Auffinden der Binodalkurve praktisch unmöglich macht. Die UV/Vis - Spektroskopie konnte als Alternative nicht eingesetzt werden, da die Eigenabsorption des Lösungsmittels die von der zweiten Komponente verursachte Absorption stark überlagert. Im System mit Butylacetat wurde eine Mischungslücke gefunden, die mit zunehmender Temperatur größer wird.

Die zweite in der Arbeit untersuchte ionische Flüssigkeit war 1-Methylimidazolium Hydrochlorid, HMIMCl. Die gegenseitige Löslichkeit mit Butylacetat als Funktion der Temperatur wurde experimentell bestimmt. Dieses binäre System ist technisch für das BASIL-Verfahren [1,2] interessant und entsteht während des Produktionsprozesses von Butylacetat. Für die Erfassung der über 80 °C existierenden flüssig-flüssig Entmischung im binären System aus Butylacetat und

HMIMCl wurden in der vorliegenden Arbeit chromatographische Methoden (IC, bzw. GC) verwendet. Zusätzlich wurde eine, für Temperaturen über 100 °C geeignete Versuchsanordnung konstruiert, die auch bei diesen hohen Temperaturen eine Probenahme und -bearbeitung erlaubt. Die Messungen wurden zwischen 80 °C und 110 °C durchgeführt. In diesem Bereich wurde nur ein sehr geringer Einfluss der Temperatur auf die gegenseitigen Löslichkeiten beobachtet. Die flüssig-flüssig Mischungslücke ist in diesem Temperaturintervall sehr breit. Die Löslichkeiten der Komponenten ineinander betragen ca. 1 Mass. % für BAc in der IL und ca. 0,01 Mass. % für HMIMCl in BAc.

Der zweite (überwiegende) Teil der experimentellen Untersuchungen befasste sich mit Phasengleichgewichten in Systemen aus Wasser, 1-Propanol, 1-Methylimidazol und Natriumchlorid im Temperaturbereich zwischen 25 und 60 °C. In diesem quaternären System treten liquid-liquid, liquid-solid und liquid-liquid-solid Phasengleichgewichte auf. Diese Phasengleichgewichte wurden, ebenso wie die Phasengleichgewichte in den binären und ternären Subsystemen, experimentell untersucht. Dazu wurden z.B. aus den im Phasengleichgewicht existierenden flüssigen Phasen Proben entnommen und mit verschiedenen Analysemethoden (titrimetrischen Verfahren (pH-, Karl-Fischer-) und chromatographischen Verfahren (IC, GC)) die Zusammensetzung dieser Phasen bestimmt.

Die Modellierung des flüssig-flüssig Gleichgewichts der in der vorliegenden Arbeit untersuchten binären Systeme aus einer ionischen Flüssigkeit und einem organischen Lösungsmittel erfolgte in parallel am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik an der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführten Forschungsarbeiten [14,105]. Dabei wurde für Korrelationen die UNIQUAC-Methode von Abrams und Prausnitz [19] und für Voraussagen - die auf der Quantenchemie basierende COSMO-RS Methode von Klamt et al. [15-18] verwendet. Mit der UNIQUAC-Methode wurden die experimentellen Daten qualitativ richtig wiedergegeben, wobei die Abweichungen zwischen Experiment und Rechnung für den Molanteil eines Alkohols in der IL-reichen Phase zwischen 1,6% für 1-Propanol und 4,4% für 1-Butanol lagen und für den Molanteil der ionischen Flüssigkeit in der alkoholreichen Phase zwischen 8,6% in 1-Butanol und 17,1% in 1-Propanol betragen. Die Ergebnisse der Vorhersagen mit dem COSMO-RS Ansatz ergaben

zwar qualitativ den richtigen Befund (Auftreten einer flüssig-flüssig Mischungslücke), jedoch quantitativ sehr große Abweichungen zu den experimentellen Ergebnissen.

Die (aufwändigere) Beschreibung des Phasengleichgewichts der salzhaltigen Lösungen (mit zwei oder mehreren Lösungsmitteln) erfolgt im Rahmen der Dissertation von M. Vogt [110]. Dabei wird eine von Á. Pérez-Salado Kamps [111] entwickelte Methode zur Beschreibung der Gibbsschen Exzessenergie salzhaltiger Lösungsmittelgemische verwendet.

6. Literaturverzeichnis

- [1] M. Maase, *Chem. Unserer Zeit* **2004**, 38, 434-436
- [2] M. Maase, K. Massonne, K. Halbritter, R. Noe, M. Bartsch, W. Siegel, V. Stegmann, M. Flores, O. Huttenloch, M. Becker, World Patent WO 03/062171 **2003**
- [3] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Green Chemistry* **2003**, 5, 361-363
- [4] R. P. Swatloski, A. E. Visser, W. M. Reichert, G. A. Broker, L. M. Farina, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2001**, 2070-2071
- [5] R. P. Swatloski, A. E. Visser, W. M. Reichert, G. A. Broker, L. M. Farina, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Green Chemistry* **2002**, 4, 81-87
- [6] K. N. Marsh, A. Deev, C.-T. Wu, E. Tran, A. Klamt, *Korean J. Chem. Eng.* **2002**, 19, 357-362
- [7] V. Najdanovic-Visak, J. M. S. S. Esperança, L. P. N. Rebelo, M. Nunes da Ponte, H. J. R. Guedes, K. R. Seddon, H. C. de Sousa, J. Szydłowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1701-1703
- [8] C.-T. Wu, K. N. Marsh, A. V. Deev, J. A. Boxall, *J. Chem. Eng. Data* **2003**, 48, 486-491
- [9] M. Wagner, O. Stanga, W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 3943-3950
- [10] V. Najdanovic-Visak, J. M. S. S. Esperança, L. P. N. Rebelo, M. Nunes da Ponte, H. J. R. Guedes, K. R. Seddon, H. C. de Sousa, J. Szydłowski, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 12797-12807
- [11] V. Najdanovic-Visak, A. Serbanovic, J. M. S. S. Esperança, H. J. R. Guedes, L. P. N. Rebelo, M. Nunes da Ponte, *Chem. Phys. Chem.* **2003**, 4, 520-522
- [12] K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilibria* **2004**, 219, 93-98
- [13] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses*, John Wiley & Sons: New York **1968**
- [14] K. Sahandzhieva, D. Tuma, S. Breyer, Á. Pérez-Salado Kamps, G. Maurer, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 1516-1525
- [15] A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2224-2235

- [16] A. Klamt, F. Eckert, *Fluid Phase Equilibria* **2000**, 172, 43-72; Erratum: *Fluid Phase Equilibria* **2003**, 205, 357
- [17] R. Franke, J. Krissmann, R. Janowsky, *Chemie Ingenieur Technik* **2002**, 74, 85-89
- [18] F. Eckert, A. Klamt, *AIChE J.* **2002**, 48, 369-385
- [19] D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **1975**, 21, 116-128
- [20] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123-150
- [21] F. H. Hurley, U.S Patent 2,446,331, **1948**
- [22] F. H. Hurley, T. P. Wier, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 207-212
- [23] T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. D. Armitage, *Inorganic Chemistry* **1983**, 22 (15), 2099-2100
- [24] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chemistry* **1986**, 51, 480-483
- [25] S. E. Fry, J. N. Pienta, *J. Am. Chem. Society* **1985**, 107, 6399-6400
- [26] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 965-967
- [27] W. Ogihara, M. Yoshizawa, H. Ohno, *Chemistry Letters* **2004**, 33 (8), 1022-1023
- [28] L. Dai, S. Yu, Y. Shan, M. He, *Inorganic Chemistry* **2004**, 237-241
- [29] R. Kalb, W. Wesner, R. Hermann, M. Kotschan, M. Schelch, W. Staber, Patent WO2005021484 **2005**
- [30] L. Green, I. Hemeon, R. D. Singer, *Tetrahedron Letters* **2000**, 41, 1343-1346
- [31] Z. M. A. Judeh, C. B. Ching, J. Bu, A. McCluskey, *Tetrahedron Letters* **2002**, 43, 5089-5091
- [32] K. R. Seddon, A. Robertson, A. Jramani, M. J. Earle, Patent WO 03/020683 **2003**
- [33] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 16593-16600
- [34] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6103-6110
- [35] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. Aki, J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49, 954-964
- [36] B. Jastorff, R. Störmann, J. Ranke, K. Mölter, F. Stock, B. Oberheitmann, W. Hoffmann, J. Hoffmann, M. Nüchter, B. Ondruschka, J. Filser, *Green Chemistry* **2003**, 5, 136-142

- [37] C.-T. Wu, PhD-thesis, University of Canterbury, New Zealand **2004**
- [38] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, S. B. Memon, G. A. Caldwell, K. A. Caldwell, *Chem. Commun.* **2004**, 668-669
- [39] A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, P. Wasserscheid, *Chem. Commun.* **2001**, 2494-2495
- [40] S. Zhang, C. Zhang, *Green Chemistry* **2002**, 4, 376-379
- [41] I. V. Pletnev, A. A. Formanovskii, S. V. Smirnova, I. I. Torocheshnikova, K. S. Khachatryan, N. V. Shvedene, M. Y. Nemilova, *Journal of Analytical Chemistry* **2003**, 58 (7), 632-633
- [42] S. Zhang, Q. Zhang, C. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 614-622
- [43] G. A. Baker, S. N. Baker, S. Pandey, F. V. Bright, *The Analyst* **2005**, 130, 800-808
- [44] U. Domańska, A. Marciniak, *J. Chem. Eng. Data* **2003**, 48, 451-456
- [45] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 1168-1178
- [46] SciFinder- bis einschließlich Dezember 2007
- [47] H. Stegemann, A. Rhode, A. Reiche, A. Schnittke, H. Füllbier, *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 379-383
- [48] K. R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, 68, 351-356
- [49] K. R. Seddon, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)* **1996**, 37, 693-697
- [50] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 13, 2133-2140
- [51] A. E. Visser, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2001**, 23, 2484-2585
- [52] S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *Chem. Commun.* **2001**, 16, 1466-1467
- [53] S. Chun, S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *Anal. Chem.* **2001**, 73, 3737-3741
- [54] T. J. S. Schubert, *Nachrichten aus der Chemie* **2005**, 53, 1222-1226
- [55] R. A. Sheldon, *Green Chemistry* **2005**, 7, 267-278
- [56] Editorial, *Green Chemistry* **2008**, 10, 151-152
- [57] R. D. Rogers and G. A. Voth, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40(11), special issue on ionic liquids
- [58] P. G. Jessop, W. Leitner, *VCH/Wiley*, Weinheim, **1999**
- [59] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3926-3945
- [60] BASF-Gruppe: Innovationen: BASIL™, **2004**

- [61] C. Wertz, Doktorarbeit, Universität Rostock **2006**
- [62] A. G. Böwing, A. Jess, P. Wasserscheid, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, 77, (9), 1430-1439
- [63] J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 8858-8864
- [64] A. Heintz, J. K. Lehmann, C. Wertz, *J. Chem. Eng. Data* **2003**, 48, 472-474
- [65] D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Chem. Commun.* **2001**, 16, 1430-1431
- [66] A. A. Fannin, Jr., D. A. Floreani, L. A. Kong, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes, J. L. Williams, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2614-2621
- [67] J. Fuller, R. T. Carlin, R. A. Osteryong, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 3881-3886
- [68] R. L. Perry, K. M. Jones, W. D. Scott, Q. Liao, C. L. Hussey, *J. Chem. Eng. Data* **1995**, 40, 615-619
- [69] Q. Liao, C. L. Hussey, *J. Chem. Eng. Data* **1996**, 41, 1126-1130
- [70] A. B. Pereiro, A. Rodríguez, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 600-608
- [71] IONIC LIQUID CHART, Sigma-Aldrich
- [72] A. Geipel-Kern, Fachartikel, 1/2 - **2004**, PROCESS, 42-44
- [73] K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Pure and Applied Chemistry* **2000**, 72 (12), 2275-2287
- [74] M. Matzke, S. Stolte, K. Thiele, T. Juffernholz, J. Arning, J. Ranke, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, *Green Chemistry* **2007**, 9, 1198-1207
- [75] S. Stolte, M. Matzke, J. Arning, A. Böschen, W.-R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, *Green Chemistry* **2007**, 9, 1170-1179
- [76] D. Zhao, Y. Liao, Z. Zhang, *Clean* **2007**, 35 (1), 42-48
- [77] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, 35 (4), 1475-1517
- [78] A. B. Pereiro, A. Rodríguez, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 1408-1412
- [79] A. B. Pereiro, A. Rodríguez, *J. Chem. Thermodynamics* **2007**, 39, 978-989
- [80] M. B. Shiflett, A. Yokozeki, *Fluid Phase Equilibria* **2007**, 259, 210-217
- [81] D. D. Perrin, *Dissociation constants of organic bases in aqueous solution: Supplement* **1972**, Hauptband
- [82] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667-3692

- [83] A. Hoff, C. Jost, A. Prodi-Schwab, F.G. Schmidt, B. Weyershausen, *degussa ScienceNewsletter* **2004**, 09, 11-15
- [84] B. Weyershausen, K. Lehmann, *Green Chemistry* **2005**, 7, 15-19
- [85] S. Zhu, Y. Wu, Q. Chen, Z. Yu, C. Wang, S. Jin, Y. Dinga, G. Wu, *Green Chemistry* **2006**, 8, 325–327
- [86] BASF-Gruppe: Pressemitteilung, **29.08.2006**
- [87] J. L. Anderson, D. W. Armstrong, G.-T. Wei, *Anal. Chem.* **2006**, May 1, 2893-2902
- [88] M. Seiler, C. Jork, W. Arlt, *Chemie Ingenieur Technik* 2004, 76 (6), 735-743
- [89] K. Řehák, P. Voňka, J. Dreiseitlová, *Fluid Phase Equilibria* **2005**, 230, 109-120
- [90] D. Tuma, B. Wagner, G. M. Schneider, *Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media*, G. Brunner (ed.), Elsevier: Amsterdam **2004**, 121-146
- [91] Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, J. Xia, G. Maurer, *J. Chem. Eng. Data* **2003**, 48, 746-749
- [92] J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 10942-10949
- [93] S. Carda-Broch, A. Berthod, D. W. Armstrong, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 375, 191-199
- [94] J. M. Crosthwaite, S. N. V. K. Aki, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 5113-5119
- [95] A. Heintz, J. K. Lehmann, C. Wertz, J. Jacquemin, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 956-960
- [96] M. Bendová, Z. Wagner, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 2126-2131
- [97] K. Schöffski, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, 34 (3), 170-175
- [98] G. Schwedt, *Chromatographische Trennverfahren*, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1979**
- [99] A. S. Petek, L. Bradesko, L. F. Zilnik, S. Zupancic, *Acta Chim. Slov.* **2001**, 48, 515-520
- [100] T.-J. Chou, A. Tanioka, H.-C. Tseng, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 2039-2044
- [101] V. Gomis, F. Ruiz, G. De Vera, E. Lopez, M. D. Saquete, *Fluid Phase Equilibria* **1994**, 98, 141-147
- [102] K.-S. Do, W.-K. Park, *J. KICChE* **1974**, 12 (2), 57-64

- [103] A. Seidell, W. F. Linke, *Solubilities of inorganic and metal organic compounds*, ACS Washington **1965**, Vol. II, 4-th ed., 958-959
- [104] Y. Marcus, *Ion Properties*, Dekker: New York **1997**
- [105] S. Breyer, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern **2004**
- [106] H. Pfruender, R. Jones, D. Weuster-Botz, *J. Biotech.* **2006**, 124, 182-190
- [107] M. B. Shiflett, A. Yokozeki, DuPont Central Research and Development, Experimental Station, Wilmington, USA, persönliche Mitteilung **2006**
- [108] K. Jurkiewicz, *Fluid Phase Equilibria* **2007**, 251, 24-28
- [109] C. J. West, C. Hull, *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology* **1933**, Vol. III: a) 389, b) 390, c) 392
- [110] M. Vogt, Dissertation in Vorbereitung, Technische Universität Kaiserslautern **2008**
- [111] Á. Pérez-Salado Kamps, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 201-225

Anhang: Ergänzungen zu der Arbeit

A.1 Ergänzung zum theoretischen Teil

Tabelle A1: Übersicht aller in der Arbeit erwähnten Ionen zur Bildung von IL

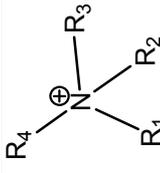
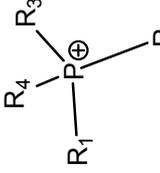
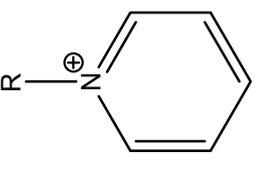
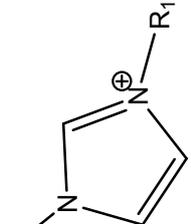
Name	Summenformel	Strukturformel	Kurzform
Kationen			
Ammonium	-		NR_4^+
Phosphonium	-		PR_4^+
Pyridinium	-		Pyr^+
Imidazolium	-		im^+

Tabelle 1: Fortsetzung

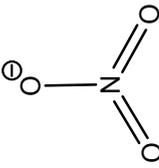
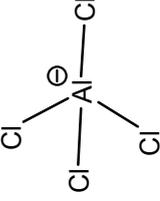
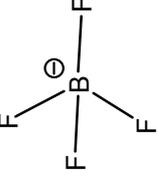
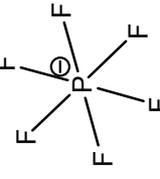
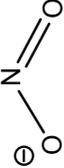
anorganische Anionen			
Nitrat	NO_3^-		NO_3^-
Tetrachloroaluminat	AlCl_4^-		AlCl_4^-
Tetrafluoroborat	BF_4^-		BF_4^-
Hexafluorophosphat	PF_6^-		PF_6^-
Halogenid: Chlorid Fluorid Bromid Iodid	Cl^- F^- Br^- I^-	- - - -	Cl^- F^- Br^- I^-
Nitrit	NO_2^-		NO_2^-

Tabelle A1: Fortsetzung

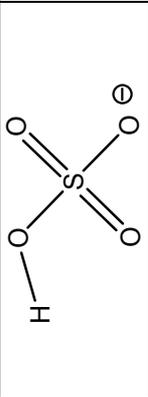
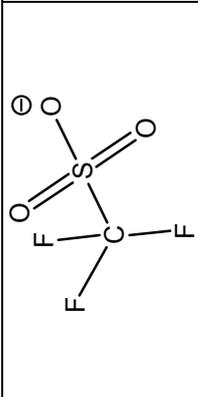
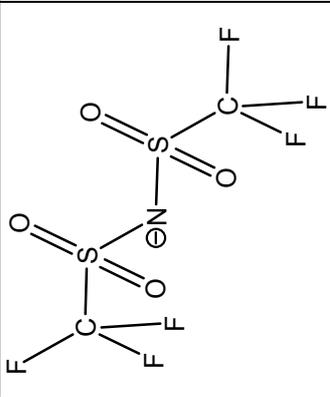
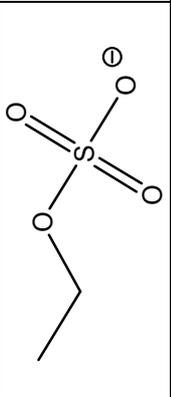
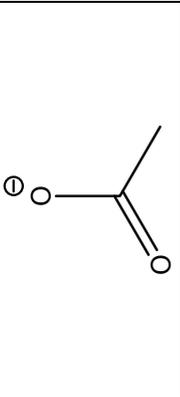
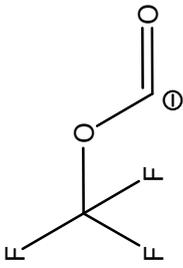
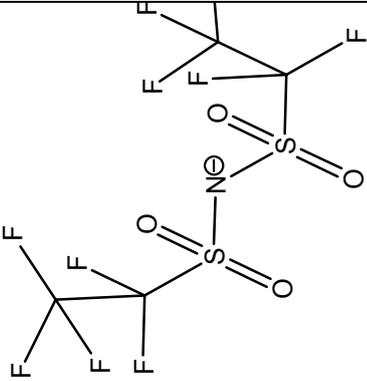
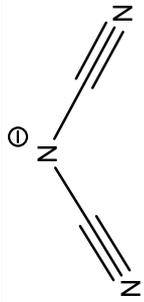
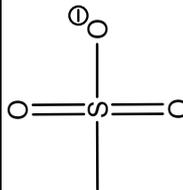
Hydrosulfat	HSO_4^-		HSO_4^-
organische Anionen			
Triflat (Trifluoromethan-sulfonat)	CF_3SO_3^-		TfO^-
Bis-Triflat-Imid (Bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imid)	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$		Tf_2N^-
Ethylsulfat	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$		EtSO_4^-
Acetat	CH_3COO^-		AcO^-

Tabelle A1: Fortsetzung

Trifluoroacetat	CF_3CO_2^-		TA^-
Bis(perfluoroethylsulfonyl)imid	$(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$		BETI^-
Dicyanamid	$\text{N}(\text{CN})_2^-$		$\text{N}(\text{CN})_2^-$
Methansulfonat (Mesylat)	CH_3SO_3^-		Mesy^-

A.2 Tabellen mit Messwerten

A.2.1 [bmim][PF₆]

Tabelle A2: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + Ethanol (2) bei $p = 0,1$ MPa.
 x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		Ethanol-reiche Phase	
	$x_2 \pm \Delta x_2$	$w_2 \pm \Delta w_2$	$x_1 \pm \Delta x_1$	$w_1 \pm \Delta w_1$
288,2	0,4835 ± 0,0038	0,1318 ± 0,0019	0,0047 ± 0,0008	0,0285 ± 0,0021
288,2	0,4789 ± 0,0038	0,1297 ± 0,0019	0,0047 ± 0,0008	0,0285 ± 0,0021
288,2	0,4837 ± 0,0038	0,1318 ± 0,0019	–	–
293,2	0,5048 ± 0,0038	0,1418 ± 0,0019	0,0063 ± 0,0008	0,0375 ± 0,0021
293,2	0,5090 ± 0,0038	0,1439 ± 0,0019	0,0065 ± 0,0008	0,0389 ± 0,0021
295,2	0,5180 ± 0,0038	0,1484 ± 0,0019	–	–
295,2	0,5255 ± 0,0038	0,1522 ± 0,0019	–	–
298,2	0,5489 ± 0,0038	0,1648 ± 0,0019	0,0071 ± 0,0008	0,0423 ± 0,0021
298,2	0,5459 ± 0,0038	0,1631 ± 0,0019	0,0070 ± 0,0008	0,0416 ± 0,0021
308,1	0,6320 ± 0,0038	0,2178 ± 0,0019	0,0112 ± 0,0008	0,0696 ± 0,0021
308,1	0,6329 ± 0,0038	0,2185 ± 0,0019	0,0127 ± 0,0008	0,0737 ± 0,0021
318,1	0,7149 ± 0,0038	0,2890 ± 0,0019	0,0231 ± 0,0008	0,1273 ± 0,0021
318,1	0,7141 ± 0,0038	0,2882 ± 0,0019	0,0234 ± 0,0008	0,1288 ± 0,0021
328,0	0,8279 ± 0,0038	0,4382 ± 0,0019	0,0636 ± 0,0008	0,2951 ± 0,0021
328,0	0,8267 ± 0,0038	0,4361 ± 0,0019	0,0644 ± 0,0008	0,2982 ± 0,0021
279,1	–	–	0,0041 ± 0,0007	0,0249 ± 0,0038
279,1	–	–	0,0039 ± 0,0007	0,0233 ± 0,0036
279,1	–	–	0,0040 ± 0,0006	0,0241 ± 0,0037
279,1	–	–	0,0039 ± 0,0006	0,0234 ± 0,0036
279,1	–	–	0,0037 ± 0,0006	0,0222 ± 0,0034
279,1	–	–	0,0039 ± 0,0006	0,0236 ± 0,0036
284,0	–	–	0,0045 ± 0,0007	0,0271 ± 0,0042
284,0	–	–	0,0049 ± 0,0008	0,0297 ± 0,0046
284,0	–	–	0,0046 ± 0,0007	0,0276 ± 0,0043
284,0	–	–	0,0048 ± 0,0008	0,0288 ± 0,0044

Tabelle A2: Fortsetzung

284,0	-	-	-	0,0048 ± 0,0008	0,0288 ± 0,0045	UV
284,0	-	-	-	0,0047 ± 0,0007	0,0283 ± 0,0044	UV
289,0	-	-	-	0,0056 ± 0,0009	0,0335 ± 0,0052	UV
289,0	-	-	-	0,0057 ± 0,0009	0,0339 ± 0,0052	UV
289,0	-	-	-	0,0061 ± 0,0010	0,0366 ± 0,0057	UV
289,0	-	-	-	0,0060 ± 0,0010	0,0358 ± 0,0055	UV
289,0	-	-	-	0,0060 ± 0,0010	0,0360 ± 0,0055	UV
289,0	-	-	-	0,0058 ± 0,0009	0,0350 ± 0,0054	UV
293,9	-	-	-	0,0066 ± 0,0011	0,0395 ± 0,0061	UV
293,9	-	-	-	0,0066 ± 0,0011	0,0392 ± 0,0060	UV
293,9	-	-	-	0,0068 ± 0,0011	0,0402 ± 0,0062	UV
298,8	-	-	-	0,0083 ± 0,0014	0,0493 ± 0,0076	UV
298,8	-	-	-	0,0080 ± 0,0013	0,0472 ± 0,0073	UV
298,8	-	-	-	0,0083 ± 0,0014	0,0492 ± 0,0076	UV
303,9	-	-	-	0,0099 ± 0,0016	0,0580 ± 0,0090	UV
303,9	-	-	-	0,0099 ± 0,0016	0,0581 ± 0,0090	UV
303,9	-	-	-	0,0100 ± 0,0016	0,0584 ± 0,0090	UV
308,8	-	-	-	0,0162 ± 0,0027	0,0919 ± 0,014	UV
308,8	-	-	-	0,0167 ± 0,0028	0,0949 ± 0,015	UV
308,8	-	-	-	0,0154 ± 0,0026	0,0881 ± 0,014	UV
308,8	-	-	-	0,0142 ± 0,0024	0,0817 ± 0,013	UV
308,8	-	-	-	0,0148 ± 0,0025	0,0846 ± 0,013	UV
308,8	-	-	-	0,0167 ± 0,0028	0,0947 ± 0,015	UV
308,8	-	-	-	0,0169 ± 0,0029	0,0960 ± 0,015	UV
308,8	-	-	-	0,0145 ± 0,0024	0,0831 ± 0,013	UV
308,8	-	-	-	0,0142 ± 0,0024	0,0816 ± 0,013	UV
313,8	-	-	-	0,0190 ± 0,0033	0,1069 ± 0,016	UV
313,8	-	-	-	0,0197 ± 0,0034	0,1101 ± 0,017	UV
313,8	-	-	-	0,0189 ± 0,0033	0,1061 ± 0,016	UV

Tabelle A3: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + 1-Propanol (2) bei $p = 0,1$ MPa. x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		1-Propanol-reiche Phase	
	$x_2 \pm \Delta x_2$	$w_2 \pm \Delta w_2$	$x_1 \pm \Delta x_1$	$w_1 \pm \Delta w_1$
293,2	0,2755 ± 0,0022	0,0744 ± 0,0020	CP	–
293,2	0,2721 ± 0,0022	0,0732 ± 0,0020	CP	–
303,2	0,3285 ± 0,0022	0,0938 ± 0,0020	CP	–
303,2	0,3293 ± 0,0022	0,0941 ± 0,0020	CP	–
313,1	0,3838 ± 0,0022	0,1164 ± 0,0020	CP	–
313,1	0,3831 ± 0,0022	0,1161 ± 0,0020	CP	–
323,1	0,4517 ± 0,0022	0,1484 ± 0,0020	CP	–
323,1	0,4508 ± 0,0022	0,1479 ± 0,0020	CP	–
333,0	0,5279 ± 0,0022	0,1912 ± 0,0020	CP	0,0076 ± 0,0011
333,0	0,5243 ± 0,0022	0,1890 ± 0,0020	CP	0,0084 ± 0,0011
343,0	0,6006 ± 0,0022	0,2413 ± 0,0020	CP	0,0147 ± 0,0011
343,0	0,5992 ± 0,0022	0,2402 ± 0,0020	CP	0,0169 ± 0,0011
352,4	0,6439 ± 0,0022	0,2766 ± 0,0020	CP	0,0288 ± 0,0011
352,4	0,6483 ± 0,0022	0,2805 ± 0,0020	CP	0,0297 ± 0,0011
361,9	0,7498 ± 0,0022	0,3879 ± 0,0020	CP	–
361,9	0,7520 ± 0,0022	0,3907 ± 0,0020	CP	–
262,6	–	–	0,0004 ± 0,0001	0,0020 ± 0,0003
262,6	–	–	0,0004 ± 0,0001	0,0020 ± 0,0003
262,6	–	–	0,0004 ± 0,0001	0,0020 ± 0,0003
267,6	–	–	0,0006 ± 0,0001	0,0029 ± 0,0004
267,6	–	–	0,0005 ± 0,0001	0,0026 ± 0,0004
267,6	–	–	0,0005 ± 0,0001	0,0026 ± 0,0004
271,4	–	–	0,0007 ± 0,0001	0,0031 ± 0,0005
271,4	–	–	0,0006 ± 0,0001	0,0030 ± 0,0005

Tabelle A3: Fortsetzung

271,4	-	-	0,0006 ± 0,0001	0,0030 ± 0,0005	UV
274,3	-	-	0,0007 ± 0,0001	0,0035 ± 0,0005	UV
274,3	-	-	0,0007 ± 0,0001	0,0033 ± 0,0005	UV
274,3	-	-	0,0007 ± 0,0001	0,0034 ± 0,0005	UV
278,2	-	-	0,0008 ± 0,0001	0,0036 ± 0,0006	UV
278,2	-	-	0,0008 ± 0,0001	0,0037 ± 0,0006	UV
278,2	-	-	0,0007 ± 0,0001	0,0034 ± 0,0005	UV
284,1	-	-	0,0009 ± 0,0002	0,0045 ± 0,0007	UV
284,1	-	-	0,0009 ± 0,0002	0,0044 ± 0,0007	UV
284,1	-	-	0,0009 ± 0,0001	0,0044 ± 0,0007	UV
289,0	-	-	0,0012 ± 0,0002	0,0055 ± 0,0009	UV
289,0	-	-	0,0012 ± 0,0002	0,0055 ± 0,0009	UV
289,0	-	-	0,0012 ± 0,0002	0,0056 ± 0,0009	UV
294,0	-	-	0,0016 ± 0,0002	0,0074 ± 0,0011	UV
294,0	-	-	0,0015 ± 0,0002	0,0068 ± 0,0011	UV
294,0	-	-	0,0014 ± 0,0002	0,0068 ± 0,0010	UV
298,9	-	-	0,0019 ± 0,0003	0,0088 ± 0,0014	UV
298,9	-	-	0,0019 ± 0,0003	0,0088 ± 0,0014	UV
298,9	-	-	0,0019 ± 0,0003	0,0088 ± 0,0014	UV
303,9	-	-	0,0023 ± 0,0004	0,0107 ± 0,0016	UV
303,9	-	-	0,0023 ± 0,0004	0,0110 ± 0,0017	UV
303,9	-	-	0,0023 ± 0,0004	0,0108 ± 0,0017	UV
308,8	-	-	0,0025 ± 0,0004	0,0117 ± 0,0018	UV
308,8	-	-	0,0026 ± 0,0004	0,0122 ± 0,0019	UV
308,8	-	-	0,0026 ± 0,0004	0,0122 ± 0,0019	UV
313,8	-	-	0,0032 ± 0,0005	0,0151 ± 0,0023	UV
313,8	-	-	0,0031 ± 0,0005	0,0145 ± 0,0022	UV
313,8	-	-	0,0033 ± 0,0005	0,0152 ± 0,0024	UV

Tabelle A4: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + 1-Butanol (2) bei $p = 0,1$ MPa.
 x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		1-Butanol-reiche Phase	
	$x_2 \pm \Delta x_2$	$w_2 \pm \Delta w_2$	$x_1 \pm \Delta x_1$	$w_1 \pm \Delta w_1$
283,2	0,1371 ± 0,0017	0,0398 ± 0,0006	–	–
283,2	0,1404 ± 0,0017	0,0409 ± 0,0006	–	–
288,2	0,1621 ± 0,0017	0,0480 ± 0,0006	–	–
288,2	0,1600 ± 0,0017	0,0473 ± 0,0006	–	–
291,2	0,1686 ± 0,0017	0,0502 ± 0,0006	–	–
291,2	0,1670 ± 0,0017	0,0497 ± 0,0006	–	–
293,2	0,1779 ± 0,0017	0,0534 ± 0,0006	–	–
293,2	0,1755 ± 0,0017	0,0526 ± 0,0006	–	–
298,2	0,2107 ± 0,0017	0,0651 ± 0,0006	–	–
298,2	0,2108 ± 0,0017	0,0651 ± 0,0006	–	–
308,1	0,2357 ± 0,0017	0,0745 ± 0,0006	–	–
308,1	0,2352 ± 0,0017	0,0743 ± 0,0006	–	–
318,1	0,3038 ± 0,0017	0,1022 ± 0,0006	–	–
318,1	0,3036 ± 0,0017	0,1021 ± 0,0006	–	–
333,0	0,3509 ± 0,0017	0,1236 ± 0,0006	–	–
333,0	0,3514 ± 0,0017	0,1238 ± 0,0006	–	–
347,2	0,4088 ± 0,0017	0,1528 ± 0,0006	–	–
347,2	0,4094 ± 0,0017	0,1531 ± 0,0006	–	–
357,1	0,4447 ± 0,0017	0,1728 ± 0,0006	–	–
357,1	0,4438 ± 0,0017	0,1722 ± 0,0006	–	–
361,9	0,4876 ± 0,0017	0,1989 ± 0,0006	0,0127 ± 0,0003	0,0469 ± 0,0010
361,9	0,4868 ± 0,0017	0,1983 ± 0,0006	0,0131 ± 0,0003	0,0485 ± 0,0010
278,2	–	–	0,0004 ± 0,0001	0,0016 ± 0,0002
278,2	–	–	0,0004 ± 0,0001	0,0015 ± 0,0002

Tabelle A4: Fortsetzung

278,2	-	-	-	0,0004 ± 0,0001	0,0016 ± 0,0002	UV
281,1	-	-	-	0,0005 ± 0,0001	0,0017 ± 0,0003	UV
281,1	-	-	-	0,0005 ± 0,0001	0,0018 ± 0,0003	UV
281,1	-	-	-	0,0005 ± 0,0001	0,0018 ± 0,0003	UV
284,1	-	-	-	0,0004 ± 0,0001	0,0017 ± 0,0003	UV
284,1	-	-	-	0,0004 ± 0,0001	0,0017 ± 0,0003	UV
284,1	-	-	-	0,0004 ± 0,0001	0,0017 ± 0,0003	UV
289,0	-	-	-	0,0005 ± 0,0001	0,0020 ± 0,0003	UV
289,0	-	-	-	0,0005 ± 0,0001	0,0020 ± 0,0003	UV
289,0	-	-	-	0,0005 ± 0,0001	0,0020 ± 0,0003	UV
293,9	-	-	-	0,0007 ± 0,0001	0,0025 ± 0,0004	UV
293,9	-	-	-	0,0007 ± 0,0001	0,0025 ± 0,0004	UV
293,9	-	-	-	0,0007 ± 0,0001	0,0025 ± 0,0004	UV
298,9	-	-	-	0,0008 ± 0,0001	0,0030 ± 0,0005	UV
298,9	-	-	-	0,0008 ± 0,0001	0,0030 ± 0,0005	UV
298,9	-	-	-	0,0008 ± 0,0001	0,0030 ± 0,0005	UV
303,8	-	-	-	0,0011 ± 0,0002	0,0040 ± 0,0006	UV
303,8	-	-	-	0,0011 ± 0,0002	0,0041 ± 0,0006	UV
303,8	-	-	-	0,0010 ± 0,0002	0,0040 ± 0,0006	UV
308,8	-	-	-	0,0012 ± 0,0002	0,0045 ± 0,0007	UV
308,8	-	-	-	0,0012 ± 0,0002	0,0046 ± 0,0007	UV
308,8	-	-	-	0,0012 ± 0,0002	0,0045 ± 0,0007	UV
313,8	-	-	-	0,0016 ± 0,0002	0,0060 ± 0,0009	UV
313,8	-	-	-	0,0016 ± 0,0002	0,0059 ± 0,0009	UV
313,8	-	-	-	0,0016 ± 0,0002	0,0060 ± 0,0009	UV
323,7	-	-	-	0,0024 ± 0,0004	0,0091 ± 0,0014	UV
323,7	-	-	-	0,0024 ± 0,0004	0,0093 ± 0,0014	UV
323,7	-	-	-	0,0024 ± 0,0004	0,0092 ± 0,0014	UV
333,7	-	-	-	0,0040 ± 0,0006	0,0150 ± 0,0023	UV
333,7	-	-	-	0,0039 ± 0,0006	0,0148 ± 0,0023	UV

Tabelle A4: Fortsetzung

333,7	–	–	0,0038 ± 0,0006	0,0146 ± 0,0023	UV
333,7	–	–	0,0038 ± 0,0006	0,0144 ± 0,0022	UV

Tabelle A5: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + Cyclohexan (2) bei $p = 0,1$ MPa.

x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		Cyclohexan-reiche Phase		
	$x_2 \pm \Delta x_2$	$w_2 \pm \Delta w_2$	$x_1 \pm \Delta x_1$	$w_1 \pm \Delta w_1$	
293,2	0,0252 ± 0,0023	0,0076 ± 0,0007	–	–	CP
293,2	0,0263 ± 0,0023	0,0079 ± 0,0007	–	–	CP
303,2	0,0360 ± 0,0023	0,0109 ± 0,0007	–	–	CP
303,2	0,0376 ± 0,0023	0,0114 ± 0,0007	–	–	CP
313,1	0,0423 ± 0,0023	0,0129 ± 0,0007	–	–	CP
313,1	0,0418 ± 0,0023	0,0128 ± 0,0007	–	–	CP
313,1	0,0428 ± 0,0023	0,0131 ± 0,0007	–	–	CP
323,1	0,0468 ± 0,0023	0,0143 ± 0,0007	–	–	CP
323,1	0,0488 ± 0,0023	0,0150 ± 0,0007	–	–	CP
333,0	0,0539 ± 0,0023	0,0166 ± 0,0007	–	–	CP
333,0	0,0536 ± 0,0023	0,0165 ± 0,0007	–	–	CP
343,0	0,0604 ± 0,0023	0,0187 ± 0,0007	–	–	CP
343,0	0,0591 ± 0,0023	0,0183 ± 0,0007	–	–	CP
343,0	0,0636 ± 0,0023	0,0197 ± 0,0007	–	–	CP
343,0	0,0622 ± 0,0023	0,0193 ± 0,0007	–	–	CP
352,4	0,0613 ± 0,0023	0,0190 ± 0,0007	–	–	CP
352,4	0,0633 ± 0,0023	0,0196 ± 0,0007	–	–	CP
361,9	0,0690 ± 0,0023	0,0215 ± 0,0007	–	–	CP
361,9	0,0665 ± 0,0023	0,0207 ± 0,0007	–	–	CP

Tabelle A6: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + Butylacetat (2) bei $p = 0,1$ MPa. x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase			Butylacetat-reiche Phase		
	$x_2 \pm \Delta x_2$	$w_2 \pm \Delta w_2$		$x_1 \pm \Delta x_1$	$w_1 \pm \Delta w_1$	
283,2	0,5937 ± 0,0176	0,3740 ± 0,0138	CP	0,0046 ± 0,0005	0,0112 ± 0,0011	CP
283,2	0,5938 ± 0,0176	0,3741 ± 0,0138	CP	0,0052 ± 0,0005	0,0125 ± 0,0011	CP
293,2	0,5850 ± 0,0176	0,3656 ± 0,0138	CP	0,0052 ± 0,0005	0,0126 ± 0,0011	CP
293,2	0,5867 ± 0,0176	0,3672 ± 0,0138	CP	0,0057 ± 0,0005	0,0138 ± 0,0011	CP
293,2	0,5628 ± 0,0176	0,3448 ± 0,0138	CP	–	–	
293,2	0,5617 ± 0,0176	0,3439 ± 0,0138	CP	–	–	
303,3	0,5037 ± 0,0176	0,2932 ± 0,0138	CP	0,0056 ± 0,0005	0,0135 ± 0,0011	CP
303,2	0,5022 ± 0,0176	0,2919 ± 0,0138	CP	–	–	
313,1	0,4868 ± 0,0176	0,2794 ± 0,0138	CP	–	–	
313,1	0,4862 ± 0,0176	0,2789 ± 0,0138	CP	–	–	
313,1	0,4516 ± 0,0176	0,2519 ± 0,0138	CP	–	–	
313,1	0,4528 ± 0,0176	0,2527 ± 0,0138	CP	–	–	
323,1	0,2712 ± 0,0176	0,1320 ± 0,0138	CP	–	–	
323,1	0,2742 ± 0,0176	0,1337 ± 0,0138	CP	–	–	
333,0	0,1456 ± 0,0176	0,0651 ± 0,0138	CP	0,0051 ± 0,0005	0,0123 ± 0,0011	CP
333,0	0,1437 ± 0,0176	0,0642 ± 0,0138	CP	0,0060 ± 0,0005	0,0145 ± 0,0011	CP

Tabelle A7: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + Toluol (2) bei $p = 0,1$ MPa.
 x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		Toluol-reiche Phase	
	$x_2 \pm \Delta x_2$	$w_2 \pm \Delta w_2$	$x_1 \pm \Delta x_1$	$w_1 \pm \Delta w_1$
288,2	0,3602 ± 0,0259	0,1544 ± 0,0160	–	–
288,2	0,3549 ± 0,0259	0,1514 ± 0,0160	–	–
291,2	0,3913 ± 0,0259	0,1725 ± 0,0160	–	–
291,2	0,3944 ± 0,0259	0,1744 ± 0,0160	–	–
291,2	0,4006 ± 0,0259	0,1781 ± 0,0160	–	–
291,2	0,3918 ± 0,0259	0,1728 ± 0,0160	–	–
298,2	0,4322 ± 0,0259	0,1980 ± 0,0160	–	–
298,2	0,4315 ± 0,0259	0,1975 ± 0,0160	–	–
298,2	0,3805 ± 0,0259	0,1661 ± 0,0160	–	–
298,2	0,3831 ± 0,0259	0,1676 ± 0,0160	–	–
308,1	0,4463 ± 0,0259	0,2072 ± 0,0160	–	–
308,1	0,4555 ± 0,0259	0,2134 ± 0,0160	–	–
308,1	0,4418 ± 0,0259	0,2042 ± 0,0160	–	–
308,1	0,4524 ± 0,0259	0,2113 ± 0,0160	–	–
318,1	0,4478 ± 0,0259	0,2082 ± 0,0160	–	–
318,1	0,4517 ± 0,0259	0,2108 ± 0,0160	–	–
318,1	0,4531 ± 0,0259	0,2117 ± 0,0160	–	–
318,1	0,4111 ± 0,0259	0,1846 ± 0,0160	–	–
323,1	0,4089 ± 0,0259	0,1832 ± 0,0160	–	–
323,1	0,4282 ± 0,0259	0,1954 ± 0,0160	–	–
323,1	0,4009 ± 0,0259	0,1783 ± 0,0160	–	–
323,1	0,3922 ± 0,0259	0,1730 ± 0,0160	–	–
323,1	0,3861 ± 0,0259	0,1694 ± 0,0160	–	–
333,0	0,3911 ± 0,0259	0,1724 ± 0,0160	–	–

Tabelle A7: Fortsetzung

333,0	0,4030 ± 0,0259	0,1796 ± 0,0160	CP	-	-
333,0	0,3975 ± 0,0259	0,1762 ± 0,0160	CP	-	-
333,0	0,3892 ± 0,0259	0,1712 ± 0,0160	CP	-	-
333,0	0,3819 ± 0,0259	0,1669 ± 0,0160	CP	-	-
343,0	0,3778 ± 0,0259	0,1645 ± 0,0160	CP	-	-
343,0	0,3604 ± 0,0259	0,1545 ± 0,0160	CP	-	-
352,4	0,3623 ± 0,0259	0,1555 ± 0,0160	CP	-	-
352,4	0,3585 ± 0,0259	0,1534 ± 0,0160	CP	-	-
352,4	0,3704 ± 0,0259	0,1601 ± 0,0160	CP	-	-
352,4	0,3676 ± 0,0259	0,1586 ± 0,0160	CP	-	-
352,4	0,3560 ± 0,0259	0,1520 ± 0,0160	CP	-	-

Tabelle A8: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + Chloroform (2) bei $p = 0,1$ MPa.
 x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		Chloroform-reiche Phase	
	$x_2 \pm \Delta x_2$	$w_2 \pm \Delta w_2$	$x_1 \pm \Delta x_1$	$w_1 \pm \Delta w_1$
283,2	0,0977 ± 0,1301	0,0435 ± 0,0728	0,0007 ± 0,00005	0,0016 ± 0,00005
283,2	0,0989 ± 0,1301	0,0441 ± 0,0728	0,0006 ± 0,00005	0,0015 ± 0,00005
283,2	0,1249 ± 0,1301	0,0566 ± 0,0728	–	–
283,2	0,1228 ± 0,1301	0,0555 ± 0,0728	–	–
293,2	0,3168 ± 0,1301	0,1630 ± 0,0728	0,0007 ± 0,00005	0,0018 ± 0,00005
293,2	0,3164 ± 0,1301	0,1628 ± 0,0728	0,0007 ± 0,00005	0,0018 ± 0,00005
303,2	0,1530 ± 0,1301	0,0705 ± 0,0728	–	–
303,2	0,1179 ± 0,1301	0,0532 ± 0,0728	–	–
303,2	0,1182 ± 0,1301	0,0533 ± 0,0728	–	–
303,2	0,1292 ± 0,1301	0,0586 ± 0,0728	–	–
303,2	0,1268 ± 0,1301	0,0575 ± 0,0728	–	–
313,1	0,1106 ± 0,1301	0,0496 ± 0,0728	–	–
313,1	0,1161 ± 0,1301	0,0523 ± 0,0728	–	–
323,1	0,0813 ± 0,1301	0,0358 ± 0,0728	–	–
323,1	0,0875 ± 0,1301	0,0387 ± 0,0728	–	–
333,0	0,0962 ± 0,1301	0,0428 ± 0,0728	–	–
333,0	0,0942 ± 0,1301	0,0419 ± 0,0728	–	–
333,0	0,1484 ± 0,1301	0,0682 ± 0,0728	–	–
333,0	0,1482 ± 0,1301	0,0681 ± 0,0728	–	–
333,0	0,1135 ± 0,1301	0,0510 ± 0,0728	–	–
333,0	0,2741 ± 0,1301	0,1369 ± 0,0728	–	–
333,0	0,3544 ± 0,1301	0,1874 ± 0,0728	–	–

A.2.2 HMIMCl

A.2.2.1 HMIMCl + Butylacetat

Tabelle A9: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System HMIMCl (1) + Butylacetat (2) bei $p = 0,1$ MPa.
 x_1 , bzw. w_1 : Mol-, bzw. Massenanteile der ionischen Flüssigkeit; x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	HMIMCl-reiche Phase		Butylacetat-reiche Phase	
	x_2	w_2	x_1	w_1
356,45	–	0,01096	–	0,000104
356,45	–	0,00985	–	0,000096
356,45	–	0,01000	–	0,000100
356,45	–	0,01247	–	0,000126
361,35	–	0,00988	–	0,000119
365,95	–	0,01279	–	0,000116
365,95	–	0,01147	–	0,000109
370,85	–	0,01169	–	0,000117
375,65	–	0,00983	–	0,000120
375,65	–	0,01145	–	0,000115
380,25	–	0,00866	–	0,000138
380,25	–	0,01039	–	0,000141

A.2.2.2 1-PrOH + NaCl + H₂O + 1-MIM

a) Binäre Subsysteme

- NaCl + 1-PrOH

Tabelle A10: Messwerte für die Löslichkeit von NaCl in 1-PrOH bei verschiedenen Temperaturen

t, °C	w _{NaCl} , g/g	w ^{1-PrOH} _{H₂O} , g/g
24,89	0,000177	0,000676
28,19	0,000173	0,000198
40,32	0,000193 0,000151 0,000171	0,000337 0,000198 0,000294
60,04	0,000193 0,000155	0,000229 0,000198

- NaCl + 1-MIM

Tabelle A11: Messwerte für die Löslichkeit von NaCl in 1-MIM bei verschiedenen Temperaturen

t, °C	w _{NaCl} , g/g	w ^{1-MIM} _{H₂O} , g/g
24,89	0,000971	0,000543
40,32	0,000902	0,000543
60,04	0,000787	0,000543

b) Ternäre Subsysteme

b.1) Messwerte, die das Kriterium „strenge“ Massenbilanz erfüllen:

- NaCl + H₂O + 1-PrOHTabelle A12: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-PrOH); 24,89 °C

	NaCl, g/g	1-PrOH, g/g	H ₂ O, g/g	Punktlage
Feed, g	0,2403	1,2485	1,4623	
Feed	0,0814	0,4231	0,4955	LLE
OPh	0,0154	0,6990	0,2856	
UPh	0,1643	0,0850	0,7507	
Feed, g	0,7795	3,6443	3,5892	
Feed	0,0973	0,4548	0,4479	LLE
OPh	0,0117	0,7770	0,2113	
UPh	0,2029	0,0563	0,7408	
Feed, g	0,5160	2,9366	4,5365	
Feed	0,0646	0,3676	0,5678	LLE
OPh	0,0239	0,5836	0,3925	
UPh	0,1006	0,1516	0,7477	
Feed, g	0,7795	3,6475	3,5909	
Feed	0,0972	0,4549	0,4479	LLE
OPh	0,0120	0,8054	0,1826	
UPh	0,1928	0,0561	0,7512	
Feed, g	1,0016	3,6844	3,3123	
Feed	0,1252	0,4606	0,4141	SLLE
OPh	0,0099	0,8431	0,1470	
UPh	0,2455	0,0371	0,7174	
Feed, g	1,1763	2,2256	3,6411	
Feed	0,1670	0,3160	0,5170	SLLE
OPh	0,0099	0,8431	0,1470	
UPh	0,2480	0,0357	0,7163	

Tabelle A12: Fortsetzung

Feed, g	1,7222	2,5793	3,1828	SLLE
Feed	0,2301	0,3446	0,4253	
OPh	0,0095	0,8436	0,1469	
UPh	0,2428	0,0352	0,7220	
Feed, g	0,2375	1,3357	1,7270	LLE
Feed	0,0720	0,4047	0,5233	
OPh	0,0181	0,6978	0,2841	
UPh	0,1268	0,1065	0,7667	
Feed, g	0,3394	1,6090	1,5745	LLE
Feed	0,0963	0,4567	0,4469	
OPh	0,0116	0,8083	0,1801	
UPh	0,1957	0,0557	0,7486	
Feed, g	0,2039	1,2107	1,8449	LLE
Feed	0,0626	0,3714	0,5660	
OPh	0,0246	0,6116	0,3638	
UPh	0,0927	0,1527	0,7546	
Feed, g	0,3409	1,5654	1,3764	LLE
Feed	0,1038	0,4769	0,4193	
OPh	0,0106	0,8256	0,1638	
UPh	0,2128	0,0443	0,7429	
Feed, g	0,2830	1,4766	1,7424	LLE
Feed	0,0808	0,4216	0,4975	
OPh	0,0153	0,7442	0,2405	
UPh	0,1490	0,0827	0,7683	
Feed, g	0,2536	1,4016	1,8560	LLE
Feed	0,0722	0,3992	0,5286	
OPh	0,0188	0,6996	0,2816	
UPh	0,1240	0,1064	0,7696	

Tabelle A12: Fortsetzung

Feed, g	0,2811	1,4845	1,7483	LLE
Feed	0,0800	0,4225	0,4975	
OPh	0,0157	0,7393	0,2451	
UPh	0,1456	0,0830	0,7714	
Feed, g	0,9876	2,3931	2,6223	SLLE
Feed	0,1645	0,3987	0,4368	
OPh	0,0098	0,8428	0,1474	
UPh	0,2432	0,0352	0,7216	
Feed, g	0,3837	5,3439	0,2907	SLE
Feed	0,0638	0,8879	0,0483	
OPh	0,0009	0,9476	0,0515	
UPh	1	0	0	
Feed, g	0,4343	5,0291	0,5972	SLE
Feed	0,0717	0,82980233	0,0985	
OPh	0,0038	0,8904	0,1057	
UPh	1	0	0	
Feed, g	1,7633	0,1218	4,1017	SLE
Feed	0,2945	0,0203	0,6851	
OPh	0,2529	0,0215	0,7255	
UPh	1	0	0	

Tabelle A13: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-PrOH); 40,32 °C

	NaCl, g/g	1-PrOH, g/g	H ₂ O, g/g	Punktlage
Feed, g	0,7181	1,3852	1,9082	SLLE
Feed	0,1790	0,3453	0,4757	
OPh UPh	0,0104 0,2457	0,8189 0,0328	0,1707 0,7215	
Feed, g	0,4333	2,4046	3,1867	LLE
Feed	0,0719	0,3991	0,5289	
OPh UPh	0,0177 0,1255	0,6890 0,1005	0,2932 0,7740	
Feed, g	0,4850	2,5012	2,9886	LLE
Feed	0,0812	0,4186	0,5002	
OPh UPh	0,0148 0,1494	0,7435 0,0780	0,2417 0,7726	
Feed, g	0,5725	2,7990	2,6975	LLE
Feed	0,0943	0,4612	0,4445	
OPh UPh	0,0125 0,1911	0,7991 0,0524	0,1884 0,7565	
Feed, g	0,3888	2,3969	3,5807	LLE
Feed	0,0611	0,3765	0,5624	
OPh UPh	0,0228 0,0971	0,6212 0,1402	0,3560 0,7627	
Feed, g	0,2368	1,3141	1,7233	LLE
Feed	0,0723	0,4013	0,5263	
OPh UPh	0,0169 0,1273	0,6774 0,0979	0,3058 0,7748	
Feed, g	0,2094	1,2053	1,8507	LLE
Feed	0,0641	0,3691	0,5668	
OPh UPh	0,0214 0,0963	0,6277 0,1328	0,3510 0,7709	

Tabelle A13: Fortsetzung

Feed, g	0,7408	1,4753	2,0248	SLLE
Feed	0,1747	0,3479	0,4774	
OPh	0,0104	0,8262	0,1635	
UPh	0,2413	0,0363	0,7224	SLE
Feed, g	0,5118	4,2472	0,3067	
Feed	0,1010	0,8384	0,0605	
OPh	0,0015	0,9312	0,0672	SLE
UPh	1	0	0	
Feed, g	0,5058	3,9924	0,5954	
Feed	0,0993	0,7838	0,1169	SLE
OPh	0,0073	0,8639	0,1288	
UPh	1	0	0	
Feed, g	1,7227	0,0990	3,183	SLE
Feed	0,3442	0,0198	0,6360	
OPh	0,2510	0,0226	0,7264	
UPh	1	0	0	

Tabelle A14: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-PrOH); 60,03 °C

	NaCl, g/g	1-PrOH, g/g	H ₂ O, g/g	Punktlage
Feed, g	0,7512	1,4824	2,0675	
Feed	0,1747	0,3447	0,4807	SLLE
OPh	0,0126	0,8256	0,1618	
UPh	0,2487	0,0315	0,7198	
Feed, g	0,5188	4,2523	0,3117	
Feed	0,1021	0,8366	0,0613	SLE
OPh	0,0016	0,9302	0,0682	
UPh	1	0	0	
Feed, g	0,5076	3,9946	0,6049	
Feed	0,0994	0,7822	0,1184	SLE
OPh	0,0075	0,8620	0,1305	
UPh	1	0	0	
Feed, g	0,4732	2,3300	2,3742	
Feed	0,0914	0,4500	0,4586	LLE
OPh	0,0146	0,7621	0,2233	
UPh	0,1846	0,0552	0,7602	
Feed, g	0,4060	2,0926	2,5286	
Feed	0,0808	0,4163	0,5030	LLE
OPh	0,0166	0,7190	0,2643	
UPh	0,1526	0,0752	0,7722	
Feed, g	1,4748	2,6337	2,7084	
Feed	0,2163	0,3863	0,3973	SLLE
OPh	0,0121	0,8258	0,1621	
UPh	0,2596	0,0324	0,7081	
Feed, g	0,4344	2,5052	3,1425	
Feed	0,0714	0,4119	0,5167	LLE
OPh	0,0186	0,6786	0,3028	
UPh	0,1348	0,0934	0,7718	

Tabelle A14: Fortsetzung

Feed, g	0,3658	2,1860	3,4540	LLE
Feed	0,0609	0,3640	0,5751	
OPh	0,0263	0,5824	0,3914	
UPh	0,0969	0,1495	0,7536	
Feed, g	1,7956	0,1197	3,1341	SLE
Feed	0,3556	0,0237	0,6207	
OPh	0,2618	0,0272	0,7111	
UPh	1	0	0	

- NaCl + H₂O + 1-MIM

Tabelle A15: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-MIM); 24,89 °C

	NaCl, g/g	1-MIM, g/g		H ₂ O, g/g	Punktlage
		Trübungskurve			
	0,2642	0	0,7358		
	0,2315	0,0728	0,6957		
	0,1262	0,3679	0,5059		
	0,1194	0,3888	0,4918		
	0,2398	0,0529	0,7073		
	0,0514	0,6019	0,3467		
	0,1997	0,1602	0,6401		
	0,1580	0,2762	0,5658		
	0,0838	0,5002	0,4160		
	0,0259	0,7158	0,2583		
	0,0029	0,9366	0,0605		
	0,0099	0,8377	0,1525		
Feed, g	0,9219	1,7393	0,9078		
Feed	0,2583	0,4873	0,2544		SLE
OPh	0,0480	0,6159	0,3297		
UPh	1	0	0		
Feed, g	1,2176	1,0658	1,2424		
Feed	0,3453	0,3023	0,3524		SLE
OPh	0,1037	0,4046	0,4788		
UPh	1	0	0		
Feed, g	1,3994	0,5433	1,5918		
Feed	0,3959	0,1537	0,4504		SLE
OPh	0,1707	0,2061	0,6128		
UPh	1	0	0		

Tabelle A15: Fortsetzung

Feed, g	0,6991	2,7134	0,5880	SLE
Feed	0,1748	0,6783	0,1470	
OPh UPh	0,0069 1	0,8167 0	0,1764 0	

Tabelle A16: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-MIM); 40,32 °C

	NaCl, g/g	1-MIM, g/g		H ₂ O, g/g	Punktlage
		Trübungskurve			
	0,2665	0	0,7335		
	0,1262	0,3678	0,5060		
	0,1181	0,3944	0,4875		
	0,1946	0,1787	0,6268		
	0,1536	0,2932	0,5531		
	0,0830	0,5012	0,4158		
	0,0118	0,8077	0,1805		
	0,2275	0,0888	0,6837		
	0,2377	0,0615	0,7008		
	0,0229	0,7489	0,2282		
	0,0286	0,7193	0,2521		
	0,0367	0,6829	0,2805		
Feed, g	0,7096	2,5202	0,6152		
Feed	0,1846	0,6554	0,1600		SLE
OPh	0,0150	0,7917	0,1933		
UPh	1	0	0		
Feed, g	0,9266	1,7331	0,9119		
Feed	0,2594	0,4852	0,2553		SLE
OPh	0,0500	0,6225	0,3275		
UPh	1	0	0		
Feed, g	1,3940	0,5508	1,5929		
Feed	0,3940	0,1557	0,4503		SLE
OPh	0,1817	0,2103	0,6080		
UPh	1	0	0		

Tabelle A16: Fortsetzung

Feed, g	1,5089	1,6581	2,0600	SLE
Feed	0,2887	0,3172	0,3941	
OPh	0,1225	0,4862	0,3913	
UPh	1	0	0	
Feed, g	0,6252	4,1357	0,3482	SLE
Feed	0,1224	0,8095	0,0682	
OPh	0,0032	0,9194	0,0774	
UPh	1	0	0	
Feed, g	0,7561	3,6938	0,5963	SLE
Feed	0,1498	0,7320	0,1182	
OPh	0,0055	0,8562	0,1382	
UPh	1	0	0	

Tabelle A17: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-MIM); 60,03 °C

	NaCl, g/g		1-MIM, g/g		H ₂ O, g/g	Punktlage
	Trübungskurve					
	0,2705		0		0,7295	
	0,2057		0,1566		0,6377	
	0,1176		0,3746		0,5077	
	0,1182		0,3903		0,4915	
	0,2247		0,1128		0,6624	
	0,0080		0,8648		0,1272	
	0,1886		0,1862		0,6252	
	0,1563		0,2815		0,5622	
	0,0684		0,4998		0,4318	
	0,0226		0,7029		0,2746	
	0,0240		0,6662		0,3098	
	0,0341		0,6227		0,3432	
Feed, g	0,9220		1,7324		0,9187	
Feed	0,2580		0,4848		0,2571	SLE
OPh	0,0388		0,6281		0,3331	
UPh	1		0		0	
Feed, g	1,2137		1,2462		1,0760	
Feed	0,3433		0,3524		0,3043	SLE
OPh	0,0797		0,4939		0,4264	
UPh	1		0		0	
Feed, g	1,3979		0,5737		1,6242	
Feed	0,3888		0,1595		0,4517	SLE
OPh	0,1749		0,2154		0,6097	
UPh	1		0		0	
Feed, g	0,7012		2,5230		0,6159	
Feed	0,1826		0,6570		0,1604	SLE
OPh	0,0010		0,8029		0,1960	
UPh	1		0		0	

- NaCl + 1-PrOH + 1-MIM

Tabelle A18: Messwerte für die Löslichkeit von NaCl in (1-PrOH + 1-MIM)-Gemische; 28,00 °C

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	1-MIM, g/g	$w_{\text{H}_2\text{O}}^{1\text{-MIM}}$, g/g	$w_{\text{H}_2\text{O}}^{1\text{-PrOH}}$, g/g
Feed, g	0,3360	0,9578	4,1446		
Feed	0,0618	0,1761	0,7621		
OPh	0,000912	0,1760	0,7614		
UPh	1	0	0		
Feed, g	0,2838	2,7903	2,6876		
Feed	0,0493	0,4843	0,4665		
OPh	0,000578	0,4840	0,4662	0,000543	0,000294
UPh	1	0	0		
Feed, g	0,3002	3,4524	1,1553		
Feed	0,0612	0,7034	0,2354		
OPh	0,000330	0,7032	0,2353		
UPh	1	0	0		

- NaCl + H₂O + 1-PrOH

Tabelle A19: Phasengleichgewicht im System (1-PrOH + H₂O + NaCl); 24,89 °C

m _{Feed} g	Kompo- nente	LLE			m _{ber} g	σm _{ber} g
		Feed w _i , g/g	L ₁ w _i , g/g	L ₂ w _i , g/g		
3,2666	NaCl	0,0725	0,0171	0,1303	3,2041	0,2228
	1-PrOH	0,3998	0,6271	0,1103		
	H ₂ O	0,5277	0,3558	0,7594		
3,5201	NaCl	0,0963	0,0116	0,1886	3,3597	0,3811
	1-PrOH	0,4564	0,7602	0,0576		
	H ₂ O	0,4474	0,2282	0,7538		
3,2572	NaCl	0,0636	0,0248	0,0896	3,1306	0,3749
	1-PrOH	0,3698	0,5726	0,1566		
	H ₂ O	0,5667	0,4026	0,7537		
3,2844	NaCl	0,1038	0,0107	0,2471	3,3400	0,2025
	1-PrOH	0,4777	0,7778	0,0443		
	H ₂ O	0,4186	0,2115	0,7086		
8,0085	NaCl	0,0807	0,0127	0,1310	7,3318	1,4805
	1-PrOH	0,4231	0,7422	0,0846		
	H ₂ O	0,4962	0,2451	0,7844		
8,0062	NaCl	0,0806	0,0156	0,1508	7,8761	0,5379
	1-PrOH	0,4230	0,7089	0,0862		
	H ₂ O	0,4963	0,2755	0,7630		
8,0104	NaCl	0,0731	0,0178	0,1276	7,8808	0,5257
	1-PrOH	0,3991	0,6611	0,1078		
	H ₂ O	0,5277	0,3211	0,7645		

b.2) Messwerte, die das Kriterium „Massenbilanz mit Fehlersummutation“ erfüllen:

Tabelle A20: Phasengleichgewicht im System (1-PrOH + H₂O + NaCl); 40,32 °C

m _{Feed} g	Kompo- nente	Feed		L ₁		L ₂		m _{ber} g	σm _{ber} g
		w _i , g/g							
LLE									
3,2651	NaCl	0,0724	0,0229	0,1449				3,3582	0,2638
	1-PrOH	0,3990	0,6515	0,0988					
	H ₂ O	0,5286	0,3256	0,7563					
3,5272	NaCl	0,0958	0,0140	0,2266				3,7434	0,4454
	1-PrOH	0,4561	0,7721	0,0527					
	H ₂ O	0,4481	0,2139	0,7207					
2,9501	NaCl	0,0814	0,0171	0,1772				3,1146	0,3662
	1-PrOH	0,4212	0,7240	0,0771					
	H ₂ O	0,4974	0,2589	0,7457					
3,2651	NaCl	0,0640	0,0248	0,1124				3,3359	0,2357
	1-PrOH	0,3695	0,6059	0,1321					
	H ₂ O	0,5664	0,3693	0,7555					

Tabelle A21: Phasengleichgewicht im System (1-PrOH + H₂O + NaCl); 60,03 °C

m _{Feed} g	Kompo- nente	Feed		L ₁		L ₂		m _{ber} g	σm _{ber} g
		w _i , g/g							
LLE									
5,1774	NaCl	0,0914	0,0146	0,0146	0,1846				
	1-PrOH	0,4500	0,7621	0,7621	0,0552			5,1178	0,3620
	H ₂ O	0,4586	0,2233	0,2233	0,7602				
3,2812	NaCl	0,0723	0,0190	0,0190	0,1289				
	1-PrOH	0,4014	0,6744	0,6744	0,0931			3,2488	0,2049
	H ₂ O	0,5263	0,3066	0,3066	0,7780				
3,2784	NaCl	0,0622	0,0245	0,0245	0,1013				
	1-PrOH	0,3702	0,5923	0,5923	0,1341			3,2700	0,1719
	H ₂ O	0,5676	0,3833	0,3833	0,7645				
3,3038	NaCl	0,0718	0,0179	0,0179	0,1245				
	1-PrOH	0,4053	0,6859	0,6859	0,0935			3,2286	0,2633
	H ₂ O	0,5229	0,2962	0,2962	0,7820				
3,3126	NaCl	0,0615	0,0245	0,0245	0,0923				
	1-PrOH	0,3672	0,3797	0,3797	0,1409			3,3057	0,6558
	H ₂ O	0,5713	0,5958	0,5958	0,7667				
3,3041	NaCl	0,0725	0,0223	0,0223	0,1525				
	1-PrOH	0,4043	0,6743	0,6743	0,0930			3,4751	0,4022
	H ₂ O	0,5231	0,3034	0,3034	0,7545				
3,3523	NaCl	0,0611	0,0309	0,0309	0,1172				
	1-PrOH	0,3644	0,5703	0,5703	0,1499			3,5123	0,4382
	H ₂ O	0,5745	0,3988	0,3988	0,7328				
6,0821	NaCl	0,0714	0,0186	0,0186	0,1348				
	1-PrOH	0,4119	0,6786	0,6786	0,0934			6,0881	0,3344
	H ₂ O	0,5167	0,3028	0,3028	0,7718				

Tabelle A21: Fortsetzung

6,0058	NaCl	0,0609	0,0263	0,0969	6,0393	0,3268
	1-PrOH	0,3640	0,5824	0,1495		
	H ₂ O	0,5751	0,3914	0,7536		

- NaCl + H₂O + 1-MIMTabelle A22: Phasengleichgewicht im System 1-MIM + H₂O + NaCl; 24,89 °C

m _{Feed} g	Kompo- nente	Feed	L ₁	L ₂	m _{ber} g	σm _{ber} g
		w _i , g/g	w _i , g/g	w _i , g/g		
SLE						
3,9472	NaCl	0,1790	0,0161	-	3,7816	0,2291
	1-MIM	0,6750	0,7997			
	H ₂ O	0,1460	0,1974			

c) Quaternäre Systeme

c.1) Messwerte, die das Kriterium „strenge“ Massenbilanz erfüllen:

-(NaCl + H₂O + 1-PrOH) + 1-MIMTabelle A23: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-PrOH) + 1-MIM; 24,89 °C

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
Start, g	0,7795	3,6605	3,5871	-	LLE
Feed	0,0865	0,4061	0,3979	0,1095	LLE
OPh	0,0243	0,6019	0,2250	0,1488	
UPh	0,2013	0,0563	0,7093	0,0331	
Start, g	1,0013	3,6916	3,3163	-	SLLE
Feed	0,1177	0,4340	0,3899	0,0584	SLLE
OPh	0,0135	0,7233	0,1700	0,0933	
UPh	0,2985	0,0384	0,6496	0,0135	
Start, g	1,0018	3,6875	3,3137	-	SLLE
Feed	0,1082	0,3984	0,3580	0,1354	SLLE
OPh	0,0298	0,5670	0,2213	0,1819	
UPh	0,2455	0,0478	0,6696	0,0371	
Start, g	1,0015	3,6895	3,3104	-	SLLE
Feed	0,0998	0,3677	0,3299	0,2026	SLLE
OPh	0,0532	0,4159	0,3115	0,2195	
UPh	0,1916	0,0799	0,6438	0,0848	
Start, g	0,7744	3,6754	3,6222	-	LLE
Feed	0,0903	0,4285	0,4223	0,0590	LLE
OPh	0,0176	0,6815	0,2108	0,0900	
UPh	0,1990	0,0560	0,7278	0,0172	
Start, g	0,7747	3,6724	3,6207	-	LLE
Feed	0,0814	0,3859	0,3804	0,1523	LLE
OPh	0,0350	0,5128	0,2598	0,1924	
UPh	0,2021	0,0621	0,6838	0,0520	

Tabelle A23: Fortsetzung

Start, g	0,9879	2,3949	2,6373	-	SLE
Feed	0,1508	0,3655	0,4025	0,0813	SLE
OPh	0,0180	0,6548	0,1882	0,1390	
UPh	0,2305	0,0397	0,7079	0,0219	
Start, g	0,9875	2,3965	2,6344	-	SLE
Feed	0,1405	0,3409	0,3747	0,1439	SLE
OPh	0,0329	0,5165	0,2459	0,2048	
UPh	0,2142	0,0545	0,6800	0,0513	
Start, g	0,9873	2,3473	2,6281	-	SLE
Feed	0,1301	0,3094	0,3464	0,2140	SLE
OPh	0,0745	0,3292	0,3686	0,2276	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,4980	4,8395	0,6148	-	SLE
Feed	0,0763	0,7419	0,0943	0,0874	SLE
OPh	0,0038	0,8003	0,1017	0,0949	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,4982	4,8410	0,6114	-	SLE
Feed	0,0689	0,6695	0,0846	0,1770	SLE
OPh	0,0030	0,7169	0,0905	0,1899	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	1,7699	0,1479	4,1262	-	SLE
Feed	0,2673	0,0223	0,6232	0,0871	SLE
OPh	0,2259	0,0236	0,6585	0,0947	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	1,7702	0,1702	4,1980	-	SLE
Feed	0,2384	0,0229	0,5655	0,1731	SLE
OPh	0,1871	0,0245	0,6036	0,1860	
UPh	1	0	0	0	

Tabelle A23: Fortsetzung

Start, g	0,6463	3,3834	3,9667	-	LLE
Feed	0,0754	0,3949	0,4629	0,0668	LLE
OPh	0,0263	0,5965	0,2843	0,0929	
UPh	0,1512	0,0910	0,7298	0,0280	
Start, g	0,6465	3,3860	3,9699	-	LLE
Feed	0,0705	0,3692	0,4328	0,1275	LLE
OPh	0,0492	0,4511	0,3548	0,1449	
UPh	0,1441	0,1216	0,6684	0,0660	

Tabelle A24: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-PrOH) + 1-MIM; 40,32 °C

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
Start, g	0,3379	1,6143	1,5863	-	LLE
Feed	0,0820	0,3920	0,3852	0,1408	LLE
Oph	0,0299	0,5286	0,2564	0,1851	
UPh	0,2068	0,0662	0,6841	0,0429	
Start, g	0,2426	1,2869	1,4692	-	LLE
Feed	0,0732	0,3882	0,4432	0,0954	LLE
Oph	0,0292	0,5379	0,3072	0,1258	
UPh	0,1554	0,0888	0,7174	0,0384	
Start, g	0,5211	2,5588	2,4343	-	LLE
Feed	0,0855	0,4196	0,3992	0,0957	LLE
Oph	0,0188	0,6265	0,2200	0,1347	
UPh	0,2010	0,0519	0,7212	0,0259	
Start, g	0,7794	3,6473	3,5927	-	LLE
Feed	0,0873	0,4085695	0,4025	0,1017	LLE
Oph	0,0221	0,6105	0,2223	0,1452	
UPh	0,1982	0,0508	0,7218	0,0292	
Start, g	0,7798	3,6457	3,5853	-	LLE
Feed	0,0828	0,3870	0,3806	0,1497	LLE
Oph	0,0313	0,5281	0,2458	0,1948	
UPh	0,2082	0,0533	0,6926	0,0458	
Start, g	0,4612	2,1916	2,2757	-	LLE
Feed	0,0754	0,3582	0,3720	0,1944	LLE
Oph	0,0494	0,4303	0,2985	0,2218	
UPh	0,1934	0,0719	0,6597	0,0750	
Start, g	1,0017	3,6826	3,3242	-	SLLE
Feed	0,1124	0,4131	0,3729	0,1017	SLLE
Oph	0,0197	0,6393	0,1876	0,1533	
UPh	0,2371	0,0370	0,7029	0,0231	

Tabelle A25: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-PrOH) + 1-MIM; 60,03 °C

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
Start, g	0,5000	4,4172	0,6922	-	SLE
Feed	0,0718	0,6347	0,0995	0,1940	SLE
OPh	0,0066	0,6793	0,1053	0,2076	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,4994	4,5114	0,6873	-	SLE
Feed	0,0714	0,6451	0,0983	0,1852	SLE
OPh	0,0048	0,6914	0,1063	0,1985	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	1,7563	0,1467	4,1204	-	SLE
Feed	0,2687	0,0224	0,6305	0,0783	SLE
OPh	0,2199	0,0239	0,6726	0,0879	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	1,7566	0,1451	4,1920	-	SLE
Feed	0,2377	0,01963384	0,5672	0,1754	SLE
OPh	0,1845	0,0214	0,6068	0,1877	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,4999	4,4266	0,6951	-	SLE
Feed	0,0814	0,7211	0,1132	0,0842	SLE
OPh	0,0073	0,7793	0,1224	0,0955	
UPh	1	0	0	0	

- (1-PrOH + H₂O + 1-MIM) + NaCl

Tabelle A26: Phasengleichgewicht im System (1-PrOH + H₂O + 1-MIM) + NaCl; 24,89 °C

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
Start, g	-	1,1533	1,2981	2,8593	L
Feed	0,0321	0,2102	0,2366	0,5211	SLE
OPh	0,0247	0,2118	0,2384	0,5212	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	-	1,6940	2,4294	1,6328	L
Feed	0,0877	0,2685	0,3850	0,2588	SLE
OPh	0,0834	0,2698	0,3869	0,2607	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	-	1,2271	3,7126	1,0996	L
Feed	0,1453	0,1737	0,5254	0,1556	SLE
OPh	0,1478	0,1732	0,5239	0,1561	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	-	1,1832	3,5774	1,4955	L
Feed	0,1303	0,1645	0,4973	0,2079	SLE
OPh	0,1306	0,1644	0,4972	0,2077	
UPh	1	0	0	0	

Tabelle A27: Phasengleichgewicht im System (1-PrOH + H₂O + 1-MIM) + NaCl; 28,00 °C

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
Start, g	-	2,4585	2,2997	0,4138	L
Feed	0,0541	0,4496	0,4206	0,0757	LLE
OPh	0,0276	0,5556	0,3253	0,0914	
UPh	0,1368	0,1056	0,7249	0,0327	
Start, g	-	2,4535	2,3213	0,4115	L
Feed	0,1222	0,4152	0,3929	0,0696	SLLE
OPh	0,0145	0,6933	0,1793	0,1128	
UPh	0,2253	0,0379	0,7211	0,0156	
Start, g	-	2,0969	3,4244	0,5212	L
Feed	0,0836	0,3180	0,5194	0,0790	LLE
OPh	0,0317	0,4981	0,3577	0,1125	
UPh	0,1373	0,1214	0,6973	0,0439	
Start, g	-	1,5443	3,9687	0,5412	L
Feed	0,1050	0,2283	0,5867	0,0800	LLE
OPh	0,0390	0,4491	0,3805	0,1314	
UPh	0,1377	0,1309	0,6737	0,0577	
Start, g	-	1,7287	5,9309	1,2310	L
Feed	0,1357	0,1681	0,5766	0,1197	LLE
OPh	0,0672	0,3367	0,4063	0,1898	
UPh	0,1560	0,1354	0,6024	0,1063	
Start, g	-	1,7279	3,0949	1,2377	L
Feed	0,1108	0,2535	0,4541	0,1816	LLE
OPh	0,0824	0,3196	0,3873	0,2107	
UPh	0,1657	0,1252	0,5907	0,1184	

Tabelle A27: Fortsetzung

Start, g	-											L
Feed	0,0839		2,0925	3,4198	0,5164							LLE
OPh	0,0397		0,3180	0,5197	0,0785							
UPh	0,1315		0,4952	0,3541	0,1110							
			0,1332	0,6881	0,0472							
Start, g	-		1,7480	3,0902	1,2359							L
Feed	0,1100		0,2561	0,4528	0,1811							LLE
OPh	0,0958		0,3003	0,4048	0,1992							
UPh	0,1581		0,1437	0,5667	0,1315							

Tabelle A28: Phasengleichgewicht im System (1-PrOH + H₂O + 1-MIM) + NaCl; 40,32 °C

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
Start, g	-	1,8445	2,1714	0,9400	L
Feed	0,0806	0,3422	0,4028	0,1744	LLE
Oph	0,0489	0,4246	0,3176	0,2090	
UPh	0,1780	0,0822	0,6643	0,0754	
Start, g	-	2,1225	2,1735	0,6212	L
Feed	0,0672	0,4026	0,4123	0,1178	LLE
Oph	0,0333	0,5162	0,3028	0,1478	
UPh	0,1599	0,0833	0,7105	0,0463	
Start, g	-	2,2595	2,4915	0,3315	L
Feed	0,0613	0,4173	0,4602	0,0612	LLE
Oph	0,0276	0,5661	0,3258	0,0805	
UPh	0,1287	0,1066	0,7378	0,0269	
Start, g	-	2,4658	2,3064	0,4198	L
Feed	0,0537	0,4494	0,4204	0,0765	LLE
Oph	0,0286	0,5553	0,3231	0,0930	
UPh	0,1330	0,1027	0,7328	0,0315	
Start, g	-	2,0927	3,4399	0,5254	L
Feed	0,0834	0,3166	0,5204	0,0795	LLE
Oph	0,0361	0,5173	0,3297	0,1169	
UPh	0,1323	0,1128	0,7103	0,0446	
Start, g	-	1,5725	3,9632	0,5424	L
Feed	0,1046	0,2317	0,5839	0,0799	LLE
Oph	0,0444	0,4636	0,3601	0,1319	
UPh	0,1294	0,1269	0,6852	0,0586	
Start, g	-	2,4519	2,3232	0,4136	L
Feed	0,1222	0,4148	0,3930	0,0700	SLLE
Oph	0,0159	0,7100	0,1599	0,1141	
UPh	0,2371	0,0354	0,7125	0,0151	

Tabelle A28: Fortsetzung

Start, g	-	1,1551	1,3037	2,8559	L
Feed	0,0319	0,2104	0,2375	0,5202	SLE
OPh	0,0265	0,2116	0,2388	0,5229	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	-	1,6956	2,4430	1,6378	L
Feed	0,0877	0,2678	0,3858	0,2587	SLE
OPh	0,0868	0,2681	0,3862	0,2632	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	-	1,2363	3,7156	1,224	L
Feed	0,1421	0,1717	0,5161487	0,1700307	SLE
OPh	0,1369	0,1728	0,5193	0,1745	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	-	1,1994	3,5768	1,4376	L
Feed	0,1309	0,1678	0,5003	0,2011	SLE
OPh	0,1335	0,1673	0,4988	0,2039	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	-	1,7294	5,9358	1,2370	L
Feed	0,1515	0,1648	0,5657	0,1179	LLE
OPh	0,0600	0,4183	0,3014	0,2203	
UPh	0,1801	0,0834	0,6515	0,0850	
Start, g	-	1,7281	3,1034	0,4175	L
Feed	0,1258	0,2878	0,5169	0,0695	LLE
OPh	0,0218	0,6323	0,2115	0,1344	
UPh	0,1947	0,0532	0,7251	0,0270	

Tabelle A29: Phasengleichgewicht im System (1-PrOH + H₂O + 1-MIM) + NaCl; 60,03 °C

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
Start, g	-	1,8437	2,1791	0,9390	L
Feed	0,0805	0,3417	0,4038	0,1740	LLE
OPh	0,0487	0,4174	0,3227	0,2111	
UPh	0,1860	0,0755	0,6684	0,0701	
Start, g	-	2,1692	2,1202	0,6217	L
Feed	0,0674	0,4119	0,4026	0,1181	LLE
OPh	0,0327	0,5229	0,2972	0,1472	
UPh	0,1724	0,0755	0,7105	0,0416	
Start, g	-	2,3084	2,4819	0,4248	L
Feed	0,0531	0,4192	0,4507	0,0771	LLE
OPh	0,0391	0,4786	0,3943	0,0880	
UPh	0,1185	0,1367	0,7056	0,0392	
Start, g	-	1,7230	5,9368	1,2351	L
Feed	0,1513	0,1644	0,5664	0,1178	LLE
OPh	0,0538	0,3958	0,3243	0,2260	
UPh	0,1818	0,0814	0,6542	0,0826	
Start, g	-	1,3033	1,1500	2,8589	L
Feed	0,0324	0,2374	0,2095	0,5208	SLE
OPh	0,0198	0,2405	0,2130	0,5275	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	-	1,6914	2,4609	1,6438	L
Feed	0,0874	0,2663	0,3875	0,2588	SLE
OPh	0,0816	0,2680	0,3899	0,2624	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	-	1,2314	3,7638	1,2287	L
Feed	0,1414	0,1699	0,5192	0,1695	SLE
OPh	0,1387	0,1704	0,5209	0,1751	
UPh	1	0	0	0	

Tabelle A29: Fortsetzung

Start, g	-	1,2091	3,5734	1,4385	L
Feed	0,1296	0,1692	0,5000	0,2013	SLE
OPh	0,1281	0,1695	0,5008	0,2063	
UPh	1	0	0	0	

- (NaCl + H₂O + 1-MIM) + 1-PrOH

Tabelle A30: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-MIM) + 1-PrOH; 24,89 °C

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
Start, g	0,5437	-	3,1659	1,4783	L
Feed	0,0551	0,4747	0,3206	0,1497	LLE
OPh	0,0272	0,5497	0,2522	0,1710	
UPh	0,1990	0,0604	0,6976	0,0430	
Start, g	0,4259	-	4,2330	0,5787	L
Feed	0,0383	0,5290	0,3806	0,0520	LLE
OPh	0,0263	0,5808	0,3353	0,0576	
UPh	0,1254	0,1183	0,7355	0,0208	
Start, g	0,7705	-	3,5129	0,7728	L
Feed	0,1058	0,3057	0,4824	0,1061	LLE
OPh	0,0319	0,5224	0,2801	0,1656	
UPh	0,1797	0,0755	0,6976	0,0473	
Start, g	0,1068	-	1,3231	0,5057	L
Feed	0,0128	0,7679	0,1586	0,0606	SLE
OPh	0,0106	0,7696	0,1590	0,0608	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,0841	-	0,9484	0,8618	L
Feed	0,0152	0,6580	0,1712	0,1556	SLE
OPh	0,0113	0,6606	0,1719	0,1562	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,6524	-	2,9045	0,9420	L
Feed	0,0975	0,3275	0,4342	0,1408	LLE
OPh	0,0417	0,4761	0,2913	0,1910	
UPh	0,1932	0,0729	0,6741	0,0598	

Tabelle A30: Fortsetzung

Start, g	0,8968	-	1,8110	0,2900	SLE
Feed	0,2089	0,3016	0,4219	0,0676	SLLE
OPh	0,0183	0,6528	0,1924	0,1365	
UPh	0,2352	0,0400	0,7033	0,0215	
Start, g	0,1277	-	0,2688	2,6068	SLE
Feed	0,0161	0,6217	0,0339	0,3284	SLE
OPh	0,0020	0,6306	0,0343	0,3331	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,3244	-	0,6309	2,0935	SLE
Feed	0,0371	0,6514	0,0721	0,2393	SLE
OPh	0,0033	0,6740	0,0759	0,2467	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,4578	-	1,0089	1,5640	SLE
Feed	0,0629	0,5836	0,1386	0,2149	SLE
OPh	0,0113	0,6155	0,1474	0,2258	
UPh	1	0	0	0	

Tabelle A31: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-MIM) + 1-PrOH; 40,32 °C

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
Start, g	0,5439	-	3,1659	1,4773	L
Feed	0,0547	0,4782	0,3185	0,1486	LLE
OPh	0,0280	0,5501	0,2523	0,1696	
UPh	0,2045	0,0541	0,7025	0,0389	
Start, g	0,4255	-	4,4236	0,5796	L
Feed	0,0374	0,5235	0,3883	0,0509	LLE
OPh	0,0274	0,5714	0,3449	0,0564	
UPh	0,1214	0,1170	0,7404	0,0211	
Start, g	0,7705	-	3,5684	0,7832	L
Feed	0,1048	0,3032	0,4855	0,1065	LLE
OPh	0,0327	0,5181	0,2844	0,1648	
UPh	0,1834	0,0684	0,7020	0,0462	
Start, g	0,1061	-	1,3374	0,5097	L
Feed	0,0127	0,7664	0,1600	0,0610	SLE
OPh	0,0122	0,7668	0,1600	0,0610	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,0845	-	0,9457	0,8653	L
Feed	0,0152	0,6584	0,1704	0,1559	SLE
OPh	0,0152	0,6585	0,1704	0,1559	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,6524	-	2,2103	0,9395	SLE
Feed	0,0969	0,4354	0,3282	0,1395	SLLE
OPh	0,0327	0,5731	0,2121	0,1821	
UPh	0,3050	0,0405	0,6221	0,0324	
Start, g	0,3218	-	0,6333	2,0888	SLE
Feed	0,0484	0,5426	0,0952	0,3139	SLE
OPh	0,0055	0,5670	0,0995	0,3281	
UPh	1	0	0	0	

Tabelle A31: Fortsetzung

Start, g	0,4534	-	1,0025	1,5406	SLE
Feed	0,0634	0,5811	0,1402	0,2154	SLE
OPh	0,0128	0,6125	0,1477	0,2270	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,1333	-	0,2759	2,6228	SLE
Feed	0,0197	0,5521	0,0408	0,3875	SLE
OPh	0,0018	0,5622	0,0415	0,3946	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	1,5507	-	3,1325	0,5278	SLE
Feed	0,2213	0,2563	0,4471	0,0753	SLLE
OPh	0,0214	0,6063	0,2078	0,1645	
UPh	0,2222	0,0395	0,7122	0,0261	

Tabelle A32: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-MIM) + 1-PrOH; 60,03 °C

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
Start, g	0,5461	-	3,1773	1,4757	L
Feed	0,0549	0,4778	0,3192	0,1482	LLE
OPh	0,0304	0,5517	0,2476	0,1704	
UPh	0,1999	0,0533	0,7093	0,0375	
Start, g	0,4238	-	4,4251	0,5780	L
Feed	0,0372	0,5238	0,3883	0,0507	LLE
OPh	0,0278	0,5782	0,3387	0,0553	
UPh	0,1193	0,1165	0,7437	0,0206	
Start, g	0,1073	-	1,3467	0,5202	L
Feed	0,0128	0,7651	0,1602	0,0619	SLE
OPh	0,0121	0,7656	0,1603	0,0630	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,0868	-	0,9476	0,8662	L
Feed	0,0156	0,6578	0,1706	0,1560	SLE
OPh	0,0137	0,6591	0,1710	0,1583	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,6534	-	2,2683	0,9397	SLE
Feed	0,0959	0,4333	0,3329	0,1379	SLLE
OPh	0,0261	0,5771	0,2143	0,1826	
UPh	0,1093	0,0392	0,8208	0,0307	
Start, g	0,3217	-	0,6446	2,0897	SLE
Feed	0,0474	0,5498	0,0950	0,3078	SLE
OPh	0,0066	0,5733	0,0995	0,3210	
UPh	1	0	0	0	

Tabelle A32: Fortsetzung

Start, g	0,4546	-	1,0780	1,5420	SLE
Feed	0,0628	0,5752	0,1489	0,2130	SLE
OPh	0,0127	0,6060	0,1511	0,2244	
UPh	1	0	0	0	SLE
Start, g	0,1399	-	0,2812	2,6545	
Feed	0,0205	0,5488	0,0413	0,3894	SLE
OPh	0,0030	0,5586	0,0404	0,3964	
UPh	1	0	0	0	

- (NaCl + 1-PrOH + 1-MIM) + H₂O

Tabelle A33: Phasengleichgewicht im System (NaCl + 1-PrOH + 1-MIM) + H₂O; 24,89 °C

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
ausgehend aus SLE-Gebiet im SLE					
Start, g	0,1307	0,2742	-	2,6144	SLE
Feed	0,0402	0,0844	0,0712	0,8043	SLE
OPh	0,0070	0,0872	0,0770	0,8287	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,1297	0,8626	-	2,0929	SLE
Feed	0,0385	0,2561	0,0841	0,6213	SLE
OPh	0,0036	0,2653	0,0899	0,6413	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,1204	1,4750	-	1,5593	SLE
Feed	0,0351	0,4299	0,0805	0,4545	SLE
OPh	0,0033	0,4439	0,0852	0,4676	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,1585	1,9785	-	0,9000	SLE
Feed	0,0470	0,5868	0,0992	0,2669	SLE
OPh	0,0056	0,6121	0,1049	0,2774	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,1470	2,8306	-	0,3330	SLE
Feed	0,0420	0,8089	0,0539	0,0952	SLE
OPh	0,0015	0,8428	0,0569	0,0988	
UPh	1	0	0	0	

Tabelle A34: Phasengleichgewicht im System (NaCl + 1-PrOH + 1-MIM) + H₂O; 40,32 °C

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
ausgehend aus SLE-Gebiet im SLE					
Start, g	0,1336	0,2800	-	2,6074	SLE
Feed	0,0412	0,0864	0,0683	0,8041	SLE
OPh	0,0055	0,0895	0,0742	0,8307	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,1169	0,8582	-	2,1482	SLE
Feed	0,0313	0,2301	0,1627	0,5759	SLE
OPh	0,0089	0,2353	0,1690	0,5868	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,4508	1,7409	-	1,4196	SLE
Feed	0,1017	0,3929	0,1850	0,3204	SLE
OPh	0,0141	0,4310	0,2046	0,3502	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,1540	1,9727	-	0,9058	SLE
Feed	0,0448	0,5742	0,1173	0,2637	SLE
OPh	0,0048	0,5980	0,1236	0,2736	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,1449	2,5940	-	0,3425	SLE
Feed	0,0398	0,7130	0,1530	0,0941	SLE
OPh	0,0150	0,7312	0,1577	0,0962	
UPh	1	0	0	0	

Tabelle A35: Phasengleichgewicht im System (NaCl + 1-PrOH + 1-MIM) + H₂O; 60,03 °C

	NaCl, g/g	1-PrOH g/g	H ₂ O, g/g	1-MIM, g/g	Phasen- umwandlung
ausgehend aus SLE-Gebiet im SLE					
Start, g	0,1654	0,2790	-	2,6621	SLE
Feed	0,0496	0,0837	0,0683	0,7984	SLE
OPh	0,0053	0,0876	0,0755	0,8356	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,1251	0,8679	-	2,1515	SLE
Feed	0,0333	0,2310	0,1631	0,5726	SLE
OPh	0,0125	0,2360	0,1664	0,5849	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,4239	1,7429	-	1,4196	SLE
Feed	0,0959	0,3944	0,1884	0,3213	SLE
OPh	0,0208	0,4272	0,2040	0,3480	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,1411	2,0247	-	0,9008	SLE
Feed	0,0405	0,5811	0,1198	0,2586	SLE
OPh	0,0080	0,6008	0,1231	0,2673	
UPh	1	0	0	0	
Start, g	0,1620	2,7781	-	0,3512	SLE
Feed	0,0420	0,7211	0,1457	0,0912	SLE
OPh	0,0108	0,7446	0,1488	0,0941	
UPh	1	0	0	0	

-(NaCl + H₂O + 1-PrOH) + 1-MIM

Tabelle A36: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-PrOH) + 1-MIM; 24,89 °C

m _{Feed} g	Kompo- nente	Feed		L ₁		L ₂		m _{ber} g	σm _{ber} g
		w _i , g/g							
LLE									
9,1745	NaCl	0,0704	0,0422	0,1284	9,2555	0,8333			
	1-PrOH	0,3697	0,4592	0,1255					
	H ₂ O	0,4331	0,3550	0,6811					
	1-MIM	0,1269	0,1436	0,0651					
8,5894	NaCl	0,0752	0,0228	0,1322	8,3819	0,9546			
	1-PrOH	0,3946	0,5937	0,0942					
	H ₂ O	0,4627	0,2896	0,7461					
	1-MIM	0,0674	0,0938	0,0276					
9,4764	NaCl	0,0823	0,0347	0,1767	9,4867	1,0352			
	1-PrOH	0,3853	0,5216	0,0631					
	H ₂ O	0,3792	0,2536	0,7086					
	1-MIM	0,1532	0,1900	0,0516					
3,8239	NaCl	0,0735	0,0252	0,1403	3,729	0,2615			
	1-PrOH	0,3925	0,5678	0,0979					
	H ₂ O	0,4540	0,2978	0,7278					
	1-MIM	0,0799	0,1091	0,0341					
9,1717	NaCl	0,0705	0,0492	0,1441	9,3205	0,4416			
	1-PrOH	0,3692	0,4511	0,1216					
	H ₂ O	0,4328	0,3548	0,6684					
	1-MIM	0,1275	0,1449	0,0660					

c.2) Messwerte, die das Kriterium „Massenbilanz mit Fehlersummutation“ erfüllen:

Tabelle A37: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-PrOH) + 1-MIM; 40,32 °C

m _{Feed} g	Kompo- nente	Feed		L ₁		L ₂		m _{ber} g	σ _{mber} g
		w _i , g/g							
LLE									
3,9205	NaCl	0,0863	0,0203	0,1873	3,8105	0,2953			
	1-PrOH	0,4130	0,6129	0,0560					
	H ₂ O	0,4039	0,2303	0,7275					
	1-MIM	0,0968	0,1366	0,0292					
4,4078	NaCl	0,0767	0,0441	0,2066	4,1511	0,4756			
	1-PrOH	0,3657	0,4155	0,0639					
	H ₂ O	0,3607	0,3112	0,6615					
	1-MIM	0,1969	0,2291	0,0680					
3,3151	NaCl	0,0732	0,0291	0,1553	3,2668	0,1565			
	1-PrOH	0,3882	0,5379	0,0888					
	H ₂ O	0,4432	0,3072	0,7175					
	1-MIM	0,0954	0,1258	0,0384					
5,8623	NaCl	0,0782	0,0340	0,1945	5,8735	0,3352			
	1-PrOH	0,3746	0,4827	0,0603					
	H ₂ O	0,3702	0,2686	0,6865					
	1-MIM	0,1769	0,2147	0,0587					
8,5209	NaCl	0,0915	0,0172	0,1956	7,9942	1,0403			
	1-PrOH	0,4278	0,6835	0,0496					
	H ₂ O	0,4213	0,2058	0,7386					
	1-MIM	0,0593	0,0936	0,0162					
8,5411	NaCl	0,0913	0,0211	0,1972	8,2497	0,7602			
	1-PrOH	0,4280	0,6770	0,0502					
	H ₂ O	0,4213	0,2108	0,7363					
	1-MIM	0,0595	0,0911	0,0164					

Tabelle A37: Fortsetzung

SLLLE							
8,5206	NaCl	0,1176	0,0150	0,2433	7,8987	0,8903	
	1-PrOH	0,4328	0,7208	0,0345			
	H ₂ O	0,3902	0,1668	0,7099			
	1-MIM	0,0594	0,0973	0,0123			

Tabelle A38: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-PrOH) + 1-MIM; 60,03 °C

m _{Feed} g	Kompo- nente	Feed		L ₁		L ₂		m _{ber} g	σm _{ber} g
		w _i , g/g							
LLE									
6,1662	NaCl	0,0753	0,0328	0,1729	5,7757	0,8214			
	1-PrOH	0,3993	0,5362	0,0701					
	H ₂ O	0,4180	0,2844	0,7188					
	1-MIM	0,1074	0,1466	0,0381					
5,8393	NaCl	0,0795	0,0213	0,1684	5,4088	0,7835			
	1-PrOH	0,4221	0,6324	0,0664					
	H ₂ O	0,4416	0,2609	0,7464					
	1-MIM	0,0569	0,0854	0,0189					
6,2503	NaCl	0,0899	0,0246	0,1996	5,9080	0,6730			
	1-PrOH	0,4017	0,5918	0,0519					
	H ₂ O	0,4096	0,2396	0,7208					
	1-MIM	0,0988	0,1440	0,0276					
5,9738	NaCl	0,0942	0,0177	0,1960	5,5510	0,7962			
	1-PrOH	0,4208	0,6781	0,0521					
	H ₂ O	0,4310	0,2178	0,7366					
	1-MIM	0,0540	0,0864	0,0153					
6,6031	NaCl	0,0673	0,0241	0,1425	6,2124	0,7326			
	1-PrOH	0,4256	0,6042	0,0895					
	H ₂ O	0,4566	0,3002	0,7484					
	1-MIM	0,0504	0,0714	0,0196					
6,8807	NaCl	0,0647	0,0345	0,1439	6,6183	0,5790			
	1-PrOH	0,4078	0,5230	0,0966					
	H ₂ O	0,4386	0,3289	0,7225					
	1-MIM	0,0890	0,1136	0,0369					

Tabelle A38: Fortsetzung

		SLL E							
8,9194	NaCl	0,1122	0,0244	0,2348	8,0541	1,1954			
	1-PrOH	0,4128	0,6200	0,0370					
	H ₂ O	0,3730	0,2015	0,7060					
	1-MIM	0,1019	0,1541	0,0222					
9,4196	NaCl	0,1063	0,0314	0,2109	8,8453	0,8441			
	1-PrOH	0,3913	0,5376	0,0422					
	H ₂ O	0,3541	0,2278	0,7102					
	1-MIM	0,1483	0,2032	0,0368					
8,6388	NaCl	0,1159	0,0179	0,2242	7,7543	1,2066			
	1-PrOH	0,4266	0,7085	0,0348					
	H ₂ O	0,3990	0,1766	0,7288					
	1-MIM	0,0584	0,0970	0,0122					

-(1-PrOH + H₂O + 1-MIM) + NaCl

Tabelle A39: Phasengleichgewicht im System (1-PrOH + H₂O + 1-MIM) + NaCl; 28,00 °C

m _{Feed} g	Kompo- nente	Feed		L ₁		L ₂		m _{ber} g	σ _{mber} g
		w _i , g/g							
LLE									
5,3762	NaCl	0,0805	0,0501	0,1780	5,3511	0,2178			
	1-PrOH	0,3389	0,4041	0,0958					
	H ₂ O	0,4040	0,3444	0,6423					
	1-MIM	0,1766	0,2013	0,0839					
5,2747	NaCl	0,0675	0,0308	0,1658	5,2086	0,2203			
	1-PrOH	0,4022	0,5102	0,0899					
	H ₂ O	0,4112	0,3138	0,6959					
	1-MIM	0,1190	0,1452	0,0484					
5,3427	NaCl	0,0622	0,0241	0,1282	5,1198	0,4161			
	1-PrOH	0,4208	0,5808	0,1099					
	H ₂ O	0,4670	0,3276	0,7395					
	1-MIM	0,0501	0,0676	0,0224					
6,8156	NaCl	0,1108	0,0784	0,1577	6,7848	0,4858			
	1-PrOH	0,2535	0,3236	0,1228					
	H ₂ O	0,4541	0,3873	0,6011					
	1-MIM	0,1816	0,2107	0,1184					
6,5936	NaCl	0,0836	0,0301	0,1307	6,5008	0,3855			
	1-PrOH	0,3180	0,4997	0,1191					
	H ₂ O	0,5194	0,3577	0,7063					
	1-MIM	0,0790	0,1125	0,0439					

Tabelle A39: Fortsetzung

5,4090	NaCl	0,0622	0,0278	0,1307	5,2518	0,4017
	1-PrOH	0,4263	0,5900	0,1139		
	H ₂ O	0,4620	0,3158	0,7325		
	1-MIM	0,0494	0,0664	0,0228		

Tabelle A40: Phasengleichgewicht im System (1-PrOH + H₂O + 1-MIM) + NaCl; 40,32 °C

m _{Feed} g	Kompo- nente	Feed		L ₁		L ₂		m _{ber} g	σm _{ber} g
		w _i , g/g							
LLE									
5,4142	NaCl	0,0613	0,0276	0,1287	5,2652	0,3363			
	1-PrOH	0,4173	0,5661	0,1066					
	H ₂ O	0,4602	0,3258	0,7378					
	1-MIM	0,0612	0,0805	0,0269					
6,7880	NaCl	0,1046	0,0444	0,1294	6,6973	0,4473			
	1-PrOH	0,2317	0,4636	0,1269					
	H ₂ O	0,5839	0,3601	0,6852					
	1-MIM	0,0799	0,1319	0,0586					
10,4853	NaCl	0,1517	0,0525	0,1732	10,2347	1,2042			
	1-PrOH	0,1648	0,4131	0,0846					
	H ₂ O	0,5654	0,3123	0,6576					
	1-MIM	0,1180	0,2221	0,0847					
5,9892	NaCl	0,1261	0,0210	0,1966	5,6645	0,7086			
	1-PrOH	0,2884	0,6202	0,0531					
	H ₂ O	0,5165	0,2202	0,7228					
	1-MIM	0,0690	0,1386	0,0275					

Tabelle A41: Phasengleichgewicht im System (1-PrOH + H₂O + 1-MIM) + NaCl; 60,03 °C

m _{Feed} g	Kompo- nente	Feed		L ₁		L ₂		m _{ber}	
		w _i , g/g	m _{ber} g	σm _{ber} g					
LLE									
5,4227	NaCl	0,0613	0,0244			0,1561			
	1-PrOH	0,4595	0,6036			0,0796		5,2045	
	H ₂ O	0,4162	0,2900			0,7430			
	1-MIM	0,0629	0,0821			0,0213			0,4607
6,6444	NaCl	0,0830	0,0371			0,1373			
	1-PrOH	0,3191	0,4905			0,1116		6,4208	
	H ₂ O	0,5189	0,3569			0,7080			
	1-MIM	0,0790	0,1155			0,0432			0,5100
6,8211	NaCl	0,1035	0,0445			0,1323			
	1-PrOH	0,2344	0,4432			0,1265		6,6996	
	H ₂ O	0,5816	0,3810			0,6833			
	1-MIM	0,0804	0,1313			0,0579			0,4046
6,0830	NaCl	0,1247	0,0225			0,1983			
	1-PrOH	0,2962	0,6109			0,0529		5,8298	
	H ₂ O	0,5121	0,2387			0,7239			
	1-MIM	0,0669	0,1279			0,0249			0,5636
SLLE									
5,9291	NaCl	0,1225	0,0180			0,2411			
	1-PrOH	0,3924	0,6768			0,0354		5,4622	
	H ₂ O	0,4149	0,1860			0,7078			
	1-MIM	0,0703	0,1192			0,0157			0,6509

- (NaCl + H₂O + 1-MIM) + 1-PrOH

Tabelle A42: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-MIM) + 1-PrOH; 24,89 °C

m _{Feed} g	Kompo- nente	Feed	L ₁	L ₂	m _{ber}	σm _{ber} g
		w _i , g/g	w _i , g/g	w _i , g/g	g	
SLLE, aus SLE						
6,6897	NaCl	0,0975	0,0417	0,1932	6,6341	0,3131
	1-PrOH	0,3275	0,4761	0,0729		
	H ₂ O	0,4342	0,2913	0,6741		
4,2925	1-MIM	0,1408	0,1910	0,0598	4,1426	0,2269
	NaCl	0,2089	0,0183	0,2352		
	1-PrOH	0,3016	0,6528	0,0400		
	H ₂ O	0,4219	0,1924	0,7033		
	1-MIM	0,0676	0,1365	0,0215		

Tabelle A43: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-MIM) + 1-PrOH; 40,32 °C

m _{Feed} g	Kompo- nente	Feed	L ₁	L ₂	m _{ber}	σm _{ber} g
		w _i , g/g	w _i , g/g	w _i , g/g	g	
LLE, aus L						
11,3919	NaCl	0,0374	0,0274	0,1214	11,0467	0,7480
	1-PrOH	0,5235	0,5714	0,1170		
	H ₂ O	0,3883	0,3449	0,7404		
7,0065	1-MIM	0,0509	0,0564	0,0211	6,7710	0,3634
	NaCl	0,2213	0,0214	0,2222		
	1-PrOH	0,2563	0,6063	0,0395		
	H ₂ O	0,4471	0,2078	0,7122		
	1-MIM	0,0753	0,1645	0,0261		

Tabelle A44: Phasengleichgewicht im System (NaCl + H₂O + 1-MIM) + 1-PrOH; 60,03 °C

m _{Feed} g	Kompo- nente	Feed	L ₁	L ₂	m _{ber}	σm _{ber}
		w _i , g/g	w _i , g/g	w _i , g/g	g	g
LLE, aus L						
7,3468	NaCl	0,1048	0,0346	0,1748	7,1735	0,4900
	1-PrOH	0,3029	0,5188	0,0692		
	H ₂ O	0,4854	0,2783	0,7106		
	1-MIM	0,1069	0,1683	0,0454		
SLE, aus SLE						
7,0247	NaCl	0,2218	0,0224	0,2356	6,7268	0,4290
	1-PrOH	0,2557	0,6052	0,0387		
	H ₂ O	0,4468	0,2065	0,6989		
	1-MIM	0,0758	0,1660	0,0268		

A.3 Tabellen mit Literaturwerten

A.3.1 [bmim][PF₆]

Tabelle A45: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + Ethanol (2), x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels, Marsh, Wu et al. [6,37]

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		T, K	Ethanol-reiche Phase	
	x_2	w_2		x_1	w_1
281,8	0,430	0,109	291,0	0,004	0,026
289,3	0,491	0,135	298,5	0,007	0,043
294,5	0,534	0,156	310,5	0,016	0,092
298,3	0,568	0,176	314,9	0,023	0,127
301,0	0,591	0,190	317,4	0,027	0,145
304,3	0,621	0,210	318,7	0,031	0,164
308,4	0,658	0,238	320,6	0,037	0,190
312,2	0,697	0,272	321,0	0,041	0,207
315,0	0,728	0,302	322,2	0,048	0,239
317,2	0,757	0,335	322,9	0,056	0,268
319,2	0,779	0,364	323,3	0,062	0,290
321,2	0,801	0,394	323,6	0,067	0,307
321,6	0,804	0,400	323,7	0,072	0,323
322,1	0,810	0,409	323,9	0,080	0,349
322,5	0,817	0,420	324,2	0,088	0,372
323,1	0,831	0,444	–	–	–
323,2	0,834	0,449	–	–	–

Tabelle A45: Fortsetzung

323,4	0,840	0,459	-	-	-
323,9	0,848	0,474	-	-	-
324,4	0,856	0,490	-	-	-
324,8	0,865	0,509	-	-	-
324,8	0,875	0,531	-	-	-
324,9	0,878	0,539	-	-	-
324,9	0,883	0,551	-	-	-
324,9	0,891	0,571	-	-	-
324,9	0,904	0,604	-	-	-

Tabelle A46: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + Ethanol (2), x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels, Swatloski et al. [4,5]

	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		Ethanol-reiche Phase	
T, K	x_2	w_2	T, K	w_1
298,15	0,410	0,101	-	-

Tabelle A47: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + Ethanol (2), x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels, Najdanovic-Visak et al. [7,10,11]

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		T, K	Ethanol-reiche Phase	
	x_2	w_2		x_1	w_1
298,15	0,570	–	294,6	–	0,840
–	–	–	296,6	–	0,835
–	–	–	298,6	–	0,478
–	–	–	324,9	–	0,461
–	–	–	325,2	–	0,438

Tabelle A48: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + 1-Propanol (2), x₂, bzw. w₂: Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels, Marsh, Wu et al. [6,37]

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		T, K	1-Propanol-reiche Phase	
	x ₂	w ₂		x ₁	w ₁
282,74	0,231	0,060	356,85	0,060	0,233
304,19	0,357	0,105	355,84	0,046	0,186
311,23	0,404	0,125	352,25	0,029	0,122
322,06	0,487	0,167	344,71	0,016	0,070
326,00	0,511	0,181	-	-	-
333,80	0,569	0,219	-	-	-
336,01	0,587	0,231	-	-	-
339,97	0,621	0,258	-	-	-
344,55	0,665	0,296	-	-	-
348,07	0,702	0,332	-	-	-
351,26	0,741	0,376	-	-	-
353,48	0,785	0,436	-	-	-
355,08	0,825	0,499	-	-	-
355,79	0,849	0,544	-	-	-
356,40	0,872	0,591	-	-	-
356,90	0,898	0,650	-	-	-
357,13	0,918	0,703	-	-	-

Tabelle A49: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + 1-Butanol (2), x₂, bzw. w₂: Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels, Marsh, Wu et al. [6,8,37]

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		T, K	1-Butanol-reiche Phase	
	x ₂	w ₂		x ₁	w ₁
298,21	0,262	0,085	371,83	0,023	0,082
319,78	0,345	0,121	369,28	0,019	0,069
331,78	0,402	0,149	365,75	0,015	0,056
337,39	0,433	0,166	355,58	0,009	0,035
346,93	0,488	0,199	–	–	–
352,31	0,525	0,224	–	–	–
356,23	0,553	0,244	–	–	–
361,69	0,597	0,279	–	–	–
365,53	0,631	0,309	–	–	–
369,09	0,669	0,345	–	–	–
372,91	0,716	0,396	–	–	–

Tabelle A50: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + 1-Butanol (2), x₂, bzw. w₂: Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels, Bendová et al. [96]

		[bmim][PF ₆]-reiche Phase		1-Butanol-reiche Phase	
T, K	x ₂	w ₂	T, K	x ₁	w ₁
296,5	0,181	–	343,9	0,0056	–
317,1	0,274	–	350,8	0,0078	–
326,1	0,318	–	375,4	0,0285	–
341,4	0,402	–	378,4	0,0376	–
354,5	0,483	–	380,0	0,0493	–
361,6	0,536	–	381,7	0,0641	–
369,9	0,623	–	382,4	0,0762	–
373,6	0,648	–	382,7	0,0850	–
376,0	0,694	–	382,9	0,0956	–
380,5	0,739	–	383,2	0,1133	–
382,2	0,783	–	383,2	0,1271	–
382,5	0,792	–	383,2	0,1457	–
382,8	0,805	–	383,2	0,1535	–
383,0	0,813	–	–	–	–
383,1	0,834	–	–	–	–

Tabelle A51: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + Cyclohexan (2), x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels, Domńska et al. [44]

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		T, K	Cyclohexan-reiche Phase	
	x_2	w_2		x_1	w_1
302,1	0,0529	–	–	–	–
325,4	0,1087	–	–	–	–
337,2	0,1593	–	–	–	–
345,1	0,1932	–	–	–	–
350,1	0,2231	–	–	–	–
352,7	0,2395	–	–	–	–

Tabelle A52: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + Cyclohexan (2), x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels, Shiflett et al. [107]

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		T, K	Cyclohexan-reiche Phase	
	x_2	w_2		x_1	w_1
298,6	0,063	–	–	–	–
323,7	0,073	–	–	–	–
348,6	0,086	–	–	–	–

Tabelle A53: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + Butylacetat (2), x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels, Shifflett et al. [107]

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		T, K	Butylacetat-reiche Phase	
	x_2	w_2		x_1	w_1
293,6	0,590	–	293,6	0,001	–
303,8	0,572	–	303,8	0,000	–
314,0	0,558	–	314,0	0,001	–
324,0	0,544	–	324,0	0,000	–
333,7	0,533	–	333,7	0,000	–

Tabelle A54: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + Toluol (2), x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels, Shifflett et al. [107]

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		T, K	Toluol-reiche Phase	
	x_2	w_2		x_1	w_1
298,5	0,495	–	–	–	–
323,6	0,480	–	–	–	–
348,4	0,467	–	–	–	–

Tabelle A55: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + Toluol (2), x_2 bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels, Domńska et al. [44]

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		Toluol-reiche Phase	
	x_2	w_2	T, K	w_1
293,1	0,568	–	–	–
383,7	0,564	–	–	–

Tabelle A56: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System [bmim][PF₆] (1) + Chloroform (2), x_2 bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels, Shiflett et al. [80]

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		Chloroform-reiche Phase	
	x_2	w_2	T, K	w_1
283,1	0,735	–	283,1	–
293,2	0,726	–	293,2	–
303,2	0,719	–	303,2	–
313,0	0,722	–	313,0	–
323,3	0,719	–	323,3	–
333,7	0,706	–	333,7	–

- NaCl + H₂O

A.3.2 HMIMCl

Tabelle A57: Literaturwerte für die Löslichkeit von NaCl in H₂O bei verschiedenen Temperaturen [103]

t, °C	W _{NaCl}
25	0,2643
40	0,2665
60	0,2705

- 1-PrOH + H₂O + NaCl

Tabelle A58: Phasengleichgewicht im System (1-PrOH + H₂O + NaCl) bei 20 °C, Jurkiewicz [108]

	W _{H₂O}	W _{NaCl}	W _{1-PrOH}
L/L+L	0,5385	0,0476	0,4139
	0,6017	0,0501	0,3482
	0,6681	0,0557	0,2762
	0,7222	0,0777	0,2001
	0,7607	0,1168	0,1225
	0,7579	0,1642	0,0779
S+L/L+L+L	0,5329	0,1454	0,3217
	0,5788	0,1589	0,2623
	0,6341	0,1871	0,1788
	0,6793	0,2175	0,1032
S+L/L	0,7187	0,2563	0,0250
	0,7360	0,2640	0
S+S/L+L+L	0,7075	0,2536	0,0389
	0,6333	0,3306	0,0361
	0,5754	0,3911	0,0335

Tabelle A59: Phasengleichgewicht im System (1-PrOH + H₂O + NaCl) bei 25 °C, Gomis et al. [101]

	W _{H₂O}	W _{NaCl}	W _{1-PrOH}	
LLE	0,736	0,208	0,056	
	0,747	0,179	0,074	
	0,753	0,155	0,092	
	0,755	0,121	0,124	
	0,176	0,011	0,813	
	0,201	0,013	0,786	
	0,243	0,015	0,742	
	0,292	0,018	0,689	
	SLLE	0,729	0,229	0,042
		0,151	0,011	0,838
SLE	0,741	0,259	0	
	0,726	0,253	0,021	
	0,057	0,001	0,942	
	0,112	0,004	0,884	
	0	0	1	

Tabelle A60: Phasengleichgewicht im System (1-PrOH + H₂O + NaCl) bei 25 °C, Chou et al. [100]

W _{H₂O}	W _{NaCl}	W _{1-PrOH}
0,7109	0,0853	0,2038
0,7291	0,1020	0,1689
0,7468	0,1235	0,1297
0,7496	0,1401	0,1103
0,7480	0,1523	0,0997
0,7489	0,1692	0,0819
0,7363	0,1928	0,0709
0,7117	0,2378	0,0505
0,1397	0,0106	0,8497
0,2026	0,0125	0,7849
0,2233	0,0132	0,7635
0,2479	0,0148	0,7373
0,2761	0,0162	0,7077
0,3041	0,0181	0,6778
0,3733	0,0233	0,6034
0,4350	0,0276	0,5374

Tabelle A61: Phasengleichgewicht im System (1-PrOH + H₂O + NaCl) bei 30 °C, Do et al. [102]

W _{H₂O}	W _{NaCl}	W _{1-PrOH}
0,7376	0,2624	0
0,7402	0,2400	0,0198
0,7455	0,1988	0,0557
0,7537	0,1759	0,0704
0,7653	0,1531	0,0816
0,7538	0,1256	0,1206
0,7500	0,1000	0,1500
0,7362	0,0883	0,1755
0,6667	0,0666	0,2667
0,4941	0,0395	0,4664
0,3846	0,0257	0,5897
0,1450	0,0096	0,8454
0,1183	0,0060	0,8757
0	0	1

A.4 Ergänzung zu der Modellierung

Tabelle A62: UNIQUAC Größen- (r_i) und Oberflächen- (q_i) parameter für die verwendeten Substanzen und angepasste Mischungsparameter $a_{i,j}$ und $b_{i,j}$

i	j	r_i	q_i		
[bmim][PF ₆]		8,5506	6,5172		
Ethanol		2,1055	1,9720		
1-Propanol		2,7799	2,5120		
1-Butanol		3,4543	3,0520		
i	j	$a_{i,j}$	$a_{i,j}$	$b_{i,j}$	$b_{i,j}$
Ethanol	[bmim][PF ₆]	-0,017922	-1,8818	208,76	611,00
1-Propanol	[bmim][PF ₆]	-0,051762	-1,4431	292,86	455,19
1-Butanol	[bmim][PF ₆]	-0,048162	-1,1192	342,04	334,15

Tabelle A63: Mit UNIQUAC berechnete Daten für System [bmim][PF₆] (1) + Ethanol (2); x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		Ethanol-reiche Phase	
	x_2	w_2	x_1	w_1
270,0	0,3338	–	0,0018	–
272,0	0,3472	–	0,0020	–
274,0	0,3609	–	0,0022	–
276,0	0,3749	–	0,0025	–
278,0	0,3891	–	0,0027	–
280,0	0,4037	–	0,0030	–
282,0	0,4185	–	0,0034	–
284,0	0,4336	–	0,0038	–
286,0	0,4490	–	0,0042	–
288,0	0,4646	–	0,0046	–
290,0	0,4806	–	0,0051	–
292,0	0,4967	–	0,0057	–
294,0	0,5132	–	0,0063	–
296,0	0,5299	–	0,0070	–
298,0	0,5469	–	0,0078	–
300,0	0,5641	–	0,0087	–
302,0	0,5816	–	0,0097	–
304,0	0,5994	–	0,0109	–
306,0	0,6174	–	0,0122	–

Tabelle A63: Fortsetzung

308,0	0,6358	-	0,0136	-
310,0	0,6545	-	0,0153	-
312,0	0,6735	-	0,0173	-
314,0	0,6930	-	0,0195	-
316,0	0,7129	-	0,0222	-
318,0	0,7335	-	0,0254	-
320,0	0,7547	-	0,0293	-
322,0	0,7770	-	0,0341	-
324,0	0,8008	-	0,0405	-
326,0	0,8271	-	0,0493	-
328,0	0,8594	-	0,0641	-
330,0	0,8694	-	0,0769	-

Tabelle A64: Mit UNIQUAC berechnete Daten für System [bmim][PF₆] (1) + 1-Propanol (2); x_2 , bzw. w_2 : Mol- bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		1-Propanol-reiche Phase	
	x_2	w_2	x_1	w_1
260,0	0,1401	-	0,0002	-
262,0	0,1464	-	0,0003	-
264,0	0,1530	-	0,0003	-
266,0	0,1598	-	0,0003	-
268,0	0,1668	-	0,0004	-
270,0	0,1740	-	0,0004	-
272,0	0,1814	-	0,0004	-
274,0	0,1890	-	0,0005	-
276,0	0,1969	-	0,0006	-
278,0	0,2050	-	0,0006	-
280,0	0,2133	-	0,0007	-
282,0	0,2218	-	0,0008	-
284,0	0,2305	-	0,0008	-
286,0	0,2395	-	0,0009	-
288,0	0,2487	-	0,0010	-
290,0	0,2582	-	0,0012	-
292,0	0,2679	-	0,0013	-
294,0	0,2778	-	0,0014	-
296,0	0,2880	-	0,0016	-

Tabelle A64: Fortsetzung

298,0	0,2984	-	0,0017	-
300,0	0,3090	-	0,0019	-
302,0	0,3199	-	0,0021	-
304,0	0,3310	-	0,0023	-
306,0	0,3424	-	0,0026	-
308,0	0,3540	-	0,0029	-
310,0	0,3659	-	0,0031	-
312,0	0,3780	-	0,0035	-
314,0	0,3904	-	0,0038	-
316,0	0,4030	-	0,0042	-
318,0	0,4159	-	0,0046	-
320,0	0,4290	-	0,0051	-
322,0	0,4424	-	0,0056	-
324,0	0,4561	-	0,0062	-
326,0	0,4700	-	0,0068	-
328,0	0,4842	-	0,0075	-
330,0	0,4986	-	0,0083	-
332,0	0,5133	-	0,0091	-
334,0	0,5284	-	0,0100	-
336,0	0,5437	-	0,0111	-
338,0	0,5593	-	0,0122	-
340,0	0,5752	-	0,0135	-
342,0	0,5914	-	0,0150	-

Tabelle A64: Fortsetzung

344,0	0,6080	-	0,0166	-
346,0	0,6250	-	0,0184	-
348,0	0,6423	-	0,0205	-
350,0	0,6602	-	0,0229	-
352,0	0,6785	-	0,0257	-
354,0	0,6975	-	0,0289	-
356,0	0,7171	-	0,0327	-
358,0	0,7377	-	0,0373	-
360,0	0,7594	-	0,0430	-
362,0	0,7830	-	0,0503	-
364,0	0,8094	-	0,0604	-
366,0	0,8424	-	0,0770	-
368,0	0,9026	-	0,0974	-
370,0	0,9019	-	0,0981	-

Tabelle A65: Mit UNIQUAC berechnete Daten für System [bmim][PF₆] (1) + 1-Butanol (2); x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		1-Butanol-reiche Phase	
	x_2	w_2	x_1	w_1
270,0	0,1122	-	0,0002	-
272,0	0,1167	-	0,0002	-
274,0	0,1214	-	0,0002	-
276,0	0,1263	-	0,0003	-
278,0	0,1312	-	0,0003	-
280,0	0,1363	-	0,0003	-
282,0	0,1416	-	0,0004	-
284,0	0,1470	-	0,0004	-
286,0	0,1525	-	0,0004	-
288,0	0,1582	-	0,0005	-
290,0	0,1640	-	0,0005	-
292,0	0,1700	-	0,0006	-
294,0	0,1762	-	0,0007	-
296,0	0,1825	-	0,0007	-
298,0	0,1889	-	0,0008	-
300,0	0,1955	-	0,0009	-
302,0	0,2023	-	0,0010	-
304,0	0,2093	-	0,0011	-
306,0	0,2164	-	0,0012	-

Tabelle A65: Fortsetzung

308,0	0,2237	-	0,0013	-
310,0	0,2312	-	0,0014	-
312,0	0,2388	-	0,0015	-
314,0	0,2466	-	0,0017	-
316,0	0,2546	-	0,0018	-
318,0	0,2628	-	0,0020	-
320,0	0,2712	-	0,0022	-
322,0	0,2797	-	0,0024	-
324,0	0,2884	-	0,0026	-
326,0	0,2974	-	0,0029	-
328,0	0,3065	-	0,0031	-
330,0	0,3158	-	0,0034	-
332,0	0,3253	-	0,0037	-
334,0	0,3350	-	0,0040	-
336,0	0,3449	-	0,0044	-
338,0	0,3550	-	0,0048	-
340,0	0,3654	-	0,0052	-
342,0	0,3759	-	0,0056	-
344,0	0,3866	-	0,0061	-
346,0	0,3976	-	0,0066	-
348,0	0,4088	-	0,0072	-
350,0	0,4202	-	0,0078	-
352,0	0,4319	-	0,0085	-

Tabelle A65: Fortsetzung

354,0	0,4437	-	0,0092	-
356,0	0,4558	-	0,0100	-
358,0	0,4682	-	0,0109	-
360,0	0,4808	-	0,0118	-
362,0	0,4937	-	0,0129	-
364,0	0,5068	-	0,0140	-
366,0	0,5202	-	0,0152	-
368,0	0,5339	-	0,0166	-
370,0	0,5479	-	0,0180	-
372,0	0,5622	-	0,0197	-
374,0	0,5769	-	0,0215	-
376,0	0,5919	-	0,0235	-
378,0	0,6073	-	0,0257	-
380,0	0,6231	-	0,0282	-

Tabelle A66: Mit COSMO-RS (Version C2.1, 01.04) berechnete Daten für System [bmim][PF₆] (1) + Ethanol (2); x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		Ethanol-reiche Phase	
	x_2	w_2	x_1	w_1
270,15	0,4319	-	0,0772	-
272,15	0,4511	-	0,0812	-
274,15	0,4712	-	0,0856	-
276,15	0,4924	-	0,0905	-
278,15	0,5146	-	0,0961	-
280,15	0,5383	-	0,1023	-
282,15	0,5634	-	0,1096	-
284,15	0,5911	-	0,1180	-
286,15	0,6223	-	0,1279	-

Tabelle A67: Mit COSMO-RS (Version C1.2, 01.03) berechnete Daten für System [bmim][PF₆] (1) + Ethanol (2); x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		Ethanol-reiche Phase	
	x_2	w_2	x_1	w_1
280,15	0,5113	-	0,1009	-
284,15	0,5591	-	0,1142	-
288,15	0,6167	-	0,1317	-

Tabelle A68: Mit COSMO-RS (Version C2.1, 01.04) berechnete Daten für System [bmim][PF₆] (1) + 1-Propanol (2); x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		1-Propanol-reiche Phase	
	x_2	w_2	x_1	w_1
250,15	0,0890	-	0,0203	-
252,15	0,0944	-	0,0210	-
254,15	0,1000	-	0,0217	-
256,15	0,1060	-	0,0225	-
258,15	0,1122	-	0,0233	-
260,15	0,1188	-	0,0241	-
264,15	0,1329	-	0,0260	-
268,15	0,1484	-	0,0280	-
272,15	0,1654	-	0,0304	-
276,15	0,1840	-	0,0329	-
280,15	0,2043	-	0,0359	-
284,15	0,2264	-	0,0392	-
288,15	0,2505	-	0,0429	-
290,15	0,2633	-	0,0450	-
294,15	0,2905	-	0,0496	-
298,15	0,3201	-	0,0548	-
302,15	0,3521	-	0,0610	-
306,15	0,3869	-	0,0682	-
310,15	0,4250	-	0,0768	-

Tabelle A68: Fortsetzung

314,15	0,4669	-	0,0872	-
318,15	0,5140	-	0,1002	-
322,15	0,5689	-	0,1175	-
326,15	0,6436	-	0,1408	-

Tabelle A69: Mit COSMO-RS (Version C1.2, 01.03) berechnete Daten für System [bmim][PF₆] (1) + 1-Propanol (2); x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		1-Propanol-reiche Phase	
	x_2	w_2	x_1	w_1
290,15	0,2353	–	0,0426	–
294,15	0,2597	–	0,0466	–
298,15	0,2862	–	0,0511	–
302,15	0,3150	–	0,0564	–
306,15	0,3462	–	0,0625	–
310,15	0,3802	–	0,0697	–
314,15	0,4174	–	0,0782	–
318,15	0,4584	–	0,0887	–
322,15	0,5044	–	0,1014	–
326,15	0,5582	–	0,1177	–
330,15	0,6307	–	0,1397	–

Tabelle A70: Mit COSMO-RS (Version C2.1, 01.04) berechnete Daten für System [bmim][PF₆] (1) + 1-Butanol (2); x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		1-Butanol-reiche Phase	
	x_2	w_2	x_1	w_1
273,15	0,0749	-	0,0187	-
275,15	0,0796	-	0,0195	-
277,15	0,0846	-	0,0203	-
279,15	0,0898	-	0,0212	-
280,15	0,0925	-	0,0217	-
282,15	0,0981	-	0,0226	-
284,15	0,1041	-	0,0236	-
286,15	0,1103	-	0,0247	-
288,15	0,1168	-	0,0258	-
290,15	0,1236	-	0,0269	-
292,15	0,1308	-	0,0281	-
294,15	0,1383	-	0,0294	-
296,15	0,1461	-	0,0308	-
298,15	0,1543	-	0,0323	-
300,15	0,1629	-	0,0338	-
302,15	0,1719	-	0,0355	-
304,15	0,1813	-	0,0372	-
306,15	0,1911	-	0,0391	-

Tabelle A70: Fortsetzung

308,15	0,2014	-	0,0410	-
310,15	0,2120	-	0,0431	-
312,15	0,2232	-	0,0453	-
314,15	0,2348	-	0,0477	-
316,15	0,2469	-	0,0502	-
318,15	0,2596	-	0,0529	-
320,15	0,2728	-	0,0558	-
322,15	0,2866	-	0,0588	-
324,15	0,3009	-	0,0621	-
326,15	0,3160	-	0,0657	-
328,15	0,3317	-	0,0695	-
330,15	0,3481	-	0,0737	-
332,15	0,3653	-	0,0782	-
334,15	0,3833	-	0,0831	-
336,15	0,4024	-	0,0884	-
338,15	0,4225	-	0,0943	-
340,15	0,4438	-	0,1008	-
342,15	0,4666	-	0,1080	-
344,15	0,4913	-	0,1162	-
346,15	0,5185	-	0,1254	-
348,15	0,5493	-	0,1358	-
350,15	0,5866	-	0,1481	-

Tabelle A71: Mit COSMO-RS (Version C1.2, 01.03) berechnete Daten für System [bmim][PF₆] (1) + 1-Butanol (2); x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		1-Butanol-reiche Phase	
	x_2	w_2	x_1	w_1
273,15	0,0646	-	0,0181	-
278,15	0,0751	-	0,0200	-
283,15	0,0871	-	0,0221	-
288,15	0,1007	-	0,0244	-
293,15	0,1160	-	0,0272	-
298,15	0,1333	-	0,0303	-
303,15	0,1526	-	0,0339	-
308,15	0,1742	-	0,0380	-
313,15	0,1983	-	0,0427	-
318,15	0,2251	-	0,0482	-
323,15	0,2549	-	0,0546	-
328,15	0,2882	-	0,0623	-
333,15	0,3252	-	0,0714	-
338,15	0,3668	-	0,0825	-
343,15	0,4140	-	0,0962	-
348,15	0,4690	-	0,1137	-
353,15	0,5379	-	0,1369	-
355,15	0,5745	-	0,1491	-

Tabelle A72: Mit COSMO-RS (Version C1.2, 05.02) berechnete Daten für System [bmim][PF₆] (1) + 1-Butanol (2); x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		1-Butanol-reiche Phase	
	x_2	w_2	x_1	w_1
273,15	0,0264	-	0,0053	-
275,15	0,0285	-	0,0056	-
277,15	0,0308	-	0,0060	-
279,15	0,0332	-	0,0063	-
281,15	0,0358	-	0,0067	-
283,15	0,0386	-	0,0071	-
285,15	0,0415	-	0,0075	-
287,15	0,0446	-	0,0079	-
289,15	0,0478	-	0,0084	-
291,15	0,0513	-	0,0089	-
293,15	0,0549	-	0,0094	-
295,15	0,0588	-	0,0099	-
297,15	0,0628	-	0,0105	-
299,15	0,0671	-	0,0111	-
301,15	0,0716	-	0,0118	-
303,15	0,0764	-	0,0125	-
305,15	0,0814	-	0,0132	-
307,15	0,0866	-	0,0139	-
309,15	0,0921	-	0,0147	-

Tabelle A72: Fortsetzung

311,15	0,0979	-	0,0156	-
313,15	0,1039	-	0,0165	-
315,15	0,1103	-	0,0174	-
317,15	0,1169	-	0,0184	-
319,15	0,1238	-	0,0195	-
321,15	0,1311	-	0,0206	-
323,15	0,1387	-	0,0218	-
325,15	0,1466	-	0,0231	-
327,15	0,1548	-	0,0245	-
329,15	0,1634	-	0,0259	-
331,15	0,1724	-	0,0274	-
333,15	0,1817	-	0,0290	-
335,15	0,1914	-	0,0307	-
337,15	0,2015	-	0,0324	-
339,15	0,2120	-	0,0343	-
341,15	0,2230	-	0,0364	-
343,15	0,2344	-	0,0385	-
345,15	0,2462	-	0,0409	-
347,15	0,2585	-	0,0433	-
349,15	0,2713	-	0,0460	-
351,15	0,2846	-	0,0488	-
353,15	0,2984	-	0,0518	-
355,15	0,3127	-	0,0551	-

Tabelle A72: Fortsetzung

357,15	0,3276	-	0,0586	-
359,15	0,3432	-	0,0624	-
361,15	0,3594	-	0,0665	-
363,15	0,3764	-	0,0709	-
365,15	0,3941	-	0,0757	-
367,15	0,4124	-	0,0809	-
369,15	0,4319	-	0,0867	-
371,15	0,4526	-	0,0929	-
373,15	0,4745	-	0,0999	-
375,15	0,4981	-	0,1077	-
377,15	0,5237	-	0,1165	-
379,15	0,5531	-	0,1261	-
381,15	0,5872	-	0,1374	-
383,15	0,6359	-	0,1509	-

Tabelle A73: Mit COSMO-RS (Version C1.2, 01.03) berechnete Daten für System [bmim][PF₆] (1) + Toluol (2); x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		Toluol-reiche Phase	
	x_2	w_2	x_1	w_1
273,15	0,1938	-	0,0152	-
277,15	0,2033	-	0,0167	-
281,15	0,2132	-	0,0182	-
285,15	0,2236	-	0,0199	-
289,15	0,2345	-	0,0217	-
293,15	0,2458	-	0,0237	-
297,15	0,2576	-	0,0258	-
301,15	0,2699	-	0,0281	-
305,15	0,2827	-	0,0306	-
309,15	0,2961	-	0,0332	-
313,15	0,3102	-	0,0362	-
317,15	0,3249	-	0,0391	-
321,15	0,3402	-	0,0425	-
325,15	0,3563	-	0,0463	-
329,15	0,3731	-	0,0503	-
333,15	0,3909	-	0,0546	-
337,15	0,4097	-	0,0594	-
341,15	0,4295	-	0,0646	-
345,15	0,4506	-	0,0704	-

Tabelle A73: Fortsetzung

349,15	0,4733	-	0,0768	-
353,15	0,4979	-	0,0839	-
357,15	0,5252	-	0,0918	-
361,15	0,5568	-	0,1006	-
365,15	0,5965	-	0,1107	-

Tabelle A74: Mit COSMO-RS (Version C1.2, 01.03) berechnete Daten für System [bmim][PF₆] (1) + Cyclohexan (2); x_2 , bzw. w_2 : Mol-, bzw. Massenanteile des Lösungsmittels

T, K	[bmim][PF ₆]-reiche Phase		Cyclohexan-reiche Phase	
	x_2	w_2	x_1	w_1
290,15	0,01886	-	0,0004	-
294,15	0,0204	-	0,0004	-
298,15	0,0221	-	0,0005	-
302,15	0,0239	-	0,0006	-
306,15	0,0258	-	0,0006	-
310,15	0,0278	-	0,0007	-
314,15	0,0299	-	0,0009	-
318,15	0,0321	-	0,0010	-
322,15	0,0345	-	0,0011	-
326,15	0,0370	-	0,0013	-
330,15	0,0397	-	0,0014	-
334,15	0,0425	-	0,0016	-
338,15	0,0455	-	0,0018	-
342,15	0,0486	-	0,0020	-
346,15	0,0518	-	0,0023	-
350,15	0,0553	-	0,0025	-
354,15	0,0589	-	0,0028	-
358,15	0,0626	-	0,0031	-
362,15	0,0666	-	0,0035	-

Tabelle A74: Fortsetzung

366,15	0,0708	-	0,0038	-
370,15	0,0751	-	0,0042	-
374,15	0,0796	-	0,0047	-
378,15	0,0844	-	0,0051	-

Lebenslauf

Geburtsdatum: 22.08.1978
Geburtsort: Ruse, Bulgarien
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: bulgarisch

Schulbildung

09/1992 - 06/1997 Deutschsprachiges Gymnasium "Sv. Kliment Ohridski" - Ruse, Bulgarien.
Abschluss: allgemeine Hochschulreife

Studium

09/1997 - 10/2002 Studium an der Universität für Chemische Technologie und Metallurgie - Sofia, Bulgarien; Deutsch - bulgarisches Doppeldiplom;
Studiengang: Verfahrenstechnik,
Vertiefungsrichtung: Umweltschutztechnik.
Abschluss: Dipl.-Ing.

Beruflicher Werdegang

10/2003 - 05/2009 Doktorandin am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Technische Universität Kaiserslautern, Prof. Dr.-Ing. Gerd Maurer (seit 01.04.2008 - Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse).