



lebensministerium.at

Elimination prioritärer Metalle aus kommunalen Abwässern

Endbericht, September 2010

sterium.at

lebensministerium.at



I M P R E S S U M

Medieninhaber und Herausgeber:

Lebensministerium
Stubenring, A-1012 Wien

Projektleitung:

O.Univ.-Prof. DDr. Bernhard K. Keppler
Universität Wien
Institut für Anorganische Chemie
Währinger Str. 42, 1090 Wien
Tel.: +43-1-4277-52600, Fax: +43-1-4277-9526
Email: bernhard.keppler@univie.ac.at

Autoren:

Dr. Anja Stojanovic, Dr. Daniel Kogelnig,
Mag. Cornelia Morgenbesser, Ao.Univ.-Prof. Dr. Markus Galanski,
Ao.Univ.-Prof. Dr. Regina Krachler, O.Univ.-Prof. DDr. Bernhard K. Keppler
Universität Wien
Institut für Anorganische Chemie

Mag. Lisa Fischer, Dipl.-Ing. Thomas Falta,
Ao.Univ.-Prof. Dr. Gunda Köllensberger, Assoc. Prof. Dr. Stephan Hann
Universität für Bodenkultur, Wien
Department für Chemie, Abteilung für Analytische Chemie
Muthgasse 18, 1190 Wien

Ao.Univ.-Prof. Dr. M. Fürhacker, B. Schärfinger, R. Allabashi, T. Measho
unter Mitarbeit von:
Gerald Ochsenhofer, Paul Rohatschek, Irene Mansberger, Phillip Schmelzer, Wolfgang Stach.
Universität für Bodenkultur, Wien
Department für Wasser, Atmosphäre, Umwelt,
Abteilung für Siedlungswasserbau, Industrierwasserwirtschaft und Gewässerschutz
Muthgasse 18, 1190 Wien

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG.....	1
1.1. Problemstellung.....	1
1.2. Ziel des Projekts.....	2
1.3. Konsortium und Projektteam	3
1.3.1. Teilnehmende Institutionen	3
1.3.2. Aufgabenteilung und Arbeitspakete (Tasks).....	4
2. DATENERHEBUNG UND LITERATURRECHERCHE	5
2.1. Stand der Technik zur Reinigung metallhaltiger Abwässer	5
2.2. Ionische Flüssigkeiten	13
2.2.1. Allgemeine Betrachtungen	13
2.2.2. Herstellung ionischer Flüssigkeiten.....	17
2.2.3. Ionische Flüssigkeiten (IF) als Extraktionsmittel.....	22
3. METHODIK.....	27
3.1. Analytische Bestimmung ausgewählter Metalle in wässriger Phase	27
3.1.1. Anforderungen und Ziele an die Methoden zur Metall- und Speziesanalytik	27
3.1.2. Multielement Ultraspurenanalytik	29
3.1.3. Quantitative Bestimmung von Platinverbindungen.....	30
3.1.4. Bestimmung von Organozinnverbindungen	32
3.2. Charakterisierung hergestellter ionischer Flüssigkeiten	35
3.2.1. Charakterisierung der ionischen Flüssigkeiten nach Stand der Technik ..35	
3.2.2. Charakterisierung ausgewählter ionischer Flüssigkeiten mittels RP-HPLC.. ..	37
3.2.3. Charakterisierung ionischer Flüssigkeiten mittels Ionenchromatographie40	
3.3. Radiochemische Tracer-Methode	42
3.4. Abbaubarkeitstests.....	43
3.5. Nitrifikationshemmtest	44
3.6. Adsorptionsversuche mit immobilisierten IF	46
3.7. Untersuchung des Verhaltens der IF in Versuchskläranlagen.....	47
4. SYNTHETISCHE ARBEITEN.....	50
4.1. Herstellung von Metallkomplexen als Modellsubstanzen	50

4.2.	Synthese und Charakterisierung ionischer Flüssigkeiten	51
4.2.1.	Synthese und Charakterisierung anionenfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten.....	52
4.2.2.	Synthese und Charakterisierung kationenfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten.....	68
4.3.	Immobilisierung ionischer Flüssigkeiten	72
4.3.1.	Immobilisierung ionischer Flüssigkeiten auf Aktivkohle.....	72
	PVC-Membrane.....	74
4.3.2.	Copolymerisierung ausgewählter ionischer Flüssigkeiten	86
5.	ELIMINATIONSVERSUCHE	88
5.1.	Extraktionsversuche an Modellgemischen	88
5.1.1.	Flüssig-Flüssig Extraktionsversuche	88
5.1.2.	Fest-Flüssig Extraktionsversuche	120
5.2.	Extraktionsversuche an Realgemischen	140
5.2.1.	Charakterisierung von Abwasserproben	140
5.2.2.	Tröpfchenversuche (LPME)	141
5.2.3.	Adsorptionstests mit MBA Schlamm	143
6.	BETRIEB DER VERSUCHSKLÄRANLAGE.....	148
7.	REZYKLIERUNGSVERSUCHE VON IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN.....	165
8.	ZUSAMMENFASSUNG.....	170
9.	AUSBLICK.....	175
10.	IM RAHMEN DES PROJEKTS HERVORGEGANGENE WISSENSCHAFTLICHE PUBLIKATIONEN UND PRÄSENTATIONEN	175
11.	LITERATUR.....	180
12.	ANHANG.....	192
12.1.	Arbeitsprotokolle synthetisierter ionischer Flüssigkeiten.....	192
12.2.	Modellberechnungen für die Eisen (III) Transportstudien der Flüssigmembrane (engl.: bulk liquid membrane, BLM)	248
13.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	250
14.	TABELLENVERZEICHNIS.....	256

1. EINLEITUNG

1.1. Problemstellung

Die europäische Wasserrahmenrichtlinie (Directive 2000/60/EC) setzt hohe Umweltqualitätsnormen (EQN) für sogenannte prioritäre Stoffe in Oberflächengewässer fest. Die Liste dieser prioritären Stoffe umfasst 33 organische und anorganische Komponenten, die auf Grund ihrer Toxizität, Bioakkumulation und Persistenz ein ernstes Problem für die aquatische Umwelt sein können. Darunter fallen auch viele Schwermetalle wie Nickel (Ni), Cadmium (Cd), Quecksilber (Hg), Blei (Pb), sowie deren Verbindungen (Proposal for a Directive of the European Parliament, Annex 1). Die Emissionen können zu Verunreinigungen des Wasserkreislaufs führen und damit zu einer schlechten Wasserqualität (Deutsches Umweltbundesamt, 2003). Dies wiederum kann in einem ungenügenden Angebot an sauberem Trinkwasser resultieren bzw. eine komplizierte Vorbehandlung des benötigten Trinkwassers notwendig machen. Weitere negative Auswirkungen sind ein hohes toxikologisches Risiko für die aquatischen Organismen sowie die Bioakkumulation und Biomagnifikation giftiger Schwermetalle in der Nahrungskette.

Aber auch weitere Metallverbindungen werden als gefährliche Schadstoffe angesehen. Darunter fallen zum Beispiel die in der Krebstherapie eingesetzten Zytostatika Cisplatin, Carboplatin und Oxaliplatin (Hann et al., 2005; Kelland, 2007). Nach Verabreichung dieser Medikamente wird ein Großteil aber vom Patienten wieder ausgeschieden und die Platinverbindungen gelangen so ins Abwasser (Kümmerer und Helmers, 1997; Lenz et al., 2005). Cisplatin wird als karzinogen für Tiere und als wahrscheinlich karzinogen für Menschen eingestuft und man glaubt, dass Carboplatin und Oxaliplatin ebenfalls eine karzinogene Wirkung besitzen (IARC, 1987; Hann et al., 2005). Aus diesem Grund ist es notwendig, diese Platinverbindungen aus dem Wasser zu entfernen. Studien zeigen, dass signifikante Konzentrationen dieser Verbindungen mit herkömmlichen Abwasseraufbereitungsmethoden nicht entfernt werden können (Lenz et al., 2007).

In einer im Jahr 2002 vom österreichischen Umweltbundesamt veröffentlichten Publikation wird auf die Problematik der Wirkung von zinnorganischen Verbindungen auf die aquatische Umwelt hingewiesen. In zahlreichen Untersuchungen wurde gezeigt, dass die höchsten Belastungen in Klärschlamm und Sediment bestehen (UBA, 2002).

Die geringe Wasserlöslichkeit und der relativ geringe Dampfdruck von zinnorganischen Verbindungen sind Parameter für eine Bioakkumulation vor allem in Klärschlamm und Sediment. Da der biologische Abbau mit Halbwertszeiten von mehreren Jahren stattfindet, ist eine Remobilisierung aus dem Sediment in die Wasserphase möglich (Fent, 1996). Auf Grund dieser Datenlage besteht ein Gefährdungspotential für sensitive aquatische Organismen (subletale Schädigungen, negative Wirkung auf Reproduktion und Verhalten). Von Seiten des österreichischen Umweltbundesamtes werden eine dringende Intensivierung der Untersuchungen von Organozinnverbindungen in aquatischen Systemen und entsprechende Maßnahmen zur Vermeidung des Gefährdungspotentials gefordert.

Die Entwicklung von effizienten Technologien zur Entfernung von Schwermetallen bzw. deren Verbindungen aus dem Abwasser - und damit der Vermeidung einer Einleitung in Oberflächengewässer – ist von enorm wichtiger Bedeutung: einerseits aufgrund der neuen EU-Wasserrahmenrichtlinie und der damit verbundenen Gesetzgebung, andererseits aufgrund des steigenden Einsatzes von Metallverbindungen in Medikamenten und den damit erhöhten Konzentrationen im Abwasser.

1.2. Ziel des Projekts

Das Hauptziel des vorliegenden Forschungsprojekts war die Evaluierung von Flüssigsalzen, sogenannten Ionischen Flüssigkeiten (IF), als mögliche Extraktionsmittel zur Entfernung von ausgewählten Metallen und Metallverbindungen aus wässriger Phase. Dabei standen folgende Punkte im Mittelpunkt der Forschung:

- Datenerhebung und Literaturrecherche über den aktuellen Stand der Technik hinsichtlich Reinigung metallhaltiger Abwässer

- Datenerhebung und Literaturrecherche über den aktuellen Stand der Technologie „ionischer Flüssigkeiten“ als innovative Extraktionsmittel für Metalle und Metallverbindungen
- Anwendung einer akkuraten Analytik zur Bestimmung von prioritären Metallen und weiteren umweltrelevanten Metall(oid)en in der wässrigen Phase
- Entwicklung hochempfindlicher Speziesanalytik (HPLC-ICPMS und GC-ICPMS) zur Quantifizierung von Platinzytostatika und Organozinnverbindungen in der wässrigen Phase
- Entwicklung geeigneter Extraktionsmethoden zur Evaluierung der IF (Flüssig-Flüssig-Extraktion und Fest-Flüssig-Extraktion)
- Physikalisch-chemische Charakterisierung und Ultrapurenanalyse von metall(oid)haltigem Abwasser
- Herstellung und Charakterisierung von ionischen Flüssigkeiten als Extraktionsmittel
- Anwendung von IF und IF immobilisiert auf Feststoffen zur Elimination ausgewählter Metall(oid)e und metallhaltigen Verbindungen aus Modelllösungen
- Evaluierung von immobilisierten IF: ihre Hemmwirkung auf die Atmung, bzw. auf die Nitrifikation
- Evaluierung der IF an realen Abwässern (kommunale und industrielle Abwässer)
- Evaluierung der IF in kleinen Tischkläranlagen
- Schwermetalleextraktionsversuche mit IF aus Belebtschlamm

1.3. Konsortium und Projektteam

1.3.1. Teilnehmende Institutionen

Das Projekt wurde gemeinsam von der Universität Wien, Institut für Anorganische Chemie, unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. Bernhard Keppler, Prof. Dr. Regina Krachler und Prof. Dr. Markus Galanski und der Universität für Bodenkultur, Department für Chemie, Abteilung für Analytische Chemie, unter der Leitung von Assoc. Prof. Dr. Stephan Hann und Prof. Gunda Köllensperger, sowie dem Department für Wasser, Atmosphäre, Umwelt, Abteilung für Siedlungswasserbau, Industrieressourcenmanagement und Gewässerschutz, unter der Leitung von Prof. Dr. Maria Fürhacker, durchgeführt.

1.3.2. Aufgabenteilung und Arbeitspakete (Tasks)

Die Aufgabenteilung und Arbeitspakete (Tasks) wurden unter den Projektpartnern folgendermaßen aufgeteilt:

Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien:

Task 1: Datenerhebung und Literaturrecherche

Task 2: Definition von Anforderungen und Zielen

Task 3/6: Auswahl, Herstellung und Charakterisierung geeigneter ionischer Flüssigkeiten

Task 4: Herstellung von Metallkomplexen

Task 5: Durchführung der Extraktionsversuche an Modellgemischen

Task 7: Immobilisierung ionischer Flüssigkeiten

Department für Chemie, Abteilung für Analytische Chemie, BOKU Wien:

Task 2: Definition von Anforderungen und Zielen

Task 5: Durchführung der Extraktionsversuche an Modellgemischen und Bestimmung von Totalelementgehalten in Modellgemischen und realen Abwässern.

Task 8: Charakterisierung von Abwasserproben

Task 9: Ultrapurenanalyse in realen Abwässern

Task 10: Evaluierung der ionischen Flüssigkeiten an realen Abwässern

Department für Wasser, Atmosphäre, Umwelt, Abteilung für Siedlungswasserbau, Industrielwasserwirtschaft und Gewässerschutz, BOKU Wien:

Task 5: Durchführung der Extraktionsversuche an Modellgemischen

Task 10: Evaluierung der ionischen Flüssigkeiten an realen Abwässern

Task 12: Betrieb einer Versuchskläranlage

2. DATENERHEBUNG UND LITERATURRECHERCHE

2.1. Stand der Technik zur Reinigung metallhaltiger Abwässer

Schwermetalle fallen in Haushalt und Industrie an und gelangen mit dem kommunalen und industriellen Abwasser in die Kläranlagen. Dort werden sie entweder in die Feststoffe eingebunden (Klärschlamm) oder mit der flüssigen Phase bzw. den verbleibenden Schwebstoffen in den Vorfluter eingetragen. Neben diesen Quellen können Schwermetalle auch direkt über diffuse Quellen eingetragen werden. Wenn wir von Schwermetallen sprechen, stehen in Österreich in Hinblick auf die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung die Elemente Kupfer, Nickel, Chrom, Zink, Blei, Cadmium und Quecksilber im Vordergrund, zusätzlich gelten in manchen Bundesländern noch Arsen, Kobalt und Molybdän als bodenrelevante Schadstoffe. Für Oberflächengewässer ist die chemische Qualität in den Umweltqualitätsnormen der WRRL definiert (Directive 2000/60/EG), wobei seitens der Schwermetalle besonderes Augenmerk auf Cadmium, Quecksilber, Blei, Nickel und organische Zinnverbindungen gelegt wird, deren Emission in die aquatische Umwelt unbedingt verhindert bzw. minimiert werden sollte. Blei, das nach langem Zögern von der Kommission als prioritäre Substanz (PS) eingestuft wurde, wurde nun vom EU Parlament als prioritäre gefährliche Substanz (PHS) gereiht. Die Belastung der Gewässer mit den als prioritär eingestuften Verbindungen kann einerseits diffus (z.B. über den Oberflächenabfluss landwirtschaftlich genutzter Flächen) oder punktuell (kommunal gereinigte Abwassereinleitung in Vorfluter) erfolgen. Eine Hauptemissionsquelle der erwähnten Metalle und Metallverbindungen stellen vor allem Industrieabwässer dar.

Als Hauptemissionsquellen von Metallen und Metallverbindungen gelten u.a. Industrieabwässer wie Galvanik, Beizereien, Verzinkereien, Lackierereien, Emaillierungen, Oberflächenbehandlungsbetriebe, Reparaturwerkstätten und mechanische Metallbearbeitungsbetriebe. In der NAMEA – Wasser (1999) wurden erstmalig und einmalig die Jahresfrachten diverser Wasserbelastungen den einzelnen Branchen zugeordnet (Fürhacker et al., 1999). Soweit nicht Angaben von allen Betrieben vorlagen, wurden die Frachten aus dem vorhandenen Datenmaterial hochgerechnet, wobei als Schlüssel für die Hochrechnung der bekannte

Wasserverbrauch einzelner Betriebe mit vorliegenden Emissionsdaten dem Wasserverbrauch der gesamten Branche gegenübergestellt wurde. Zur Hochrechnung wurden nur die Produktions- und Sanitärabwässer, nicht jedoch die Kühlwässer herangezogen. Der Erfassungsgrad der einzelnen Branchen lag zwischen 22 und 100%, im Mittel bei 59% bezogen auf die jeweilige Wasserverbrauchsmenge. Die Auswertung der Emissionsdaten zeigt, dass für die meisten Schmutz- und Schadstofffrachten jeweils einige wenige Sektoren den Löwenanteil tragen. Die Emissionen der Schwermetalle sind auf mehrere Branchen verteilt, wobei die Emissionen der Haushalte einen u. a. auf die menschlichen Ausscheidungen zurückführbaren hohen Kupferanteil von 72% der gesamten Kupferemissionen aufweisen. In der NAMEA – Wasser wurden die Frachten für die Haushalte mit folgenden Annahmen gerechnet:

Wasserverbrauch: 200 l/d.EW; Frachten: 60 g BSB₅/d.EW; 120 g CSB/d.EW; 45 g TOC/d.EW; 11 g N/d.EW; 2,4 g P/d.EW; 0,024 g AOX/d.EW; die Schwermetallemissionen pro Einwohner wurden aus der von Stark et al. (1995) ermittelten Stoffstromanalyse übernommen und zwar: 36,71 mg Zn/d.EW; 17,07 mg Cu/d.EW; 0,23 mg Cd/d.EW; 1,72 mg Pb/d.EW. Diese Frachten wurden noch über die Reinigungsleistung der Kläranlage reduziert, wobei die Schwermetalle zu folgenden Prozentanteilen in den Klärschlamm übergehen: Zn 84%, Cu 64%, Cd 63%, Pb 89%, Cr (ges) 54%, Ni 30%, Hg 92% (Schönberger, 1990).

In den folgenden Abbildungen 1 - 7 werden die Schwermetallemissionen branchenmäßig dargestellt.

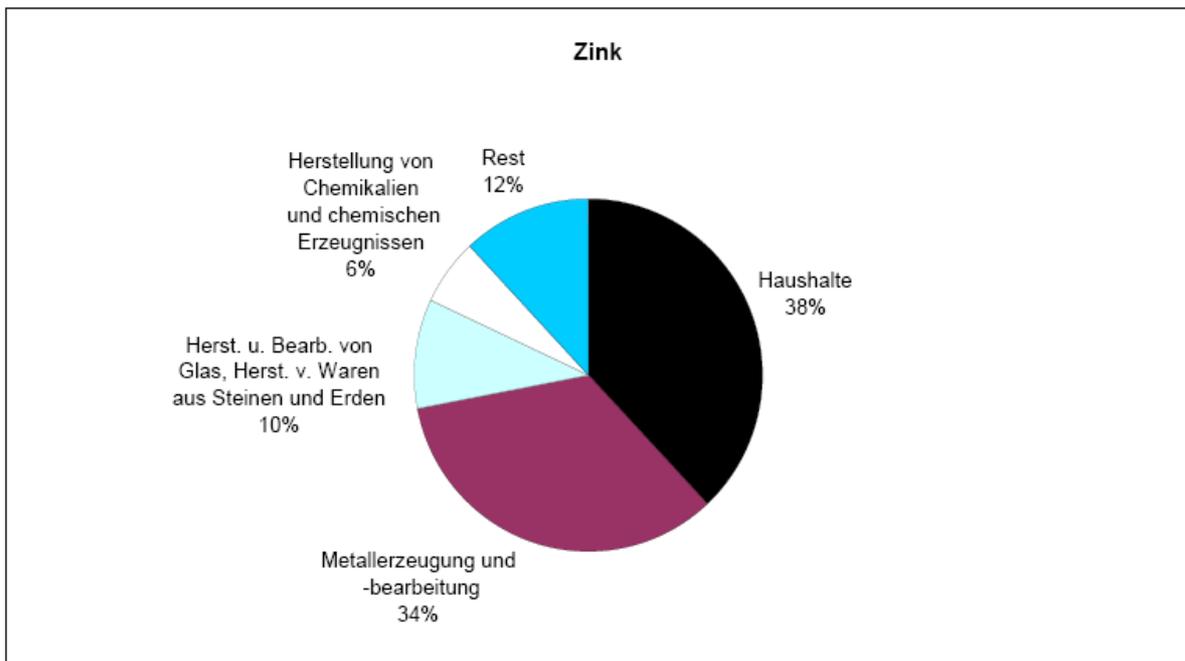


Abbildung 1. Relativer Anteil der 4 größten Branchen an den Zink-Gesamtemissionen (Fürhacker et al., 1999).

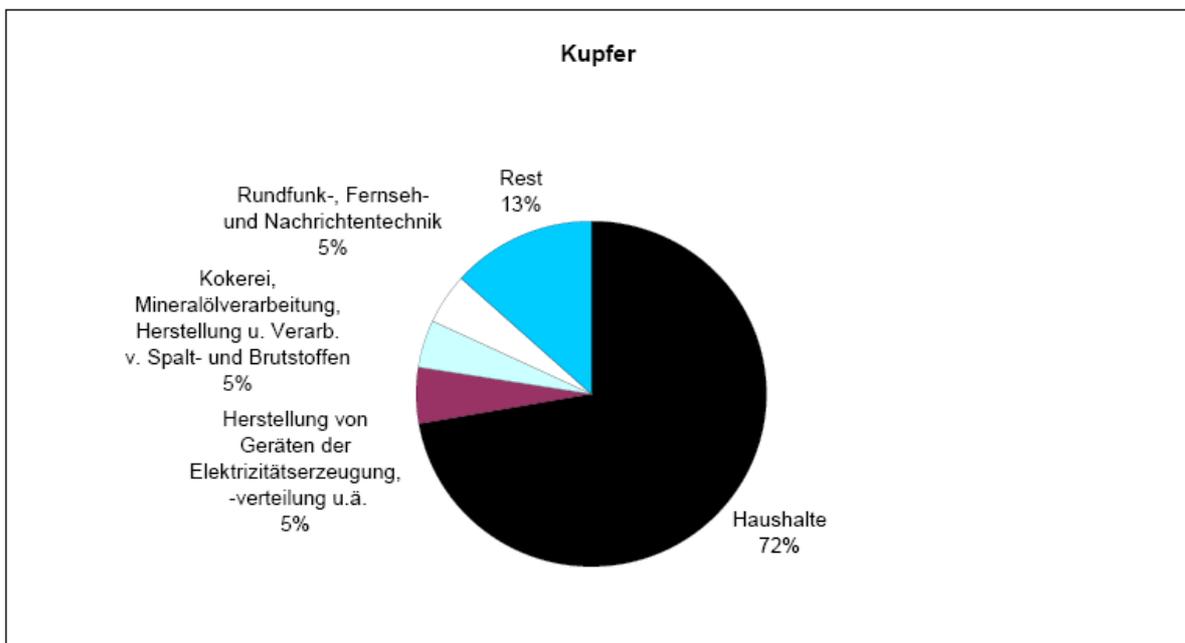


Abbildung 2. Relativer Anteil der 4 größten Branchen an den Kupfer-Gesamtemissionen (Fürhacker et al., 1999).

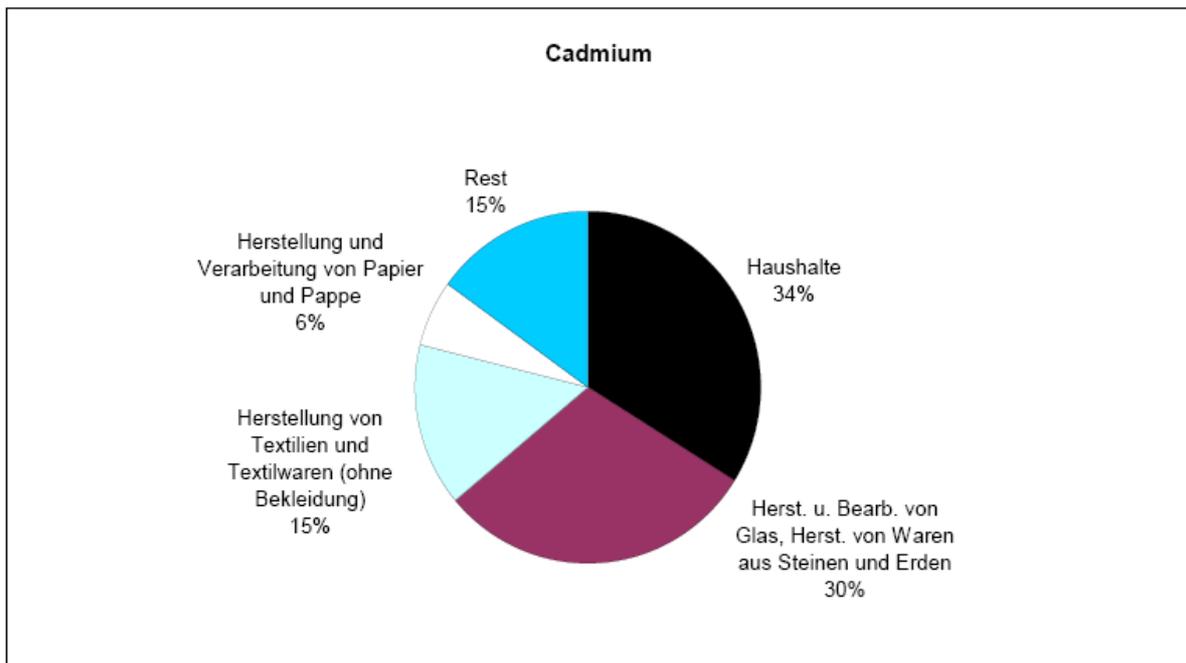


Abbildung 3. Relativer Anteil der 4 größten Branchen an den Cadmium-Gesamtemissionen (Fürhacker et al., 1999).

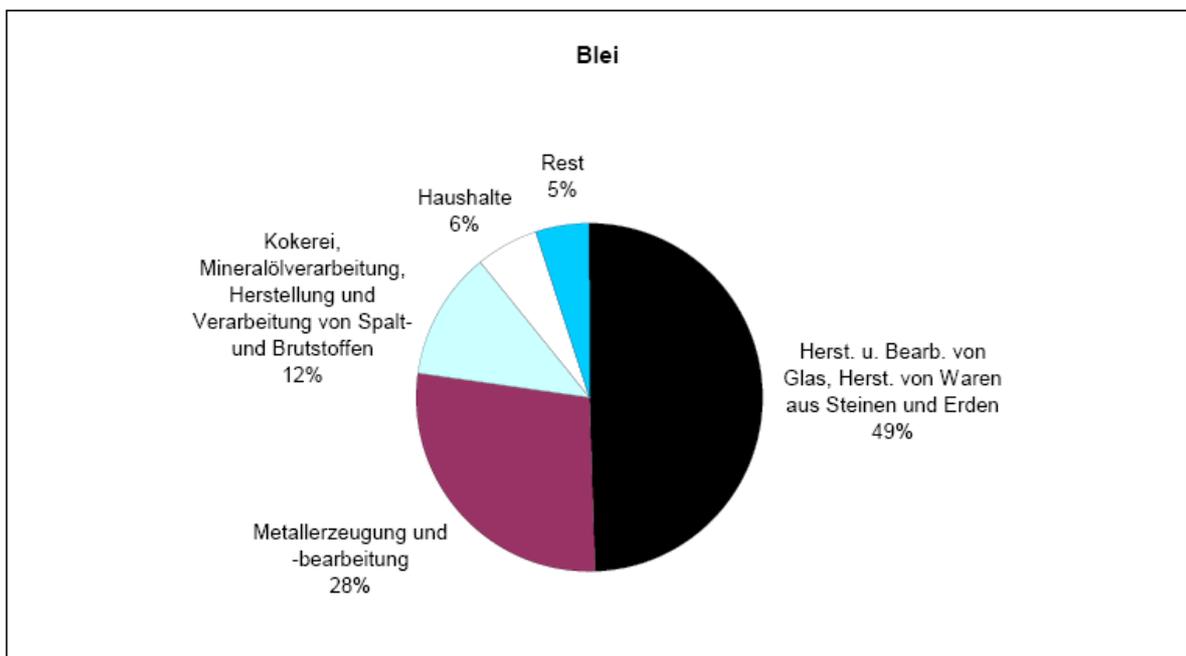


Abbildung 4. Relativer Anteil der 4 größten Branchen an den Blei-Gesamtemissionen (Fürhacker et al., 1999).

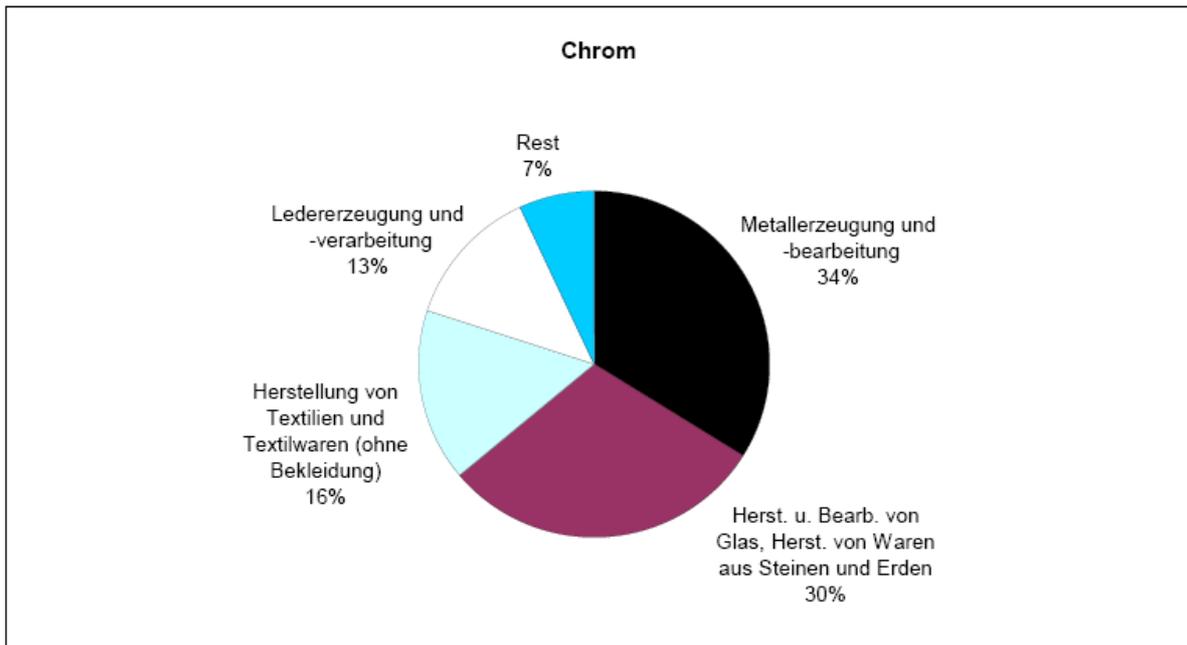


Abbildung 5. Relativer Anteil der 4 größten Branchen an den Chrom-Gesamtemissionen (Fürhacker et al., 1999).

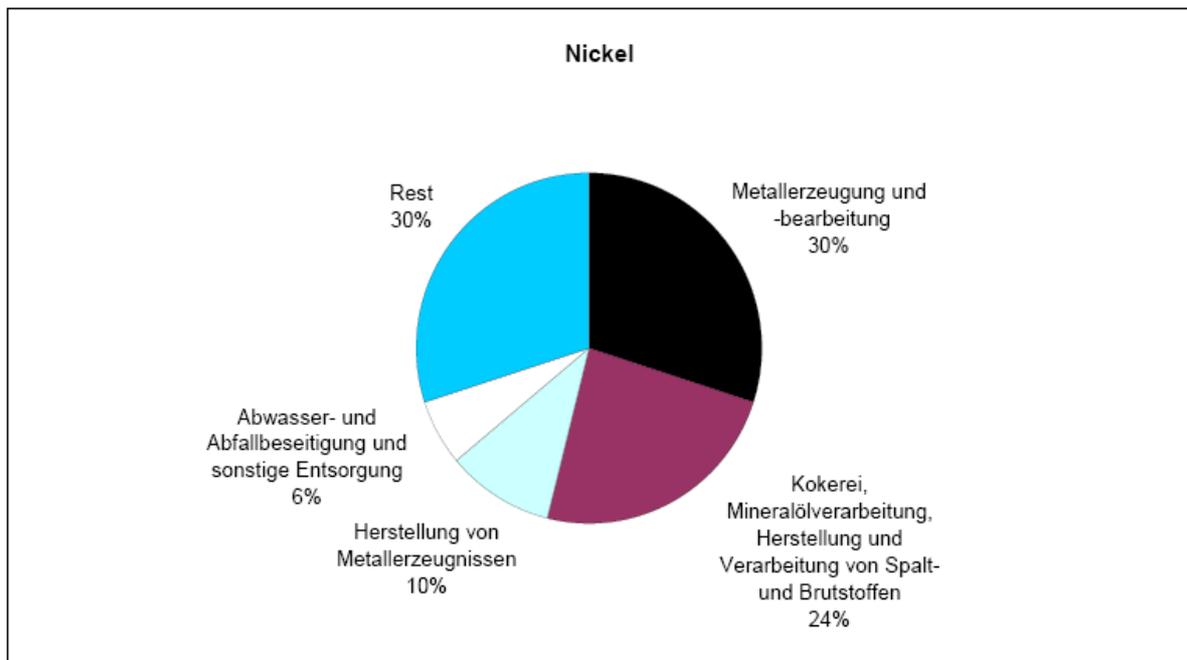


Abbildung 6. Relativer Anteil der 4 größten Branchen an den Nickel-Gesamtemissionen (Fürhacker et al., 1999).

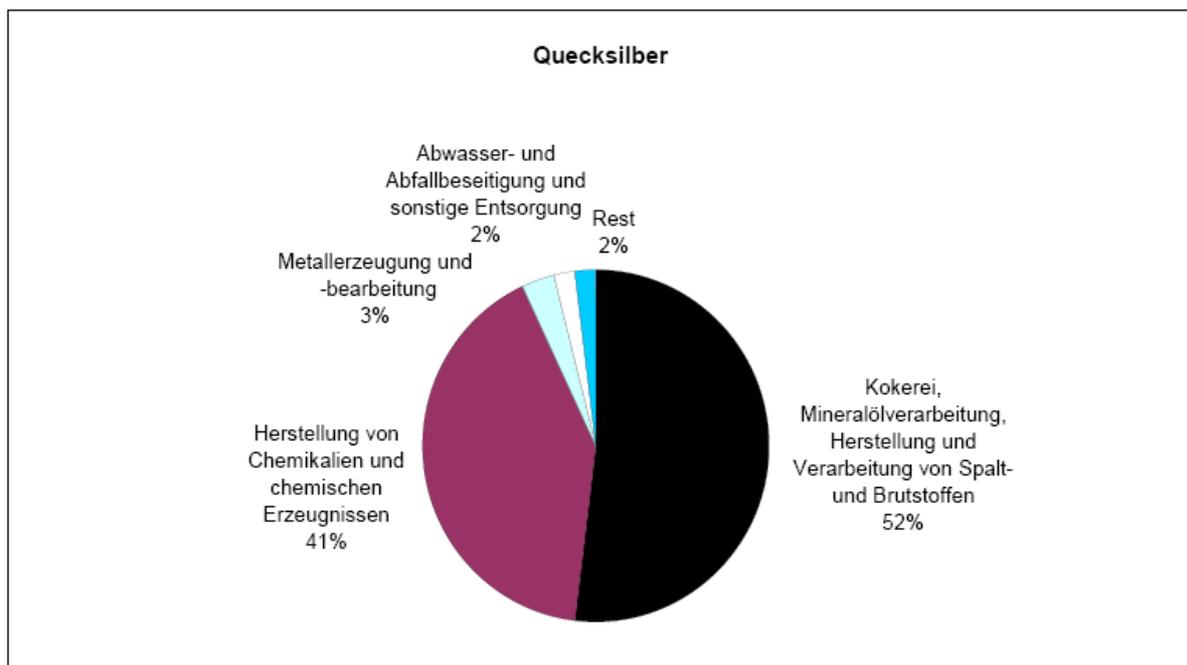


Abbildung 7. Relativer Anteil der 4 größten Branchen an den Quecksilber-Gesamtemissionen (Fürhacker et al., 1999).

Ein Problem, das bei der Datenauswertung NAMEA - Wasser auftrat, stellt der mangelhafte Erfassungsgrad der Schwermetalle, insbesondere von Quecksilber, Chrom und Nickel dar. In diesem System war es daher nur in Einzelfällen möglich, diese Emissionen auch nur näherungsweise abzuschätzen.

Bei der konventionellen Abwasserreinigung werden die Metalle zwischen Feststoffen und flüssiger Phase verteilt und der überwiegende Anteil bleibt im Klärschlamm, abhängig von der Einleiterstruktur, den Betriebsbedingungen, dem betrachteten Element und dem Anteil an Komplexbildnern im Abwasser. Die Schwermetallflüsse (Pb, Hg, Ni, Cd) durch Kläranlagen in Österreich gibt nachfolgende Tabelle 1 wieder. Dabei wurden Metallkonzentrationen für Kläranlagenzuläufe, -abläufe sowie Konzentrationen der prioritären Substanzen in Klärschlämmen berechnet (UBA, 2005). Die Berechnungen enthalten keine Einträge aus diffusen Einträgen. Insgesamt wurden ca. 400 Klärschlämme aus den Jahren 1995-1999 für die Angabe der Schwermetallkonzentrationen herangezogen.

Kläranlage	Einheit	Pb	Hg	Ni	Cd
mittlerer Klärschlammgehalt	mg/kg TS	55	0.8	25	1.3
Klärschlammengen	1000 t TS/a	243	243	243	243
Frachten im Klärschlamm	t/a	13.4	0.19	6.1	0.32
Zulauf	t/a	16.7	0.32	12.2	0.32
Ablauf	t/a	3.3	0.13	6.1	0.21
Rückhalt	%	80	60	50	60
Anteile am Kläranlagenzulauf					
Haushalt	%	41	42	28	39
Industrie/Gewerbe	%	19	nicht bekannt	52	30
Oberflächenabfluss	%	41	nicht bekannt	20	31

Tabelle 1. Berechnung und Zusammenstellung von Schwermetallflüssen durch die kommunale Abwasserentsorgung Österreichs (UBA, 2005).

Die Gewässeremissionen aus der kommunalen Abwasserentsorgung setzen sich für die einzelnen Metalle dabei folgendermaßen zusammen (Tabelle 2):

Gewässeremissionen aus der kommunalen Abwasserentsorgung					
Metall		Pb	Hg	Ni	Cd
Summe	t/a	13.5	nicht bekannt	9.7	0.46
Anteil Kläranlagenablauf	%	25	-	62	46
Anteil Regenkanal	%	25	-	13	18
Anteil Mischwasserentlastung	%	50	-	25	36

Tabelle 2. Gewässeremissionen aus der kommunalen Abwasserentsorgung (UBA, 2005).

Dabei ist klar ersichtlich, dass der Eintragspfad für Fließgewässer hauptsächlich aus der kommunalen Abwasserentsorgung stammt. Die Reinigung kommunaler Abwässer erfolgt nach der 1. AEV für kommunales Abwasser (BGBL 210/1996, BGBL I 186/1996), die neben den Kohlenstoffparametern nur die Nährstoffemissionen begrenzt, weshalb die Begrenzung der Schwermetallemissionen zurzeit nicht berücksichtigt wird. Die Elimination von Schwermetallen aus Abwässern geschieht in Kläranlagen nach Stand der Technik durch Abreicherung der Metalle aus der wässrigen Phase und Adsorption an Belebtschlamm, bzw. Fällung als schwerlösliche Salze oder Einschluss in Fällungsprodukte. Das Verteilungsausmaß zwischen fester und flüssiger Phase ist von

der Metallkonzentration, der Abwassermatrix (Ionenkonzentration, Adsorbentien, Komplexbildner) und den Milieubedingungen (pH-Wert, Temperatur) abhängig. Diese Parameter bestimmen die Prozesse, die beim Einleiten der metallhaltigen Abwässer in die Kläranlage stattfinden. Schönberger (1990) fand, dass die Schwermetalle zu folgenden Prozentanteilen in den Klärschlamm übergehen: Zn 84%, Cu 64%, Cd 63%, Pb 89%, Cr (ges) 54%, Ni 30%, Hg 92%, wobei die Faktoren sehr unterschiedlich sein können. Durch die Anreicherung im Schlamm, entstehen in weiterer Folge Probleme bei der Klärschlammverwertung in der Landwirtschaft. Diese Parameter bestimmen die Prozesse, die beim Einleiten der metallhaltigen Abwässer in die Kläranlage stattfinden und auch, ob durch konventionelle Verfahren alleine die Abwassergrenzwerte eingehalten werden können.

In anderen Abwasseremissions-VO sind sehr wohl Grenzwerte für Schwermetallemissionen vorgesehen. In diesen Branchen werden auch technische Verfahren zur Elimination wie z.B. Fällung, Ionenaustausch, Nanofiltration oder Elektrolyse, besonders in konzentrierten Abwassersträngen eingesetzt.

Neuere Verfahren der Schwermetallentfernung setzten z.B. Algen ein (Becker, 1983), wobei das Ergebnis nicht befriedigend war. Ein besseres Ergebnis erzielten Polprasert und Charnpratheep (1989) mit Aufwuchsflächen in einem Stabilisierungsteich, durch die Spitzenbelastungen verglichen mit Teichen ohne Aufwuchsflächen vermindert werden konnten. Amarasungha und Williams (2007) stellten fest, dass auch Teerückstände eine gute Adsorptionskapazität für Cd (48 mg g^{-1}) und Pb (65 mg g^{-1}) zeigten, wobei 90% der Adsorption innerhalb der ersten 15 - 20 min stattfand.

Wissenschaftliche Ansätze zur Entfernung von Schwermetallen werden auch mit anorganischen Gerüstsubstanzen wie z.B. Dithiocarbamat-versetztem Polymer/Organo-Smektit-Kompositen gemacht, wobei maximale Adsorptionen von 170.7 mg g^{-1} für Pb^{2+} ; 82.2 mg g^{-1} für Cd^{2+} und 71.1 mg g^{-1} für Cr^{3+} erzielt wurden (Say et al., 2006). Kalziniertes Phosphat (CP) wurde von Aklil et al. (2004) zur Entfernung von Schwermetallen herangezogen. Die Adsorptionskapazität war bei pH 5 für Pb^{2+} 85.6 , für Cu^{2+} 29.8 , und für Zn^{2+} 20.6 mg g^{-1} .

Von Marchioretto (2003) wurden Löslichkeitsversuche mit verschiedenen organischen und anorganischen Säuren bei unterschiedlichen pH und Redoxbedingungen (O_2 und H_2O_2) in anaeroben Klärschlämmen durchgeführt. Die Löslichkeit von Kupfer wurde stark durch Oxidationsmittel beeinflusst. Es wurden zwei Leachingstrategien vorgeschlagen: physisch-chemisch (HCl und oxidative Stufe bzw. H_2O_2) und biologisch-physikalisch-chemisch (Eisen (II) und elementarer Schwefel als Bio-Leaching) im sauren Bereich.

In Abläufen von großen kommunalen Kläranlagen in Österreich werden derartige Verfahren zurzeit - wenn überhaupt - nur zu Versuchszwecken angewendet.

2.2. Ionische Flüssigkeiten

2.2.1. Allgemeine Betrachtungen

Ionische Flüssigkeiten repräsentieren eine relativ neue Klasse niedrigschmelzender Salze, die definitionsgemäß einen Schmelzpunkt kleiner $100^\circ C$ besitzen. Über diesem definierten Punkt werden Salze üblicherweise als „molten salts“ (geschmolzene Salze) bezeichnet. Ionische Flüssigkeiten sind zumeist aus großen, möglichst asymmetrischen organischen Kationen wie Imidazolium, Pyridinium oder quaternären langkettigen Ammonium- oder Phosphoniumsubstanzen und verschiedenen anorganischen oder organischen Anionen aufgebaut. Sie zeichnen sich durch einen kaum messbaren Dampfdruck, Zersetzungstemperaturen von oft bis zu $400^\circ C$ und ein großes elektrochemisches Fenster aus, innerhalb dessen sie nicht reduzierbar oder oxidierbar sind. Zu ihren besonderen Eigenschaften zählen auch die im Vergleich zu „gewöhnlichen“ anorganischen Salzen (z.B. Natriumchlorid) sehr niedrigen Schmelzpunkte sowie der große Flüssigkeitsbereich. Dieser ist nach unten durch die Erstarrungs- oder Glasbildungstemperatur, nach oben nur durch die Zersetzungstemperatur limitiert, die bei gleichem Kation im Allgemeinen vom Anion abhängig ist (Huddleston et al., 2001). Unter dieser Temperatur sind sie nicht brennbar. Ionische Flüssigkeiten sind durch den vernachlässigbaren Dampfdruck über den gesamten Flüssigkeitsbereich verwendbar, da sie nicht flüchtig sind und daher auch nicht in die Atmosphäre gelangen können (Ngo et al., 2000).

Der Grundstein wurde 1914 durch P. Walden gelegt, der durch die Reaktion von Ethylamin mit Salpetersäure Ethylammoniumnitrat mit einem Schmelzpunkt von 12 °C als ionische Flüssigkeit erhielt (Walden, 1914). Damals wurde dieser vielversprechenden Substanzklasse allerdings noch nicht viel Bedeutung zugemessen. Ab den 1960er Jahren bündelte sich das Interesse an ionischen Flüssigkeiten hauptsächlich auf deren elektrochemischen Eigenschaften. Nach der Pionierarbeit von King, Wilkes und Carlin wurden Chloroaluminatschmelzen, basierend auf Butylpyridinium und Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Eutektika, z.B. für Batterieelektrolyte entwickelt (Wasserscheid und Welton, 2008). Um schwerer reduzierbare Flüssigkeiten und ein größeres elektrochemisches Fenster zu erhalten, wurden wenig später Dialkylimidazoliumkationen eingesetzt, die in Verbindung mit den Aluminiumchloridanionen zwar niedrigschmelzend, aber immer noch sehr feuchtigkeitsempfindlich waren (Wilkes et al., 1982).

Durch geeignete Wahl von Kation und Anion sind die Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit, wie z. B. Hydrophobizität/Hydrophilie und somit die Löslichkeit in gewünschten Medien oder die Polarität steuerbar. Nach Abstimmen der gewünschten Lösungsmitelegenschaften können ionische Flüssigkeiten z. B. als „grüner“ Ersatz von flüchtigen organischen Lösungsmitteln (VOCs, volatile organic compounds) verwendet werden, da sie im Vergleich zu VOCs nicht brennbar und flüchtig sind, wodurch keine giftigen Dämpfe eingeatmet oder in die Umwelt gelangen können. Über die tatsächliche Toxizität von IF existieren allerdings nur begrenzte Informationen. Laut Reinhardt et al. (2008) sind ionische Flüssigkeiten der effektiven Giftigkeit nach etwa im selben Bereich wie konventionelle flüchtige organische Lösungsmittel einzuordnen. Ein nicht unerheblicher Vorteil zusätzlich zur Nicht-Flüchtigkeit von ionischen Flüssigkeiten gegenüber VOCs besteht allerdings darin, dass sie viele Reaktionen als Reaktionsmedium zusätzlich beschleunigen. Daher werden IF gerne als Katalysatoren für z.B. Friedel-Crafts-Reaktionen, Veresterungen, Hydroborierungs-Alkylierungen oder Hydrierungen verwendet (Gordon, 2001; Wang et al., 2003; Kusari et al., 2008; Hardacre et al., 2008).

Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel und Katalysatoren für organische Reaktionen wurde etwa zur selben Zeit mit der Einführung der

Dialkylimidazoliumkationen entdeckt, da sich die neu erhaltenen Flüssigkeiten weniger tauglich für elektrochemische Anwendungen wie ursprünglich geplant zeigten, dafür aufgrund des Lewis-Säuren-Charakters der Anionen umso mehr als Katalysatoren für z.B. Friedel-Crafts-Reaktionen (Boon et al., 1986).

Erst Anfang 1992 wurden die ersten luft- und feuchtigkeitsstabilen Flüssigkeiten von Wilkes und Zaworotko entwickelt, die hydrophobe Anionen wie Hexafluorophosphat oder Tetrafluoroborat beinhalteten, die sogenannten ionischen Flüssigkeiten der zweiten Generation (Wilkes und Zaworotko, 1992).

Ionische Flüssigkeiten werden heutzutage auch großtechnisch industriell eingesetzt. Aktuelles erfolgreiches Beispiel ist der BASIL-Prozess der Firma BASF. Hier wird 1-Methylimidazol als Säurefänger eingesetzt, wodurch statt eines festen Salzes eine ionische Flüssigkeit entsteht. Dadurch wird der gesamte Prozess und die Handhabung des Reaktionsgemisches erleichtert und die zusätzliche Wirkung der IF als Katalysator ausgenutzt (Volland et al., 2003).

Diese Entwicklungen weckten nun das Interesse vieler Arbeitsgruppen und trieben die Forschung an ionischen Flüssigkeiten rasch voran. Immer mehr ionische Flüssigkeiten sowie Anwendungsmöglichkeiten für diese wurden entwickelt und die Zahl der wissenschaftlichen Publikationen stieg vor allem innerhalb der letzten 10 Jahre rasant an.

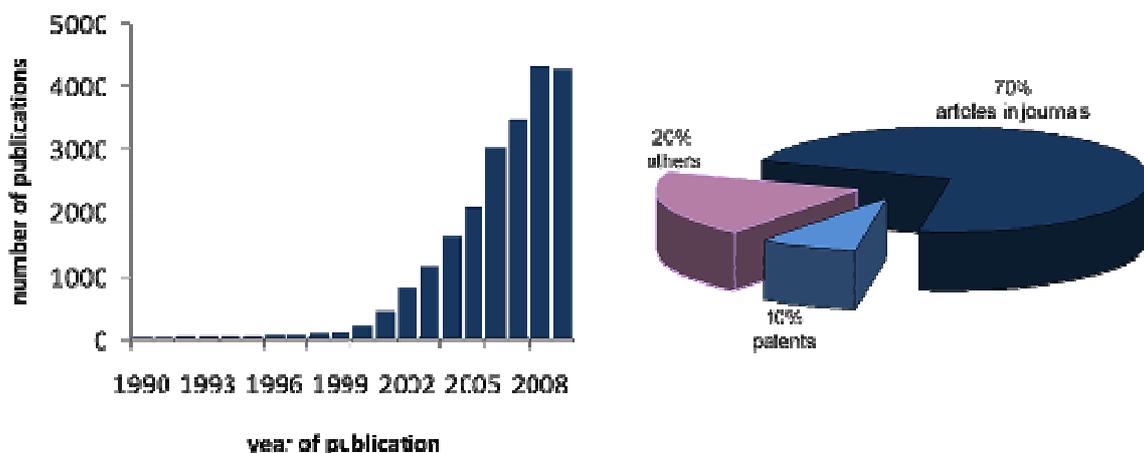


Abbildung 8. Zunehmendes Interesse an ionischen Flüssigkeiten: Anzahl der erschienenen Publikationen pro Jahr (1990-2010, links) und Art der Publikation (rechts). Ermittelt mit SciFinder® mit dem Suchbegriff "ionic liquids".

Es wird geschätzt, dass es in etwa 10^{18} verschiedene Kombinationsmöglichkeiten gibt (Rogers und Seddon, 2003). Aus der Vielfalt der verschiedenen Ionen ist ersichtlich, dass durch entsprechendes Design ganz spezielle Eigenschaften der Substanz erzeugt werden können. Somit lässt sich durch richtige Wahl der Ionen ein für eine gewünschte Anwendung spezifisches Verhalten erzielen.

Durch geschickte Kombination aus Kation und Anion lassen sich nicht nur die Hydrophobizität/Hydrophilie, sondern auch Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Viskosität, Dichte, Polarität und thermische Stabilität der gewünschten ionischen Flüssigkeit abstimmen.

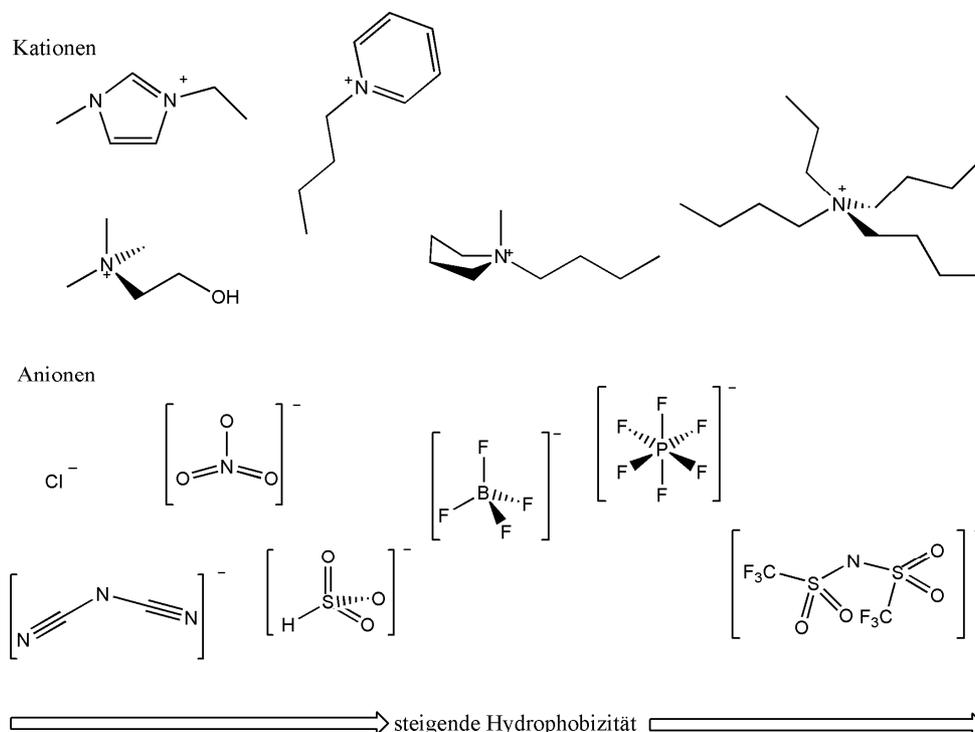


Abbildung 9. Gängige Kationen und Anionen und ihre relative Hydrophobizität (Wasserscheid und Welton, 2008).

Das zusätzliche Einbringen von diversen funktionellen Gruppen an Kation oder Anion ermöglicht es, ionische Flüssigkeiten für eine gewünschte Anwendung speziell zu „designen“ („anwendungsspezifische ionische Flüssigkeiten“ oder „task specific ionic liquids“, TSILs). So wurden beispielsweise schon TSILs am Kation mit primären Aminogruppen funktionalisiert für die reversible CO_2 -Aufnahme entwickelt (Bates et al., 2002), oder TSILs mit Sulfonsäuregruppen, die simultan die Rolle des Katalysators und

des Lösungsmittels für Veresterungen übernehmen können (Wang et al., 2003). 2006 zeigten Fei und Kollegen in einer ausführlichen wissenschaftlichen Publikation das Konzept funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten und deren möglichen Einsatz (Fei et al., 2006). Ausgewählte funktionalisierte Kationen und Anionen sind in folgender Abbildung dargestellt:

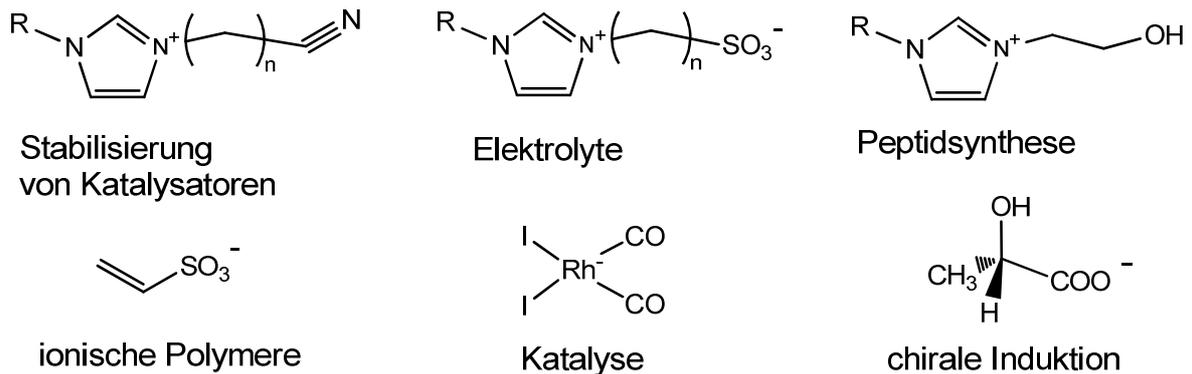


Abbildung 10. Ausgewählte funktionalisierte ionische Flüssigkeiten und deren Anwendung (Fei et al., 2006).

Dabei ist interessant hervorzuheben, dass für kationenfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten hauptsächlich Imidazol als Vorstufe verwendet wurde, während Pyridin oder Phosphin bis jetzt weit weniger verwendet wurden.

Die Entwicklung an anionenfunktionalisierten Flüssigkeiten steht weitgehend noch am Anfang.

2.2.2. Herstellung ionischer Flüssigkeiten

Die Herstellung, also die Synthese von ionischen Flüssigkeiten, stellt für den präparativ ausgebildeten Chemiker im Grunde keine Schwierigkeit dar. Die Synthese erfolgt dabei generell in zwei Stufen: Die Bildung des gewünschten Kations wird (meist) durch eine sogenannte Quaternisierungsreaktion mit einem Alkylhalogenid erreicht; das gewünschte Produkt wird dann durch einen Austausch des Halogenidanions erhalten. Dieser Anionenaustausch kann durch mehrere Möglichkeiten realisiert werden. In Abbildung 11 sind mehrere dieser Austauschreaktionen dargestellt, wobei sowohl die Verwendung einer Säure, eines Alkali- bzw. Erdalkalisalzes oder die Verwendung eines Silbersalzes zu einem Anionenaustausch führen kann. Es sei dabei erwähnt, dass der

zweite Schritt oftmals nicht mehr gewünscht ist, sondern halogenidbasierende ionische Flüssigkeiten das Zielprodukt darstellen. Ebenso ist der erste Schritt oft nicht nötig wenn halogenidhaltige ionische Stoffe bereits kommerziell erhältlich sind und nur noch ein Anionenaustausch durchzuführen ist.

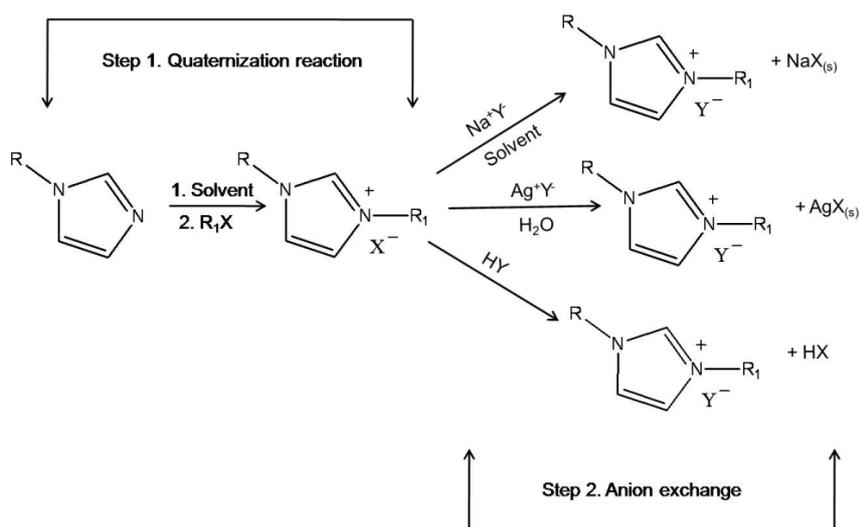


Abbildung 11. Geläufige Syntheserouten (X- Halogenidanion, Y- ausgewähltes Anion).

Auch wenn die Herstellung nach dem oben erwähnten 2-Stufen Verfahren für den erfahrenen Fachmann kein Problem an sich darstellt, sei an dieser Stelle hervorzuheben dass oft auch nur kleine Verunreinigungen in den hergestellten ionischen Flüssigkeiten einen enormen Einfluß auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser haben, was zur Unbrauchbarkeit der Flüssigkeiten für bestimmte Anwendungen führen kann. So haben Seddon und Kollegen (2000) zum Beispiel gezeigt, dass ein Restchloridgehalt (nach dem Anionenaustausch) von 3 mol kg^{-1} in imidazoliumbasierenden Flüssigkeiten zu einer Erhöhung der Viskosität von 150% führen kann (Seddon et al., 2000a). Die Anwesenheit von Aceton während der Synthese (in nicht vollständig getrockneten Reaktionsgefäßen) kann beispielsweise die Farbe der hergestellten Produkte beeinflussen. Eigenschaften wie Dichte und Viskosität ionischer Flüssigkeiten werden auch gravierend von ihrer Hygroskopie beeinflusst.

In vielen Fällen ist daher eine zeitaufwendige Aufreinigung der ionischen Flüssigkeiten notwendig, bevor diese für die gewünschte Anwendung auch eingesetzt werden

können. Dabei hängt die Art und Reinigung sehr stark von den Synthesebedingungen sowie der „Natur“ der erhaltenen Rohflüssigkeiten ab.

Klassische Reinigungsmethoden beinhalten zum Beispiel Filtration, Säulenchromatographie, Vakuumdestillation und verschiedenste Entfärbungsmethoden wie die Verwendung von Aktivkohle. Leider führen viele dieser Methoden oft zu einem erheblichen Verlust an Ausbeute und machen die Herstellung von „reinen“ ionischen Flüssigkeiten zu einem zeitaufwendigen und kostspieligen Verfahren.

Des Weiteren ist die Herstellung von funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten (TSILs) keineswegs mehr so einfach wie das schematisch dargestellte 2-Stufen Verfahren der „klassischen“ unfunktionalisierten Flüssigkeiten (Abbildung 11).

Um das Problem der Verunreinigungen – vor allem von Halogeniden – zu vermeiden, wird in neueren Synthesestrategien versucht anstatt Alkylhalogeniden Karbonate, Tosylate oder Sulfate als Alkylierungsreagenzien einzusetzen (Seddon et al., 2000b; Bradaric et al., 2003). Als Beispiel sei hier die patentierte Karbonatbasierende CBILS Route der Firma Proionic hervorgehoben oder die Verwendung von Alkylsulfaten (Bradaric et al., 2003; Kalb, 2005). Durch Verwendung Letzterer konnte die Verbindung ECOENGTM 212 (1-Ethyl-3-Methylimidazoliumethylsulfat) synthetisiert werden, die einerseits keine Verunreinigung an Halogeniden aufweist und andererseits als sicher und untoxisch gilt (ELINCS, 2010).

Es ist allerdings auch möglich, aus preislich lukrativen und kommerziell erhältlichen halogenidhaltigen Vorstufen reine ionische Flüssigkeiten mit hoher Ausbeute zu erhalten. Hierbei kann man durch Optimierung der Synthesebedingungen Verunreinigungen weitgehend vermeiden bzw. ausschließen. Um diese Möglichkeit vorzustellen, werden zwei „Familien“ an ionischen Flüssigkeiten im Folgenden näher beschrieben, da sie für die Projektrealisierung von Bedeutung waren. Im Jahre 2006 präsentierten Mikkola und Kollegen eine neue Familie von kostengünstigen ionischen Flüssigkeiten basierend auf der im Tonnenmaßstab kommerziell erhältlichen Verbindung Tricaprylylmethylammoniumchlorid (Aliquat[®] 336) (Mikkola et al., 2006). Aliquat[®] 336 selbst ist bereits eine ionische Flüssigkeit, da dieses bei Raumtemperatur

flüssig vorliegt. Aliquat[®] 336 besteht aus verschiedenen quatären Ammoniumkationen mit einer eindeutig festgelegten Zusammensetzung aus C₆, C₈ und C₁₀ Kohlenwasserstoffketten und Chloridanionen. Durch einen einfachen Anionenaustausch kann das gewünschte Anion eingebracht werden um die entsprechende ionische Flüssigkeit zu erhalten. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 12 die Herstellung der bei Raumtemperatur flüssig vorliegenden hydrophoben ionischen Flüssigkeit Tricaprylylmethylammoniumhexafluorophosphat durch Verwendung von Aliquat 336 und dem Alkalisalz Natriumhexafluorophosphat dargestellt.

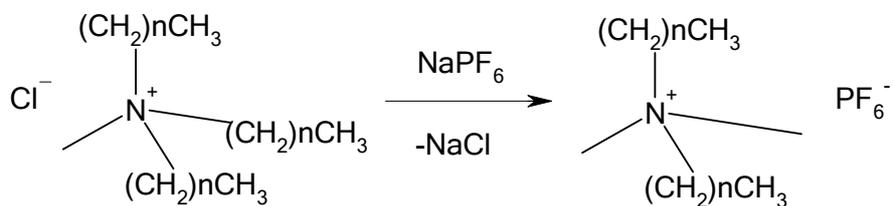


Abbildung 12. Herstellung der kostengünstigen ionischen Flüssigkeit Tricaprylylmethylammoniumhexafluorophosphat, [A336][PF₆], mit Aliquat[®] 336 als Vorstufe (Mikkola et al., 2006).

Mikkola und Kollegen zeigten, dass eine Reihe weiterer Anionen (z.B. Tetrafluoroborat, Acetat, Nitrat, etc.) gegen Chlorid ausgetauscht werden können und dass die Hexafluorophosphathältige Aliquat-Verbindung (siehe Abbildung 12) mit Palladium beladen erfolgreich für die Hydrogenierung von Citral eingesetzt werden konnte (Mikkola et al., 2006).

An dieser Stelle sei hervorzuheben, dass die Aliquat-basierenden Verbindungen sehr hydrophob, also nicht (oder besser: sehr begrenzt) wasserlöslich sind, wobei die Hydrophobizität durch das quatäre Kation bestimmt wird. Das ist im Gegensatz zu Imidazolium- und Pyridiniumverbindungen, deren Wasserunmischbarkeit meist nur durch das Einbringen stark fluoridhaltiger Anionen erreicht werden kann, von Vorteil, da bekannt ist, dass fluorhaltige Anionen der Hydrolyse unterliegen können und diese Hydrolyseprodukte gegenüber (aquatischen) Organismen toxisch wirken können (Swatloski et al., 2003; Pham et al., 2010).

Eine weitere Klasse von interessanten hydrophoben und durchaus kostengünstigen ionischen Flüssigkeiten lässt sich durch die Verwendung von langkettigen

phosphorhaltigen Verbindungen. Als Beispiel sei die bei der Firma Cytec kommerziell erhältliche Verbindung Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid (Cyphos[®] IL 101) erwähnt (Robertson, 2001; Bradaric et al., 2003). Hydrophobe und fluorfreie Verbindungen können analog wie durch den bei Aliquat[®] 336 gezeigten Anionenaustausch synthetisiert werden. Im Allgemeinen besitzen phosphoniumbasierende ionische Flüssigkeiten einige Vorteile gegenüber den ammoniumbasierenden Flüssigkeiten. Sie besitzen durchwegs eine höhere thermische Stabilität und können so auch bei höheren Temperaturen in unterschiedlichen Prozessen eingesetzt werden (Bradaric et al., 2003; Fraser und MacFarlane, 2009). Als Beispiel für eine Cyphos[®] IL 101 basierende ionische Flüssigkeit sei in folgender Abbildung 13 die Herstellung der (nach unserem besten Wissen) ersten hydrophoben paramagnetischen Flüssigkeit der Welt dargestellt.

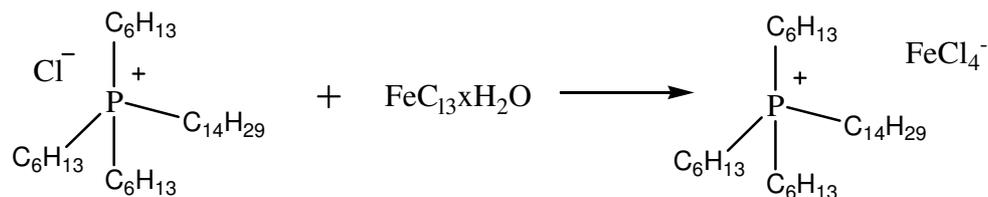


Abbildung 13. Herstellung der paramagnetischen ionischen Flüssigkeit Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumtetrachloroferrat (Del Sesto et al., 2008).

Diese Verbindung mit dem Namen Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumtetrachloroferrat, die von einem Magnet angezogen wird, kann als sogenannter „Flüssigmagnet“ bezeichnet werden und wurde erstmals von Del Sesto und Kollegen (2008) publiziert.

An Hand der aufgezeigten Beispiele zeigt sich, dass durch die entsprechende Wahl des Kations, des Anions sowie an Kation oder Anion angebrachten „funktionellen“ Komponenten ionische Flüssigkeiten realisiert werden können, die ganz bestimmte Eigenschaften besitzen und für gewünschte Anwendungen einsetzbar sind.

2.2.3. Ionische Flüssigkeiten (IF) als Extraktionsmittel

Auf Grund der großen Anzahl an Möglichkeiten unterschiedlichste Kationen und Anionen zu ionischen Flüssigkeiten zu kombinieren ist es nicht überraschend, dass hydrophobe Flüssigkeiten auch bereits als Extraktionsmittel für Schwermetalle in der Literatur untersucht wurden.

Mehrere Arbeitsgruppen wählten zu diesem Zweck Imidazolium basierende Flüssigkeiten mit fluorierten Anionen (wie z.B. Hexafluorophosphat), um Schwermetalle wie Kupfer, Nickel oder Zink aus wässrigen Phasen zu extrahieren (Kozonoï und Ikeda, 2007; Fujii et al., 2008; Umabayashi et al., 2008; Zuo et al., 2008). Die experimentellen Ergebnisse unterstützten einerseits die These, dass zusätzlich zu klassischen physikalischen Absorptionsprozessen die Imidazoliumkationen gegen die Schwermetalle ausgetauscht wurden, andererseits konnte oft auch ein simultaner Anionenaustausch nachgewiesen werden. Germani et al. (2007) untersuchten die Extraktion von Quecksilber aus wässriger Lösung mit Imidazoliumkationen unterschiedlicher Kettenlänge und Hexafluorophosphat als Anion. Es konnte gezeigt werden, dass die Extraktionseffizienz mit zunehmender Kettenlänge am Kation erhöht werden konnte und so der Extraktionsprozess stark durch die Hydrophobizität der ionischen Flüssigkeit bestimmt wird.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Verwendung von Hexafluorophosphat als Anion aber als bedenklich angesehen werden muss, da dieses Anion hydrolyseempfindlich ist und die Bildung von Fluorwasserstoffsäure stattfinden kann. Dies kann zu negativen Auswirkungen auf die Umwelt führen und schränkt somit den realen Einsatz dieser Verbindungen ein (Swatloski et al., 2003).

Eine weitere Möglichkeit, ionische Flüssigkeiten als effiziente und vor allem selektive Extraktionsmittel für Metalle einzusetzen, ist das Einbringen von bekannten Komplexbildnern in die wässrige Phase oder in die ionische Flüssigkeit selbst (z.B. Wei et al., 2003; Sun et al., 2008). Das Hinzufügen von Komplexbildnern in die wässrige Phase vor dem Extraktionsprozess ist definitiv ungeeignet für reale Abwasserproben, durch das Einbringen von organischen Stoffen wie Calixarenen, Quinolinderivaten, Thenoyltrifluoraceton oder Kronenether in die ionische Flüssigkeit konnte aber die Extraktionseffizienz und Selektivität für bestimmte Metalle signifikant erhöht werden

(Visser et al., 2000; Dietz und Zielawa, 2001; Shimojo und Goto, 2004; Stepinski et al., 2005; Ajioka et al., 2008; Dietz und Stepinski, 2008; Dietz et al., 2008; Kidani et al., 2008). So konnten Dietz und Stepinski (2008) erfolgreich Strontium aus sauren Nitratlösungen mit ionischen Flüssigkeiten extrahieren, die mit einem Kronenether versetzt wurden. Es zeigte sich jedoch auch hier nicht nur eine selektive Aufnahme des Metalls durch das Komplexmierungsmittel, vielmehr wurde ein Austausch eines kationischen Strontium-Kronenether-Komplex mit dem Imidazoliumkation der ionischen Flüssigkeit beobachtet. Weiters zeigten Jensen et al. (2003) dass Lanthanoide zwar erfolgreich mit β -Diketonen enthaltenden Flüssigkeiten extrahiert werden konnten, der Mechanismus basierte aber auf einem Anionenaustausch.

Ein weiterer sehr vielversprechender Ansatz um toxische Metalle aus Abwasser zu entfernen ist die Verwendung von sogenannten aufgabenspezifischen ionischen Flüssigkeiten (engl.: Task Specific Ionic Liquids, TSILs), die gezielt für ihren Einsatz zur Schwermetallextraktion hergestellt werden können. Diese Flüssigkeiten enthalten kovalent gebundene funktionelle Gruppen an Kation oder Anion, welche eine hohe Affinität gegenüber ausgewählten Metallen besitzen. Diese TSILs, die entsprechende "metallanziehende" Gruppen besitzen, zeichnen sich also dadurch aus, dass sie die außergewöhnlichen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten (z.B ihren kaum messbaren Dampfdruck oder ihre oft vorhandene Unbrennbarkeit) mit denen klassischer Extraktionsmittel verbinden. TSILs sollten also sowohl als organische Phase (Mischungslücke mit wässriger Phase) als auch als Extraktionsmittel dienen und Probleme wie Ausbluten (Lösen der ionischen Flüssigkeit in der wässrigen Phase) oder Verlust des Extraktionsmittels in die wässrige Phase vermeiden.

Studien des letzten Jahrzehnts haben gezeigt, dass TSILs mit Thiol-, Thiourea-, Thioether, Hydroxy, Phosphoryl oder Ethylenglykol toxische Schwermetalle wie Quecksilber, Cadmium oder Metalloxide aus wässriger Phase entfernen konnten (Visser et al., 2002; Fraga-Dubreuil et al., 2002; Kalb et al., 2006; Ouadi et al., 2007, Egorov et al., 2010).

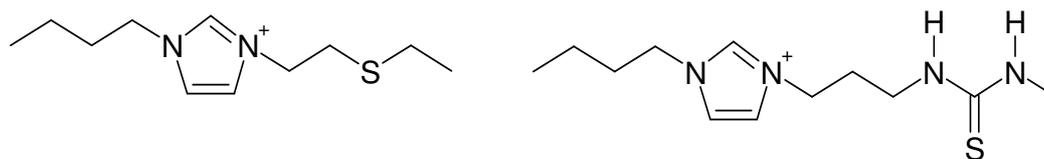


Abbildung 14. TSILs zur Schwermetallextraktion (Visser et al., 2002).

Papaiconomou et al. (2008) erreichten durch mit Thioether- und Nitrilgruppen funktionalisierten TSILs sogar Verteilungskoeffizienten > 1000 für die Schwermetalle Kupfer und Palladium.

Ein interessantes Konzept veröffentlichten auch Harjani et al. (2006 und 2008). Durch Funktionalisierung ionischer Flüssigkeiten mit Ethylaminodiessigsäure- (EDA) Gruppen konnten sie erfolgreich Kupfer aus wässriger Lösung extrahieren. Kristallstrukturanalysen und ICP-MS Studien bestätigten die Bildung oktahedralear Kupferkomplexe mit der funktionellen Gruppe der ionischen Flüssigkeit. Ähnliche Ergebnisse erzielte diese Arbeitsgruppe auch durch die Verwendung von Salicylaldoxim als Ligand (Naik et al., 2008).

Einige Arbeitsgruppen versuchen auch, die ionische Flüssigkeit nicht direkt als Flüssigextraktionsmittel einzusetzen sondern diese in eine Membran zu immobilisieren. Sogenannte "supported liquid membranes" (SLMs), die aus einem porösen Material (organisch oder anorganisch) bestehen und mit einer ionischen Flüssigkeit gefüllt werden können, wurden bereits bezüglich ihrer Metallextraktionsfähigkeit evaluiert. Es wurde zum Beispiel Tricaprylylmethylammoniumchlorid (Aliquat[®] 336) als effizientes "Füllmaterial" zur selektiven Extraktion von Cobalt aus salzsauren Lösungen untersucht. Dabei konnte diese ionische Flüssigkeit tragende Membran auch zwischen zwei Phasen geklemmt werden und so Cobalt aus einer „Ausgangslösung“ (salzsaure Lösung) in eine wässrige Empfängerlösung transportiert werden (Kao und Juang, 2005). Der Transportmechanismus konnte dabei als Kombination aus Ionenaustausch mit verschiedenen simultan stattfindenden Diffusionsprozessen - die stark von der Ausgangsmatrix abhängig sind - beschrieben werden (Kemperman et al., 1996; De Gyves und De San Miguel, 1999).

Neben diesen Flüssigmembranen findet man in der Literatur auch Untersuchungen mit sogenannten "Polymer inclusion membranes" (PIMs). Dabei handelt es sich um Membrane, die aus hochmolekularen Polymeren bestehen (wie z.B. Polyvinylchlorid, PVC, oder Zellulosetriacetat, CTA), in die eine ionische Flüssigkeit eingebettet werden kann. Rahman and Brazel (2006) zeigten, dass die ionische Flüssigkeit nicht unbegrenzt in das hochmolekulare Trägermaterial eingebettet werden kann, da sie auch als Weichmacher wirkt und die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Membrane stark von dem Verhältnis des eingesetzten Polymers und der ionischen Flüssigkeit abhängig sind. Interessanterweise wurde bis jetzt hauptsächlich Aliquat 336 als ionischer "Metalltransporter" (z.B. für Au(III) (Argiropoulos et al., 1998); Cd(II), Cu(II) (Wang et al., 2000); Co(II) (Blitz-Raith et al., 2007); Pd(II) (Kolev et al., 2000); Zn(II) (Juang et al., 2004a)) untersucht.

Ein anderes Konzept wurde kürzlich von Zhu und Kollegen publiziert (Zhu et al., 2009). Sie verwendeten "Merrifield Resin", ein kommerziell erhältliches auf Polystyrol basierendes Polymer mit endständigen Chloridgruppen. Durch eine Quaternierungsreaktion (siehe Abbildung 11) konnten sie N-Methylimidazol an Polystyrol immobilisieren und erhielten dadurch eine polymer-basierende Imidazoliumverbindung mit Chlorid als Anion. Dieses funktionalisierte Polymer konnte erfolgreich zur Entfernung von Chrom(VI) aus wässrigen Lösungen (pH-Bereich 1-12) verwendet werden, wobei der Mechanismus als Anionenaustausch von Chlorid mit den Spezies CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ und HCrO_4^- vorgeschlagen wurde. Durch die Verwendung einer NaOH/NaCl Mischung zur Desorption der Chrom(VI)-Spezies konnte das Resin ohne Verlust an Extraktionseffizienz rezykliert werden. Es sei an dieser Stelle aber darauf hingewiesen dass hier keine ionische Flüssigkeit an sich immobilisiert wurde, sondern erst durch den Immobilisierungsschritt eine einer ionischen Flüssigkeit ähnliche Struktur generiert wurde. Auch wenn weitere Arbeitsgruppen zeigen konnten dass sich ionische Flüssigkeiten auch kovalent an unterschiedliche Oberflächen binden lassen (Riisager et al., 2006; Zhao et al., 2006; Chen et al., 2007; Jia et al., 2008), ist die Verwendung dieser immobilisierten funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten als Extraktionsmittel zur Entfernung von Schwermetallen aus realen Abwässern bis dato kaum bis gar nicht beschrieben. Bekannt ist die Arbeit von Mysedenova et al. (2008), die mittels polymer-

gebundenen Phosphonium-basierenden ionischen Flüssigkeiten Platingruppenelemente aus wässriger Phase zur analytischen Aufkonzentrierung einsetzen konnten.

In einer aktuellen Veröffentlichung beschrieben Guibal et al. (2009), dass eine Immobilisierung der ionischen Flüssigkeit Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid (Cyphos[®] IL 101) in Alginat erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die so in ein Biopolymer "eingekapselte" ionische Flüssigkeit konnte effizient zur Entfernung von Palladium, Platin, Gold oder Quecksilber aus salzsauren Lösungen eingesetzt werden.

3. METHODIK

3.1. Analytische Bestimmung ausgewählter Metalle in wässriger Phase

3.1.1. Anforderungen und Ziele an die Methoden zur Metall- und Speziesanalytik

Die Untersuchung des Eliminationsverhaltens von IF bezüglich Metallen und Metallspezies in Modellgemischen sowie in Abwasser- und Oberflächenwasserproben stellt äußerst hohe Anforderungen an die verwendete analytische Methodik. Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden die Metalle und Metallverbindungen Pt, Sn, Pb, Hg, Ni, Cd, Tributylzinn, Dibutylzinn, Monobutylzinn, Cisplatin, Carboplatin und Oxaliplatin untersucht. Zusätzlich dazu wurde der Untersuchungsumfang – nach entsprechender Datenerhebung und Literaturrecherche – um die Elemente Ag, As, Cr, Cu und Zn erweitert. Als weiteres Element wurde Schwefel gemessen, um das Ausbluten von schwefelhaltigen IF zu ermitteln.

Zur Durchführung der Modellversuche sind für alle angegebenen Analyten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (NWG bzw. BG) im niedrigen $\mu\text{g L}^{-1}$ Bereich oder darunter zu erzielen. Im Falle einiger Metalle richten sich die erforderlichen NWGs bzw. BGs der Untersuchung von Realproben nach den geltenden gesetzlichen Richtwerten bzw. künftig geltenden Umweltqualitätszielen (UQZ) für Oberflächengewässer (Proposal for a Directive of the European Parliament, Annex 1). Diese liegen im Fall der prioritären Metalle (v.a. Hg, Cd) und der Organozinnverbindungen aufgrund ihres hochtoxischen Verhaltens in einem sehr niedrigen Konzentrationsbereich. Tabelle 3 fasst die künftig einzuhaltenden Umweltqualitätsziele für prioritäre Metalle für die wässrige Phase in Binnenoberflächenwasser zusammen.

Element	JD-UQZ_w [µg L⁻¹]	UQZ_w [µg L⁻¹]
Arsen	n. a.	24
Blei	2.1	2.1
Cadmium	≤ 0.08 ^a	0.08 ^a
Chrom	n. a.	8.5
Kupfer	n. a.	1.1
Nickel	1.7	1.7
Platin	n. a.	n. a.
Quecksilber	0.05	0.047
Silber	n. a.	0.08
Zinn	n. a.	n. a.
Tributylzinn	0.0002	0.00015
Zink	n. a.	8.6

^afür < 40 mg L⁻¹ CaCO₃; n.a.: nicht angegeben

Tabelle 3. Umweltqualitätsziele für prioritäre Metalle und ihre Verbindungen in Binnenoberflächenwasser als zulässiger Jahresdurchschnittswert (JD-UQZW) und gemäß Richtlinienvorschlag nach Artikel 16 der Richtlinie 2000/60/EG (Wasserrahmenrichtlinie) abgeleitete Qualitätsziele für ausgewählte Metalle in Oberflächenwasser (UQZW) (Proposal for a Directive of the European Parliament, Annex 1).

Dabei ist zu beachten, dass die zur Überwachung eines nachzuweisenden Qualitätszieles erforderliche analytische Bestimmungsgrenze bei 30% des nachzuweisenden Qualitätszieles liegen sollte (EK, 2007). Mit der eingesetzten Methode zur Multielementanalytik (Induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektrometrie) werden diese Vorgaben erreicht bzw. weitaus übertroffen (siehe Tabelle 4 und Tabelle 5).

Im Falle der Organozinnverbindungen wurde für Modellversuche zur Abklärung der Extraktionseffizienz ionischer Flüssigkeiten mit Methoden gearbeitet, welche Nachweisgrenzen zwischen 8 und 24 ng L⁻¹ für Tributylzinn (TBT) und deren Abbauprodukte Dibutyl- (DBT) und Monobutylzinn (MBT) aufweisen. Dies ist im Hinblick auf die in den Versuchen eingesetzten Konzentrationen ausreichend. Für Pt und Platincytopostatika (CPC) sind die mit den bestehenden analytischen Methoden

erzielbaren NWGs von 0.1- 0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ für die Studien an Modellgemischen und Realproben zur Untersuchung des Eliminationsverhaltens ionischer Flüssigkeiten für diese Spezies ausreichend.

3.1.2. Multielement Ultraspurenanalytik

Die Gesamtgehaltbestimmung der prioritären Metalle Pb, Hg, Ni und Cd, sowie der weiteren untersuchten Elemente Ag, As, Cu, Cr, Pt, S, Sn und Zn erfolgte in der Arbeitsgruppe für Analytische Chemie am Department für Chemie der Universität für Bodenkultur Wien mit Induktiv gekoppelter Plasma Massenspektrometrie (ICP-MS). Zur interferenzfreien Ultraspurenanalytik von Metallen und Metalloiden in wässrigen Proben wurde das Element 2 ICP-SFMS (Thermo Finnigan, Bremen, Deutschland) eingesetzt. Sämtliche Materialien, die mit den Proben in Berührung kamen (Probenbehälter, Pipettenspitzen, etc.), wurden mit einer speziellen Reinigungsprozedur vorgereinigt. Zum Verdünnen bzw. Ansäuern der Proben wurde ausschließlich ultrapures Wasser (subboiled) und ultrapure HCl (subboiled) bzw. ultrapure HNO_3 (double subboiled) verwendet. Probenvorbereitung und -analyse erfolgten in Reinräumen der Klasse 100000 (Probenvorbereitung) und 10000 (ICP-MS) in Werkbänken der Klasse 100. Die Quantifizierung der untersuchten Elemente erfolgte mittels externer Kalibration und interner Standardisierung mit Indium. Die Kalibrierlösungen wurden durch Verdünnung von Einzelelement-ICP-Standards der Fa. Merck unter Verwendung von hochreinem Wasser und hochreiner HNO_3 hergestellt. Als qualitätssichernde Maßnahme wurden alle Verfahren gemäß genormten Messprozeduren durchgeführt (DIN EN ISO 17294-1 und 17294-2). Zur Abschätzung der Richtigkeit der angewendeten Methode wurden zwei verschiedene Referenzmaterialien, SLRS-5 (River Water Reference Material for Trace Metals from the Ottawa River at Chenuaux, Ontario, National Research Council Canada) und TM 26.3 bzw. TM 28.3 (Low level fortified standard prepared from Lake Ontario water, National Water Research Institute) verwendet.

Tabelle 4 zeigt durchschnittliche instrumentelle Nachweisgrenzen (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für ICP-SFMS mittels Leerwertmethode (DIN 32645).

Die NWGs und BGs werden als 3-faches bzw. 10-faches der Standardabweichung eines mehrfach gemessenen Blindwertes ($n = 6$) bestimmt (DIN 32645). Ein Vergleich dieser Werte mit den in Tabelle 3 angeführten geforderten BG zeigt, dass ICP-SFMS

(Element 2) aufgrund der niedrigen NWGs und BGs für die Multielementspurenanalytik wässriger Umweltproben und aufgrund des weiten dynamischen Bereichs dieser Analysetechnik auch für höher belastete Prozess- und Abwasserproben geeignet ist.

	NWG	BG		NWG	BG
Arsen	0.005	0.017	Platin	0.0002	0.0006
Blei	0.002	0.007	Quecksilber	0.014	0.048
Cadmium	0.0003	0.001	Schwefel		
Chrom	0.004	0.015	Silber	0.0004	0.001
Kupfer	0.004	0.013	Zinn	0.001	0.003
Nickel	0.004	0.014	Zink	0.021	0.069

Tabelle 4. Durchschnittliche instrumentelle Nachweisgrenzen (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für ICP-SFMS mittels Leerwertmethode (DIN 32645) [$\mu\text{g L}^{-1}$].

Tuning Parameter		
ICP RF power		1350-1400 W
Sample gas		16 L min ⁻¹
Auxiliary gas		0.9 - 1.1 L min ⁻¹
Plasma gas		0.9 - 1.3 L min ⁻¹
Sample uptake rate		
PFA micro-flow nebulizer (self aspiration)		0.2 ml min ⁻¹
V-groove nebulizer ^a (peristaltic pump)		1.0 ml min ⁻¹
Gemessene Isotope		Methodenparameter
$m/\Delta m > 4500$	¹⁰⁷ Ag, ¹¹¹ Cd, ⁵² Cr, ⁶⁵ Cu, ²⁰² Hg, ⁶⁰ Ni, ²⁰⁸ Pb, ¹⁹⁵ Pt, ³² S, ¹¹⁸ Sn, ⁶⁶ Zn, ¹¹⁵ In	E-scan, 150% mass window 0.01 s sampling time 30 samples/peak 60% integration window
$m/\Delta m \geq 10000$	⁷⁵ As, ¹¹⁵ In	4 runs and 5 passes
^a für die Messung von Schwebstoffhaltigen Proben verwendet		

Tabelle 5. ICP-SF-MS Parameter zur Multielementanalytik.

3.1.3. Quantitative Bestimmung von Platinverbindungen

Die Bestimmung der Platinzytostatika Cisplatin, Carboplatin und Oxaliplatin sowie deren Abbauprodukte Mono- und Diaquacisplatin erfolgte in der Arbeitsgruppe für Analytische Chemie am Department für Chemie der Universität für Bodenkultur Wien mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) in Verbindung mit induktiv gekoppelter

Plasma Massenspektrometrie (ICP-MS). Die chromatographische Trennung erfolgte mittels RP-HPLC auf einer Pentafluorophenylpropyl-Silica-Säule (siehe Tabelle 6). Der Eluentenstrom wurde über eine Kapillare direkt in das Probeneintragssystem des ICP-MS eingeleitet. Die elementspezifische Detektion erfolgte gemäß den für das Elan 6100 DRC II in Tabelle 6 angeführten Bedingungen. Mit einem Injektionsvolumen von 3 μL können mit dieser Methode NWGs zwischen 0.09 und 0.15 $\mu\text{g L}^{-1}$ erreicht werden. Diese NWG sind im Hinblick auf eine Untersuchung des Eliminationsverhaltens ionischer Flüssigkeiten für diese Substanzen ausreichend.

HPLC		ICP-MS	
HPLC-Säule	Discovery HS-F5 150 x 2.1 mm	Nebulizer	PFA-ST
<i>Mobile Phase</i>		Spray chamber	Cyclonic
Eluent A	20 mM Ammoniumformiat (4 v/v% MeOH)	ICP RF power	1250 W
Eluent B	H ₂ O	Plasma gas	16 L min ⁻¹
Eluent C	MeOH	Auxiliary gas	1.15 L min ⁻¹
Flußrate	0.25 mL min ⁻¹	Sample gas	1.0 L min ⁻¹
Injektionsvolumen	3 μL	Scan mode	Peak hopping
Ofentemperatur	45°C	Dwell time/isotope	50 ms
<i>Gradientenprogramm</i>		<i>Gemessene Isotope</i> ¹⁹⁵ Pt	
Zeit [min]	A [%]	B [%]	C [%]
0	50	50	0
2	50	50	0
6	50	40	0
8	50	40	10
8.5	50	50	0
23	50	50	0

Tabelle 6. Chromatographische Bedingungen und ICP-MS Parameter zur elementspezifischen Detektion von Cisplatin, Carboplatin und Oxaliplatin.

Das nachfolgende Chromatogramm zeigt die Trennung eines gealterten Mischstandards (Inkubationszeit 24h bei 20°C) von Cisplatin, Carboplatin und Oxaliplatin. Neben den Peaks der intakten Drogen enthält das Chromatogramm weitere Peaks, die den Hauptabbauprodukten von Cisplatin (Monoaquacisplatin, $R_t = 2.2$ min und Diaquacisplatin, $R_t = 4.1$ min) zuzuordnen sind.

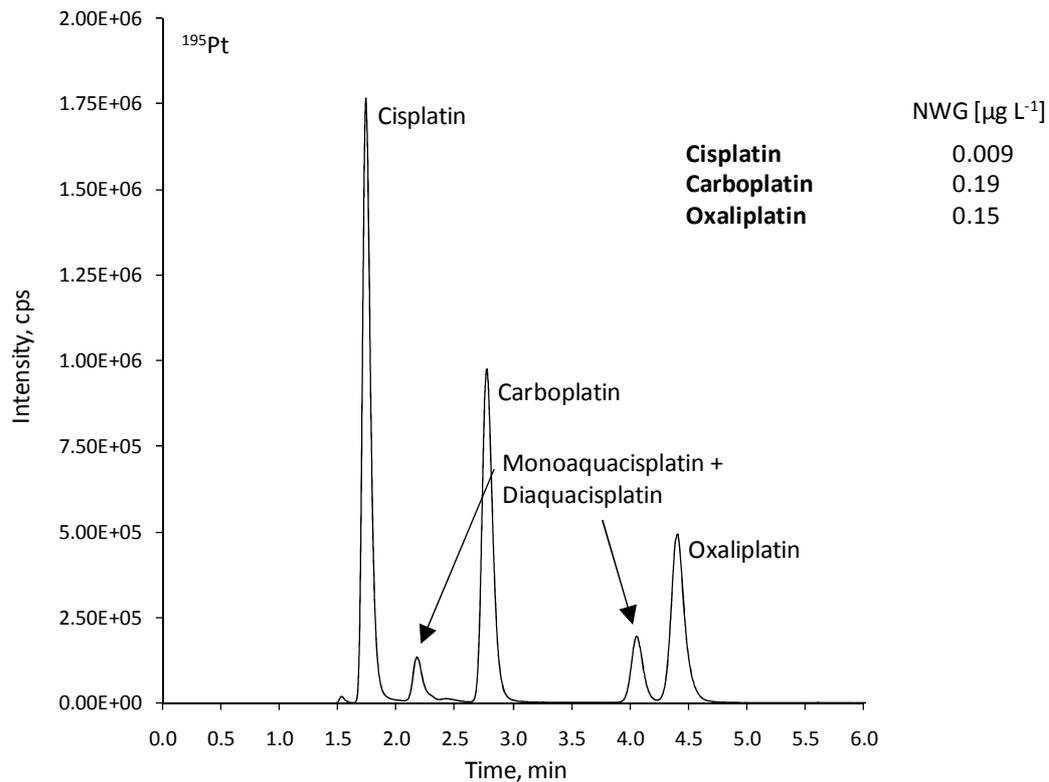


Abbildung 15. Chromatogramm einer gealterten Mischung (24 Stunden) von Cisplatin ($R_t = 1.7$ min), Carboplatin ($R_t = 2.7$ min) und Oxaliplatin ($R_t = 4.3$ min) in wässriger 10 mM CaCl_2 -Lösung. Trennung mittels Pentafluorophenylpropyl-funktionalisiertem Silica als stationäre Phase.

3.1.4. Bestimmung von Organozinnverbindungen

Die Bestimmungen von Tributylzinn (TBT), Dibutylzinn (DBT) und Monobutylzinn (MBT) wurde mittels Gaschromatographie in Verbindung mit induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (GC-ICP-MS) durchgeführt. Dabei kamen ein Gaschromatograph (GC) vom Typ Clarus 500 (Perkin Elmer SCIEX, Ontario, Kanada) und ein ICP-MS vom Typ ELAN 6100 DRC II (Perkin Elmer SCIEX, Ontario, Kanada), welche über ein kommerziell erhältliches beheiztes GC-Interface (RedShift s.r.l., Padua, Italien) miteinander verbunden sind, zum Einsatz. Abbildung 16 zeigt das instrumentelle set-up zur Organozinn-Speziierung.

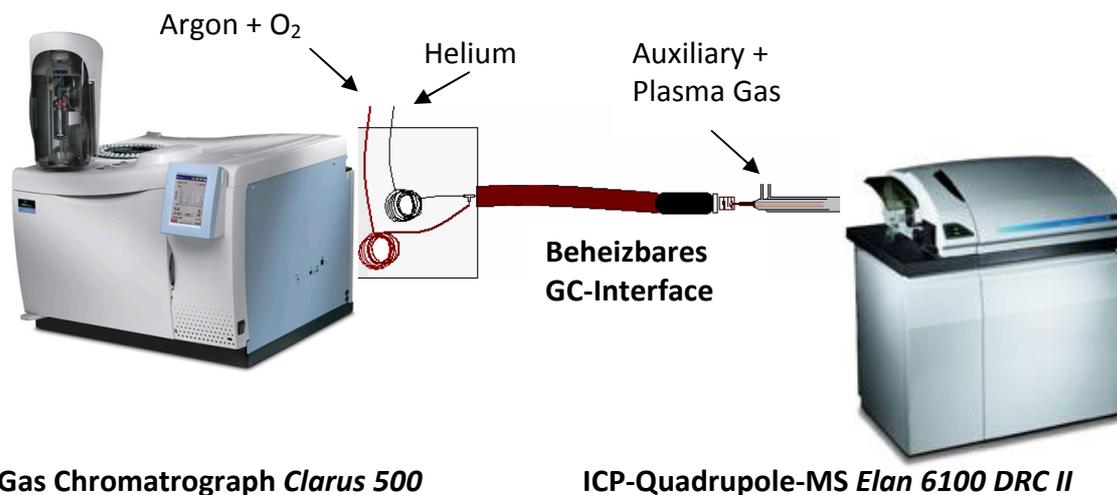


Abbildung 16. Instrumentelles set-up zur Organozinn-Speziierung.

Die Quantifizierung von MBT, DBT und TBT erfolgte mittels Isotopenverdünnungsanalyse unter Verwendung eines mit ^{119}Sn isotopenangereicherten, spezies-spezifischen Spikes von MBT, DBT und TBT (ISC Science, Oviedo, Spanien). Um die genannten Organozinnverbindungen einer gaschromatographischen Trennung zugänglich zu machen, wurden diese Verbindungen nach Zugabe des spezies-spezifischen Isotopenspikes mittels Natriumtetraethylborat (NaBEt_4) in wässriger Lösung bei pH 5.4 (Acetat-Puffer) alkyliert und anschließend in ein organisches Lösemittel (Hexan) extrahiert. Der organische Extrakt wurde mittels *splitless*-Injektion in den Gaschromatographen injiziert ($V_{\text{inj}} = 1.0 \mu\text{L}$). Die Details der chromatographischen Trennung sind in Tabelle 7 aufgelistet. Die elementspezifische Detektion erfolgte mittels ICP-MS unter Messung der Isotope ^{118}Sn , ^{119}Sn und ^{120}Sn . Die Quantifizierung erfolgte unter Verwendung des aus den GC-Peakflächen der jeweiligen Isotope experimentell bestimmten Isotopenverhältnisses $^{120/119}R$ mittels der nachfolgend angeführten IDMS-Gleichung (Gl. 1).

$$\text{Gl. 1} \quad c_x = \frac{c_y \cdot m_y}{m_x} \cdot \frac{(R_y - R_b)}{(R_b - R_x)} \cdot \frac{f_y}{f_x}$$

c_x : Konzentration des Isotopes im Spike [$\mu\text{g L}^{-1}$]

c_y : Zertifizierte Konzentration des angereicherten Isotopes im Spike [$\mu\text{g L}^{-1}$]

m_x : Einwaage Probe [g]

m_y : Einwaage Isotopen-Spike [g]

R_x : Natürliches Isotopenverhältnis von Referenz-Isotop zu Spike-Isotop

R_y : Zertifiziertes Verhältnis von Referenz- zu Spike-Isotop in der Spike-Lösung

R_b : Experimentell bestimmtes Isotopenverhältnis in der Mischung

f_x : Abundanz der Spike Isotopes in der Probe

f_y : Zertifizierte Abundanz des Spike-Isotopes in der Spike-Lösung

	GC		ICP-MS	
GC-Säule	Elite 5 MS (PerkinElmer)		Injector	0.8 mm ID
	5 m x 0.32 mm x 0.25 μ m		ICP RF power	1250 W
Trärgas	Helium		Plasma gas	16 L min ⁻¹
Flußrate	2.5 mL min ⁻¹		Auxiliary gas	0.7 L min ⁻¹
Injektionsvolumen	1 μ L (splitless)		Sample gas	1.0 L min ⁻¹
Injektortemp. A	250 °C		Add. Gas (O ₂)	10 mL min ⁻¹
Injektortemp. B	300 °C (Argon make up)		Scan mode	Peak hopping
Interface	280 °C		Dwell time/isotope	20 ms
<i>Temperaturprogramm</i>			<i>Gemessene Isotope</i>	¹¹⁸ Sn, ¹¹⁹ Sn, ¹²⁰ Sn
Zeit [min]	Temperatur	Heizrate		
0	60	-		
1	60	-		
7.3	250	30 °C min ⁻¹		
10.3	250	-		

Tabelle 7. Chromatographische Bedingungen und ICP-MS Parameter zur elementspezifischen Detektion von Monobutylzinn, Dibutylzinn und Tributylzinn nach Ethylierung mittels Natriumtetraethylborat.

Abbildung 17 zeigt ein Chromtogramm eines Mischstandards von MBT, DBT und TBT mit natürlicher Sn-Isotopenverteilung. Die ethylierten Butylzinnverbindungen erscheinen im Chromatogramm gut aufgetrennt als symmetrische Peaks bei Retentionszeiten (t_R) von 4.6 min (MBT), 5.7 min (DBT), 6.6 min (TBT) und 7.5 min (TeBT). Ohne Anreicherung liegen die Nachweisgrenzen bei Quantifizierung mit IDMS anhand des ¹²⁰Sn/¹¹⁹Sn-Verhältnisses zwischen 0.008 und 0.087 μ g L⁻¹, was ca. 3 - 35 ng Sn L⁻¹ entspricht.

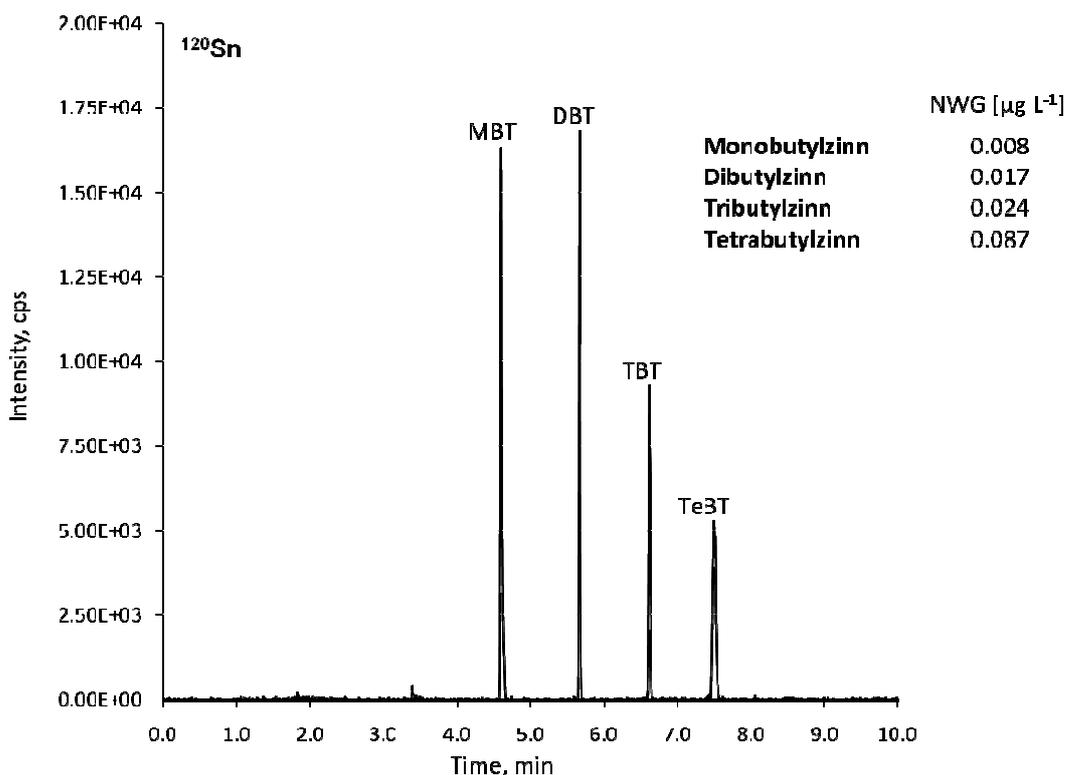


Abbildung 17. Chromatogramm eines Mischstandards von Monobutylzinn (MBT) ($R_t = 4.6$ min), Dibutylzinn (DBT) ($R_t = 5.7$ min), Tributylzinn ($R_t = 6.6$ min) und Tetrabutylzinn (TeBT) ($R_t = 7.5$ min) nach Alkylierung mittels Natriumtetraethylborat. Trennung mittels 5% Diphenyl/95% Dimethyl Polysiloxane funktionalisiertem Silica als stationäre Phase.

3.2. Charakterisierung hergestellter ionischer Flüssigkeiten

3.2.1. Charakterisierung der ionischen Flüssigkeiten nach Stand der Technik

NMR

1-dimensionale ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR Spektren als auch 2-dimensionale COSY, HSQC und HMBC Aufnahmen wurden mit einem Bruker Avance III 500 MHz NMR Spektrometer bei 500.32 (^1H), 125.81 (^{13}C) und 202.53 (^{31}P) oder bei 500.10 (^1H), 125.75 (^{13}C) und 202.44 (^{31}P) MHz (Standardpulsprogramme von Bruker) bei 298 K in (D_6) DMSO durchgeführt. Als interner Standard für die Auswertung der ^1H and ^{13}C NMRs wurde der Lösungsmittelpeak verwendet. Die chemischen Verschiebungen von ^{31}P wurden relativ zu 85% H_3PO_4 gemessen.

IR

FTIR Spektren (Infrarot) wurden mit einem Bruker Vertex 70 FTIR Spektrometer (4000-400 cm^{-1}) aufgenommen. Dazu wurden je nach Probe NaCl Fenster (flüssig) oder KBr Presslinge (fest) verwendet. Einige Aufnahmen erfolgten auch mittels ATR Einheit (feste als auch flüssige Proben).

ESI-MS

ESI-MS-Messungen erfolgten mit einem Bruker Esquire3000 (Bruker Daltronics, Bremen, Deutschland), ausgestattet mit einer orthogonalen ESI Quelle. Die ionischen Flüssigkeiten wurden dabei in Methanol gelöst um gute Zerstäubungsbedingungen zu erzielen und durch Fließinjektion ($4 \mu\text{L min}^{-1}$) mittels einer Cole Parmer 74900 Pumpe eingebracht.

TGA

Thermogravimetrische Messungen wurden mittels einem Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e Analysator mit einer Scanrate von 3 (oder 5) $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ über einen Temperaturbereich von 25 bis 600 $^{\circ}\text{C}$ aufgenommen. Als Inertgas wurde Stickstoff verwendet.

Elementaranalyse und Halogenidgehalt

Die Analyse der Elemente C, H, N, P, S und O sowie Cl und I wurden durch das Mikroanalytische Laboratorium des Instituts für Physikalische Chemie (J. Theiner), Universität Wien, durchgeführt. Chlorid oder Iodid wurden mittels potentiometrischer Titration gemessen (AgNO_3).

Dichte und Brechungsindizes

Die Dichtebestimmungen erfolgten mit kalibrierten Glaspyknometern (Heislinger, Germany). Brechungsindizes wurden mit einem Abbe-Refraktometer (AR4D; Kruss, Deutschland) durchgeführt. Die Temperatur für die Messungen wurde durch einen elektronisch gesteuerten MGW Lauda K4/R Wasserzirkulator eingestellt. Die Proben

selbst wurden vor den Messungen auf die entsprechende Temperatur mittels eines Inkubators (Heidolph, Inkubator 1000) gebracht.

Schmelzpunkt

Schmelzpunkte fester Proben wurden mit einem Büchi B-540 Gerät (Büchi, Schweiz) bestimmt.

Viskosität

Viskositätsmessungen wurden mit einem Bohlin CVO Rheometer aufgenommen (Malvern Instruments Ltd., England). Es wurde eine Kegelmethode mit einer Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} und einem Temperaturbereich von $25\text{-}60^\circ\text{C}$ mit einem Temperaturgradienten von 5°C min^{-1} verwendet (Viskositäten der ionischen Flüssigkeiten wurden mit Hilfe von Professor Gerhard Schleining, Institut für Lebensmittelwissenschaften, BOKU Wien, bestimmt.).

Wassergehalt

Der Wassergehalt wurde mittels zweier Karl Fischer Titratoren der Firma Mettler-Toledo (Deutschland) bestimmt. Zur volumetrischen Bestimmungen wurde ein DL38 Gerät, zur coulometrischen Bestimmung ein DL39 Gerät verwendet. Dabei wurden die Proben entweder direkt eingebracht oder durch entsprechende Verdünnung mit einem geeigneten Lösungsmittel mittels indirekter Extraktion bestimmt.

3.2.2. Charakterisierung ausgewählter ionischer Flüssigkeiten mittels RP-HPLC

Zur vollständigen Charakterisierung der synthetisierten ionischen Flüssigkeiten (IF) wurde zusätzlich zu den oben erwähnten Methoden eine RP-HPLC- (reversed phase - high performance liquid chromatography) Methode am Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien entwickelt. Die Zielsetzung war die qualitative und quantitative Analyse sowohl kationischer als auch anionischer Bestandteile der ionischen Flüssigkeiten, wie auch eventuell vorhandenen halogener Verunreinigungen.

Um eine simultane Quantifizierung sämtlicher IF-Bestandteile zu erreichen, wurde der bei einer HPLC- Detektion üblich verwendete DAD (diode array detector) seriell mit

einem Corona CAD (charge aerosol detector) gekoppelt. Der DAD ermöglicht die Detektion von Verbindungen mit einer UV-absorbierenden Gruppe und eignet sich damit zur Analyse aromatischer Bestandteile der hergestellten ionischen Flüssigkeiten. Der CAD ist dagegen ein massensensitiver Detektor und eignet sich zur Detektion flüchtiger Verbindungen, die keine chromophore Gruppe enthalten, wie etwa langkettige aliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen. Die Intensität der im CAD generierten Signale hängt aber nicht von den chemisch-physikalischen Eigenschaften des Analyten ab, so dass eine einheitliche Antwort des Detektors für verschiedene Substanzen gleicher Mengen erzeugt werden kann. Dies ermöglicht die Erstellung einer einheitlichen Kalibrierfunktion aller analysierten Substanzen. Diese Eigenschaft des CADs eignet sich besonders für das bei unseren Synthesen eingesetzte Aliquat[®] 336-Kation, oder besser gesagt, Kationengemisch, für welches keine kommerziell erhältlichen Standardsubstanzen erhältlich sind.

Die Messungen wurden an einem mit quatärer Pumpe, Autosampler, DAD und thermostatisierter Säulenkommer ausgestatteteten Agilent 1100-Series LC-System (Agilent, Waldbronn, Germany) durchgeführt. Seriell zum DAD wurde der Corona CAD[™] (charged aerosol detector, ESA Analytical, Aylesbury, England) gekoppelt. Der Stickstoff- Eingangsdruck und die Flussgeschwindigkeit wurden auf 35 psi bzw. 1.53 L min⁻¹ eingestellt. Der Wellenlängenbereich des DADs wurde zwischen 200 und 400 nm gesetzt, wobei das Signal bei 250 nm zur Quantifizierung aller analysierten aromatischen Anionen verwendet wurde.

Für alle Messungen wurde 0.1% Trifluoressigsäure (TFA) in Reinstwasser als Eluent A and HPLC-grade Acetonitril mit 0.1% TFA als Eluent B verwendet. Es wurde folgender Stufengradient verwendet: 40% B von 0 bis 10 min, dann Erhöhung bis 80% B innerhalb 0.5 min; danach wurde der Anteil an organischem Modifier konstant auf 80% B von 10.5 bis 25 min gehalten und anschließend der Anteil auf 40% B innerhalb 0.5 min erniedrigt. Nach jeder Messung wurde die Säule für 0.5 min mit 40% B equilibriert. Die Flussgeschwindigkeit der mobilen Phase wurde auf 1 mL min⁻¹ gesetzt (mit Ausnahme der Säulenequilibration, wo der Fluss auf 1.5 mL min⁻¹ gesetzt wurde). Es wurde eine 150 x 4.6 mm I.D. Gemini 5 µm C₁₈ 110 Å Säule (Phenomenex, Torrance, CA, USA) bei einer konstanten Temperatur von 25°C verwendet. Das Injektionsvolumen

betrug 10 µL. Die Proben wurden in der Anfangseluentenzusammensetzung (60% Reinstwasser, 40% ACN) gelöst.

Die entwickelte Methode wurde anschließend nach ICH- Richtlinien validiert (ICH guidelines). Für die Validierung der Methode wurden die in den Synthesen verwendeten Ausgangssubstanzen als Standards verwendet (siehe Anhang 12.1).

Die erste Problemstellung war die Abtrennung und sensitive Quantifizierung einzelner Kationen des Aliquat® 336. Die Kationen wurden vorab mittels ESI-MS (positive-mode) charakterisiert (Abbildung 18). Die einzelnen Kationen sind in der Abbildung selbst dargestellt.

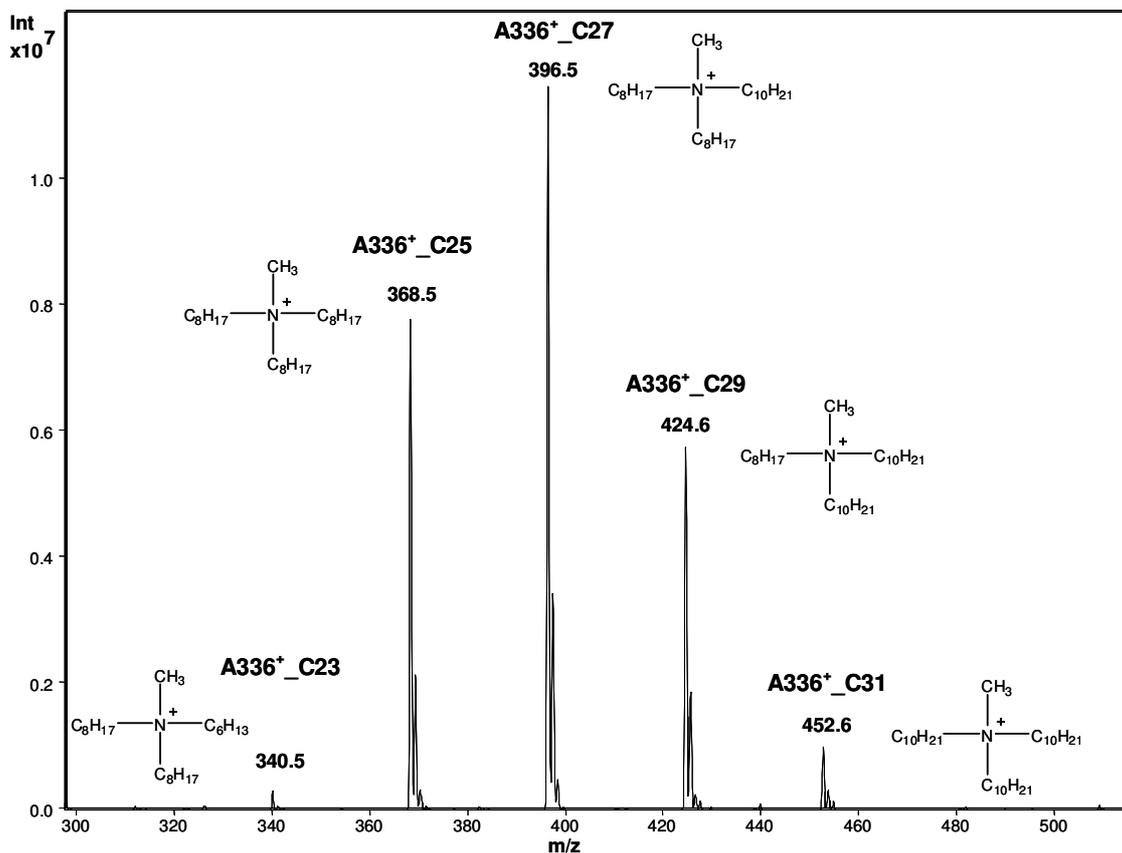


Abbildung 18. ESI-MS Spektrum von Aliquat® 336.

Die RP-HPLC-Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt. Im Chromatogramm in Abbildung 19 sind diese Kationen ebenfalls schön zu sehen.

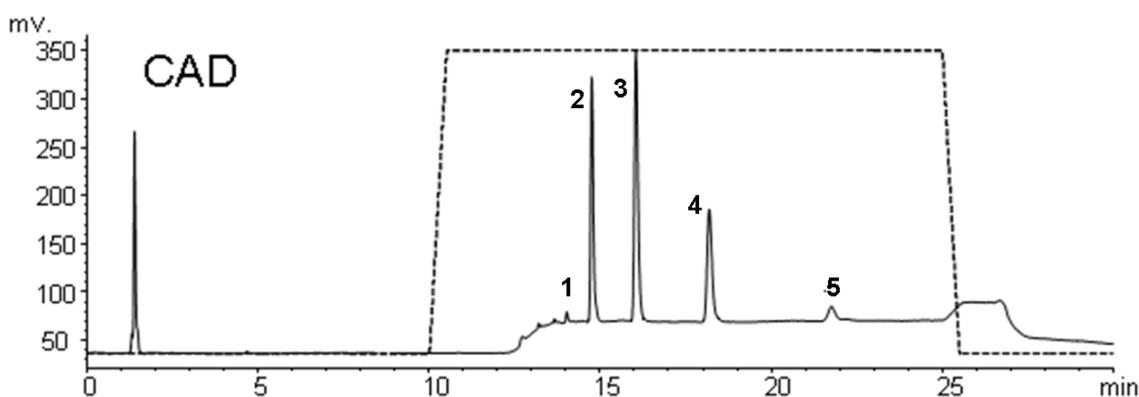


Abbildung 19. Chromatogramm von Aliquat[®] 336: Peak 1: $((C_8H_{17})_2(C_6H_{13})CH_3N^+)$, Peak 2: $((C_8H_{17})_3CH_3N^+)$, Peak 3: $((C_8H_{17})_2(C_{10}H_{21})CH_3N^+)$, Peak 4: $((C_8H_{17})(C_{10}H_{21})_2CH_3N^+)$, Peak 5: $((C_{10}H_{21})_3CH_3N^+)$ (Stojanovic et al., 2008).

Basierend auf dieser entwickelten Methode wurden sämtliche auf quaternären Ammonium- bzw. Phosphoniumkationen basierenden ionischen Flüssigkeiten charakterisiert, die für die Flüssig-Flüssig-Extraktionsuntersuchungen zum Einsatz kamen.

3.2.3. Charakterisierung ionischer Flüssigkeiten mittels Ionenchromatographie

Um das Ausmaß des Ausblutens der ionischen Flüssigkeiten in die wässrige Phase während des Extraktionsvorganges (Schüttelversuch-Recycling) zu untersuchen, wurde für diesen Zweck eine ionenchromatographische Analysenmethode entwickelt. Dafür wurde am Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien, ein Ionenchromatographisches System ICS1000 von DIONEX Corp., CA, USA verwendet. Das System ist ausgestattet mit einem Reagent-Free[™] Controller RFC30 mit KOH Cartridge für elektrolytische Eluentherstellung, einem ASRS 300, 4 mm, 125 mA Suppressor und einer Leitfähigkeitsdetektionszelle DS6. Für die Anionentrennung wurde eine IonPac[®] AS20, 4 x 250 mm analytische Säule bei konstanter Temperatur von 30 °C verwendet. Um eventuelle Verunreinigungen abzutrennen, wurde zusätzlich eine IonPac[®] AG20 Schutzsäule vorgeschaltet. Als optimale Methode wurde ein Gradientenlauf von 10 bis 50 mM KOH innerhalb 40 Minuten bei einem Fluss von 1 mL min⁻¹ ausgewählt. Unter diesen Bedingungen und einem Injektionsvolumen von 10 µL konnten die untersuchten Anionen simultan und mit Basislinientrennung detektiert werden (siehe Beispielchromatogramm Abbildung 20). Als Standardsubstanzen für die

quantitative Bestimmung wurden entweder IC Standards von Sigma-Aldrich bzw. die für die IF-Synthese verwendeten Vorstufen (entsprechende Säuren bzw. Salze) verwendet. Der dynamische Bereich der Methode liegt über drei Zehnerpotenzen und ermöglicht eine quantitative Bestimmung der einzelnen Anionen mit Nachweisgrenzen im Bereich von 20-50 ppb (siehe Tabelle 8).

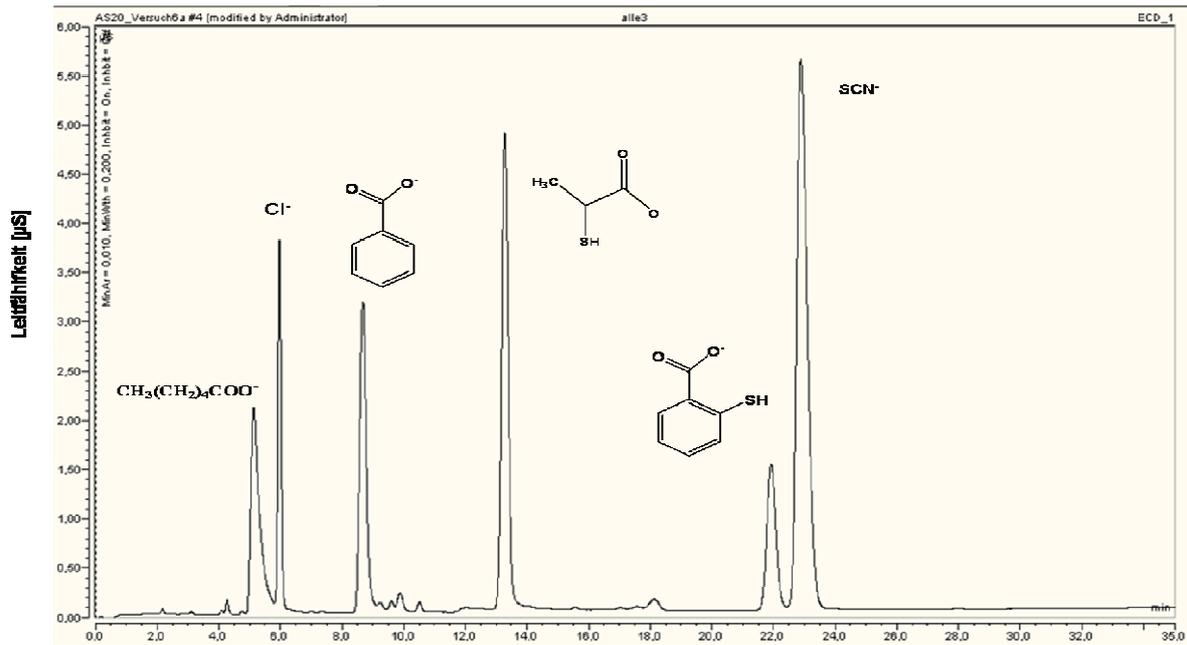


Abbildung 20. Ionenchromatogramm einiger ausgewählter Anionen.

Substanz	Retentionszeit [min]	Nachweisgrenze [ppb]
Hexanoat	5.4	20
Chlorid	6.1	20
Benzoat	9.1	20
Thiolactat	13.5	20
Thiosalicylat	21.9	50
Thiocyanat	23.2	20

Tabelle 8. Retentionszeiten und Nachweisgrenzen für die untersuchten Anionen.

3.3. Radiochemische Tracer-Methode

Im Zuge der Extraktionsuntersuchungen (Flüssig-Flüssig-Extraktion, Vortex und Flüssigmembran) kam auch eine radiochemische Methode zum Einsatz, die es ermöglichte, die Verteilung ausgewählter Metalle zwischen der wässrigen und der organischen (IF-Phase) zu bestimmen. Mit der Verwendung von Gammastrahlungsmessungen kann im Unterschied zu den klassisch angewandten Methoden wie z.B. F-AAS, ICP-OES oder ICP-MS die Verteilung der Metalle auch direkt in der IF gemessen werden. Der Vorteil dieser radiochemischen Tracer-Methode liegt vor allem auch in der Probenvorbereitung. Ausgewählte Metalltracer können direkt der Probe hinzugefügt werden. Eine (vorausgesetzt) homogene Verteilung dieser Tracer in der Probenmatrix erfordert weder eine Matrixabtrennung noch eine Aufkonzentrierung bzw. eine Zerstörung der Probe. Ein Nachteil liegt aber an den sehr schwer zu erhaltenden Nukliden. Um diese Tracer in entsprechender Aktivität zu bekommen, sind oft lange Bestrahlzeiten notwendig und der Preis dieser „schweren“ Elemente ist oft sehr hoch. Weiters können kurze Halbwertszeiten einen limitierenden Faktor darstellen.

Für die Untersuchungen konnten aber die Isotope ^{203}Hg , ^{113}Sn und ^{59}Fe , die von Amersham (GE Healthcare, Deutschland) käuflich erworben wurden, als Metalltracer eingesetzt werden. Die Detektion der Aktivität der Tracer in den entsprechenden Phasen ist mit einem entsprechenden Detektor, der die Gammastrahlen der aktiven Elemente detektiert, möglich. Zur Anwendung kam ein NaI Detektor der Firma Canberra (Austria).

Als ausgewählte ionische Flüssigkeiten kamen $[\text{PR}_4][\text{Cl}]$ und $[\text{A336}][\text{Cl}]$ zum Einsatz. Als wässrige Phase wurden Salzsäurelösungen bereitet und mit entsprechenden Konzentrationen der Schwermetalle versetzt. Entsprechend dem eingesetzten Metall wurde ein Metalltracer in Spuren hinzugefügt, mittels Vortex geschüttelt, um die Homogenität des Metalltracers in der Probe zu erhalten und die Gesamtaktivität gemessen. Anschließend erfolgten Flüssig-Flüssig-Schüttelexperimente mit den ionischen Flüssigkeiten. Nach entsprechendem Schütteln (Vortex, IF: wässrige Phase 1:1 v/v) und Zentrifugieren (3500 rpm) wurden Aliquots aus beiden Phasen genommen und die Aktivität gemessen.

Eisen (^{59}Fe) wurde bei 1090, Zinn (^{113}Sn) bei 392 und Quecksilber (^{203}Hg) bei 279 keV gemessen. Abbildung 21 stellt ein Gammaskpektrum dar; in einer simultanen Messung konnten alle drei Elemente mit ausreichender Impulsausbeute detektiert werden.

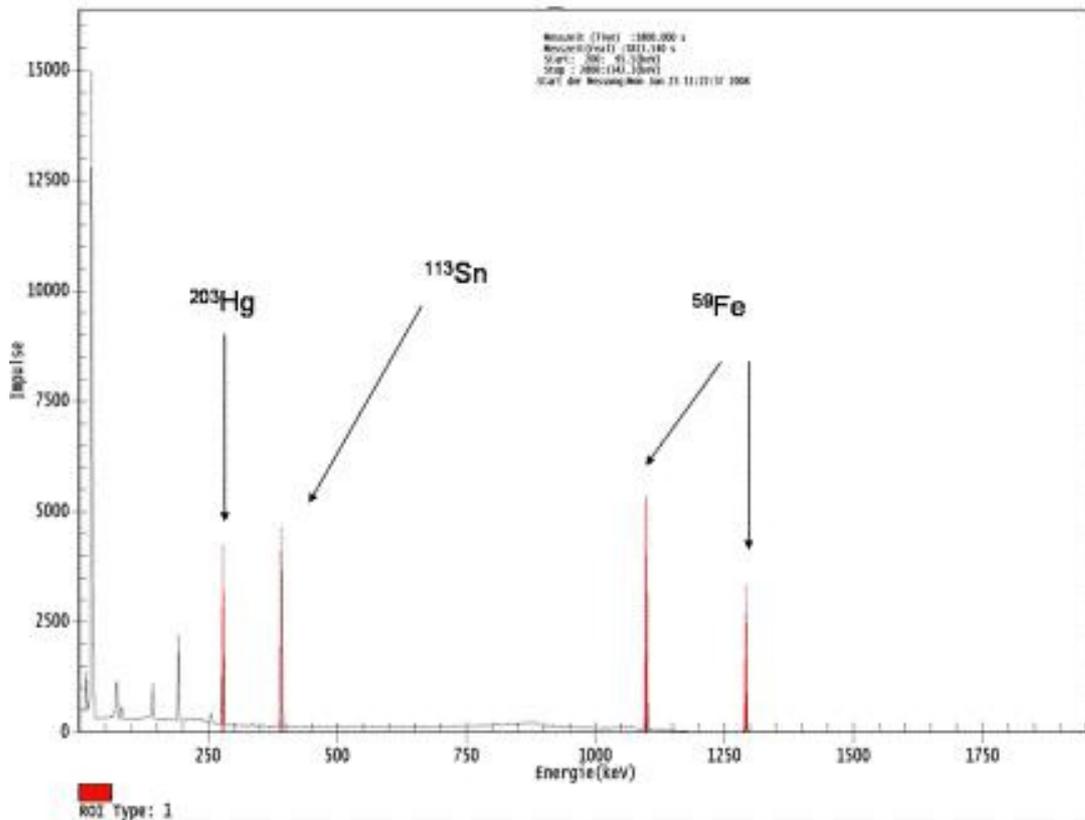


Abbildung 21. Gammaskpektrum der Eisen (^{59}Fe), Zinn (^{113}Sn) und Quecksilber (^{203}Hg) Tracer.

3.4. Abbaubarkeitstests

Die Abbaubarkeitstests und Respirationstest wurden analog der biochemischen Sauerstoffbestimmung (BSB_5) mittels Oxi-Top Methode (respirometrische Methode) durchgeführt. Dabei handelte es sich um eine manometrische Bestimmung der Sauerstoffzehrung nach Norm DIN 38409 H 52.

Die Oxi-Top Tests sind für Abwässer geeignet, die genügend Nährsalze und Mikroorganismen und weder toxische noch hemmende Substanzen beinhalten. Deswegen wurde die erste Serie an Abbaubarkeitstests der immobilisierten ionischen Flüssigkeiten mit „realen“ Abwässern durchgeführt.

Diese Abwässer stehen um Institut für Siedlungswasserbau permanent frisch zur Verfügung. Es existiert ein Direktanschluss an den kommunalen Kanal in der Muthgasse, über den mit Hilfe einer Pumpstation frische kommunale Abwässer in 2

Vorlagebehälter auf der Galerie des Technikums überführt werden. Des Weiteren gibt es einen Direktanschluss an den WC-Abwasserstrang des Institutsgebäudes des Departments WAU (Wasser, Atmosphäre und Umwelt) über den ebenfalls mit einer Pumpstation WC-Abwasser in einem Vorlagebehälter auf der Galerie des Technikums zur Verfügung steht.

Für die erste Reihe an Abbaubarkeitstests vom 3. bis 8. Dezember 2009 wurde mit gemischtem Abwasser des Technikums gearbeitet, das zu 70% aus kommunalem Abwasser und zu 30% aus WC-Abwasser bestand. Es wurden Abwasserproben mit verschiedenen Konzentrationen 100 mg und 200 mg Poly 4 bzw. 200 mg und 400 mg Poly Ref und zum Vergleich Kontrollproben ohne die Zugabe an immobilisierten ionischen Flüssigkeiten angesetzt. Bei diesen beiden Proben handelte es sich um das Polymerisat (Poly Ref) und um die immobilisierte ionische Flüssigkeit (Poly 4). Der Messbereich wurde mit 0 bis 800 mg L⁻¹ O₂ ausgewählt. Um in diesem Messbereich messen zu können, wurden alle 500 mL Braunglasflaschen mit 97 mL des gemischten Abwassers befüllt. Um die Hemmung der Sauerstoffzehrung der Heterotrophen durch die ionischen Flüssigkeiten zu beobachten, wurden in den beiden Kontrollproben 2 Tropfen einer ATH-Lösung hinzugefügt, um die Nitrifikation zu verhindern. Bei den restlichen 10 Abwasserproben, denen entweder das Polymerisat bzw. die immobilisierte ionische Flüssigkeit zugegeben worden ist, wurden keine Nitrifikationshemmer hinzugefügt, da nicht von einem N-Eintrag ausgegangen wurde. In allen 12 Braunglasflaschen waren Magnetrührstäbchen, ein Gummiköcher in den Flaschenhals eingesetzt, 2 Natriumhydroxid-Plättchen in den Gummiköcher gegeben und anschließend alle Messflaschen mit den Oxi-Tops verschlossen. Während der 5 tägigen Inkubationszeit wurden die Probenflaschen auf einer Rührplatte bei 20°C inkubiert. Während der Messung (5 Tage Inkubationszeit) wurde die Probentemperatur konstant bei 20°C gehalten.

3.5. Nitrifikationshemmtest

Die Bestimmung der Nitrifikationshemmung wurde nach DIN (L38) EN ISO 9509: 2006 durchgeführt. Der Nitrifikationshemmtest mit Belebtschlamm untersucht die potentielle Auswirkung von Prüfsstoffen oder Abwasserproben auf die Bakteriengruppe der

Nitrifikanten, die Ammonium zu Nitrat oxidieren. Diese sind aufgrund ihrer verhältnismäßig langen Generationszeit besonders anfällig, was zu Störungen in nitrifizierenden Abwasserreinigungsanlagen führen kann. Die Prüfsubstanz wird mit Belebtschlamm in Gegenwart eines ammoniumsulfathaltigen Nährmediums für 4 Stunden inkubiert. Als Endpunkt wird die Konzentration an oxidierten Stickstoffverbindungen (Nitrit und Nitrat) bestimmt. In Vortests wird zunächst der toxische Konzentrationsbereich der Prüfsubstanz ermittelt. Im Haupttest wird dann eine Verdünnungsreihe im relevanten Bereich einschließlich der Kontrolle ohne Prüfsubstanz untersucht. Parallel hierzu wird eine Referenzsubstanz (Nitrifikationshemmer Allylthioharnstoff) mitgetestet. In jeden Ansatz wird eine definierte Menge Belebtschlamm (Endkonzentration $1500 \text{ mg TS L}^{-1}$), das Nährmedium und die Prüfsubstanz gegeben. Nach 4 Stunden wird die Konzentration von Ammonium, Nitrit und Nitrat der filtrierten Probe bestimmt. Vergleicht man von jeder Testkonzentration die oxidierten Stickstoffverbindungen der Testansätze mit denen des Blindwertansatzes erhält man die Hemmung in Prozent. Die Dosis-Wirkungsbeziehung wird über eine Regressionsanalyse nach log-Probit-Transformation der Wertepaare berechnet und hieraus als Ergebnis die 50%ige Effektkonzentration auf die Nitrifikation (EC_{50}) bestimmt (Nitrifikation).

Dieser Nitrifikationshemmtest wurde mit den beiden Proben Poly 4 und Poly Ref am 15.12.2009 durchgeführt. Da dem Institut für Siedlungswasserbau Belebtschlämme von einer Membranbelebungsanlage (MBA) und einer Sequencing Batch (SBR) Anlage (im Technikum des SIGs) zur Verfügung stehen, wurde nach Überprüfung dieser, der Belebtschlamm der MBA Anlage des SIG Technikums für die Nitrifikationshemmtests ausgewählt. Damit die Trockensubstanz im Bereich der DIN-Vorgaben liegt, wird mit einer Schlammverdünnung von 1:10 gearbeitet.

Für den Nitrifikationshemmtest wurde von der Poly 4 100 mg in 250 mL und von der Probe Poly Ref 200 mg und 400 mg in 250 mL angesetzt.

3.6. Adsorptionsversuche mit immobilisierten IF

Es wurde mit 4 g Poly Ref (Referenzmaterial) und 4 g Poly 4 gearbeitet und die Metalle Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn im Versuchsansatz verwendet. Die Standardlösungen wurden aus Titrisolen in unterschiedlichen Konzentrationsmischungen hergestellt.

Die Polymer-Materialien wurden vor den Versuchen konditioniert:

- * 2-3 mal mit MeOH gewaschen
- * anschließend 2-3 mal mit Reinstwasser gespült.
- * Die Lösungen wurden gesammelt um anschließend Schwefel bestimmen zu können.
- * Die Standards wurden mit Phosphatpuffer auf einen pH Wert von ca. 6,5 gepuffert.

Die Konzentrationsverhältnisse wurden wie folgt gewählt

Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	10	10	10	10	50

Tabelle 9. Verwendeter Stockstandard in mg L⁻¹.

Es sollten 7 Konzentrationsstufen geprüft werden (Tabelle 10). Da das immobilisierte Material nicht den gewünschten Effekt zeigte, wurden die Versuche nach 4 Niveaus abgebrochen.

ppb	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Verd.:
A	0.5	5	5	5	5	25	1:2000
B	5	50	50	50	50	250	1:200
C	10	100	100	100	100	500	1:100
D	25	250	250	250	250	1250	1:40
E	50	500	500	500	500	2500	1:20
F	75	750	750	750	750	3750	1:13,3
G	100	1000	1000	1000	1000	5000	1:10

Tabelle 10. Konzentrationsstufen.

Die Adsorptionsversuche wurden mit demselben Material hintereinander durchgeführt. D.h. es wurden 20 ml vom jeweiligen Spike zugegeben, 24 Stunden geschüttelt, der Überstand wurde abgezogen, zentrifugiert und gemessen. Zum verbliebenen Material wurden 20 ml des nächsten Spikes zugegeben und wieder 24 Stunden geschüttelt etc. Um einen potentiellen Verlust an IF zu entdecken, wurde in den Waschwässern der Schwefel bestimmt (Messung am 06.07.2010).

Für die Bestimmung der Schwermetalle (Pb, Cd, Cr, Cu, Ni und Zn) wurde ein ICP-Massenspektrometer ELAN DRC-E (Perkin-Elmer, Sciex, Canada) mit einem Crossflow-Zerstäuber verwendet. Die Daten wurden mit ELAN[®] 6000/6100 und DRC TM Version 3,3 Software (Perkin-Elmer, Sciex, Canada) ausgewertet.

Kalibrierung

Die ICP-MS wurde mit wässrigen Standardlösungen kalibriert. Ein interner Standard (10 mg L⁻¹ Indium) wurde zur Kompensation der variierenden Plasmabedingungen herangezogen. Der Arbeitsbereich beträgt 5-200 ppb für jedes Element. In diesem Konzentrationsbereich sind die Kalibrationsfunktionen linear, mit einem Regressionskoeffizienten von 0.9997 -0.9999. Für die Bestimmung von Totalgehalte an Schwermetallen (nach Aufschluß), wurden die Kalibrierlösungen auch wie die Proben behandelt.

Reagenzien

Eine Multielement-ICP-Standardlösung A 28 L (geliefert von Roti[®] STERN CarlRoth GmbH) wurde für die Bereitung der Kalibrierlösungen verwendet. Die Kalibrierlösungen wurden in 1% HNO₃, plus 40 mg L⁻¹ Ca und 20 mg L⁻¹ Mg vorbereitet.

3.7. Untersuchung des Verhaltens der IF in Versuchskläranlagen

Um die Anwendbarkeit der IF in einer Kläranlage zu prüfen wurde eine Anlage mit drei Strassen parallel betreiben, wobei eine Strasse als Vergleichsanlage betrieben wurde. Damit die IF nicht am Material der Anlage haften bleiben, wurden die Hauptteile in Glas ausgeführt. Die Anlage wurde zwischen 16.8-30.09.2010 betrieben.

Die Anlage bestand aus einem Glas-Zulaufbehälter („Zulauf“, 30 L Fassungsvermögen) sowie jeweils 3 Belebungs- und Ablaufbehälter („BB1 - 3“, 5 L bzw. „AB 1 - 3“, 3 L),

ebenfalls aus Glas. Die drei BB wurden über eine Luftpumpe belüftet, ein Magnetrührer je BB sorgte außerhalb der Belüftungsphasen für die Durchmischung. Das Abwasser aus dem Zulauf wurde über eine Präzisionsschlauchquetschpumpe in die drei BB gefördert und gelangte von dort über einen an jedem Becken angebrachten, gläsernen, seitlichen Auslauf in die AB. Die Anlage wurde mit folgenden Messgeräten laufend überwacht: Zulauf: Leitfähigkeit, BB1: pH und Sauerstoffkonzentration BB2: pH, Sauerstoffkonzentration, Redoxpotential, BB3: pH, Sauerstoffkonzentration, Leitfähigkeit. Die Messgeräte für Zulauf, BB1 und BB2 waren WTW 197i, für BB3 WTW Multi 3430.

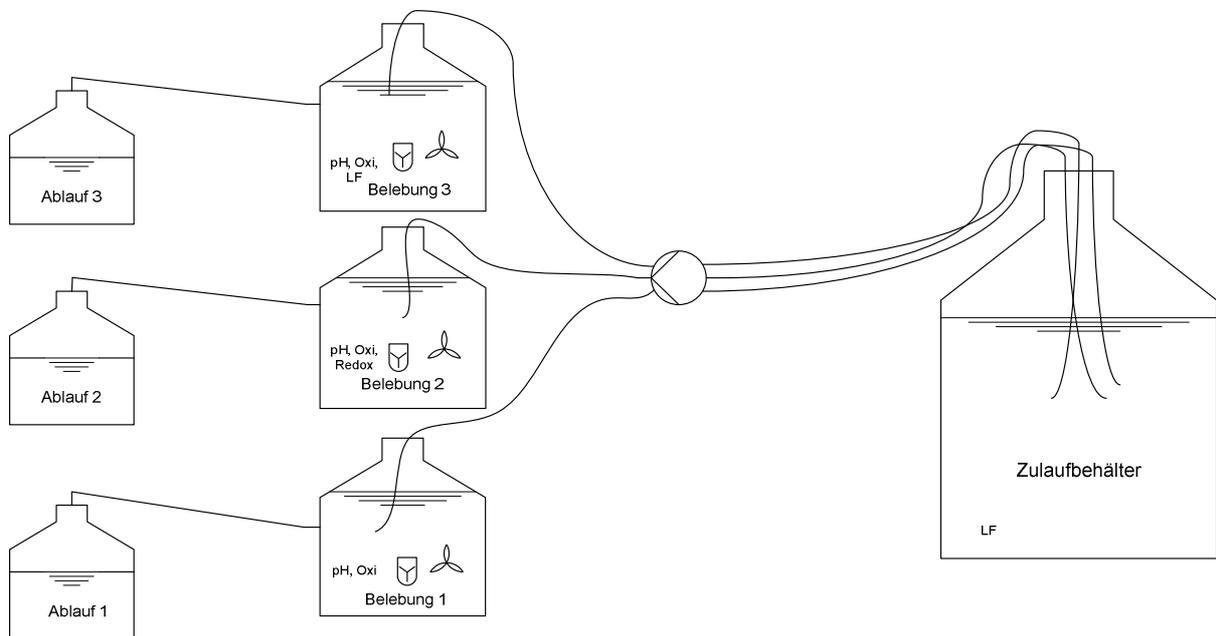


Abbildung 22. Skizze der IF-Versuchsanlage.



Abbildung 23. Foto der IF [A336] [TS] und [A336][MTBA] in der Versuchsanlage.



Abbildung 24. Foto der Abläufe der Versuchsanlage (Ablauf 1 [A336][TS] und Ablauf 2 [A336][MTBA]).

Ammonium, Nitrat, DOC und TOC- Bestimmung

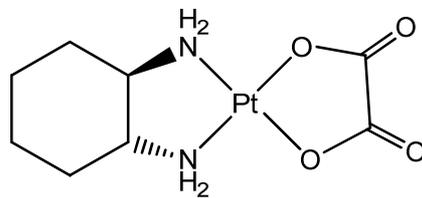
Die Tests wurden nach standardisierten Verfahren bestimmt. Ammonium wurde nach DIN 38406 E6 und Nitrat nach ÖNORM L1091 nach Reduktion mit verkupferten Zinkgranalien gemessen. Der DOC wurde über ein 0,2 µm Filter filtriert und der TOC aus der Gesamtprobe nach Verbrennung analog zu DIN 38409-H3 bestimmt.

4. SYNTHETISCHE ARBEITEN

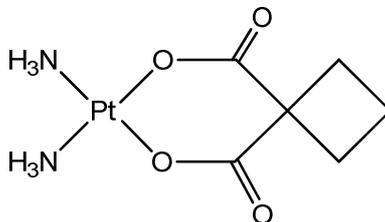
4.1. Herstellung von Metallkomplexen als Modellsubstanzen

Drei klinisch relevante Platinverbindungen wurden am Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien synthetisiert, um in Folge die Effizienz und Selektivität von ionischen Flüssigkeiten für die Extraktion von Platinverbindungen aus Abwasser untersuchen zu

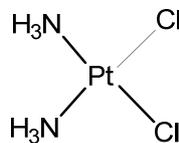
können. In einem kürzlich durchgeführten Projekt (ÖKK Projekt „Chemische Analyse, Risikobewertung und Entfernung von ausgewählten Zytostatika aus Abwasserströmen aus Krankenhäusern (Lenz et al., 2007)) konnte gezeigt werden, dass nur etwa 51% - 64% der im Krankenhausabwasser vorhandenen platinhaltigen Zytostatika durch Adsorption an Belebtschlamm in einem Membranbioreaktor aus der flüssigen Phase entfernt werden können. Vor allem Carboplatin zeigte in der Pilotanlage ein schlechtes Eliminationsverhalten. Carboplatin, cis-Platin und Oxaliplatin wurden synthetisiert und die Verbindungen mit NMR oder Elementaranalyse charakterisiert. Die synthetisierten Metallkomplexe sind in nachfolgender Abbildung dargestellt.



(*SP-4-2*)- (*trans*-R,R-1,2-Diaminocyclohexan)oxalatoplatin(II) [Oxaliplatin]



cis-Diammin(1,1-dicarboxylato-cylco-butan)platin(II) [Carboplatin]



(*SP-4-2*)-Diammindichloroplatin(II) [cis-Platin]

Abbildung 25. Synthetisierte Platinverbindungen als Modellmetallkomplexe.

4.2. Synthese und Charakterisierung ionischer Flüssigkeiten

Ein Ziel im Rahmen des Projektes war es, verschiedene funktionelle Gruppen an das Kation oder Anion der ionischen Flüssigkeiten anzuhängen, um so genannte

anwendungsspezifische IF herzustellen, die sich zur selektiven Entfernung von ausgewählten Schwermetallen aus der wässrigen Phase eignen. Dabei wurden verschiedene funktionellen Gruppen, die Schwefel-, Sauerstoff- oder Stickstoffdonoratome enthalten und damit nach dem HSAB-Prinzip hohe Affinität zu Schwermetallen aufweisen, ausgewählt.

Im Zuge des Projekts wurden zwei synthetische Strategien verfolgt. Einerseits wurde die Hydrophobizität durch langkettige, quaternäre Ammonium- und Phosphonium-Kationen erreicht, während die Funktionalität am Anion haftete. Andererseits wurden verschiedene funktionelle Gruppen an das Imidazolium- oder Pyridiniumgerüst angehängt, wobei die Hydrophobizität und damit die Wasserunmischbarkeit der IF mittels eines fluoridhaltigen Anions gegeben wurde.

4.2.1. Synthese und Charakterisierung anionenfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten

Ein effizienter, günstiger und einfach durchführbarer Syntheseweg zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten als Extraktionsmittel ist im Rahmen des Projekts mit dem Einsatz von Aliquat[®] 336 (Tricaprylylmethylammoniumchlorid) und Cyphos[®] IL 101 (Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid) als Ausgangssubstanzen gelungen (Kogelnig et al., 2008; Stojanovic et al., 2010a). Sowohl Aliquat[®] 336 als auch Cyphos[®] IL 101 sind definitionsgemäß selbst ionische Flüssigkeiten, wobei es sich bei Cyphos[®] IL 101 um eine reine quaternäre Phosphoniumverbindung handelt, welche nur ein Kation enthält. Aliquat[®] 336 hingegen besteht aus einer Mischung verschiedener quaternärer Ammoniumkationen mit C₁₀-, C₈- und C₆- Kohlenstoffketten einer definierten Zusammensetzung.

In Abbildung 26 sind zwei Syntheschemas dargestellt, die erfolgreich zur Synthese von ionischen Flüssigkeiten angewendet werden können.

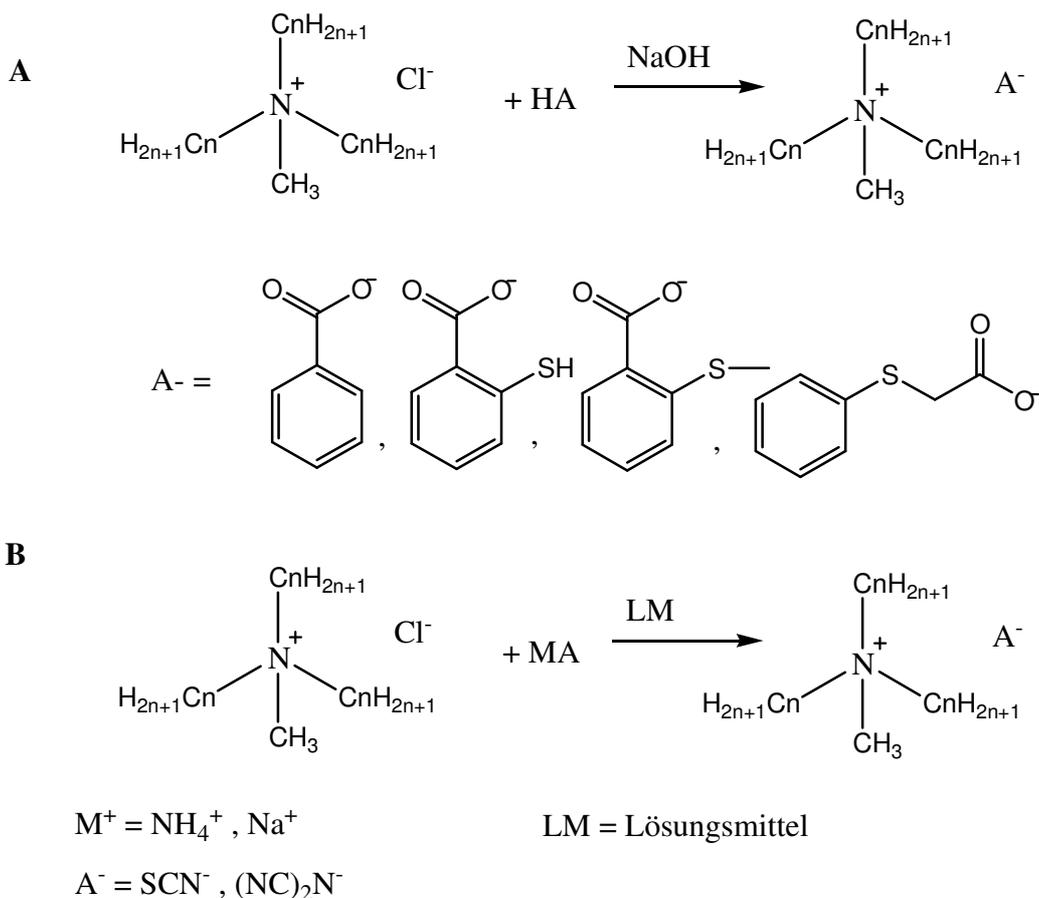


Abbildung 26. Verwendete Syntheserouten zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten.

Handelt sich in Schema B um eine parallel zu unserer Arbeit von einer finnischen Arbeitsgruppe rund um Mikkola et al. (2006) entwickelten Möglichkeit, einfach und kostengünstig neue ionische Flüssigkeiten (IF) zu synthetisieren, basiert das Schema A auf einer im Zuge des Projekts angewandten Strategie, funktionalisierte ionische Flüssigkeiten herzustellen (Kogelnig et al., 2008). Beide Synthesestrategien liefern IF in hervorragender Qualität. Die Syntheseroute A ist vor allem für Ausgangsstoffe mit einer Carboxylfunktion geeignet. Durch einen Deprotonierungs-Metathese-Vorgang können aus kostengünstigen Vorstufen ebenfalls sehr schnell und einfach IF erhalten werden, die funktionelle Gruppen besitzen, die sich für Extraktionsanwendungen eignen könnten. Das Besondere an den Synthesestrategien A und B ist aber vor allem die Tatsache, dass als Produkt sowohl ein anorganisches Salz als auch ein organisches Salz (also eine ionische Flüssigkeit) erhalten wird. Das anorganische Salz könnte durchaus weiter aufgereinigt werden und weiter verwendet werden, da keine weiteren

Nebenprodukte entstehen. Ein weiterer Vorteil der beiden Syntheserouten ist aber auch die Verwendung des Industrieproduktes Aliquat[®] 336 (auch Tricaprylylmethylammoniumchlorid genannt), welches im Tonnenmaßstab produziert wird und billig erworben werden kann. Das einzige Problem bei der Verwendung von Aliquat[®] 336 als Vorstufe ist die Tatsache, dass das Kation ein Gemisch aus verschiedenen Kohlenwasserstoffketten mit 6, 8 und 10 Kohlenstoffatomen je Alkylkette ist und daher auch keine exakte Molmasse angegeben werden kann. Diese Problematik wurde aber, wie weiter unten und unter Punkt 3.2.2. ausführlicher beschrieben, erfolgreich gelöst. Die Ergebnisse zeigen für unsere synthetisierten ionischen Flüssigkeiten ein Molverhältnis von nahezu 1.

Die Reinheit der erhaltenen ionischen Flüssigkeiten spielt bei beiden Syntheserouten eine bedeutsame Rolle. Die Carbonsäurereste, welche bei der Deprotonierungs-Metathese Route eventuell übrig bleiben, können einerseits das Extraktionsverhalten und andererseits das Leaching (Ausbluten) der IF in die wässrige Phase stark beeinflussen. Weiters können die nicht ausgewaschenen Salzreste, insbesondere die Restchloridkonzentration, die physikalisch-chemischen Eigenschaften der IF wie z.B. die Viskosität stark ändern, was sich auch im Extraktionsverhalten widerspiegeln kann. Die Charakterisierung und Reinheitsbestimmung von IF ist daher von extremer Wichtigkeit. Die Synthesebedingungen wurden dementsprechend im Laufe des Projekts optimiert und die Charakterisierung ausgedehnt, um die hergestellten Verbindungen auch vollständig zu identifizieren.

In der folgenden Abbildungen sind nun die IF dargestellt, deren Synthesen optimiert wurden und deren Charakterisierung vollständig abgeschlossen und die IF als solche mit einer Reinheit > 95% bestätigt wurde.

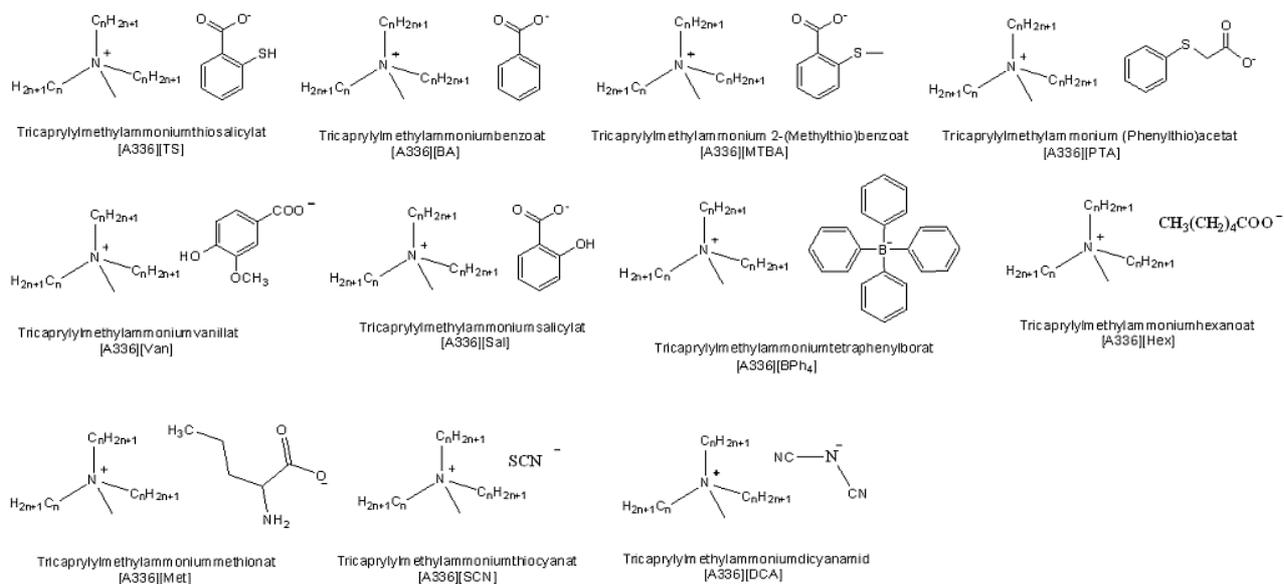


Abbildung 27. Hergestellte Ammonium-basierende ionische Flüssigkeiten.

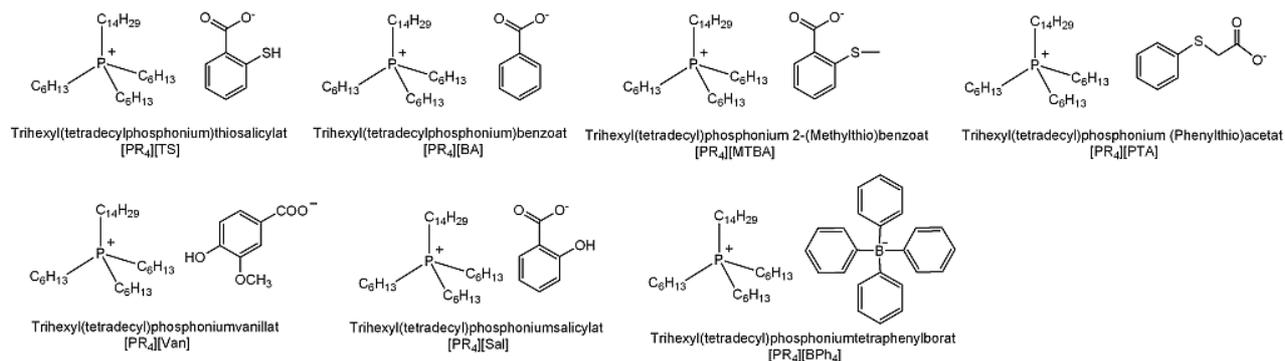


Abbildung 28. Hergestellte Phosphonium-basierende ionische Flüssigkeiten.

Sämtliche Arbeitsvorschriften sind im Anhang 12.1. ausführlich mit entsprechender Charakterisierung wiedergegeben. Als Beispiel der erfolgreichen Synthese sowie der ausführlichen Reinheitsbestimmung der Ammonium-basierenden ionischen Flüssigkeiten soll hier die Herstellung von Tricaprylmethylammoniumthiosalicylat, [A336][TS], näher erläutert werden. Als Beispiel einer zweistufigen Synthese einer Phosphonium-basierenden ionischen Flüssigkeit wird hier die Herstellung von Trihexyl(tetradecyl)phosphonium 2-(Methylthio)benzoat, [PR₄][2-MTBA], gezeigt.

Synthese von Tricaprylylmethylammoniumthiosalicylat, [A336][TS]

Im ersten Schritt wird die in destilliertem Wasser suspendierte Thiosalicylsäure durch Hinzufügen von der doppelten molaren Menge an Natronlauge deprotoniert, wobei das wasserlösliche Salz Natriumthiosalicylat entsteht. Durch Hinzufügen einer äquimolaren Menge von Tricaprylylmethylammoniumchlorid (Aliquat[®] 336) kommt es zu einer Metathesereaktion. Die Reaktionsmischung wird unter Argonatmosphäre 24h bei Raumtemperatur gerührt. Natriumchlorid bildet sich und ist im Lösungsmittel Wasser löslich, während das entstehende Produkt, [A336][TS], als zweite Phase vorliegt oder bei Verwendung eines organischen Lösungsmittels im organischen Lösungsmittel (z.B. Dichlormethan) gelöst bleibt. Bei der Synthese ohne organisches Lösungsmittel wird das Wasser von der IF abgetrennt und diese dann - um die Ausbeuteverluste durch die hohe Viskosität der IF zu vermeiden - in Dichlormethan gelöst. Die organische Phase wurde dann mit kaltem Wasser gewaschen und das organische Lösungsmittel anschließend am Rotavapor (20 mbar, 40 °C) entfernt. Die erhaltene IF (Ausbeute 98%) wurde dann für entsprechende Charakterisierungen weiter getrocknet (Mittelvakuum bei 10^{-2} mbar und 40 °C). Zur Überprüfung der Metathesereaktion wurde die wässrige Phase mittels Ionenchromatographie vermessen. Als Ergebnis zeigte sich der erwartete Chloridpeak (siehe Punkt 3.2.3.), während Thiosalicylat nicht nachgewiesen werden konnte. Weiters wurde der (eventuelle Rest-) Chloridgehalt der IF durch entsprechende Normverfahren im mikroanalytischen Labor der Universität Wien gemessen. Für die IF [A336][TS] konnte kein Chloridgehalt mehr festgestellt werden (< NWG der Methode). Ein quantitativer Austausch ist somit erfolgt.

Interessant zur Verfolgung der Reaktion sind FTIR-Untersuchungen (Infrarot Spektroskopie). Die folgende Abbildung 31 zeigt IR-Aufnahmen der beiden Vorstufen Aliquat[®] 336 und der Thiosalicylsäure sowie des Produkts [A336][TS].

Eindeutig sind im Spektrum des Produkts [A336][TS] die aliphatischen Alkylketten des Aliquat-Kations und die aromatischen Schwingungen des Thiosalicylat-Anions erkennbar. Weiters zeigt das Produkt keine Säurebande der Vorstufe Thiosalicylsäure ($\sim 2700-3250 \text{ cm}^{-1}$) mehr. Damit ist auch eine erfolgreiche Deprotonierung der Säure erfolgt, die als Voraussetzung für eine entsprechende quantitative Metathesereaktion im nachfolgenden Syntheseschritt notwendig ist.

Interessant sind aber die Erkenntnisse, dass in der Verbindung [A336][TS] nicht nur das Thiosalicylat-Anion vorliegt, sondern auch ein entsprechendes Thiosalicylat-Dimer. Die Dimerisierung von Thiolverbindungen ist keine Überraschung, da Thiolverbindungen bei Kontakt mit Luftsauerstoff leicht Disulfidbrücken bilden, doch verwunderte es mehr, dass schon die gekaufte Ausgangsverbindung Thiosalicylsäure (Sigma-Aldrich (Fluka), Produktnummer 89042) zwischen 6 - 12 mol% Dimeranteil besaß. Dieser Anteil an 2,2'-Dicarboxyphenyldisulfid findet sich auch nach der Synthese im Produkt wieder. Mittels 1- und 2-dimensionalen NMR-Untersuchungen kann das Vorhandensein dieser Verbindungen charakterisiert werden.

Charakterisierung der Verbindung [A336][TS] mit 1- und 2-dimensionaler NMR:

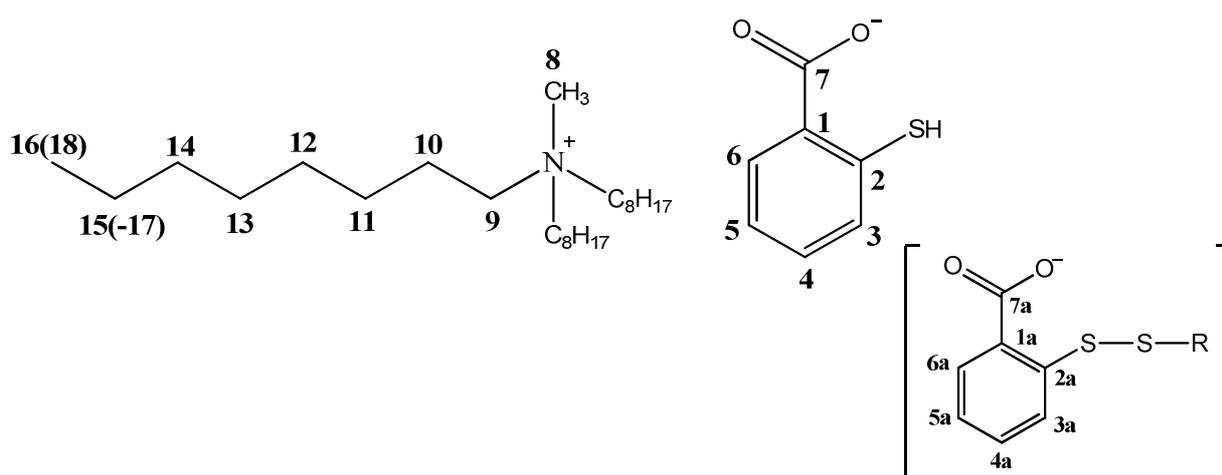


Abbildung 29. Tricaprylylmethylammoniumthiosalicylat, [A336][TS].

Alle im Folgenden diskutierten Zahlen beziehen sich auf die [A336][TS] Struktur in Abbildung 29. Die Protonenverschiebungen im aliphatischen Bereich der (1-dimensionalen) ^1H - und ^{13}C - Spektren von [A336][TS] entsprechen den Verschiebungen von Aliquat[®] 336 (Alle Protonenverschiebungen sind im Anhang 12.1. ausführlich angegeben). Die Signale im aromatischen Bereich im ^1H - Spektrum von [A336][TS] (Abbildung 30.) weisen eindeutig darauf hin, dass es sich um zwei Spezies handelt. Die dominierenden Signale konnten dem Thiosalicylat-Anion zugeordnet werden, während das 2,2'-Dicarboxyphenyldisulfid (Thiosalicylat-Dimer) als zweite Spezies identifiziert werden konnte (Abbildung 29.). Das Signal von reiner Thiosalicylsäure wurde dagegen

nicht beobachtet (Das Nichtvorhandensein eventueller Säurereste in der ionischen Flüssigkeit wurde auch durch die fehlende OH-Säurebande im FTIR-Spektrum bestätigt (siehe Abbildung 31)).

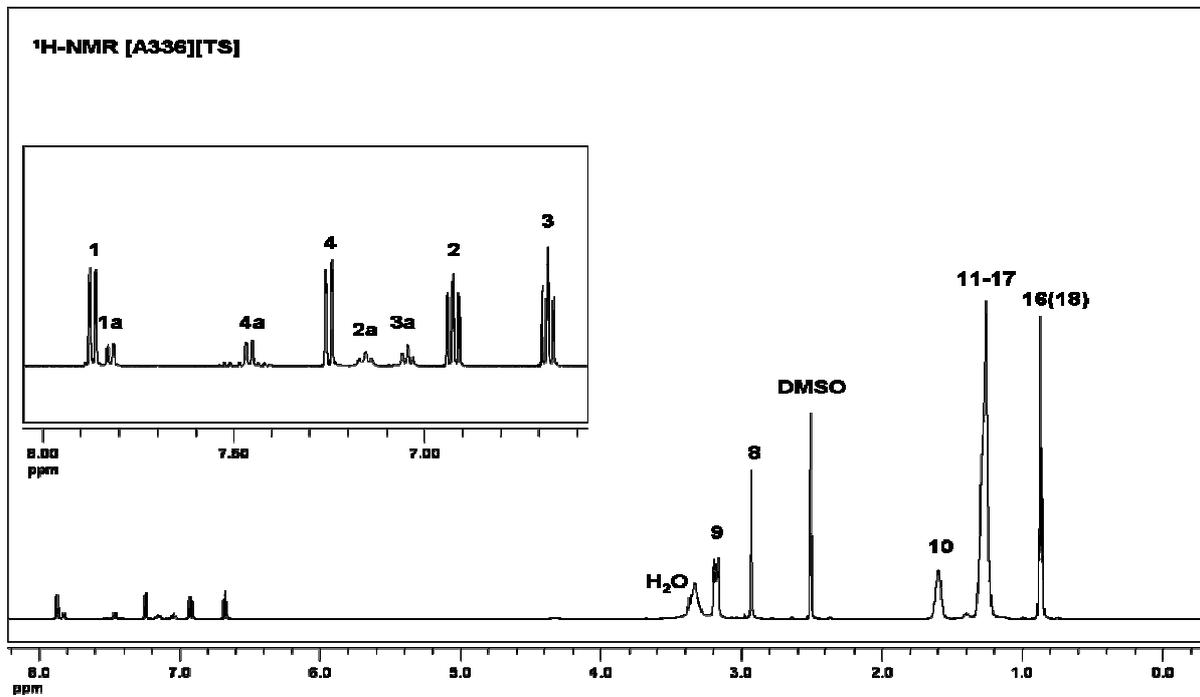


Abbildung 30. ¹H-NMR Spektrum von [A336][TS].

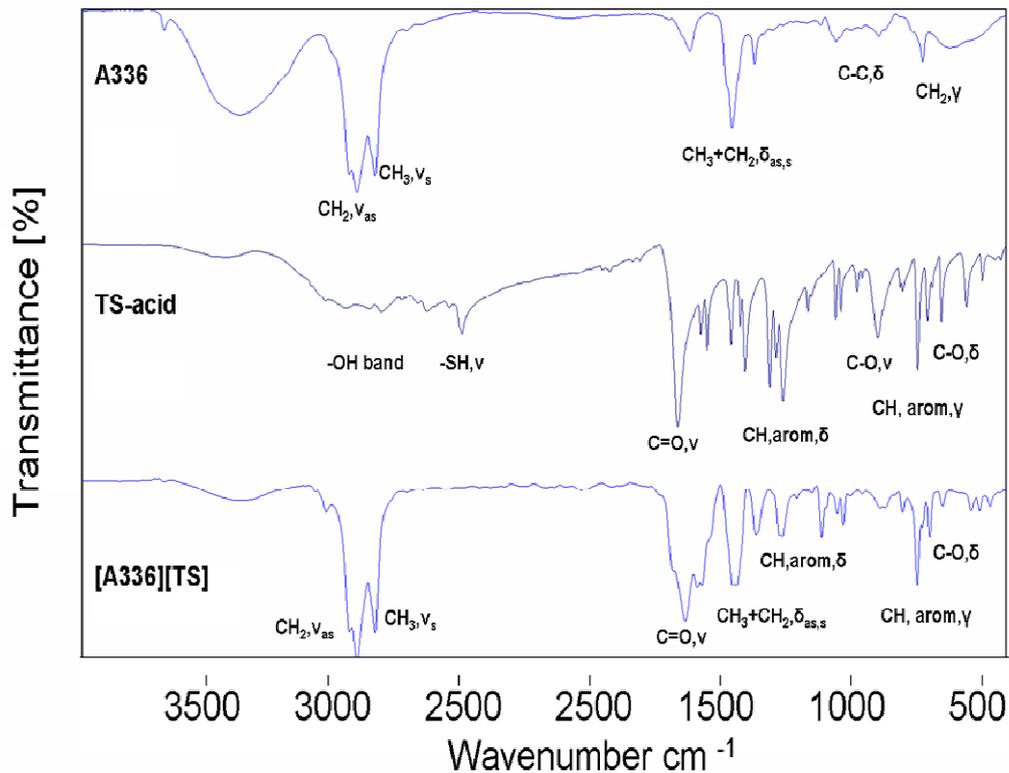


Abbildung 31. FT-IR Spektrum von Aliquat[®] 336 (A336), Thiosalicylsäure (TS-acid) und IF [A336][TS].

Weiters sind die Signale des Thiosalicylat-Dimers auch im ¹³C-Spektrum zu erkennen. Die Existenz des 2,2'-Dicarboxyphenyldisulfids konnte auch eindeutig bei den anschließenden RP-HPLC-Untersuchungen bestätigt werden.

Bei der Analyse von Thiosalicylsäure konnten 2 UV-Signale beobachtet werden (siehe Abbildung 32 A). Der erste Peak bei ca. 4.5 min konnte eindeutig der Thiolform der Säure zugeordnet werden, der zweite Peak bei ca. 8.5 min wurde als 2,2'-Dicarboxyphenyldisulfid (Thiosalicylat-Dimer) identifiziert. Die Thiolgruppe ist bekanntlich sehr empfindlich gegenüber Luftsauerstoff, wodurch sehr schnell Disulfidbrücken gebildet werden können. Um eine Quantifizierung des „reinen“ Thiosalicylatanions in den ionischen Flüssigkeiten zu erreichen, war eine Reduktion des Thiosalicylat-Dimers notwendig.

Zu diesem Zweck wurde die Thiosalicylsäure - bzw. anschließend auch die entsprechenden ionischen Flüssigkeiten - in einem 50:50 ACN/10 mM Ammoniumcarbonatpuffer, pH 9.5, gelöst und mit 10-fachem molaren Überschuss an

Tris(2-carboxyethyl)phosphin hydrochlorid (TCEP) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 30 min bei Raumtemperatur heftig mittels Vortex geschüttelt. Wie in Abbildung 32.B gezeigt, ist nach der Reduktion nur ein Signal, nämlich jenes der freien Thiosalicylatform, zu erkennen.

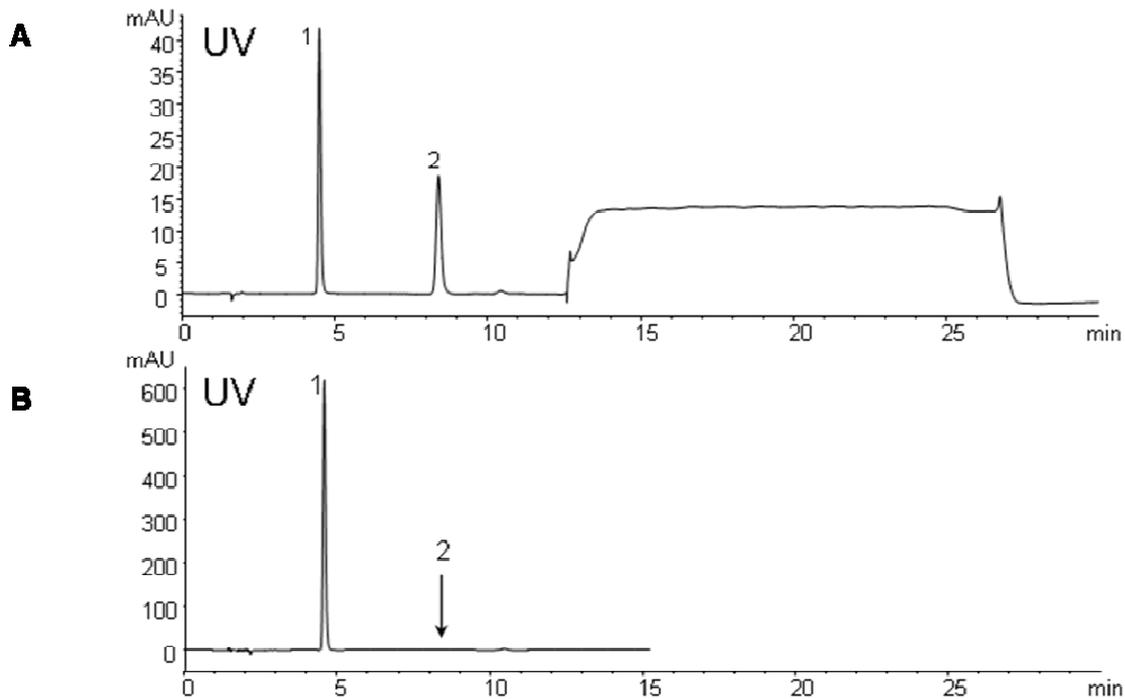


Abbildung 32. Chromatogramme von der Thiosalicylsäure A) vor der Reduktion: Peak 1: Thiosalicylat, Peak 2: 2,2'-Dicarboxyphenyldisulfid. B) nach der Reduktion (Stojanovic, et al., 2008).

Unsere Ergebnisse zeigen, dass die reine, frische Thiosalicylsäure bereits einen 6 bis 10 mol%igen Anteil an der Dimer-Form enthält. Bei den entsprechenden thiosalicylathaltigen ionischen Flüssigkeiten stellt sich nach der Synthese in einem wässrigen Medium ein Gleichgewicht zwischen dem Thiosalicylat und der Thiosalicylat-Dimer-Form ein, wobei der Anteil an 2,2'-Dicarboxyphenyldisulfid bis zu 12 mol% betragen kann. Es handelt sich dabei aber um erste Ergebnisse, die mit Vorsicht zu betrachten sind, da eine eventuelle Verschiebung des Gleichgewichts durch die Probenvorbereitung für die RP-HPLC-Analyse nicht auszuschließen ist.

Anschließend wurde die hergestellte IF analysiert und das Molverhältnis zwischen den Ionenkomponenten bestimmt. Die thiosalicylathaltigen ionischen Flüssigkeiten wurden

zuerst nach der oben beschriebenen Methode reduziert und der reine Thiosalicylatanteil anschließend quantitativ bestimmt.

	Kation	Anion	Molverhältnis
	CAD [$\mu\text{mol/mL}$]	UV (250 nm) [$\mu\text{mol mL}^{-1}$]	Kation zu Anion
[A336][TS]			
$A336_{C23}^+$	0.001 \pm 0.0001		
$A336_{C25}^+$	0.038 \pm 0.0017		
$A336_{C27}^+$	0.049 \pm 0.0020		
$A336_{C29}^+$	0.027 \pm 0.0005		
$A336_{C31}^+$	0.002 \pm 0.0002		
Total $A336^+$	0.117 \pm 0.005	0.114 \pm 0.003	1.03

Tabelle 11. Molverhältnisse der ionischen Flüssigkeit [A336][TS] (Probenkonzentration = 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$).

In Tabelle 11 sind die gemessenen Molverhältnisse der hergestellten ionischen Flüssigkeit [A336][TS] angegeben. Es wurden sowohl die molaren Anteile jedes einzelnen Aliquatkations der IF als auch die Summe aller zu Aliquat[®] 336 zugehörigen Kationen bestimmt. Die Molverhältnisse zwischen Anion und Kation aller evaluierten IF ergaben einen Wert von ca. 1. Die Abweichungen sind einerseits auf den experimentellen Fehler, aber auch auf den Wassergehalt der verwendeten Substanzen zurückzuführen. Da der Chloridgehalt bei allen hergestellten IF unter 1% w/w liegt, konnte bei den angewendeten Probenkonzentrationen (max. 1 mg mL^{-1}) kein CAD-Signal für Chlorid beobachtet werden. Mittels dieser entwickelten Methode wurden die Molverhältnisse aller hergestellten und in den Extraktionsversuchen evaluierten IF bestimmt, und sämtliche IF zeigten ein Molverhältnis der ionischen Komponenten von annähernd 1.

Um die Charakterisierung der IF [A336][TS] zu vervollständigen und die Signale der ^1H - und ^{13}C - Spektren eindeutig zuzuordnen, wurden zusätzlich 2D NMR Spektren aufgenommen. Die aromatische Signale im homonuklearen $^1\text{H}, ^1\text{H}$ – COSY Spektrum

weisen eindeutig auf die Präsenz zweier voneinander unabhängiger Spezies auf und konnten den entsprechenden H-Atomen zugeordnet werden (Abbildung 33), während die aliphatischen Signale eindeutig dem Aliquat-Kation zugewiesen werden konnten.

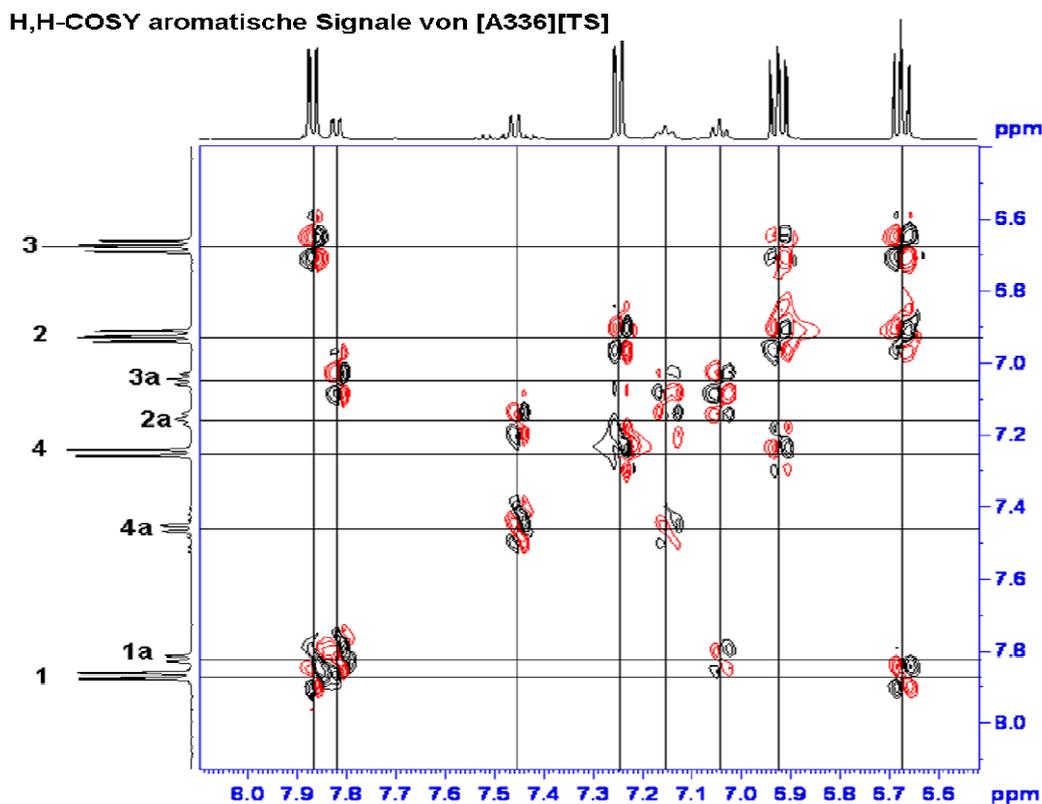


Abbildung 33: ¹H,¹H- COSY NMR Spektrum von [A336][TS]: aromatische Signale.

Die erhaltenen Signale im ¹³C-NMR Spektrum konnten mit Hilfe von heteronuklearen short-range (HSQC) und long-range (HMBC) NMR-Spektren den entsprechenden C-Atomen zugeordnet werden (siehe Abbildung 34). Wegen der Komplexität des Aliquatkations (eine Mischung von C₁₀⁻, C₈⁻ und C₆⁻ Kohlenstoffketten) konnten die Signale der C-Atome aus den langen Kohlenstoffketten (C₁₂ bis C₁₈ aus Abbildung 29.) aber nicht eindeutig zugeordnet werden.

H,C- HMBC aromatische Signale von [A336][TS]

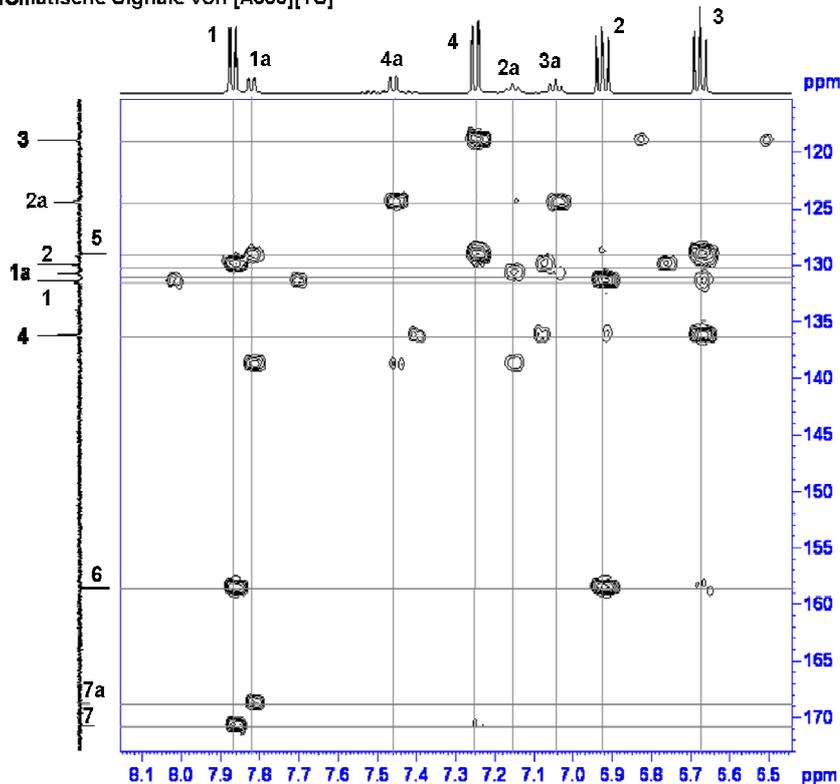


Abbildung 34: ^1H , ^{13}C - long-range HMBC aromatische Signale von [A336][TS].

Synthese von Trihexyl(tetradecyl)phosphonium 2-(Methylthio)benzoat, [PR₄][MTBA]

Im ersten Schritt wurde mittels einer Methylierungsreaktion die 2-Methylthiobenzoessäure hergestellt (Huynh et al., 2006). Dafür wird unter Argonatmosphäre und Eiskühlung zu einer Suspension von Thiosalicylsäure in Ethanol ein doppelter molarer Überschuss an Natronlauge zugetropft. Das gebildete Thiosalicylat geht vollständig in Lösung. Die Reaktionsmischung wird für 15 min bei 0°C gerührt. Anschließend wird Methyljodid (äquimolares Verhältnis) zugegeben und für weitere 2 h unter Eiskühlung gerührt, es resultiert eine hellgelbe klare Suspension. Ein Großteil des Lösungsmittel wird abrotiert (EtOH/H₂O Mischung) bis zu 50 mbar. Die Lösung wird mit 1 M HCl angesäuert (auf pH 1), wobei sofort das Produkt ausfällt. Das Produkt wird in Ethylacetat extrahiert (3 x 150 mL). Die organische Phase wird kurz mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die gelbe Lösung wird abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Am Rotavapor fällt das weiße Produkt aus und wird an der Vakuumline bei Raumtemperatur getrocknet (10⁻³ mbar). Im zweiten Schritt wird die hergestellte Methylthiobenzoessäure in Aceton gelöst und mit einem zweifachen

molaren Überschuss an Natronlauge deprotoniert, anschließend wird die äquimolare Menge an Cyphos® IL 101 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Argonatmosphäre 48 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die gewünschte IF in der Methathesereaktion gebildet wird. Das Lösungsmittel wird am Rotavapor entfernt, und die hochviskose IF in Dichlormethan gelöst, um im nächsten Schritt mit kaltem Wasser gewaschen zu werden (Natriumchlorid als Nebenprodukt wird ausgewaschen). Das organische Lösungsmittel wird anschließend am Rotavapor (20 mbar, 40 °C) entfernt. Die erhaltene IF (Ausbeute 98%) wurde dann für entsprechende Charakterisierungen weiter getrocknet (Mittelvakuum bei 10^{-2} mbar und 40 °C). Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Metathesereaktion wurde die wässrige Phase mittels Ionenchromatographie vermessen. Die Syntheseroute ist in Abbildung 35 dargestellt.

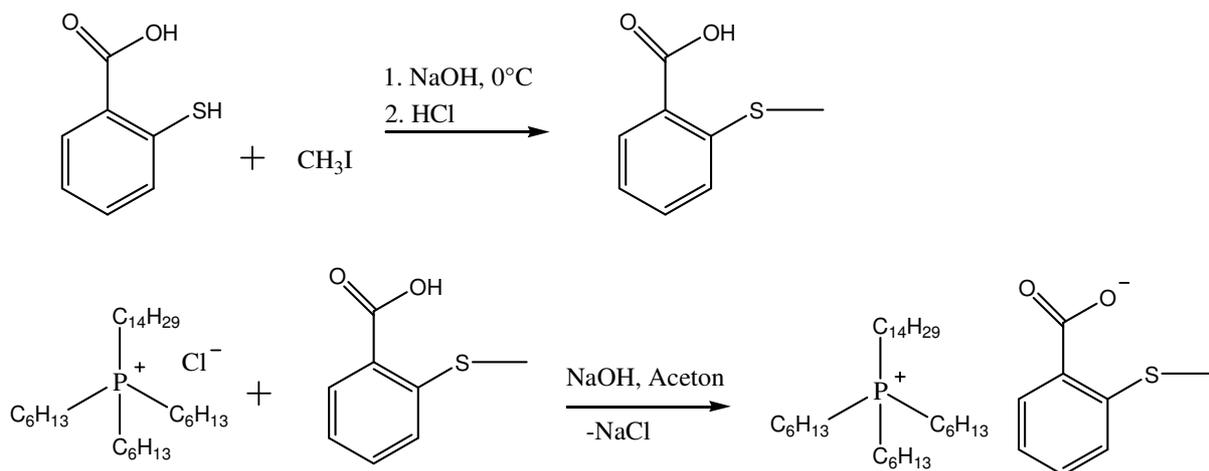


Abbildung 35. Herstellung von Trihexyl(tetradecyl)phosphonium 2-(Methylthio)benzoat, $[\text{PR}_4][\text{MTBA}]$.

Die erfolgreiche Deprotonierung wurde mittels FTIR-Untersuchungen (Infrarot Spektroskopie) bestätigt. Das Produkt zeigte keinerlei Säurebanden ($\sim 2700\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$) der 2-Methylthiobenzoessäure. Für die weitere Charakterisierung wurden ^1H , ^{13}C , ^{31}P sowie zwei-dimensionalen NMR Spektren (homonukleare $^1\text{H}, ^1\text{H}$ – COSY, heteronukleare $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ - short-range (HSQC) und long-range (HMBC)) aufgenommen. Alle im Folgenden diskutierten Signale beziehen sich auf die $[\text{PR}_4][\text{MTBA}]$ Struktur in Abbildung 36.

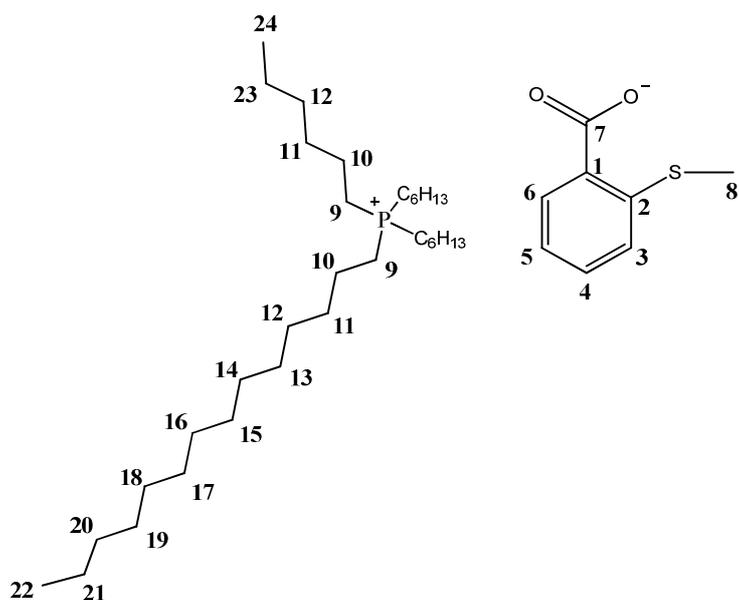


Abbildung 36. Trihexyl(tetradecyl)phosphonium 2-(Methylthio)benzoat, [PR₄][MTBA].

Die aromatische Signale im homonuklearen ¹H,¹H – COSY Spektrum weisen eindeutig auf die Präsenz einer Spezies hin und konnten den entsprechenden H-Atomen zugeordnet werden (Abbildung 37), während die aliphatischen Signale eindeutig dem Phosphoniumkation zugewiesen werden konnten. Weiters konnte mittels eines ¹H-¹³C HMBC-Spektrums die Methylgruppe identifiziert und am Schwefelatom sitzend zugeordnet werden (Abbildung 38).

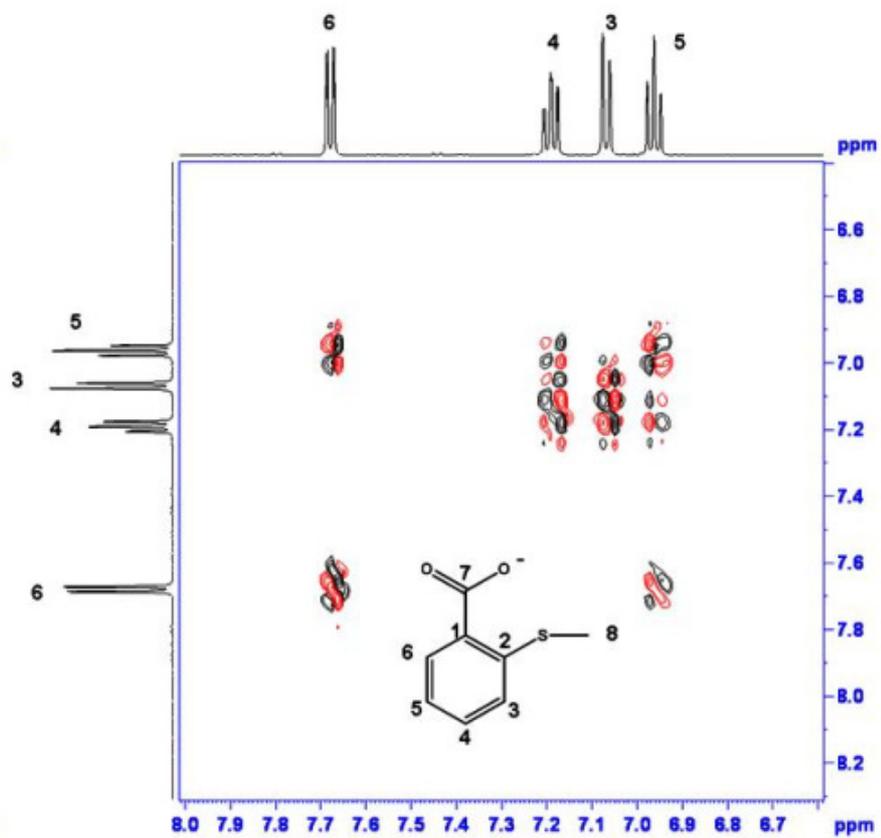


Abbildung 37. $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY NMR Spektrum von $[\text{PR}_4][\text{MTBA}]$.

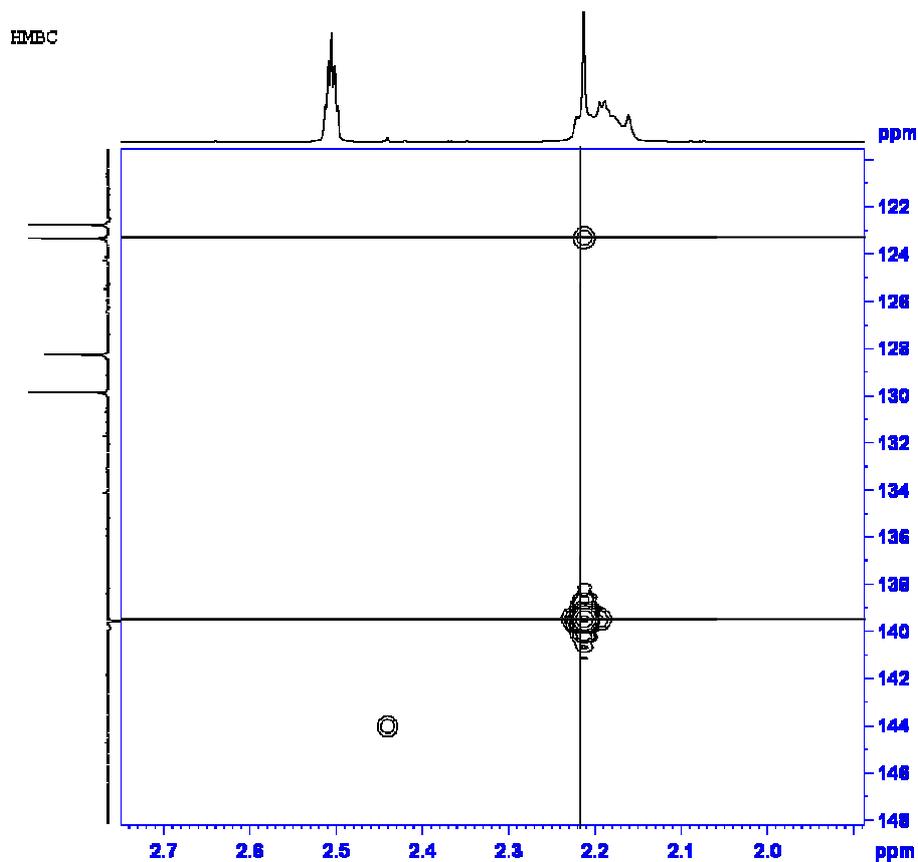


Abbildung 38. ^1H , ^{13}C NMBC NMR Spektrum von $[\text{PR}_4][\text{MTBA}]$.

Wie erwartet stellte die RP-HPLC Analyse des quaternären Phosphoniumkations sowie aller anderen Phosphonium-basierenden IF kein Problem dar. Es wurden symmetrische Signale in der CAD-Spur für das Phosphoniumkation erhalten, was eine quantitative Analyse ermöglichte (siehe Abbildung 39). Im Unterschied zum Thiosalicylatanion, wo in der UV-Spur zwei Signale erkennbar sind (siehe Abbildung 39), konnte man im UV-Bereich bei 2-(Methylthio)benzoat wie erwartet nur ein Signal beobachten. Die anschließende quantitative Analyse ergab ein Molverhältnis der ionischen Komponenten der hergestellten IF von 1.04. Dies wurde anschließend auch durch die Messung des Chloridgehalts der IF durch die Elementaranalyse, die mittels Normverfahren im Mikroanalytischen Labor der Universität Wien durchgeführt wurde, bestätigt.

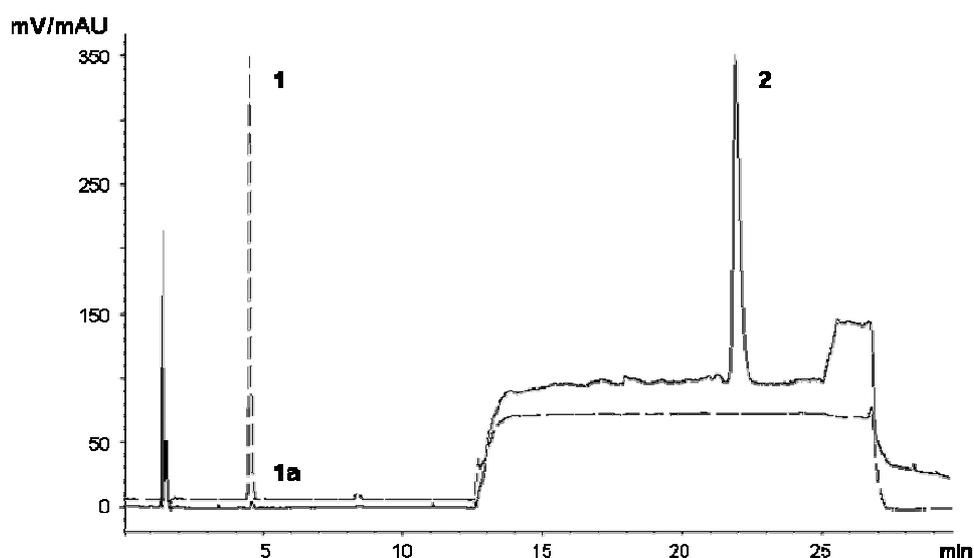
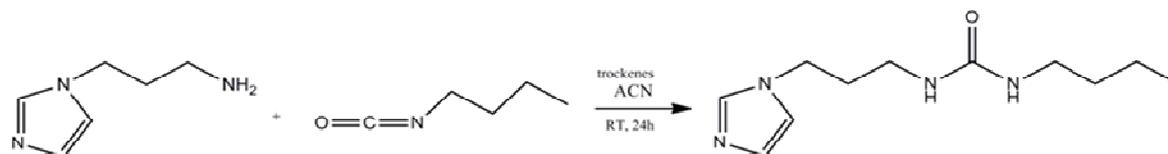


Abbildung 39. Chromatogramm von $[PR_4][MTBA]$: Peak 1. 2-(Methylthio)benzoat UV-Spur; Peak 1a: 2-(Methylthio)benzoat CAD-Spur, Peak 2: Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumkation.

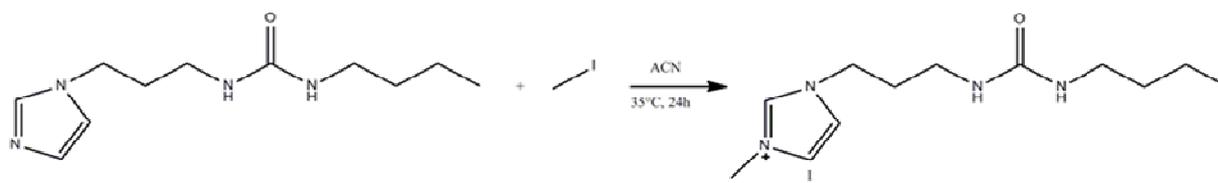
4.2.2. Synthese und Charakterisierung kationenfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten

Es wurden zwei Strategien verfolgt um hydrophobe, am Kation funktionalisierte ionische Flüssigkeiten zu erhalten. Einerseits wurde die funktionelle Gruppe am Imidazolring angehängt um Imidazolium-basierende IF zu erhalten, andererseits wurden die funktionellen Gruppen am Pyridin-Gerüst inkorporiert, um IF auf Pyridinbasis zu erhalten. Es wurden verschiedene Funktionalitäten, die Harnstoff- und Thioharnstoff-Einheiten enthalten, eingesetzt. Sowohl die Ureagruppe als auch ihr Schwefelatom enthaltendes Analog sind als effiziente Metallfänger aus der Literatur bekannt (Zolotov et al., 1978; Cordier und Coulet, 1994; Reinoso García et al., 2004). Um die kationenfunktionalisierten Flüssigkeiten zu erhalten, wurde im Allgemeinen ein mehrstufiger Syntheseweg verwendet, wie in Abbildung 40 am Beispiel von Imidazolium-basierenden IF dargestellt ist. Im ersten Schritt wurde in einer Kondensationsreaktion zwischen einem Amin und dem entsprechenden Iso(thio)cyanat die funktionalisierte Vorstufe hergestellt. In zweiten Schritt wurde in einer Quaternierungsreaktion mit Methyljodid das gewünschte Kation erhalten. Anschließend wurde in einer Anionenaustauschreaktion das Bis(trifluormethansulfon)imid-Anion eingeführt, wodurch die Hydrophobizität der IF gewährleistet wurde.

Schritt 1: Kondensationsreaktion



Schritt 2: Methylierung



Schritt 3: Anionenaustausch

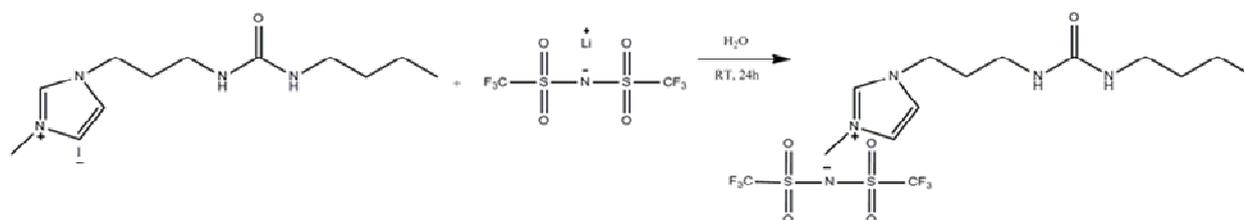


Abbildung 40. Mehrstufige Synthese zur Herstellung von N-butyl-N'-(1-methylimidazolium-3-propyl)urea Bis(trifluormethansulfon)imid.

Die Methylierung beider Pyridinring-enthaltenden Vorstufen - N-phenyl-N'-(pyridin-2-ylmethyl)thiourea und das entsprechende Urea-Analog - führte zu Iodidsalzen mit unterschiedlicher Struktur (siehe Abbildung 41). Während die Quaternierung von N-phenyl-N'-(pyridin-2-ylmethyl)urea im entsprechenden Pyridinium-basierenden Iodidsalz resultierte, führte die Methylierung des Thiourea-Analogs zu einem Thiuroniumsalz. Bei Vorhandensein einer Resonanzstruktur fungiert das Schwefelatom als starker Alkylierungsakzeptor, sodass erwartungsgemäß die Methylierung am Schwefel stattfindet. Im Gegensatz dazu fungiert das Sauerstoffatom der Ureagruppe im Allgemeinen immer als schwacher Alkylierungsakzeptor, wodurch die Methylierung am Stickstoffatom des Pyridinrings stattfand.

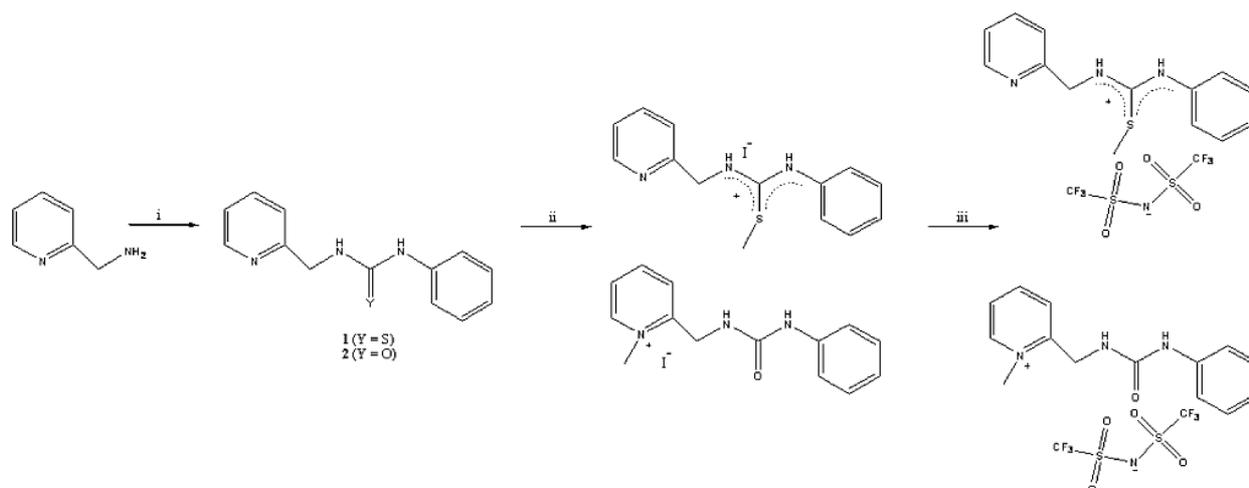


Abbildung 41. Synthese von Pyridin-basierenden Verbindungen. i : 1 Moläquivalent Ph-NCO/ Ph-NCS, CH₂Cl, RT, 12h; ii : 2 Moläquiv. CH₃I, Aceton, Rückfluss bei 70°C, 24h, Argonatmosphäre; 1 Moläquivalent Bis(trifluormethansulfon)imid Lithiumsalz (Stojanovic et al., 2010b).

Die Strukturunterschiede der beiden Iodidsalze wurden im ¹H-NMR Spektrum sichtbar (Abbildung 42). Während die methylierte Thioureaverbindung breite Signale mit dem Methylgruppensignal bei 2.6 ppm aufweist, zeigt die methylierte Ureaverbindung charakteristisch schmale Signale, wobei die CH₃- Protonenverschiebung bei 4.3 ppm auftritt. Die Methylierung am Pyridinstickstoff wurde anschließend mittels long-range ¹H,¹³C HMBC NMR Messungen bestätigt (Abbildung 43). Im Fall der methylierten Thioureaverbindung konnten die Signale im HMBC-Spektrum aufgrund der Breite der ¹H-NMR Signale nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Struktur der methylierten Thioureaverbindung wurde jedoch mittels Kristallstruktur eindeutig bestätigt (Abbildung 44).

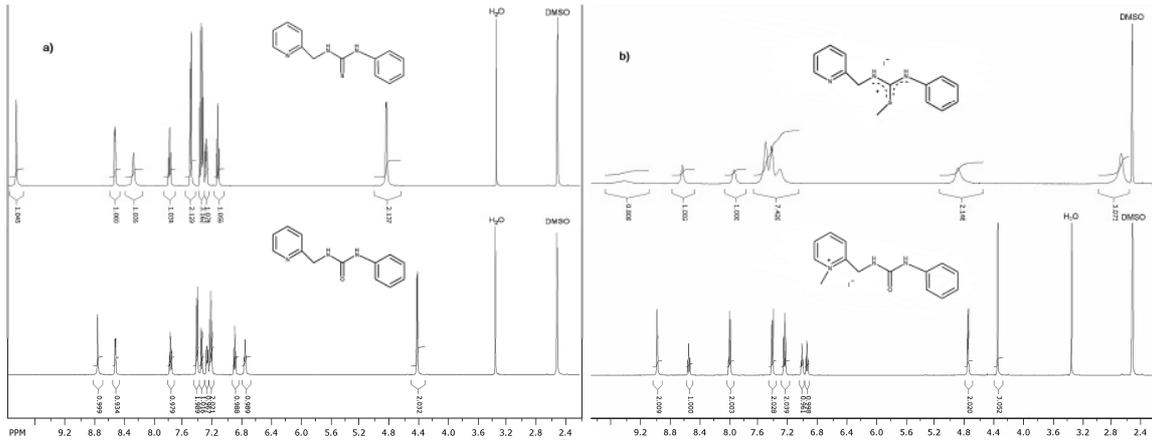


Abbildung 42. ^1H -NMR Spektren: a) Vorstufen b) nach der Methylierung (Stojanovic et al., 2010b).

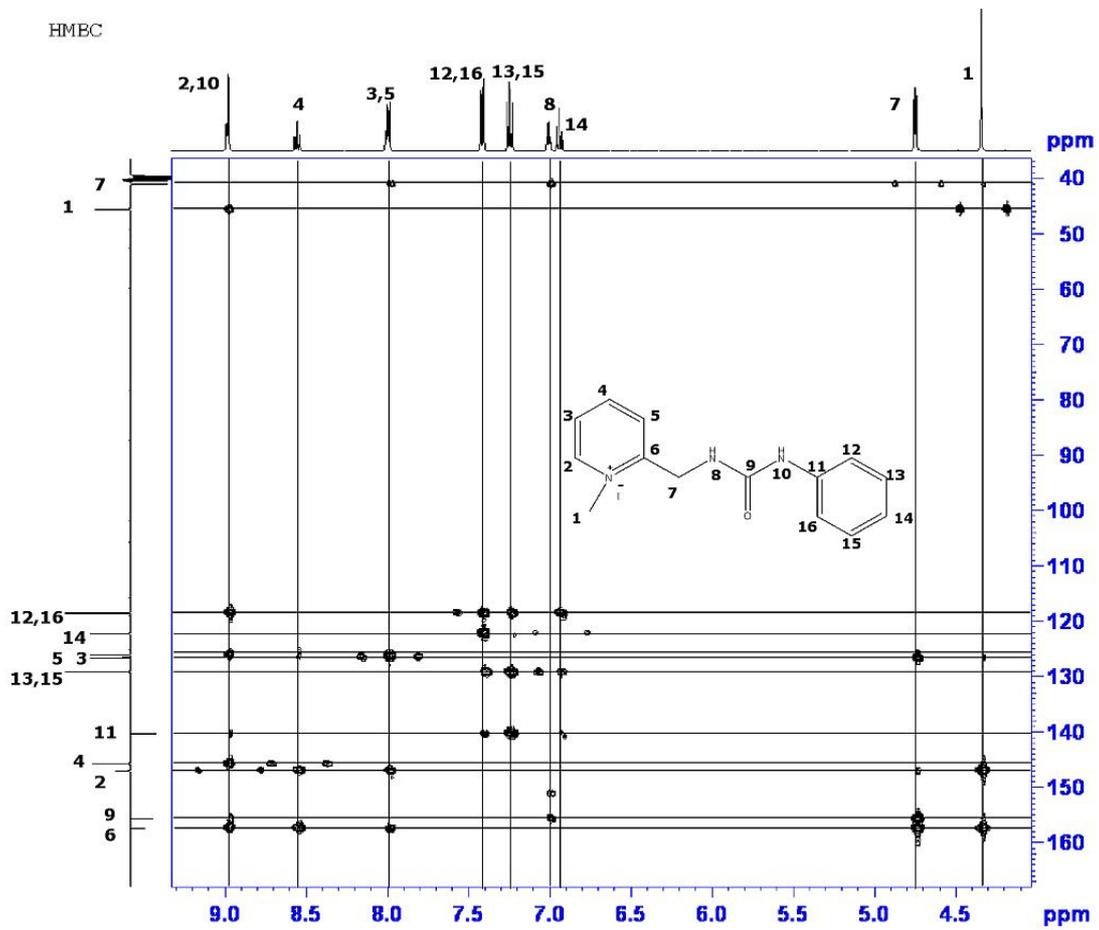


Abbildung 43. ^1H , ^{13}C HMBC NMR Spektrum der Ureaverbindung.

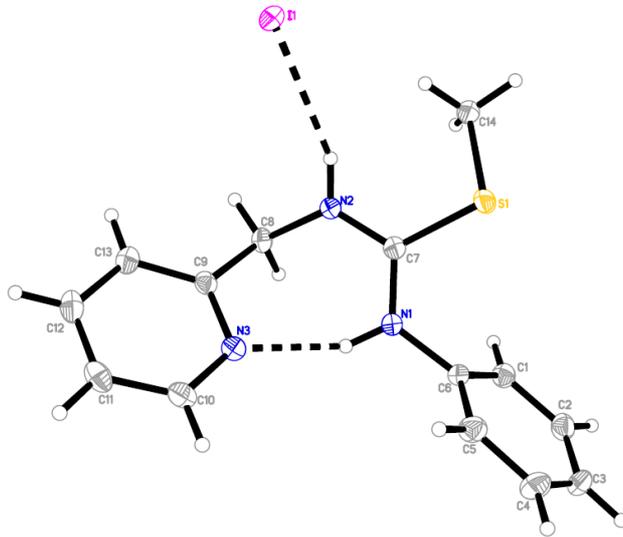


Abbildung 44. Kristallstruktur von N-phenyl-N'-(pyridin-2-ylmethyl)-S-methylthiuroniumiodid.

Der anschließende Anionenaustausch des Iodids mit Bis(trifluormethansulfon)imid (Abbildung 41) führte in beiden Fällen zu den entsprechenden hydrophoben Salzen. Während die hergestellte Thiuronium-basierende IF schon bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegt, besitzt das Urea-Analog einen Schmelzpunkt von 104-105 °C und kann damit per Definition nicht als ionische Flüssigkeit betrachtet werden.

Sämtliche Arbeitsvorschriften sind im Anhang 12.1. ausführlich mit entsprechender Charakterisierung wiedergegeben.

4.3. Immobilisierung ionischer Flüssigkeiten

4.3.1. Immobilisierung ionischer Flüssigkeiten auf Aktivkohle

Es wurden drei verschiedene am Markt erhältliche Aktivkohlesorten verwendet, die unterschiedliche Charakteristika besitzen. In Tabelle 12 sind die von den Herstellern angegebenen Daten kurz zusammengefasst.

Kohletyp	Firma
Aktivkohle Steinkohle (SIGMA)	Sigma Aldrich, Germany
Aktivkohle Hydriffin CC Kokosnussskohle	Donau Chemie, Wien, Austria
Aktivkohle Hydriffin N30 Steinkohle	Donau Carbon, Frankfurt, Germany

Tabelle 12. Zur Immobilisierung von IF verwendete Kohletypen.

Folgende ionischen Flüssigkeiten wurden zur Immobilisierung verwendet: Trioctylmethylammoniumthiosalicylat, TOMATS (proionic GmbH), [A336][TS] und [A336][BA].

Immobilisierung der IF auf Steinkohle

Um eventuelle Verunreinigungen der Aktivkohle zu eliminieren, wurde diese vorbehandelt. 10 g der Aktivkohle wurden für 24h in 5 M Salzsäure gegeben und anschließend mit Reinstwasser so lange gewaschen, bis das Eluat einen neutralen pH-Wert aufwies. Die Aktivkohle wurde anschließend für 24h bei 105°C getrocknet und gewogen.

Für die Immobilisierung wurden 500 mg der ionischen Flüssigkeit in 3 mL Lösungsmittel (Ethylacetat) gelöst und anschließend mit 500 mg Aktivkohle versetzt. Die Suspension wurde mittels Vortex für 5 min und anschließend für 48h auf dem Rüttler bei 200 Umdrehungen pro Minute geschüttelt. Anschließend wurden die Proben über Filternutschen abfiltriert und mit ultrareinem Wasser gewaschen. Die Trocknung der mit ionischer Flüssigkeit immobilisierten Aktivkohle erfolgte für 24h bei 105°C (diese Trocknungszeit ist auf jeden Fall ausreichend, keine Gewichtsänderung nach 48 h Kontrollmessung). Die getrocknete Kohle wurde anschließend gewogen und aus der Gewichtszunahme die Immobilisierung in Gewichtsprozent bestimmt. In derselben Weise wurde bei der Referenzprobe (ohne ionische Flüssigkeit) vorgegangen.

Die Gewichtsänderung der Referenzprobe lag zwischen -0.9 mg und +1.2 mg. Die Adsorption des Lösungsmittels Ethylacetat an die Aktivkohle kann daher vernachlässigt werden.

Immobilisierung der IF auf Hydriffin N30 und Hydriffin CC Kokosnussskohle

Die Aktivkohle wurde mit Reinstwasser gewaschen und bei 105°C für 24h getrocknet. Je 2.5 g der ionischen Flüssigkeiten [A336][TS] und [A336][BA] wurden in 5 mL

Ethylacetat gelöst und mit 5 g getrockneter Aktivkohle in 10 mL Polypropylenröhrchen für 5 min geschüttelt. Anschließend wurden die Proben 24 h auf dem Rüttler bei 200 U min⁻¹ geschüttelt, über Filternutschen abfiltriert und mit Reinstwasser (120 mL) gewaschen. Die Kohle wurde anschließend bei 105°C für 24 h getrocknet. Die getrocknete Kohle wurde gewogen und aus der Gewichtszunahme die Immobilisierung in Gewichtsprozent bestimmt. Wieder konnte keine Adsorption von Ethylacetat an die Aktivkohle festgestellt werden.

PVC-Membrane

Basierend auf der intensiven Erforschung und Entwicklung im Bereich der Membrantechnologie hinsichtlich der selektiven Abtrennung von Metallionen aus wässriger Phase mittels Membranen mit Polyvinylchlorid als Polymermatrix wurden ausgewählte ionische Flüssigkeiten mittels einfacher Methodik in eine Polyvinylchloridmatrix eingebettet (Argiropoulos et al., 1998; Kolev et al., 2000). Hochmolekulares PVC als Trägermaterial wurde mit der ausgewählten ionischen Flüssigkeit (IF) in einem organischen Lösungsmittel gelöst, das Lösungsmittel abdampfen gelassen und so ein dünner Membranfilm erhalten. Je nach Zusammensetzung läßt sich so eine mechanisch flexible bis starre Membran erzeugen, in der die IF immobilisiert ist. Es wird angenommen, dass die ionische Flüssigkeit sozusagen als „Film“ in der Membran vorliegt und durch eine selektive Komplexierung und/oder Anionenaustausch eine effiziente und selektive Abtrennung von Schwermetallen erreicht werden kann (Kolev et al., 2000; Juang et al., 2004b; Nghiem et al., 2006; Blitz-Raith et al., 2007).

Herstellung von IF-PVC Membranen

In Abbildung 45 ist schematisch der Herstellungsweg einer PVC immobilisierten Membran (engl: polymer inclusion membran, PIM) dargestellt.

Ausgewählt wurde die kommerziell bereits im Tonnenmaßstab erhältliche ionische Flüssigkeit Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid (Cyphos[®] IL 101).

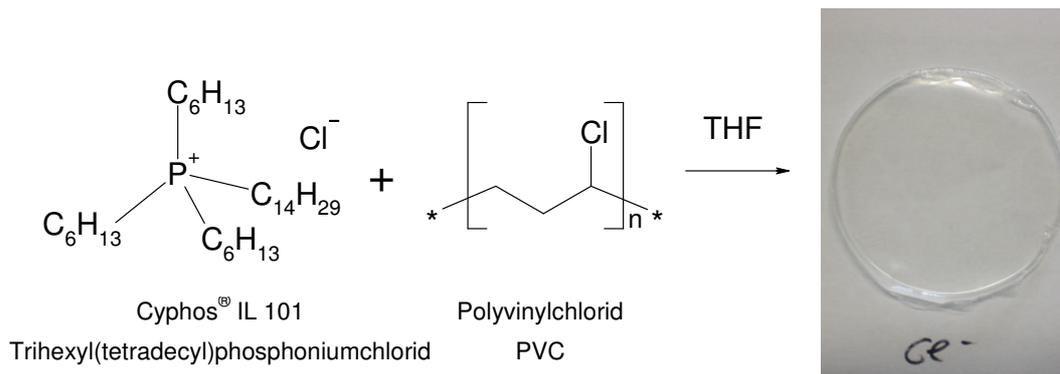


Abbildung 45. Herstellung einer IF-PVC Membran.

Aus Literaturdaten ist bekannt, dass einige Übergangsmetalle wie z.B. Eisen, Quecksilber, Zink, Cadmium oder auch Zinn in salzsauren oder schwefelsauren Lösungen, wie sie oft in der (z.B.) Metallindustrie vorliegen (Goel, 2006; Agarwal, 2009), negativ geladene Metallkomplexe bilden, die gegen das Chloridanion der ionischen Flüssigkeit in der Polymermatrix ausgetauscht werden können. Interessant für das Projekt war es nun zu evaluieren, ob Schwermetalle wie Eisen und Zink, die oft in höheren Konzentrationen in Abwasser vorliegen, mit Cyphos[®] IL 101 immobilisierten Membranen extrahiert werden können und von toxischen Metallen wie Nickel, welche keine anionischen Metallkomplexe bilden, abgetrennt werden können.

Generell wurden Membrane mit 1 g Gesamtgewicht hergestellt. Dazu wurden die jeweiligen Gewichtsprozente an PVC und an ionischer Flüssigkeit eingewogen und in Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel gelöst. Nach mehrstündigem Rühren wurde die homogene Lösung in Petrischalen überführt und mindestens 12h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die durch Verdampfen des Lösungsmittels erhaltenen transparenten Membranen wurden vor ihrer Verwendung für die Fest-Flüssig Extraktionen zuerst hinsichtlich ihrer Stabilität überprüft. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse dieser Stabilitätsuntersuchungen genauer angeführt. Generell zeigen die Ergebnisse, dass durch eine Erhöhung des Anteils an ionischer Flüssigkeit die Membran plastischer wird. Damit wirkt die IF auch gleichzeitig als Weichmacher (Rahman et al., 2005).

Stabilität von PVC-Membrane mit Cyphos® IL 101

Für die Untersuchungen wurden PVC Membrane mit unterschiedlichem Anteil an ionischer Flüssigkeit (0%, 10%, 20%, 30% und 40%) sowie unterschiedliche Arbeitstemperaturen gewählt, um den Einfluss der Temperatur auf das Stabilitätsverhalten der Membrane zu evaluieren: Raumtemperatur ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), $32 \pm 2^\circ\text{C}$ (Inkubator) und $40 \pm 2^\circ\text{C}$ (Trockenschrank). In der nachfolgenden Abbildung ist der Temperaturverlauf über den Untersuchungszeitraum auch graphisch dargestellt (Regelsberger, 2010).

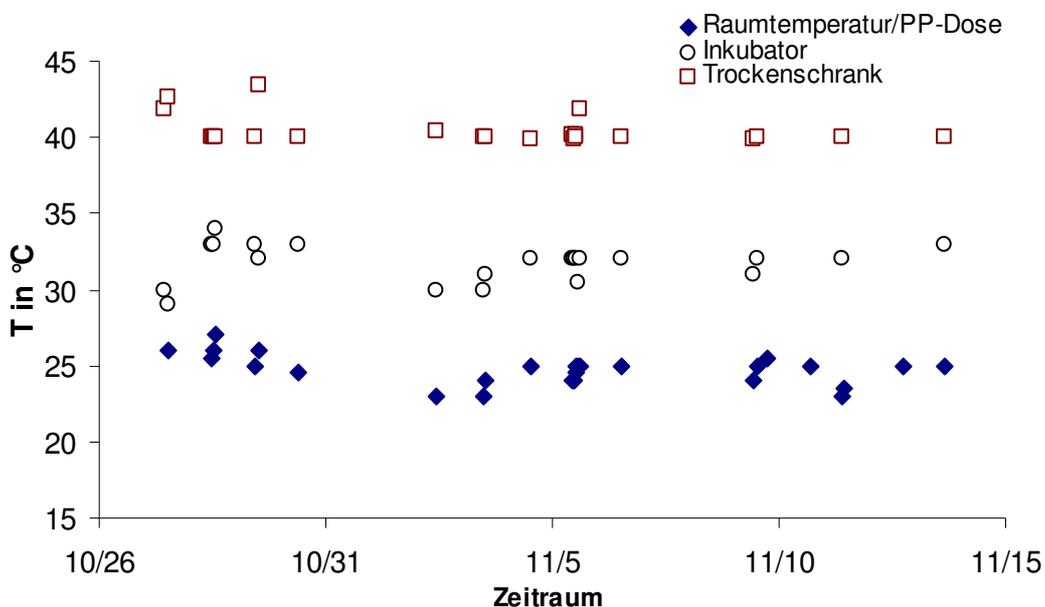


Abbildung 46. Versuchsrelevante Temperaturschwankungen (Zeitraum: 26.10.2009-15.11.2009, Raumtemperatur: $25 \pm 2^\circ\text{C}$; Inkubator: $32 \pm 2^\circ\text{C}$; Trockenschrank: $40 \pm 2^\circ\text{C}$).

In den mit unterschiedlichem IF-Anteil hergestellten Membranen konnte sehr schön die Eigenschaft der ionischen Flüssigkeit als Weichmacher beobachtet werden. Während die reinen PVC-Membranen schwer biegsam waren, waren die Membranen mit 40 Gew.-% IF so plastisch, dass sie nur schwer handhabbar waren. Aus diesem Grund wurden bei allen Metallextraktionsexperimenten nur Membranen mit 30 Gew.-% IF verwendet. Alle Stabilitätsuntersuchungen wurden mit je drei vergleichbaren Proben parallel durchgeführt.

Thermische Stabilität bei 40 °C

Je 3 Proben (~20 mg) von Membranen mit 0, 10, 20, 30 und 40 Gewichtsprozent Cyphos[®] IL 101 wurden über drei Wochen in Petrischalen bei $40 \pm 2^\circ\text{C}$ im Trockenschrank aufbewahrt und regelmäßig abgewogen.

Beobachtet wurde eine geringere Gewichtsabnahme der Membranen mit höherem Anteil an IF (Abbildung 47), sowie eine mit der IF-Konzentration zunehmende Verfärbung von farblos zu dunkelrot (Abbildung 48 und Abbildung 49). Nicht in PVC-eingebettetes Cyphos[®] IL 101 dagegen zeigte bei denselben Bedingungen keine Verfärbung.

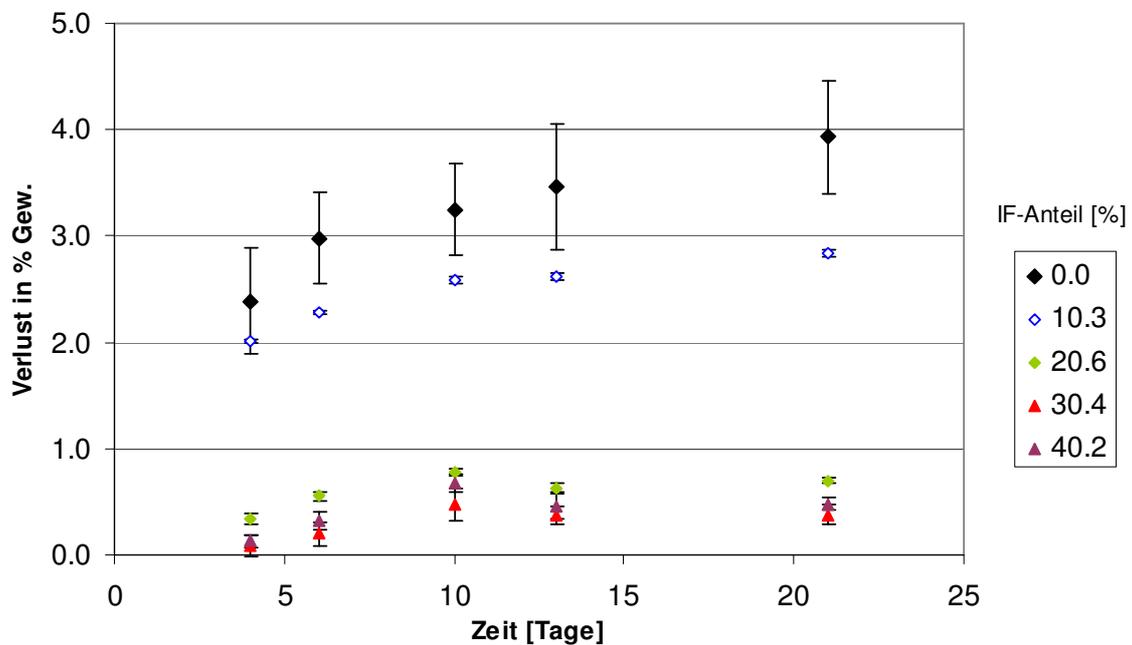


Abbildung 47. Gewichtsverlust der Membranen bei $40 \pm 2^\circ\text{C}$ (bezogen auf Anteil IF; bei 0% IF bezogen auf Gesamtgewicht Membran).

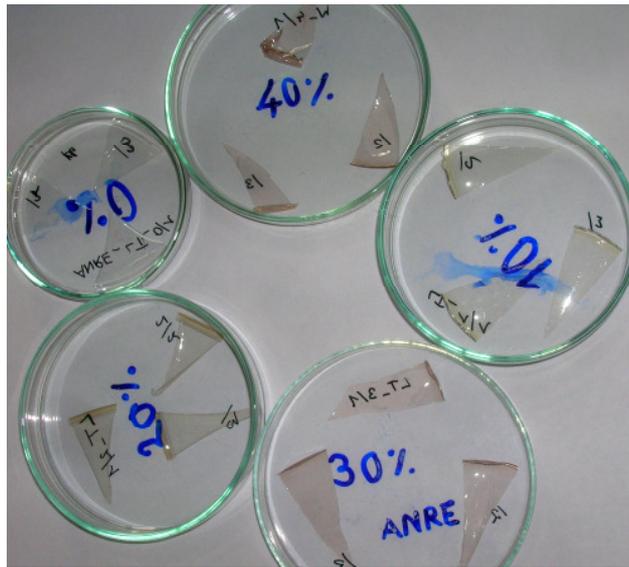


Abbildung 48. Verfärbung , 40°C, 27.10.2009.

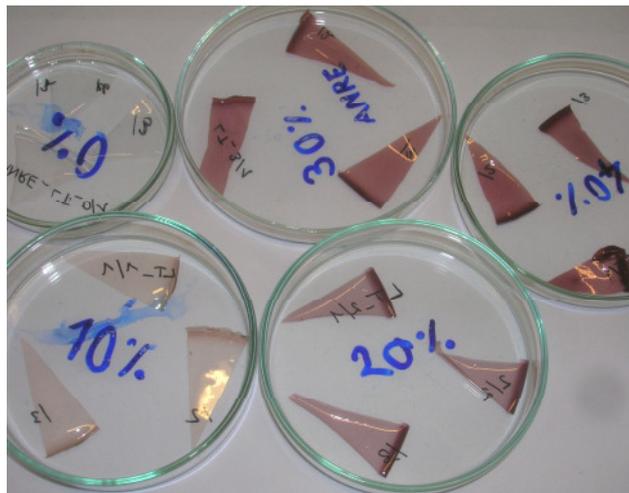


Abbildung 49. Verfärbung, 40°C, 5.11.2009.

Thermische Stabilität bei Raumtemperatur

Je 3 Proben (~100 mg) von Membranen mit 0 und 30 Gew.-% IF wurden über 47 Tage bei RT ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) offen stehen gelassen und regelmäßig gewogen.

Innerhalb der ersten Woche wurde eine leichte Verfärbung der IF-hältigen Membranen beobachtet, die sich im Laufe des Versuchszeitraums nicht merkbar weiter veränderte.

Die Gewichtsabnahme der IF-hältigen Membranen stabilisierte sich nach etwa 5 Tagen bei einem Gewichtsverlust von etwa 0.5 Gew.-%, schwankte aber trotz geringer

Abweichungen zwischen den drei Membranproben von Tag zu Tag deutlich (Abbildung 50).

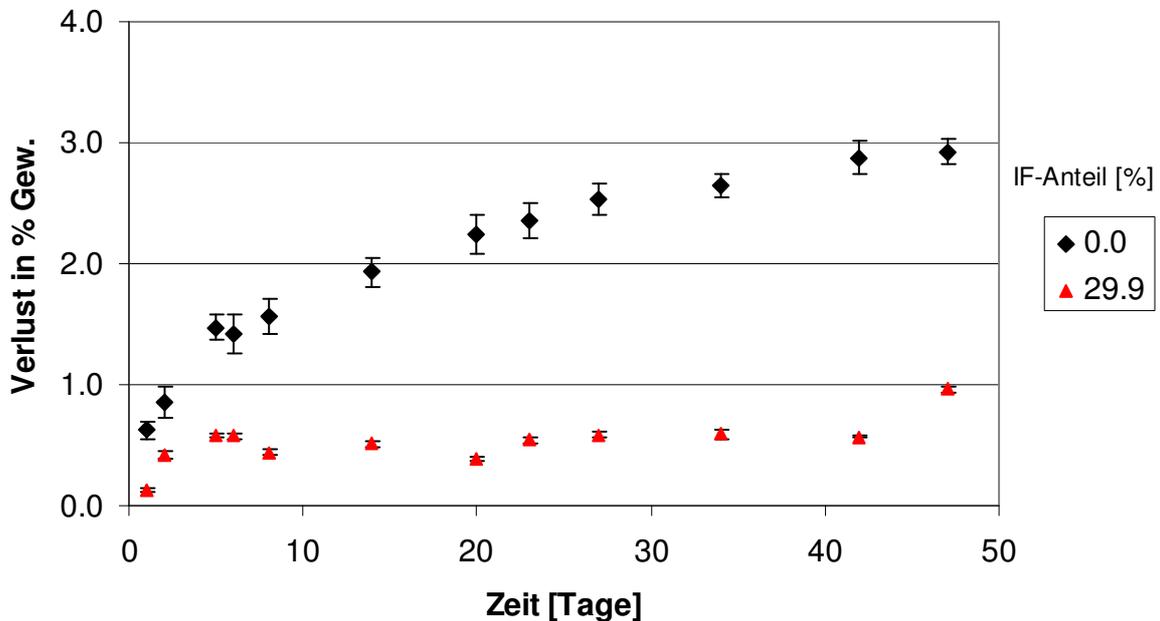


Abbildung 50. Gewichtsverlust der Membran bei $25 \pm 2^\circ\text{C}$ (bezogen auf Anteil IF; bei 0% IF bezogen auf Gesamtgewicht Membran).

Es wurde angenommen, dass diese Schwankungen durch die sich ändernde Luftfeuchtigkeit bewirkt wurden. Zur Bestätigung dieser Vermutung wurde ein einfacher Versuch durchgeführt, bei dem die Membranen nach einer ersten Messung 50 min lang erhöhter Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wurden. Dies wurde einfach durch mit nassem Zellstoff bestückte geschlossene Behälter erreicht. Die Membranen wurden nach 30 und nach 50 min gewogen. Anschließend wurden die Behälter wieder geöffnet, so dass die Membranen erneut der im Raum herrschenden Luftfeuchtigkeit ausgesetzt waren. Die Gewichtsänderungen wurden über die nächste halbe Stunde durch regelmäßige Messungen dokumentiert (Abbildung 51).

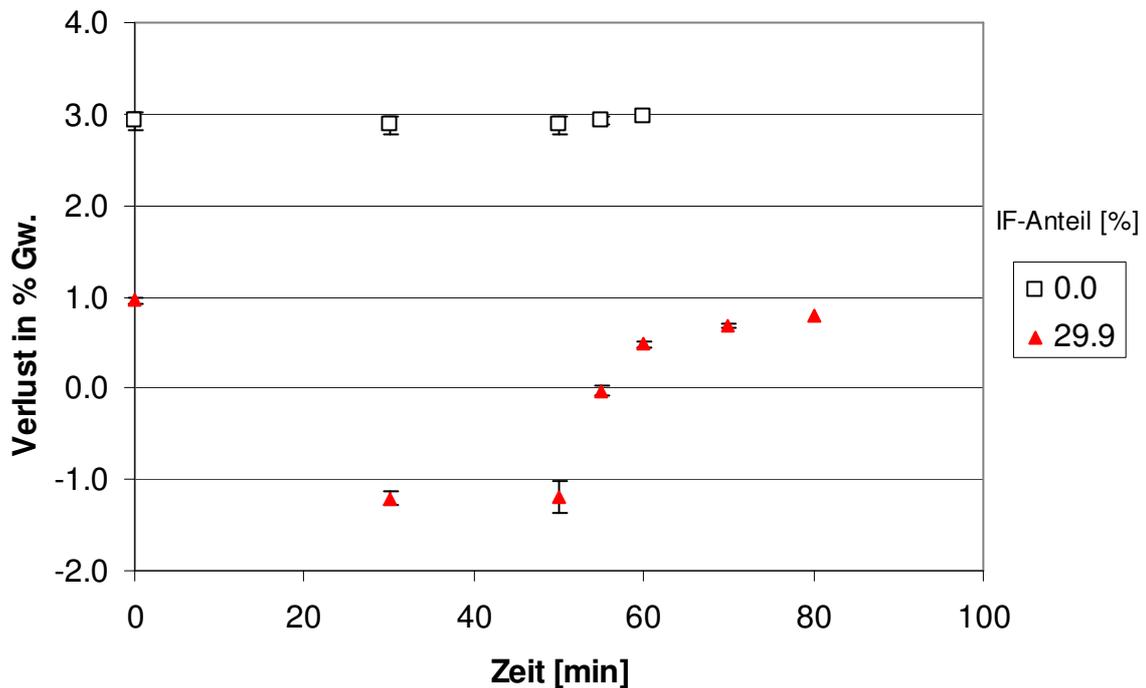


Abbildung 51. Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Messgenauigkeit (negative Werte sind als Gewichtszunahme der Membran anzusehen).

Das Experiment zeigte, dass die IF-hältigen Membranen unter Aussetzung erhöhter Luftfeuchtigkeit eine Gewichtszunahme von etwas über 2 Gew.-% aufwiesen. Nach Öffnung der Behälter stellte sich im Laufe der folgenden 30 min das zu Beginn des Experiments gemessene Gewicht wieder ein.

Die reinen PVC-Membranen wurden dagegen durch die erhöhte Luftfeuchtigkeit nur geringfügig beeinflusst (Gewichtsänderung unter 0.1 Gew.-%).

Ausbluten („Leaching“) von Cyphos[®] IL 101 aus PVC-Membranen in Wasser bei 32 °C

Je 3 Proben (~60 mg) mit 0, 10, 20, 30 und 40 Gew.-% IF wurden in 25 mL Reinstwasser im Inkubator bei 32 ± 2 °C und 100 rpm drei Wochen lang geschüttelt und regelmäßig abgewogen. In den ersten Tagen nahm das Gewicht der Membranen deutlich ab, stabilisierte sich jedoch nach etwa einer Woche. Der Gewichtsverlust der Membranen nahm mit einem IF-Anteil von mehr als 20 Gew.-% sprunghaft zu. So zeigten die Membranen mit 0, 10 und 20 Gew.-% IF alle einen ähnlichen Gewichtsverlust unter 5 Gewichtsprozent des Anfangsgewichts (1.8 - 3.2 Gew.-%),

während die Membran mit 30 und 40 Gew.-% einen Verlust von 12 bzw. 20 Gew.-% aufwiesen.

Nimmt man an, dass dieser Gewichtsverlust nur durch Ausbluten der ionischen Flüssigkeit bewirkt wurde während der PVC-Teil der Membran unverändert blieb, so würde das bedeuten, dass 41 bzw. 51% der ionischen Flüssigkeit entweichen. Die Membranen würden damit mit einem Anteil von 20 bzw. 25 Gewichtsprozent ionischer Flüssigkeit stabilisiert.

Der Gewichtsverlust von 1.8 Gew.-% der Membran mit 20 Gew.-% IF würde dagegen bei reinem IF-Leaching nur 9% Verlust an ionischer Flüssigkeit bedeuten.

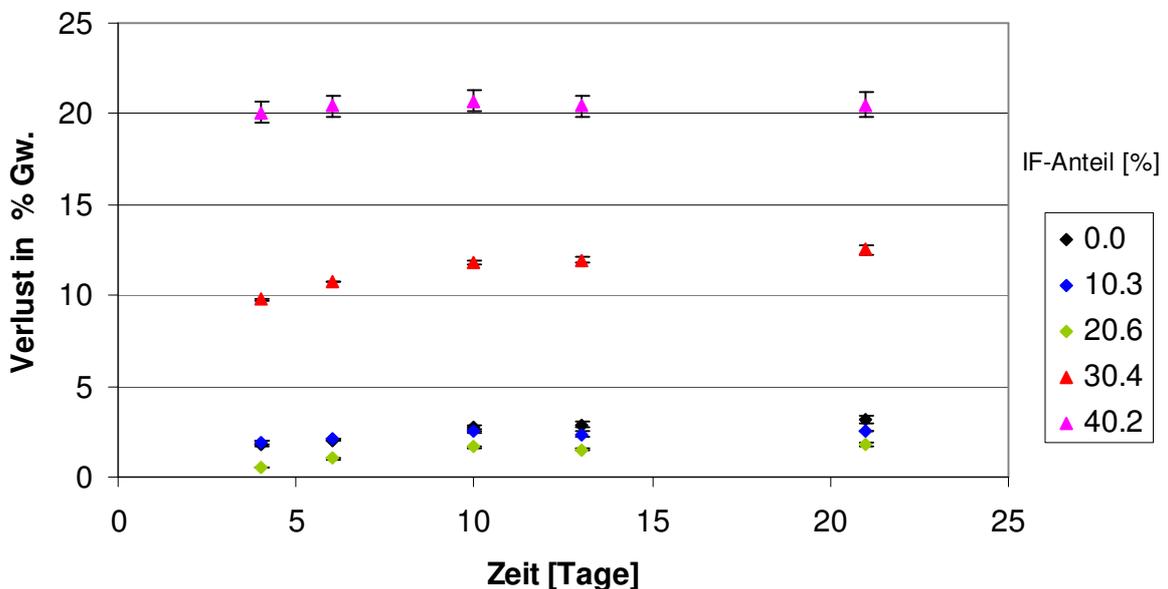


Abbildung 52. Gewichtsverlust durch Leaching bei $32 \pm 2^\circ\text{C}$ in Wasser (bezogen auf Anteil IF; bei 0% IF bezogen auf Gesamtgewicht Membran).

Leaching in Wasser bei Raumtemperatur (RT)

Je 3 Proben (~100 mg) von Membranen mit 0 und 30 Gew.-% IF wurden 27 Tage lang bei RT ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) und 100 rpm in 25 mL Reinstwasser geschüttelt und regelmäßig gewogen. Auch hier zeigte die Membran mit 30 Gew.-% IF einen deutlich höheren Gewichtsverlust als die reine PVC-Membran.

Allerdings ist der bei Raumtemperatur beobachtete Verlust mit rund 6.5% Gewichtsabnahme nach 20 Tagen um einiges geringer als der bei 32°C beobachtete Gewichtsverlust von 12.5% nach 21 Tagen.

Nachdem laut Literatur PVC-Membranen mit 20 Gew.-% Cyphos® IL 101 bei 100 rpm und 50°C innerhalb von 10 Tagen einen Gewichtsverlust von ca. 25 Gew.-% aufwiesen, kann davon ausgegangen werden, dass das Leaching IF-hältiger PVC Membranen stark von der Temperatur abhängig ist.

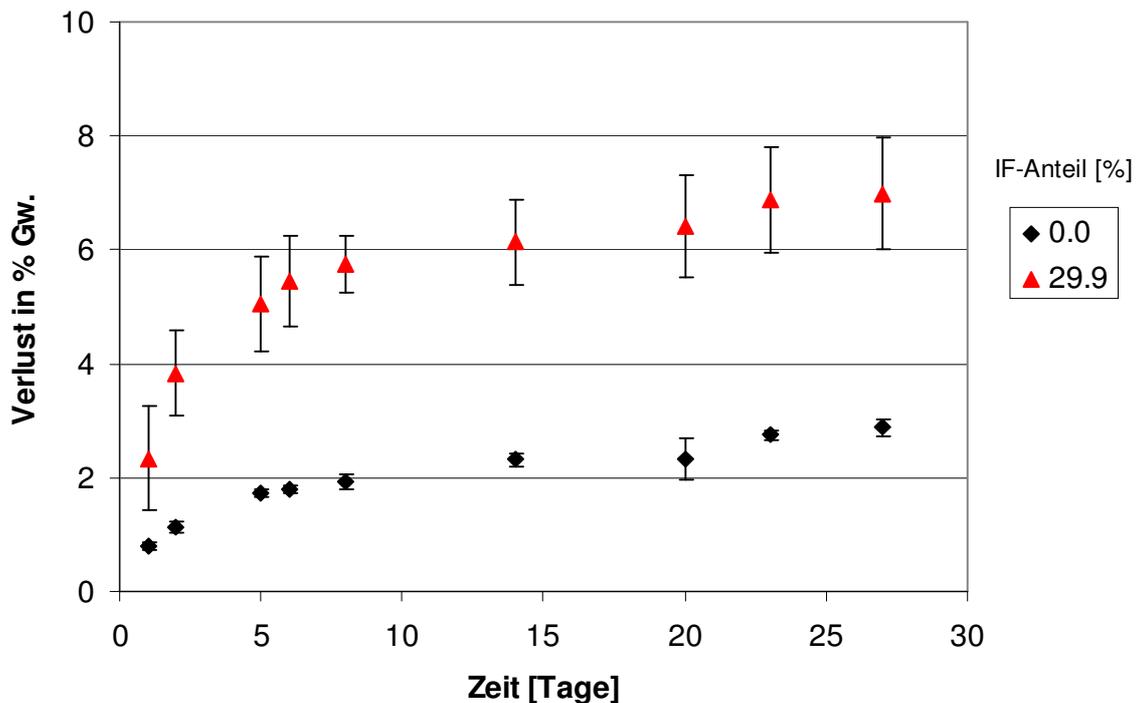


Abbildung 53. Gewichtsverlust durch Leaching bei $25 \pm 2^\circ\text{C}$ in Wasser (bezogen auf Anteil IF; bei 0% IF bezogen auf Gesamtgewicht Membran).

Leaching in 5 M Salzsäure

Je 3 Proben (~ 100 mg, \varnothing 40 mm) von Membranen mit 0 und 30 Gew.-% IF wurden über einen Zeitraum von 26 Tagen bei $25 \pm 2^\circ\text{C}$ und 100 rpm in 25 mL 5 M Salzsäure gerührt und regelmäßig gewogen.

Während die reinen PVC-Membranen eine etwas stärkere Gewichtsabnahme als in Wasser aufwiesen, zeigten die IF-hältigen Membranen eine Gewichtszunahme (siehe Abbildung 54). Nachdem im Laufe der ersten Messungen festgestellt wurde, dass das Gewicht der IF-hältigen Membranen nach der Entnahme aus der Lösung zunächst stark abnahm, wurden die Membranen daraufhin nach einer Wartezeit von 25 min abgewogen. Bei der letzten Messung wurde sowohl nach 25 min als auch nach 2 h

gemessen. Die Membranen wiesen nach dieser Zeit wieder in etwa das Anfangsgewicht auf, weshalb angenommen wird, dass die IF-hältigen Membranen kaum ausgelaugt wurden.

Wie durch Überprüfung mittels pH-Papier bestätigt wurde, entsteht der schnelle Gewichtsverlust nach Entnahme aus der Lösung durch entweichende Salzsäure.

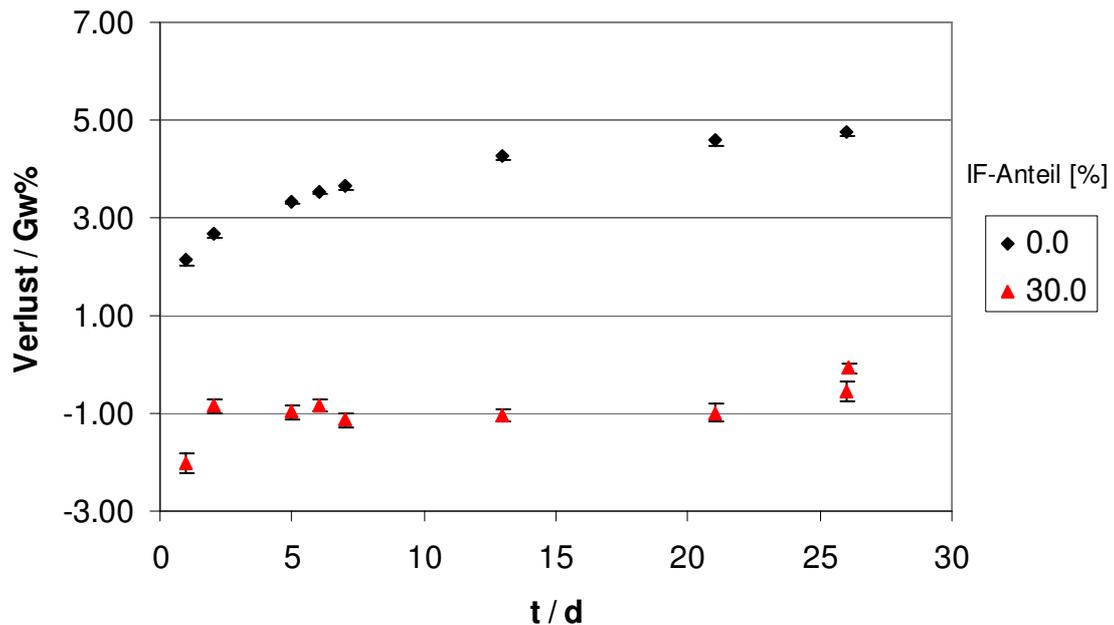


Abbildung 54. Gewichtsverlust durch Leaching bei $25 \pm 2^\circ\text{C}$ in 5 M Salzsäure (bezogen auf Anteil IF; bei 0% IF bezogen auf Gesamtgewicht Membran; Schwankungen der IF-hältigen Membran durch Aufnahme/Entweichen von Salzsäure).

Leaching in 1 M Schwefelsäure

Je 3 Proben (~ 100 mg) von Membranen mit 0 und 30 Gew.-% IF wurden 27 Tage bei $25 \pm 2^\circ\text{C}$ und 100 rpm in 25 mL 1 M H_2SO_4 gerührt und regelmäßig gewogen.

Beobachtet wurde hierbei eine Gewichtsabnahme der reinen PVC-Membranen, während die IF-hältigen Membranen eine Gewichtszunahme aufwiesen. Nachdem die Gewichtszunahme über mehrere Tage verlief, dürfte vermutlich ein Austausch der Chlorid-Ionen der ionischen Flüssigkeit durch Sulfat- oder Hydrogensulfat-Ionen stattgefunden haben.

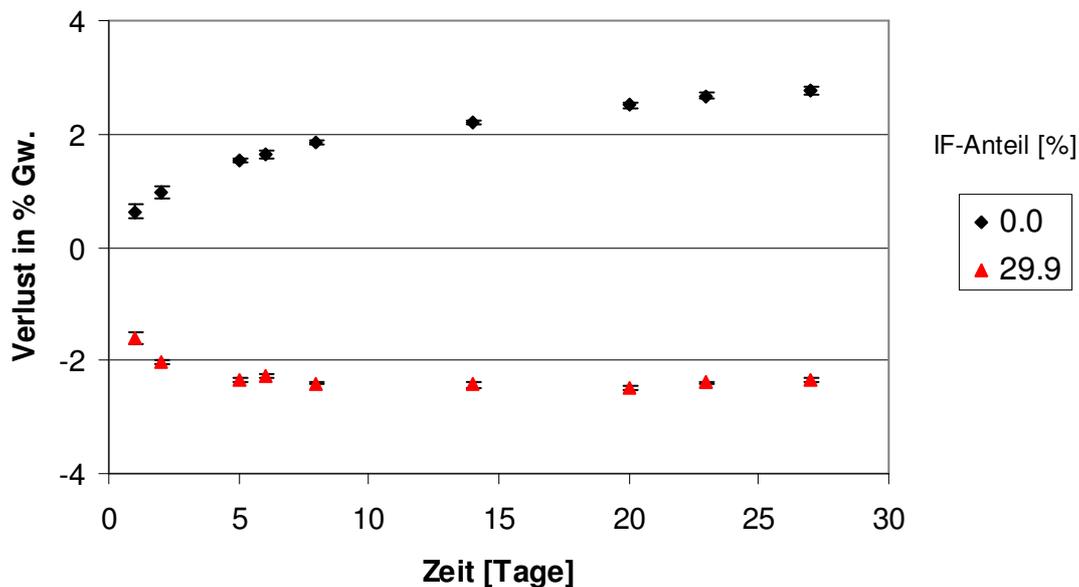


Abbildung 55. Gewichtsverlust durch Leaching bei $25 \pm 2^\circ\text{C}$ in 1 M Schwefelsäure (bezogen auf Anteil IF; bei 0% IF bezogen auf Gesamtgewicht Membran).

Es wurde daher versucht, die Gewichtszunahme durch Ersatz der Chlorid-Ionen durch Hydrogensulfat oder Sulfationen rechnerisch zu beschreiben. Dafür wurde angenommen, dass mögliche versteckte Gewichtsverluste nur durch IF-Leaching verursacht wurden. Außerdem wurde eine wahrscheinlich zusätzlich stattfindende Wasseraufnahme der Membranen vernachlässigt.

Wie schon erwähnt sind zwei Möglichkeiten des Ionenaustauschs möglich: der Austausch eines Chlorid-Ions gegen ein Hydrogensulfat oder der Austausch zweier Chlorid-Ionen gegen ein Sulfat-Ion. Mit den in Tabelle 13 dargestellten Molmassen ergibt sich daher für ersteren Fall ein Gewichtsunterschied von 61.6 g pro ausgetauschtem Mol Chlorid, bei letzterem von nur 12.6 g.

	Cl	HSO_4^-	SO_4^{2-}	IF
M	35.45	97.07	96.06	519.31

Tabelle 13: Molmassen der am Austausch beteiligten Spezies.

Die beobachtete Gewichtszunahme der Membranen von ca. 2.5 Gew.-% entspricht einem Gewicht von rund 3 mg. Dies würde einen Austausch von 0.05 bzw. 0.24 mol

Chlorid-Ionen entsprechen. Mit einem Gewicht von rund 120 mg enthalten die Membranen bei einem IF-Anteil von 30 Gew.-% etwa 0.07 mmol ionische Flüssigkeit. Würden diese zur Gänze ausgetauscht, so würde sich ein Gewichtsunterschied von 4.3 bzw. 0.9 mg ergeben.

	HSO_4^-	SO_4^{2-}
Austausch	- $1\text{Cl}^- + \text{HSO}_4^-$	- $2\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$
$\Delta m / \text{mol Cl}^-$	61.6g	12.6g
$\Delta m_{\text{real}} = 3 \text{ mg} \cong x \text{ mol Cl}$	$x = 0.05 \text{ mmol}$	$x = 0.24 \text{ mmol}$
0,07 mmol Cl \cong	4.3 mg	0.9 mg

Tabelle 14. Ionenaustausch mit HSO_4^- bzw. SO_4^{2-} .

Nimmt man daher an, dass der Gewichtsunterschied tatsächlich durch den Ionenaustausch beglichen werden kann, so kommt nur ein Austausch mit Hydrogensulfat in Frage.

Unter der Annahme dass nur IF ausgelaugt wird kann sowohl das Leaching als auch der Prozentsatz der ausgetauschten Ionen berechnet werden.

mmol ausgetauscht	→	Δm_{max}	$\Delta m_{\text{max}} - \Delta m_{\text{real}}$	\cong	mmol IF-leaching
0.070		4.3 mg	1.3 mg		0.0025
0.068		4.2 mg	1.2 mg		0.0023
= 95 % Austausch			= 1 Gew.-% leaching		

Tabelle 15: Berechnung des Ionenaustauschs und des Leachings.

Ein Vergleich der Leaching-Versuche in Schwefelsäure und in Wasser bei $25 \pm 2^\circ\text{C}$ (Abbildung 56) zeigt, dass die reinen PVC-Membranen von der 1 M Schwefelsäure nicht beeinflusst wurden.

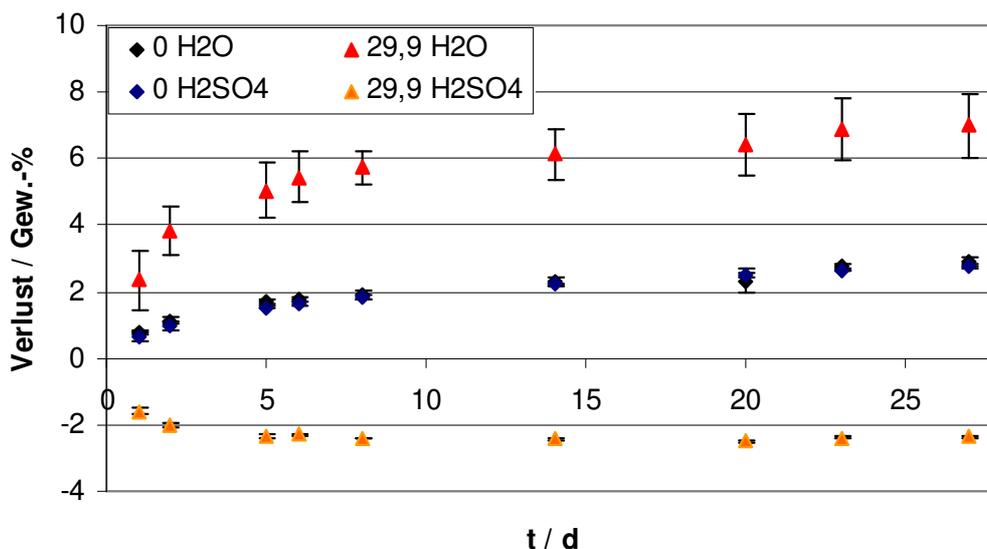


Abbildung 56. Vergleich der Leaching-Versuche in Schwefelsäure und in Wasser.

Die IF-hältigen Membranen dürften dagegen in 1 M Schwefelsäure ein deutlich geringeres Leaching aufweisen. Dies deutet – analog mit den aus dem Rechenexperiment erhaltenen Ergebnisse sowie dem geringen Gewichtsverlust der Membranen in 5 M Salzsäure – auf eine Abhängigkeit des Leachings von der Ionenstärke hin.

Laut Literatur wurde in einer Studie von Argiropoulos et al. (1998) bei PVC-Membranen mit Aliquat[®] 336 eine ähnliche Verringerung des Leaching bei Erhöhung der Salzsäurekonzentration festgestellt. Während die Membranen in destilliertem Wasser innerhalb von 10 Tagen einen beträchtlichen Aliquat 336 Verlust aufwiesen, war der Verlust in 2.5 M HCl-Lösung vernachlässigbar.

4.3.2. Copolymerisierung ausgewählter ionischer Flüssigkeiten

Basierend auf den Extraktionsergebnissen der Tropfenversuche (Kapitel 5.1.1), wurden bestimmte funktionalisierte ionische Flüssigkeiten ausgewählt, die durch klassische Polymerisierungsmethoden mit Styrol quervernetzt wurden. Je nach gewählten Synthesebedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Reaktionszeit und Rührgeschwindigkeit), wurden immobilisierte ionische Flüssigkeiten als Copolymere erhalten, die sich sich in Form (Gel oder Pulver, Abbildung 57) und Beladung mit ionischer Flüssigkeit unterscheiden. Zusätzlich wurden nichtfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten als Referenzpolymere mit Styrol quervernetzt. Die „Beladung“ der

Polystyrolpolymere mit ionischer Flüssigkeit konnte durch Bestimmung der charakteristischen Elemente funktioneller Gruppen (wie z.B. Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff) bestimmt werden.



Abbildung 57. Copolymerisierte ionische Flüssigkeiten, die sich durch gewählte Reaktionsbedingungen in Form, Art und Farbe unterscheiden.

Für die in Kapitel 5.1.2. beschriebenen Säulenversuche wurden 7 Polymere ausgewählt, wobei sich diese durch Beladung mit ionischer Flüssigkeit und bestimmter während der Herstellung hinzugefügter Additive unterscheiden.

Hier ist anzumerken, dass die Herstellung copolymerisierter ionischer Flüssigkeiten im unteren Gramm-Maßstab einwandfrei funktioniert. Bei Versuchen, die funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten in einem Maßstab größer als 20 Gramm zu immobilisieren, konnten jedoch leider keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden. Dies ist vor allem auf die Tatsache zurückzuführen, dass die im Projekt ausgewählten Polymerisationsreaktionen unter exakt einhaltbaren Reaktionsbedingungen durchgeführt werden müssen (Ausschluss von Luft, Rührgeschwindigkeit, etc.) und für Polymersynthesen im größeren Maßstab daher auch eine entsprechend angepasste Reaktionsapparatur benötigt wird, die die Einhaltung der Bedingungen gewährleistet. Für die im Zuge des Projekts durchgeführten dynamischen Extraktionsversuche (Kapitel 5.1.2.), waren Polymere im Milligrammmaßstab aber ausreichend.

5. ELIMINATIONSVERSUCHE

5.1. Extraktionsversuche an Modellgemischen

5.1.1. Flüssig-Flüssig Extraktionsversuche

Schüttelversuche Tracer

Zu Beginn des Projekts wurden erste einfache Untersuchungen hinsichtlich der Verteilungsgleichgewichte ausgewählter Schwermetalle zwischen wässriger Phase und ausgewählten ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Mittels Tracermethode (Methodik siehe Kapitel 3.1.) ist es möglich, durch Gammaspекtrometrische Messungen die Aktivität der Metallnuklide auch in der organischen Phase, also in der ionischen Flüssigkeit, zu messen.

Extraktion von Eisen aus salzsauren Lösungen mittels Cyphos[®] IL 101

Es ist aus der Literatur bekannt, dass je nach HCl Konzentration Eisen (Fe(III)) als FeCl_2^+ , FeCl_2^+ , FeCl_3 und FeCl_4^- in salzsauren Lösungen vorliegt, wobei bei einer Molarität von 6 die dominierende Spezies FeCl_3 ist und FeCl_2^+ and FeCl_4^- in absteigenden Konzentrationen folgen (Bjerrum und Lukeš, 1986). Unter diesen Umständen sollte es möglich sein, dass FeCl_3 durch Ionenassoziation mit dem Chloridanion der ionischen Flüssigkeit Cyphos[®] IL 101 (siehe Abbildung 13) - so wie es für Hyamine 1622 (eine quaternäre langkettige Ammoniumverbindung) bereits gezeigt wurde –, während FeCl_4^- mit dem Anion der ionischen Flüssigkeit ausgetauscht werden sollte (Good et al., 1964; El-Yamani und Shabana, 1984). Dagegen ist bekannt, dass Ni(II) auch in hohen chloridsauren Lösungen keine austauschbaren Komplexe mit Chlorid bildet (Holleman und Wiberg, 1995). Abbildung 58 zeigt die Ergebnisse der Gamma-Messungen für Eisen. Es zeigte sich, dass wie vermutet ein zumindest äquimolares Verhältnis an ionischer Flüssigkeit notwendig ist, um Eisen aus salzsauren Lösungen zu extrahieren.

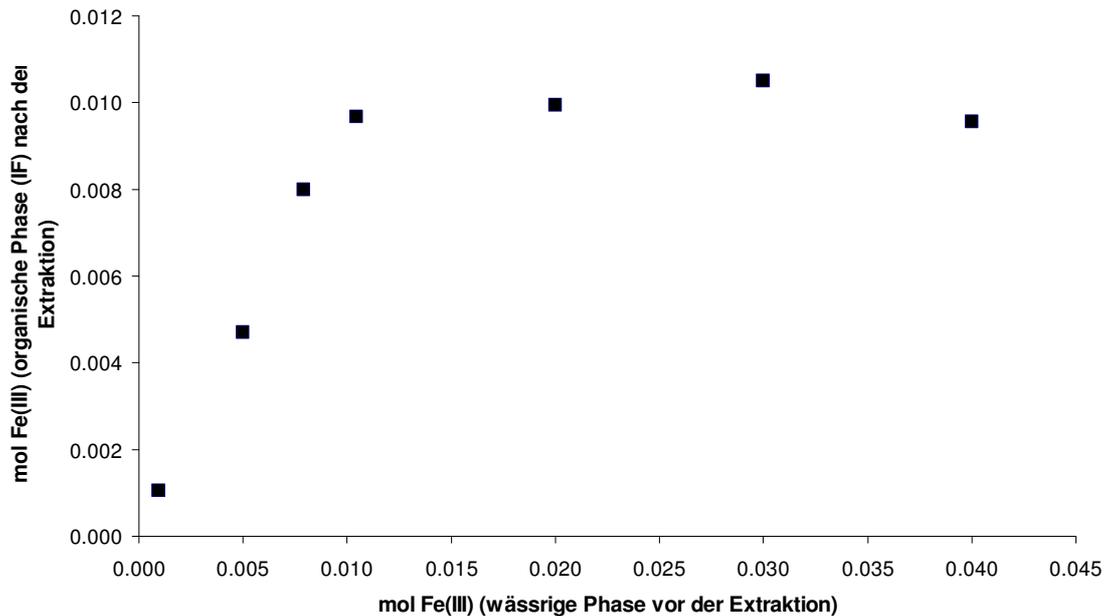


Abbildung 58. Extraktionsisotherme für Fe(III) mit Cyphos[®] IL 101 (6 M HCl; 0.001 - 0.04 mol Fe(III); organische Phase: 0.01 M Cyphos[®] IL 101 (in Chloroform) (Kogelnig et al., 2010).

Da Nickel nicht extrahiert wurde, konnte dieser von der EU als prioritär gefährlich eingestuft. Eisen wurde erfolgreich abgetrennt. Die Rückextraktionsversuche mit 0.5 M HCl zeigten, dass Eisen aus der ionischen Flüssigkeit auch wieder entfernt werden kann. Ein Recycling der ionischen Flüssigkeit Cyphos[®] IL 101 ist also durch geeignete Wahl des Rückextraktionsmittels möglich. Im nachfolgenden Schema sind zur Veranschaulichung auch die Spektren der Gammamessung angeführt, wobei die beiden Peaks (1090 keV und 1290 keV) eindeutig ⁵⁹Fe zugeordnet werden können und der Erfolg der Eisenextraktion bzw. -Rückextraktion ersichtlich ist.

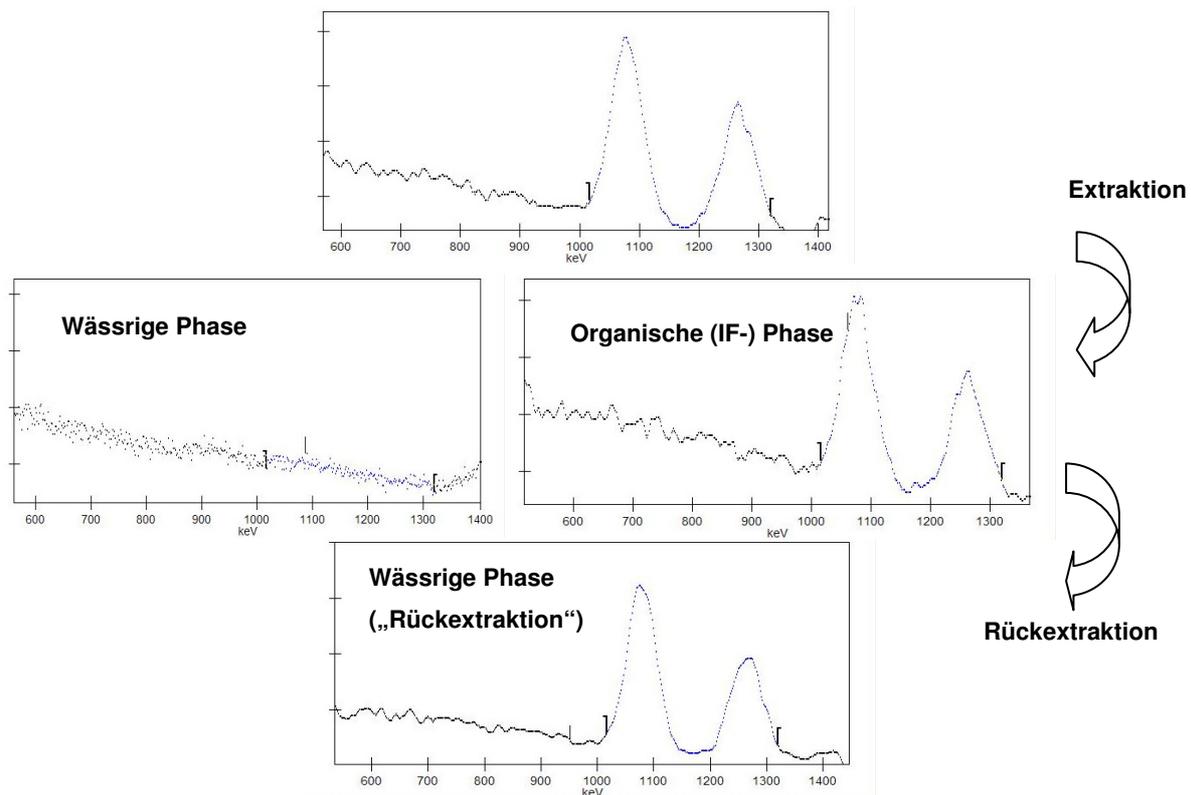


Abbildung 59. Gammaskopmetrische Untersuchungen der Eisenextraktion mittels Cyphos® IL 101.

Extraktion von Quecksilber und Zinn aus salzsauren Lösungen mittels Aliquat® 336

Neben Eisen wurde auch versucht, Quecksilber und Zinn aus salzsauren Lösungen zu extrahieren. Beide Schwermetalle bilden wie Eisen negativ geladene Chloridkomplexe. Der Extraktionsmechanismus sollte also auch hier durch Ionenaustausch stattfinden. Aus der Literatur ist bekannt, dass sowohl Zn(II) als auch Hg(II) bereits bei einer HCl Molarität von 2 M mit Aliquat® 336 ([A336][Cl]) extrahierbar sein sollte (Juang et al., 2004b; de Mendonça Fábrega und Mansur, 2007). Die Konzentration der Metalle betrug 200 ppm an Sn(II) sowie 50 ppm an Hg(II). Jede dieser beiden Metalllösungen wurde mit 2 M HCl bereitet. 100 mL der Lösungen wurden entnommen, mit 100 µL ^{203}Hg bzw. ^{113}Sn versetzt und zur ausreichenden Einstellung des chemischen Gleichgewichts für 4 Tage bei Raumtemperatur und 100 rpm geschüttelt. 10 mL wurden aus diesen Lösungen entnommen, mit ausgewählten Mengen an ionischer Flüssigkeit [A336][Cl] 5 min stark geschüttelt (Vortex), bei 3500 rpm zentrifugiert, die Phasen anschließend getrennt und die Aktivität des Tracers in beiden Phasen (Wasser und IF) gemessen. Aus den gewonnenen Daten und dem Vergleich mit der Gesamtaktivität vor der Extraktion

konnte so einerseits die prozentuelle Verteilung der Metalle Hg(II) sowie Zn(II) in den beiden Phasen sowie die Wiederfindungsrate des Metalltracers berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammenfassend dargestellt und die Gammaspektrometrischen Untersuchungen verifizieren die in der Literatur gefundenen Erkenntnisse, dass beide Schwermetalle aus salzsauren Lösungen mit dem basischen Anionenaustauscher Aliquat® 336 entfernt werden können.

Ionische Flüssigkeit Einwaage	Hg(II) extrahiert	Σ Aktivität
[mg]	[%]	(Wiederfindung in %)
20	75	94
50	87	93
100	90	95
Ionische Flüssigkeit Einwaage	Sn(II) extrahiert	Σ Aktivität
[mg]	[%]	(Wiederfindung in %)
20	54	102
50	78	95
100	89	90

Tabelle 16. Extraktion von Sn(II) und Hg(II) aus 2 M HCl Lösung mit der ionischen Flüssigkeit [A336][Cl].

Es ist aus den gewonnenen Daten zwar ersichtlich, dass sowohl [A336][Cl] als auch [PR₄][Cl] für die Extraktion von negativ geladenen Metallchlorokomplexen geeignet sind, jedoch ist die Anwendung dieser Verbindungen nur für saure Abwässer geeignet, in denen die negativ geladenen Metallchlorokomplexe auch vorliegen. Gerade deswegen war die Entwicklung neuer funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten wichtig, um einerseits die Anwendung von ionischen Flüssigkeiten nicht nur auf saure Abwässer zu begrenzen und andererseits auch die Selektivität zu erhöhen, um für entsprechende Schwermetalle auch maßgeschneiderte Flüssigkeiten zur Verfügung zu haben.

Dialyse

In einem Testversuch zur Untersuchung des Extraktionspotentials ionischer Flüssigkeiten für (prioritäre) Metall(oid)e wurde ein Membranschlauch aus Cellulose (10 mm x 100 mm) mit 1 g ionischer Flüssigkeit (TOMATS, proionic GmbH) befüllt und in 50 mL Modelllösung (Multielementstandard in wässriger 10 mM CaCl₂-Lösung) getaucht. Die Lösung wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Nach 15, 30, 45 und 60 min wurden

Probenaliquote zu je 1 mL entnommen. Bei den Elementen Ag, Sn, Pt und Hg wurde eine Abnahme von 36 - 50% ($c_0 = 15 \mu\text{g L}^{-1}$) nach 60 min festgestellt, welche auf eine Extraktion dieser Metalle durch die Membran hindurch in die ionische Flüssigkeit erklärt werden kann. Bei den Elementen Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn wurden keine signifikanten Änderungen im Vergleich zu den Referenzproben festgestellt. Die Membranversuche wurden in der Folge aufgrund des langsamen Diffusionsprozesses und der langsamen Gleichgewichtseinstellung nicht zur Charakterisierung ionischer Flüssigkeiten eingesetzt.

Tropfenversuche (LPME)

In einem weiteren Schritt wurde – speziell für das vorliegende Projekt – ein Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren (*Liquid phase micro extraction* – LPME) basierend auf einem set-up von Liu et al. (2005) zur Charakterisierung der ionischen Flüssigkeiten entwickelt. Abbildung 60 zeigt ein schematisches Diagramm dieses Versuchsaufbaus.

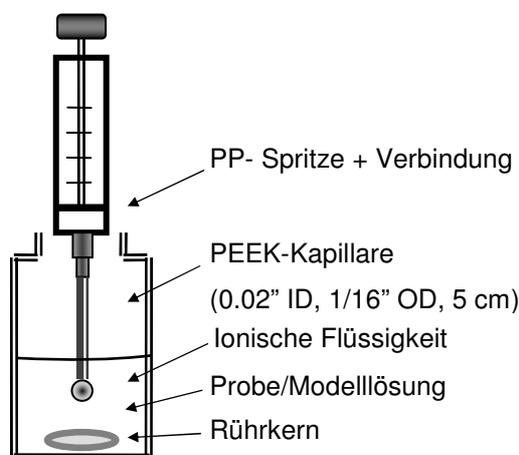


Abbildung 60. Schematische Darstellung der Liquid Phase Micro Extraction (LPME).

Bei diesem Versuch wurde ein definiertes Volumen einer Modelllösung (wässrige 10 mM CaCl_2 -Lösung, pH-Wert 7.5), welche die Metall(oid)e (Konzentration im $\mu\text{g L}^{-1}$ -Bereich) bzw. Cis- und Carboplatin enthielt, in einer 50 mL PE-Flasche vorgelegt. Für die LPME wurden ca. 25 μL der zu untersuchenden IF in ein Stück einer PEEK-Kapillare (0.02" ID, 1/16" OD PEEKTM, 5 cm, BESTA-Technik GmbH, Wilhelmsfeld, Deutschland) mit einer 1 mL PP-Spritze (Terumo Europe, Leuven, Belgien) angesaugt,

dass ein Tropfen (ca. 10 µL) der IF am Ende der Kapillare anhaftete. Die Extraktion wurde durch Eintauchen der IF in die Probelösung, welche mit einem Magnetrührer gerührt wurde (60 U min⁻¹), gestartet. Um den Effekt von Kontaktzeit und Metallaufnahme zu testen, wurden jeweils 1 mL Probenaliquote nach 30, 60, 90 und 120 min entnommen. Pro IF wurden drei Wiederholungen durchgeführt.

Extraktionsexperimente von Metall(oid)en aus Modelllösungen wurden mit 20 mL Probenvolumen, welche Metallkonzentrationen von 7.5 µg L⁻¹ Ag, As, Cd, Hg, Pb, Pt, Sn and 75.0 µg L⁻¹ Cr, Cu, Ni and Zn durchgeführt.

Um das Ausbluten der Metalle von den untersuchten IF in die wässrige Phase zu überprüfen, wurde die LPME mit ‚Blind‘-Modelllösungen und einer Kontaktzeit von 120 min angewendet. Die entnommenen Probenaliquote wurden in säuregereinigte 10 mL PP-Röhrchen gesammelt und mit 1% konzentrierter HNO₃ angesäuert (pH < 1.5) und stabilisiert, verschlossen und bis zur Messung bei 4°C gelagert. Die Quantifizierung der verdünnten Proben (Faktor 10) erfolgte mit ICP-SFMS anhand externer Kalibrierung und interner Standardisierung (Indium, 0.5 µg L⁻¹ im Endvolumen).

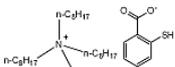
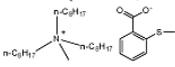
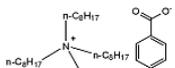
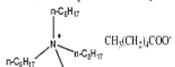
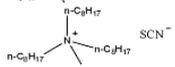
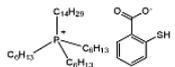
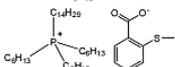
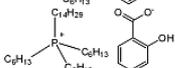
Um die Extraktionseffizienz ionischer Flüssigkeiten für intaktes Cisplatin und Carboplatin zu untersuchen, wurden die Modelllösungen unmittelbar vor dem Extraktionsversuch vorbereitet. Diese Versuche wurden mit 30 mL der Modelllösung, welche jeweils 50 µg L⁻¹ Cisplatin bzw. Carboplatin enthielten, entsprechend der beschriebenen Methode durchgeführt. Für Extraktionsversuche für die Cisplatin-Abbauprodukte Monoaqua- und Diaquacisplatin/Monohydroxo- und Dihydroxocisplatin wurden ‚gealterte‘ Modelllösungen nach einer Inkubationszeit von 48 h bei 20°C verwendet. Die entnommenen Probenaliquote wurden in HPLC-vials gefüllt und bis zur Messung mit HPLC-ICPMS gekühlt (4°C). Die Quantifizierung erfolgte mit externer Kalibration in einem Arbeitsbereich von 0.01 - 50 µg L⁻¹.

Die Extraktionseffizienz (E) der IF wurde anhand folgender Gleichung (Gl. 2) berechnet:

$$\text{Gl. 2 } E(\%) = (C_{0aq} - C_{1aq}) / C_{0aq} \times 100$$

c_{0aq} und c_{1aq} : Metallkonzentration in der wässrigen Phase vor und nach der entsprechenden Extraktionszeit.

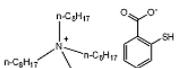
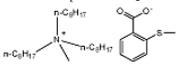
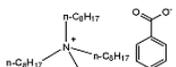
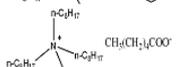
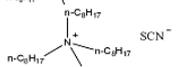
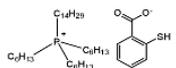
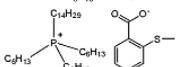
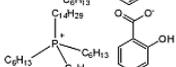
Zwei Klassen ionischer Flüssigkeiten basierend auf quaternären Ammonium- und Phosphoniumkationen mit funktionalisierten Anionen wurden mit LPME bezüglich ihres Potentials zur Eliminierung von Metallen charakterisiert (siehe

Ionische Flüssigkeit	Strukturformel	Dichte g/cm ³ (25°C)	Viskosität η(cP) (25°C)	Zersetzungs- temperatur T ₀ [°C]	Chlorid- gehalt wt%	Wasser- gehalt wt%	Wassersättigung wt%		c (Cl) [ppm] ^a
							Milieu-H ₂ O	10 mM CaCl ₂	
Tricaprylmethylammonium thiosalicylate, [A336][TS]		0.95 ^b	3220 ^b	270 ^b	0.11 ^b	1.54 ^b	4.1 ^b	4.0 ^b	50 ^b
Tricaprylmethylammonium 2- (methylthio)benzoate, [A336][MTBA]		0.94 ^b	5242 ^b	260 ^b	0.39 ^b	0.23 ^b	15.1 ^b	14.8 ^b	55.7 ^b
Tricaprylmethylammonium benzoate, [A336][BA]		0.94 ^b	3860 ^b	240 ^b	0.21 ^b	0.21 ^b	17	18.1	456
Tricaprylmethylammonium hexanoate, [A336][Hex]		0.88 ^c	-	148 ^c	0.59 ^c	0.1	24.5	23.8	523
Tricaprylmethylammonium thiocyanate, [A336][SCN]		-	1017 ^d	-	<0.03	0.08	2.5	4.7	182
Trihexyl(tetradecyl)phosphonium thiosalicylate, [PR4][TS]		0.93 ^b	3875 ^b	390 ^b	0.56 ^b	0.56 ^b	11.2 ^b	10.8 ^b	13.1 ^b
Trihexyl(tetradecyl)phosphonium 2- (methylthio)benzoate, [PR4][MTBA]		0.94 ^b	875 ^b	350 ^b	0.26 ^b	0.26 ^b	10.6 ^b	10.5 ^b	1
Trihexyl(tetradecyl)phosphonium salicylate, [PR4][Sal]		0.92 ^b	567 ^b	340 ^b	0.66 ^b	0.80 ^b	6.5	6.2	231

^aAbnahme der Chloridkonzentration in der wässrigen Phase nach Extraktion mit IL

^bStojanovic et al., 2010a, ^cKogelnig et al., 2008 ^dKulkarni et al., 2007

Tabelle 17). Die Extraktionseffizienz für Ag, As, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Pt, Sn, Zn, Organozinnverbindungen und Platinzytostatika (CPC) wurde in umweltrelevanten Konzentrationsbereichen bewertet

Ionische Flüssigkeit	Strukturformel	Dichte g/cm ³ (25°C)	Viskosität η(cP) (25°C)	Zersetzungs- temperatur T ₀ [°C]	Chlorid- gehalt wt%	Wasser- gehalt wt%	Wassersättigung wt%		c (Cl) [ppm] ^a
							MiliQ-H ₂ O	10 mM CaCl ₂	
Tricaprylmethylammonium thiosalicylate, [A336][TS]		0.95 ^b	3220 ^b	270 ^b	0.11 ^b	1.54 ^b	4.1 ^b	4.0 ^b	50 ^b
Tricaprylmethylammonium 2- (methylthio)benzoate, [A336][MTBA]		0.94 ^b	5242 ^b	260 ^b	0.39 ^b	0.23 ^b	15.1 ^b	14.8 ^b	55.7 ^b
Tricaprylmethylammonium benzoate, [A336][BA]		0.94 ^b	3860 ^b	240 ^b	0.21 ^b	0.21 ^b	17	18.1	456
Tricaprylmethylammonium hexanoate, [A336][Hex]		0.88 ^c	-	149 ^c	0.59 ^c	0.1	24.5	23.8	523
Tricaprylmethylammonium thiocyanate, [A336][SCN]		-	1017 ^d	-	<0.03	0.08	2.5	4.7	182
Trihexyl(tetradecyl)phosphonium thiosalicylate, [PR4][TS]		0.93 ^b	3875 ^b	390 ^b	0.56 ^b	0.56 ^b	11.2 ^b	10.8 ^b	13.1 ^b
Trihexyl(tetradecyl)phosphonium 2- (methylthio)benzoate, [PR4][MTBA]		0.94 ^b	875 ^b	350 ^b	0.26 ^b	0.26 ^b	10.6 ^b	10.5 ^b	1
Trihexyl(tetradecyl)phosphonium salicylate, [PR4][Sal]		0.92 ^b	567 ^b	340 ^b	0.66 ^b	0.80 ^b	6.5	6.2	231

^aAbnahme der Chloridkonzentration in der wässrigen Phase nach Extraktion mit IL
^bStojanovic et al., 2010a, ^cKogelnic et al., 2008 ^dKulkarni et al., 2007

Tabelle 17. Physikalisch/chemische Eigenschaften der getesteten ionischen Flüssigkeiten.

Ausbluten von Metallverunreinigungen von ionischen Flüssigkeiten in die wässrige Phase.

Die IF wurden bezüglich des Ausblutens von Metall(oid)en in die wässrige Phase untersucht, wobei die LPME mit Blindwert-Modelllösungen angewendet wurde. Tabelle 18 zeigt die gemessenen Konzentrationen in der wässrigen Phase nach einer Kontaktzeit von 120 min. Die Standardabweichung (SD) repräsentiert die Unsicherheit der Ergebnisse von drei unabhängigen Proben. Keine der untersuchten IF außer [A336][BA] und [A336][Hex] zeigte ein signifikantes Ausbluten der Metalle Cd, Hg, Ni und Pb, welche entsprechend der Wasserrahmenrichtlinie (*Directive 2000/60/EC*) als prioritäre Metalle gelistet sind. Cd-Konzentrationen von 0.11 und 0.23 µg L⁻¹ in der wässrigen Phase nach Extraktion mit [A336][BA] und [A336][Hex] überschreiten die maximal erlaubten Konzentrationen, welche abhängig von der Wasserhärte zwischen 0.08 und 1.15 µg L⁻¹ liegen. Die Konzentrationen von Hg aus IF lagen bei allen IF unter der Nachweisgrenze. Die maximalen Konzentrationen von Ni und Pb in der wässrigen Phase waren 0.78 and 0.12 µg L⁻¹ und sind signifikant niedriger als die jährlichen durchschnittlichen EU-Qualitätsziele für Oberflächenwasser (20 µg L⁻¹ for Ni and 7.2 µg L⁻¹ for Pb). Da es keine einheitlichen Umweltqualitätsziele für die anderen untersuchten

Metall(oid)e (As, Cr, Cu, Ag und Zn) gibt, wurde die Anwendbarkeit der IF anhand der maximal zulässigen Zusatzkonzentrationen (MZK) in Oberflächenwasser (Commissie Integraal Waterbeheer, 2000) evaluiert. Nur [PR₄][Sal] zeigte signifikante Konzentrationen von Zn in der wässrigen Phase ($39.3 \pm 5.9 \mu\text{g L}^{-1}$), welche die MZK von $7.8 - 52.0 \mu\text{g L}^{-1}$ überschreitet. Die Ergebnisse zeigen, dass [A336][TS], [A336][MTBA], [A336][SCN], [PR₄][TS] und [PR₄][MTBA] rein genug sind, um sie zur Behandlung von Abwasser anzuwenden.

Weiters wurde das Ausbluten von Schwefel von ionischen Flüssigkeiten, welche S-haltige Anionen tragen, nach einer Extraktionszeit von 120 min getestet. Die gemessenen Konzentrationen liegen in einem Konzentrationsbereich von $0.08 - 2.60 \text{ mg L}^{-1}$ und können auf S-haltige Verunreinigungen und Intermediärprodukte (maximal 1% S-Verunreinigung entsprechend Elementanalyse) einerseits, und einer partiellen Löslichkeit der IF in die wässrige Phase unter neutralen Bedingungen andererseits, zurückgeführt werden.

Im letzteren Fall würden die gemessenen S-Konzentrationen von $4.7 \cdot 10^{-5} - 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ einem Ausbluten von 1 - 10 wt% entsprechen. Daher müssen IF vor ihrem industriellen Einsatz bezüglich Reinheit und Löslichkeit genau überprüft werden.

	[A336][TS]		[A336][BA]		[A336][MTBA]		[A336][Hex]		[A336][SCN]	
	Konz.	2s	Konz.	2s	Konz.	2s	Konz.	2s	Konz.	2s
Ag	<LOD		<LOD		0.06	0.0006	<LOD		0.03	0.01
As	<LOD		0.01	0.002	0.56	0.01	6.42	0.10	<LOD	
Cd	0.03	0.01	0.11	0.01	<LOD		0.23	0.002	0.07	0.01
Cr	<LOD		0.03	0.003	<LOD		0.12	0.003	0.01	0.004
Cu	0.49	0.25	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	
Hg	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	
Ni	0.78	0.08	0.103	0.045	0.05	0.004	<LOD		<LOD	
Pb	0.12	0.01	0.07	0.005	0.04	0.0008	0.03	0.01	0.08	0.008
Pt	0.007	0.003	0.004	0.0002	<LOD		0.14	0.004	<LOD	
Sn	<LOD		<LOD		<LOD		0.23	0.0009	<LOD	
Zn	1.38	0.23	1.58	0.04	0.67	0.01	5.43	0.07	0.62	0.24

	[PR ₄][TS]		[PR ₄][Sal]		[PR ₄][MTBA]		LOD	MZK-UQZ/JDK-UQZ ^a
	Konz.	2s	Konz.	2s	Konz.	2s		
Ag	<LOD		<LOD		<LOD		0.005	
As	<LOD		<LOD		<LOD		0.005	
Cd	0.065	0.01	0.005	0.001	0.05	0.01	0.0006	≤ 0.08 - 1.5*/≤ 0.08 - 0.25*
Cr	<LOD		<LOD		0.14	0.02	0.002	
Cu	<LOD		<LOD		0.20	0.06	0.017	
Hg	<LOD		<LOD		<LOD		0.015	0.07/0.05
Ni	<LOD		0.11	0.03	<LOD		0.022	n. a. /20
Pb	0.032	0.04	<LOD		<LOD		0.022	n. a. /7.2
Pt	<LOD		<LOD		<LOD		0.0004	
Sn	<LOD		<LOD		<LOD		0.045	
Zn	<LOD		39.3	5.90	0.76	0.34	0.027	

Konzentrationen und Standardabweichungen (2s) in $\mu\text{g L}^{-1}$; Instrumentelle Nachweisgrenzen (LOD) [$\mu\text{g L}^{-1}$] sind angegeben als die dreifache Standardabweichung des Rauschens (1% HNO_3);

^aUmweltqualitätsziele (UQZ) für prioritäre Substanzen in Oberflächenwasser (WFD 2006/60/EC - COM 2006 397 final), maximal zulässige Zusatzkonzentrationen (MZK) und jährliche durchschnittliche Konzentrationen (JDK) in $\mu\text{g L}^{-1}$ Commissie Integraal Waterbeheer, 2000); (n. a. not anwendbar; * abhängig von der Wasserhärte).

Tabelle 18. Reinheit ionischer Flüssigkeiten.

Screening der Extraktionseffizienz ionischer Flüssigkeiten für Metall(oid)e aus Modelllösungen

Zur Einschätzung des Extraktionspotentials ionischer Flüssigkeiten wurde die LPME mit Modelllösungen, welche definierte Konzentrationen an Metallen enthielten, eingesetzt. Tabelle 19 zeigt die Extraktionseffizienz verschiedener IF basierend auf quaternären Ammonium- und Phosphonium-Kation nach einer Extraktionszeit von 120 min. Alle IF zeigen sehr hohe Extraktionseffizienzen für Ag, Hg und Pt, verglichen dazu sind die Eliminationsraten für As, Cr und Ni aus einer wässrigen CaCl_2 -Lösung gering.

Die Extraktionseffizienzen für Hg lagen zwischen 80 und 100%. S-haltige IF mit [TS], [MTBA] und [SCN] Funktionalität zeigen eine deutlich höhere Aufnahme für Silber (82 - 100%) als jene mit [BA], [Hex] und [Sal] Anionen (maximal 66%). Die IF [A336][SCN] und [PR₄][MTBA] zeigten exzellente Eliminationseffizienzen (95 and 97%) für Pt während die Extraktionsrate der korrespondierenden quaternären Ammoniumverbindung [A336][MTBA] bei nur 40% lag. IF, die das Thiosalicylat-Anion enthalten ([A336][TS] and [PR₄][TS]), zeigten vergleichbare Extraktionseffizienzen (85 und 78%), welche signifikant höher sind als jene mit IF, welche mit [BA], [Hex] oder [Sal] Anionen funktionalisiert sind (Unsicherheit 7%).

[A336][TS] zeigt hohe Eliminationsraten für Cu (95%) und Sn (82%) während mit dem Phosphonium-Analog nur etwa 20% dieser Metalle eliminiert werden konnten und das [BA] funktionalisierte Aliquat-Analog überhaupt keine Affinität für diese Metalle zeigte, obwohl die Viskosität dieser drei aromatischen IF in der gleichen Größenordnung liegt. Der umgekehrte Effekt wurde bei IF mit dem [MTBA] Anion beobachtet. Hier war die Effizienz der auf Phosphoniumkation-basierenden IF bemerkbar höher als jene der IF mit einem Ammoniumkation.

Während die Metalle Cd, Pb und Zn mit [PR₄][TS] teilweise aus der Modelllösung entfernt werden konnten, zeigte die IF mit dem korrespondierendem Ammoniumkation [A336][TS] keine Extraktionseffizienz. Die Elimination von Pb und Zn mit [A336][MTBA] lag bei maximal 10%, jedoch unter 1% bei den Versuchen mit dem Analog

[PR₄][MTBA]. Cd konnte teilweise (ca. 38%) mit [PR₄][MTBA] aus der Modelllösung entfernt werden, aber nicht mit [A336][MTBA].

Durchschnittlich konnten 40% der Metalle aus Modellösungen entfernt werden, wobei [PR₄][MTBA] das höchste Eliminationspotential für Cd, [PR₄][TS] für Pb und [A336][SCN] für Zn zeigte.

Obwohl die Extraktionseigenschaften der IF mit [TS], [MTBA] und [SCN] Funktionalität signifikant höher sind als jene mit [BA], [Hex] oder [Sal] Funktionalität, deuten die Ergebnisse darauf hin, dass nicht nur die Funktionalitäten des Anions, sondern auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der IF einen bemerkenswerten Einfluss auf die Extraktionseffizienz haben.

	[A336][TS]	[A336][BA]	[A336][MTBA]	[A336][Hex]	[A336][SCN]	[PR ₄][TS]	[PR ₄][Sal]	[PR ₄][MTBA]
Ag	94	56	87	66	97	82	47	100
As	-	-	-	-	7	-	5	8
Cd	-	5	8	-	15	14	-	38
Cr	-	-	12	-	16	-	11	-
Cu	95	-	11	-	17	81	19	37
Hg	83	84	95	80	93	93	100	91
Ni	-	-	10	-	7	12	-	-
Pb	-	5	7	-	14	41	8	-
Pt	85	69	40	54	95	78	64	97
Sn	79	-	5	-	17	64	48	64
Zn	-	-	10	-	43	24	-	-

^a Wässrige Phase 0.01 M CaCl₂ (pH 7.5) mit Ag, As, Cd, Hg, Pb, Pt, Sn (c₀ 7.5 µg L⁻¹) und Cr, Cu, Ni, Zn (c₀ 75.0 µg L⁻¹)

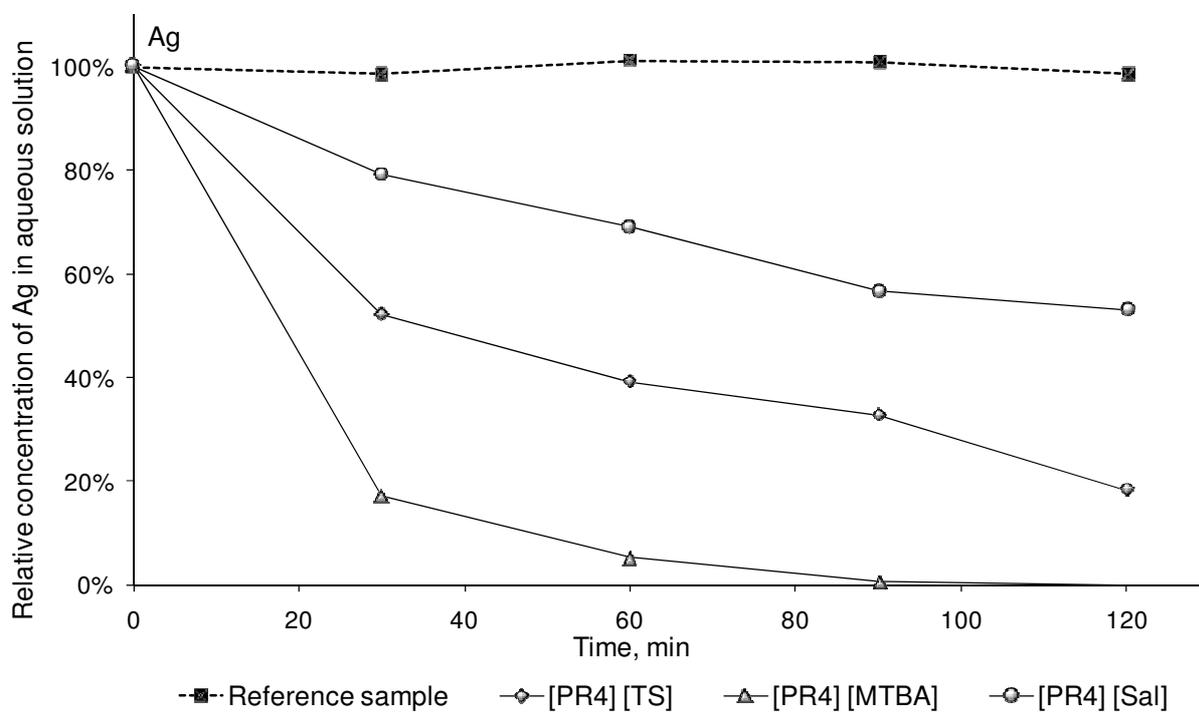
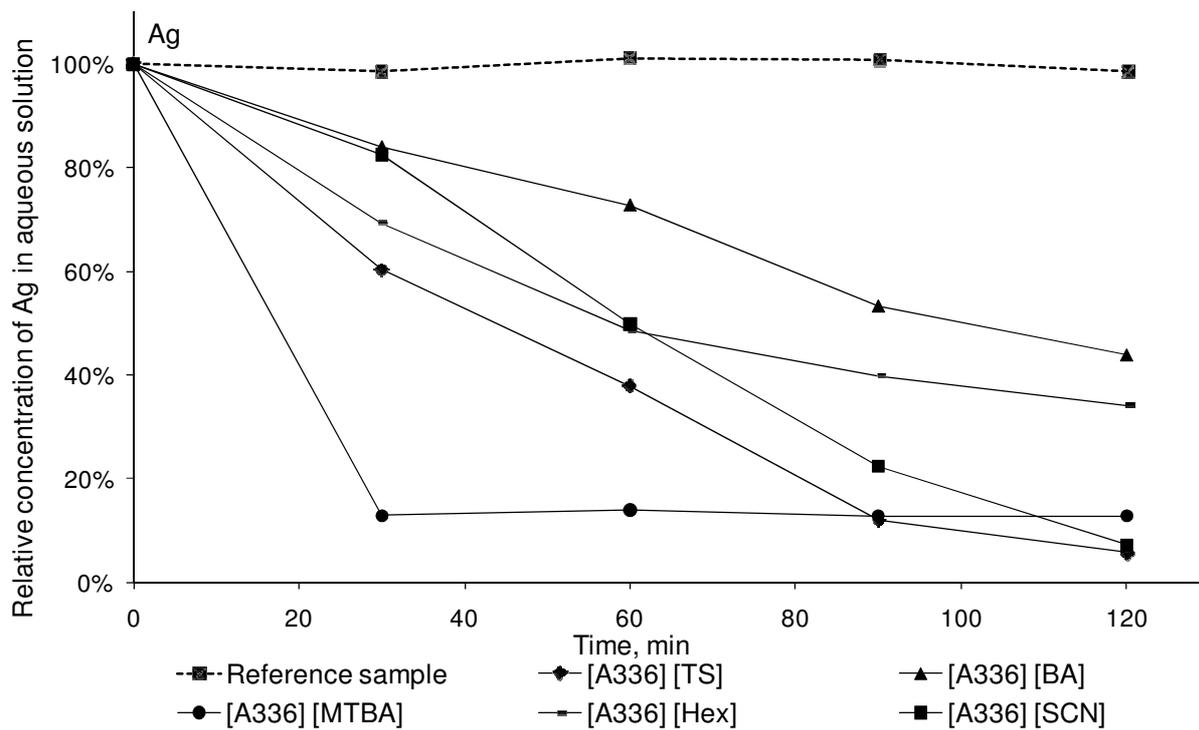
-:Extraktionseffizienz < 5%

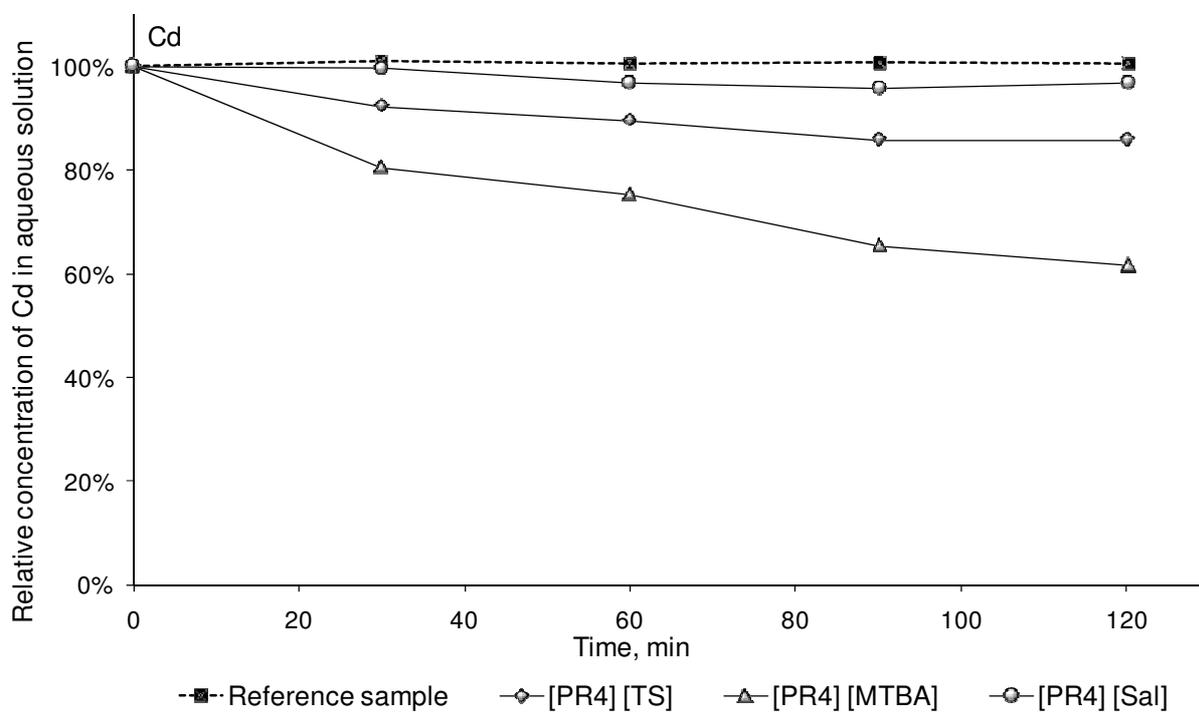
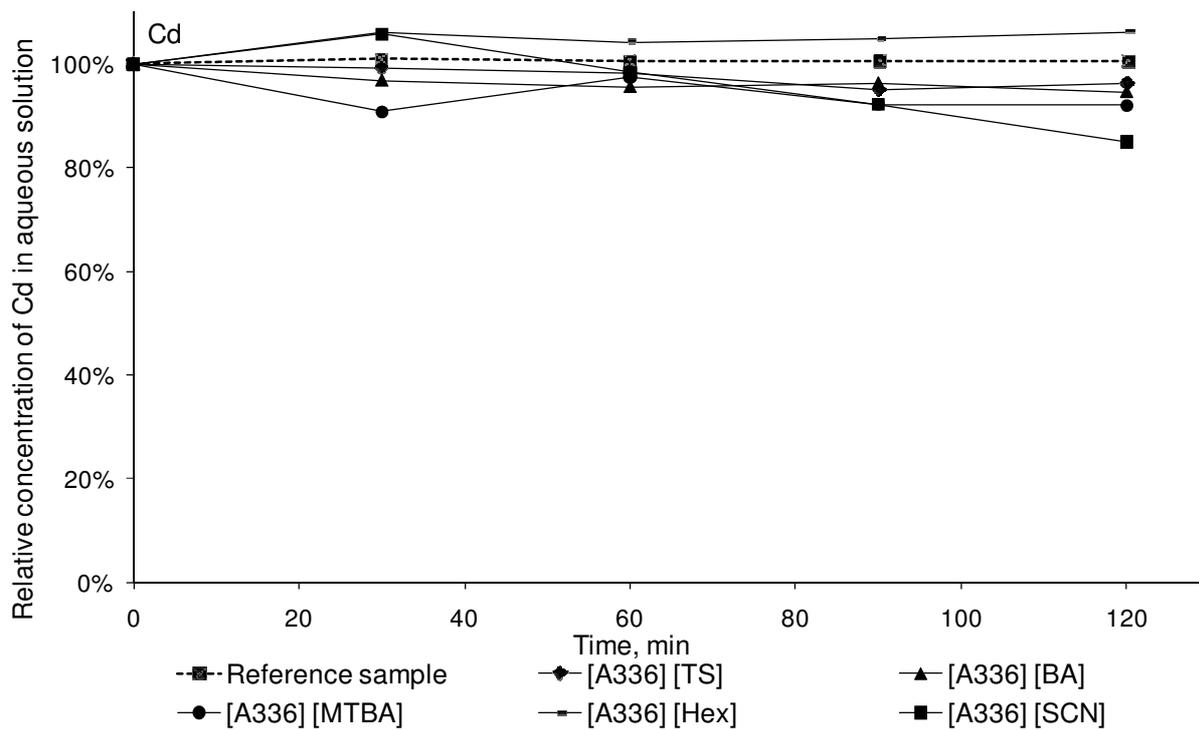
Tabelle 19. Extraktionseffizienz [%] (n=3) ionischer Flüssigkeiten zur Extraktion von Metall(oid)en aus Modellösungen mit einer Extraktionszeit von 120 min.

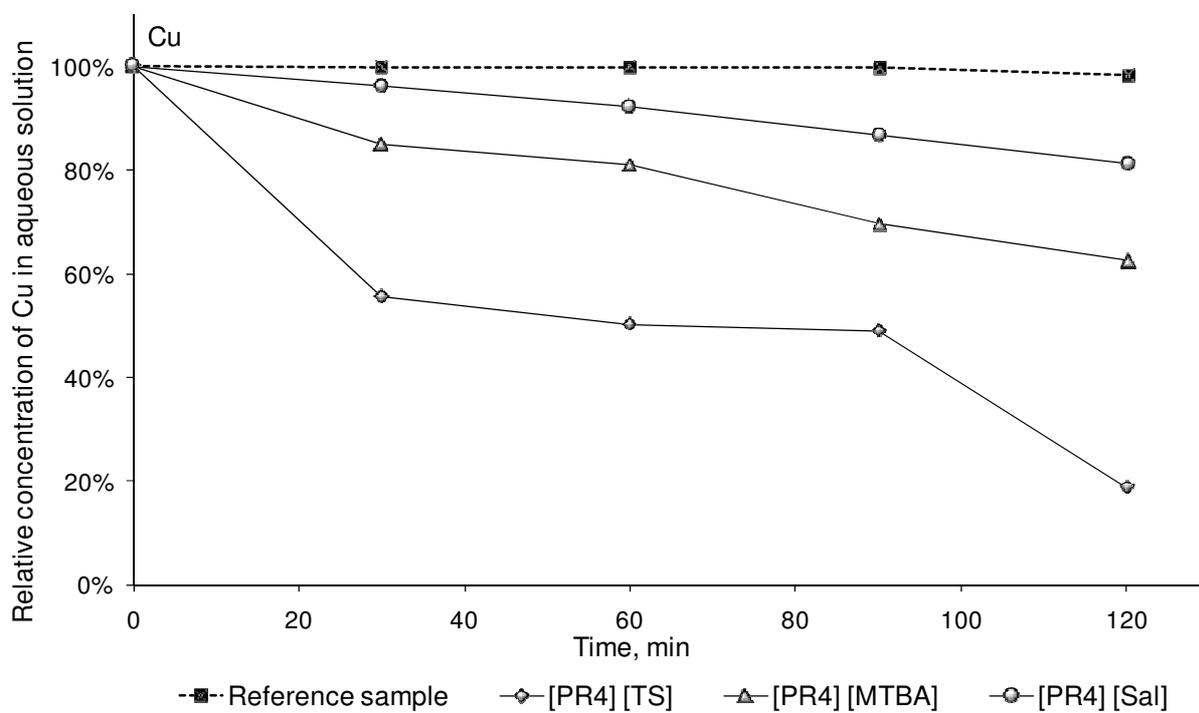
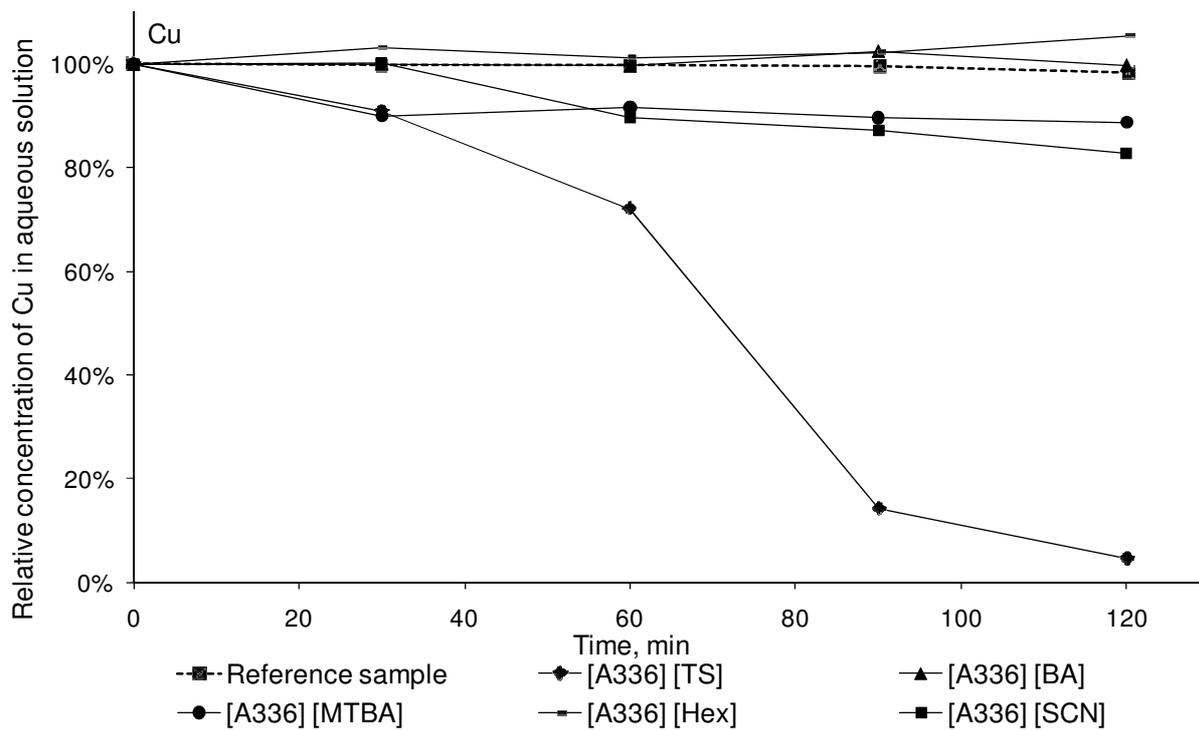
Zeitabhängige Extraktionseffizienz ionischer Flüssigkeiten für Metall(oid)e aus Modellösungen

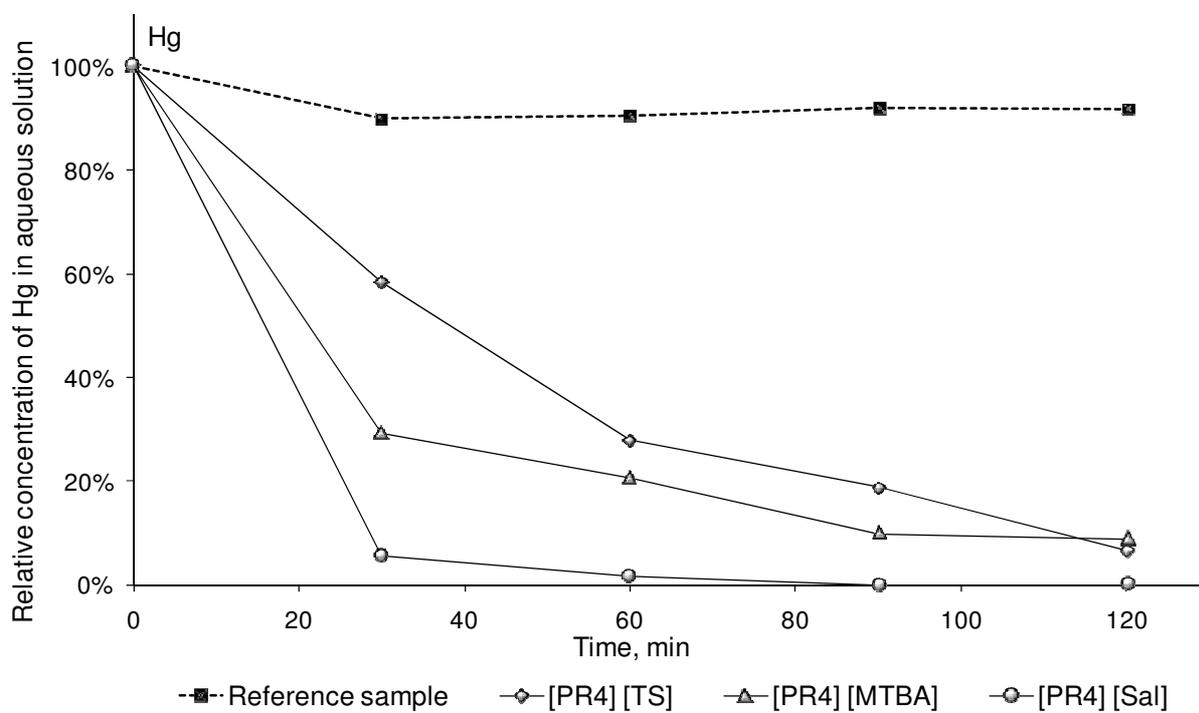
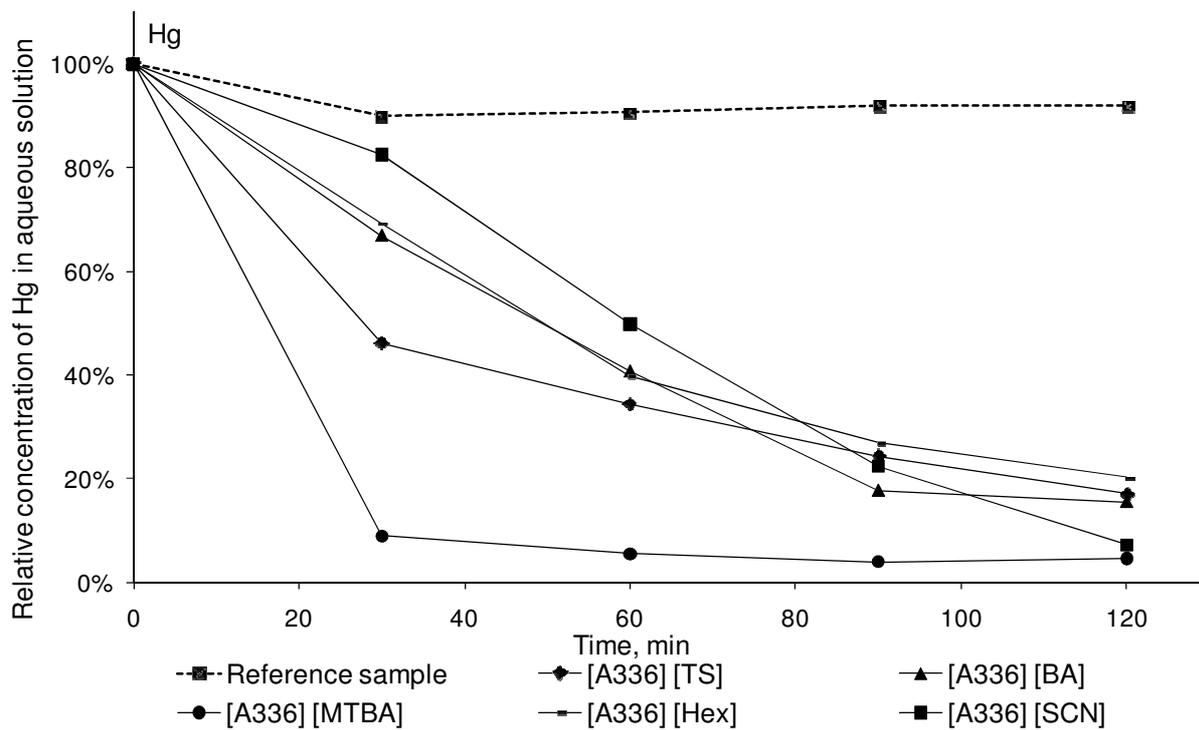
Um den Einfluss der Kontaktzeit ionischer Flüssigkeiten zu überprüfen, wurden zeitabhängige LPME-Versuche durchgeführt. In Abbildung 61 sind die Extraktionseffizienzen der getesteten ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit der Extraktionsdauer (0 - 12 min in 30 min Schritten) für die untersuchten Metall(oid)e aus Modellösungen dargestellt. Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Abnahme der Konzentration von Ag, Hg und Pt in Modellösungen mit fortschreitender Kontaktzeit der

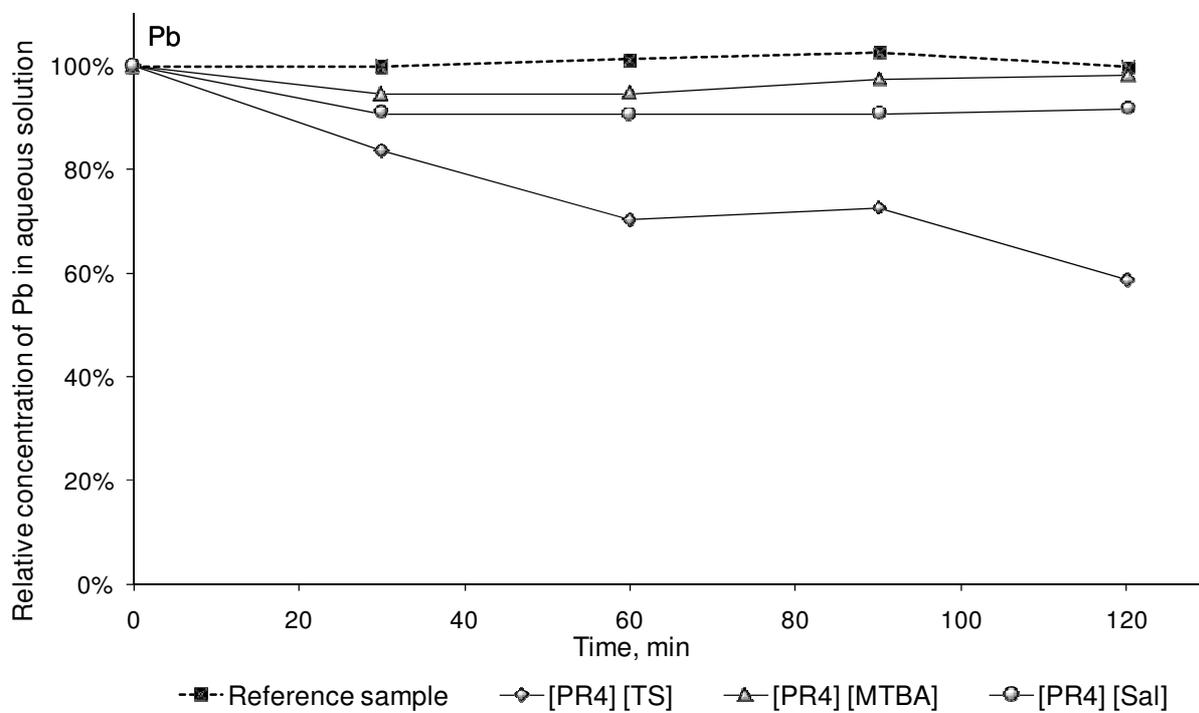
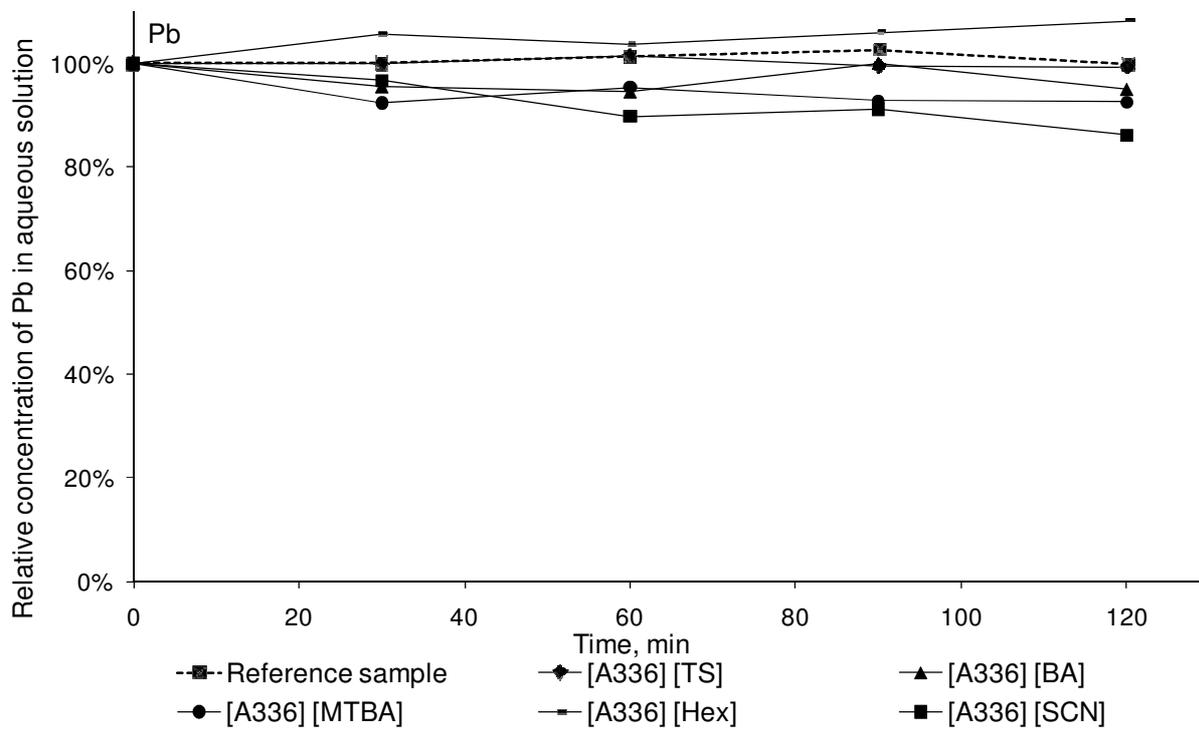
meisten IF. Eine Weiterführung der Eliminationskurven würde in einer abgeschätzten Eliminationseffizienz von > 90% für die meisten IF resultieren. [A336][MTBA] und [A336][Hex] erreichen ein Gleichgewicht bei 40 bzw. 50% Extraktionseffizienz. Beide Klassen ionischer Flüssigkeiten (quatären Ammonium- und Phosphonium-Kationen) mit [MTBA] Funktionalität zeigen eine schnelle Aufnahme der Metalle innerhalb von 30 min. Mit [PR₄][MTBA] konnten > 80 % bis 95% Ag, Hg und > 90% Pt während dieser Zeit extrahiert werden, jedoch wurde keine weitere Abnahme während der verbleibenden Extraktionszeit festgestellt. Cu und Sn wurden mit [TS] Funktionalität innerhalb von 120 min erfolgreich eliminiert, wobei die Extraktion mit [A336][TS] deutlich effizienter war als die mit [PR₄][TS]. Die Extraktionseffizienzen der getesteten IF für Zn, Cd und Pb sind im allgemeinen niedrig, was möglicherweise auf die pH-Abhängigkeit der Extraktionseffizienzen zurückzuführen ist (siehe Ergebnisse der Extraktionsstudien mit kommunalen und industriellen Abwasser). Ein signifikantes Eliminationspotential konnte nur mit den hydrophoben ionischen Flüssigkeiten basierend auf dem [PR₄] Kation erreicht werden. [PR₄][MTBA] zeigte als einzige IF eine deutliche Extraktionseffizienz, während Zn und Pb mit [PR₄][TS] nur mäßig extrahiert werden konnten. Eine hohe Extraktionseffizienz dieser Metalle kann nur mit einer längeren Extraktionsdauer erreicht werden.

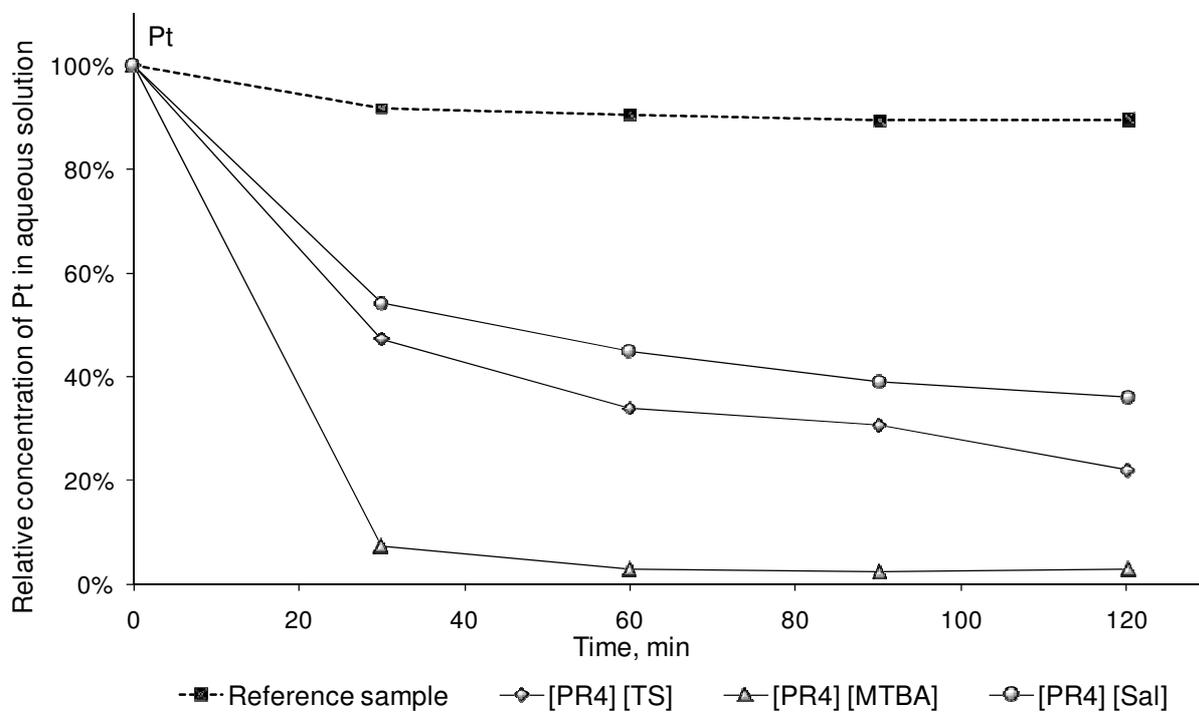
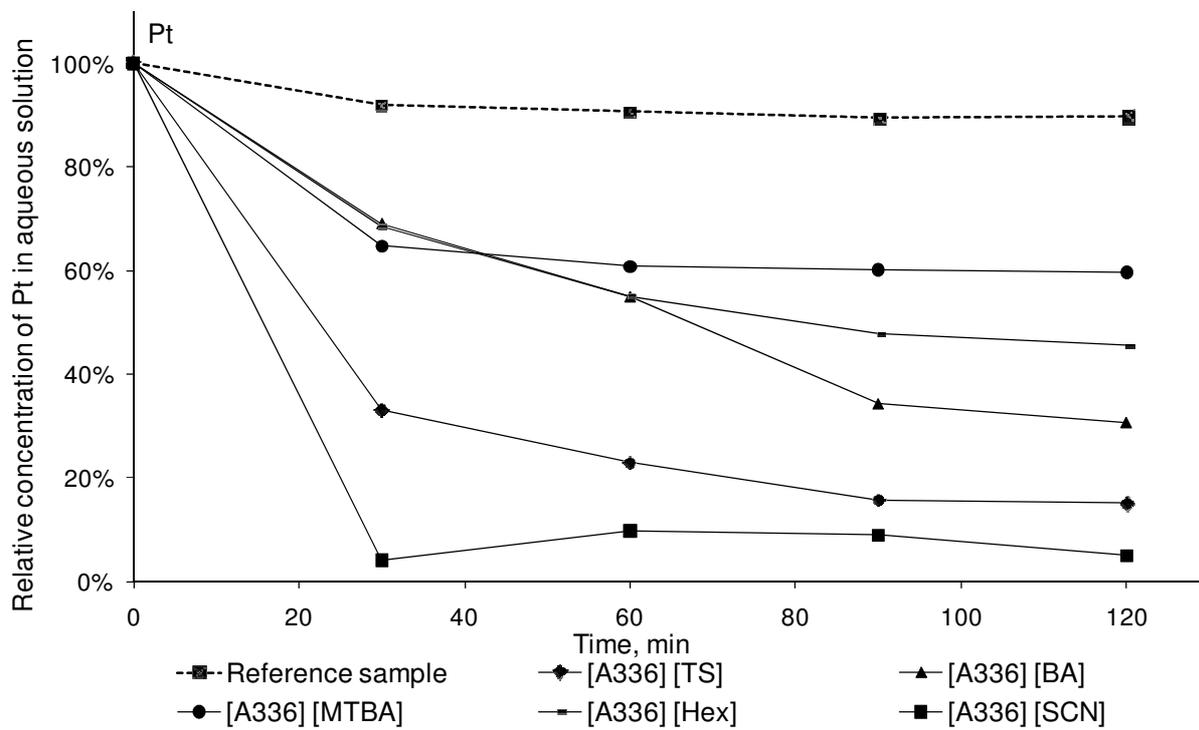


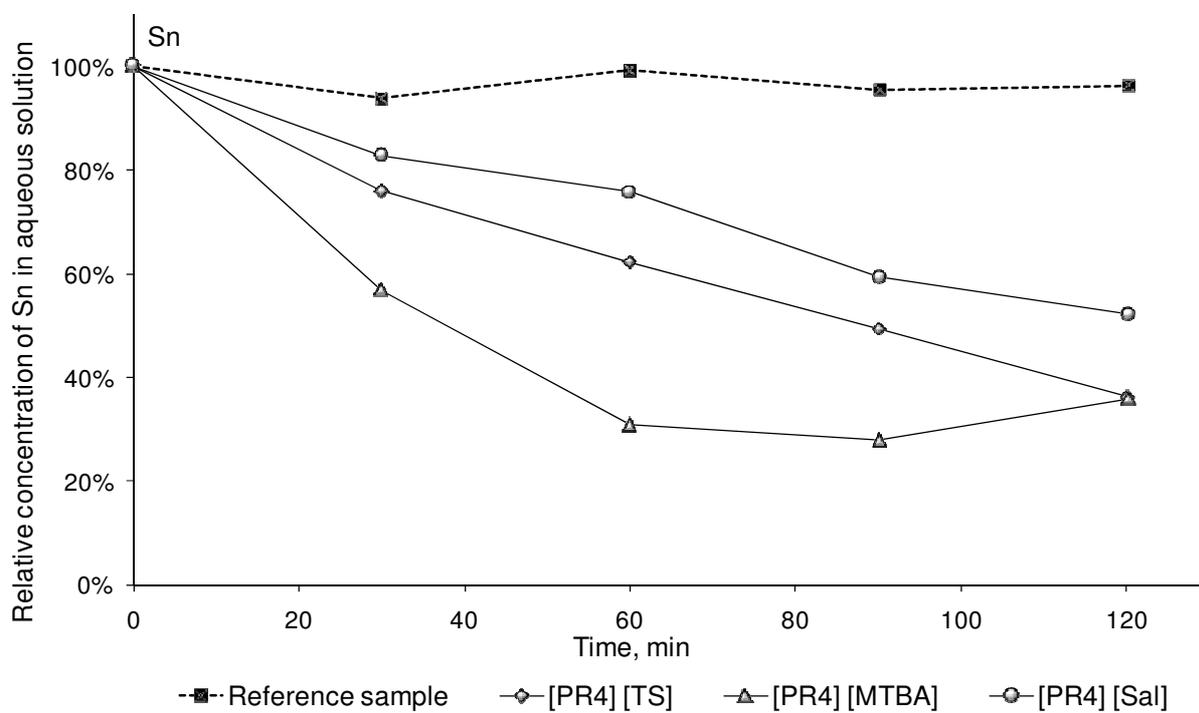
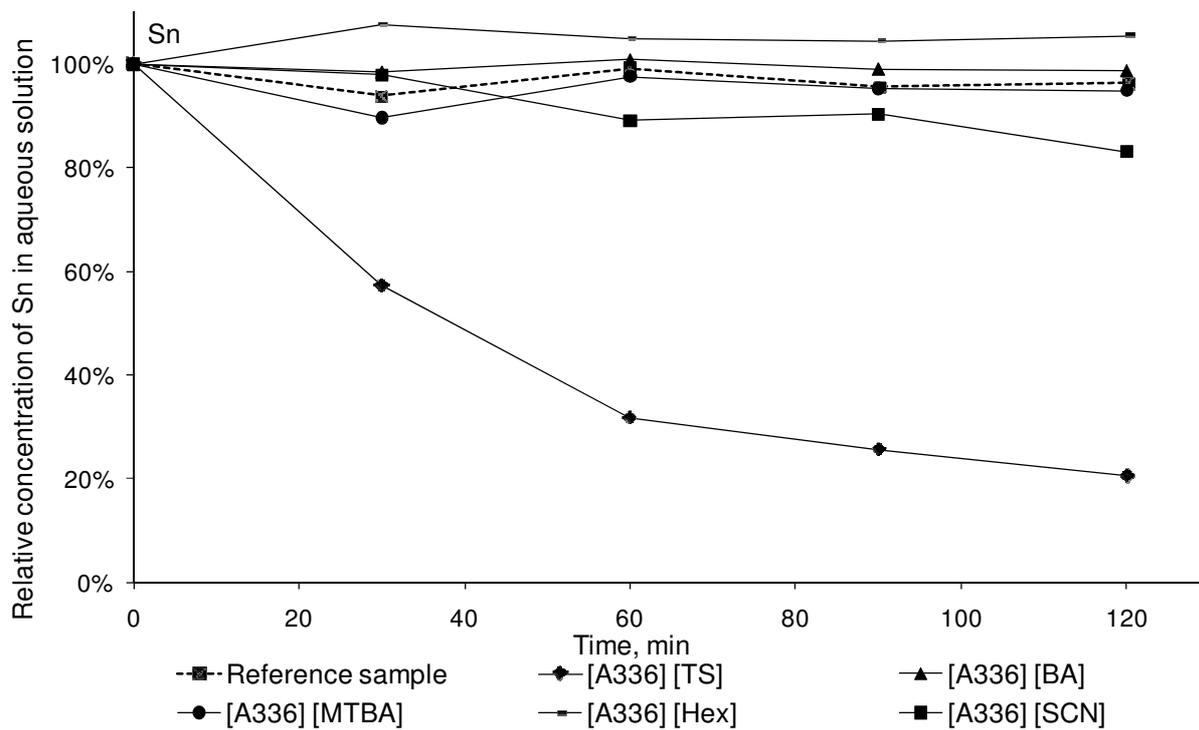












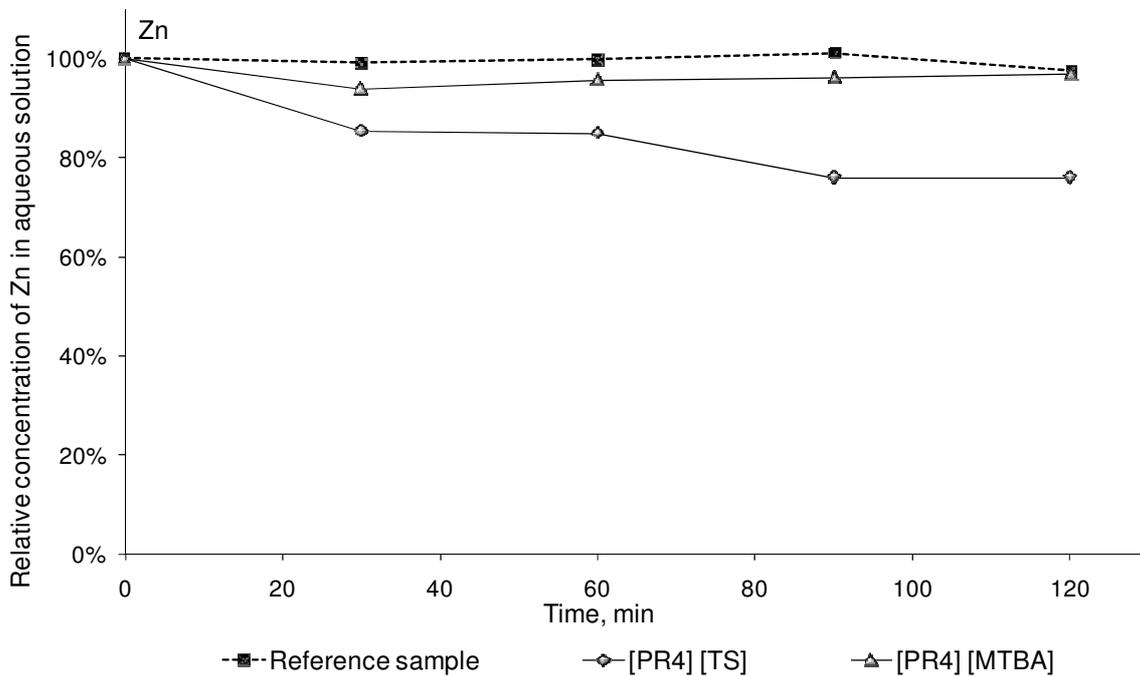
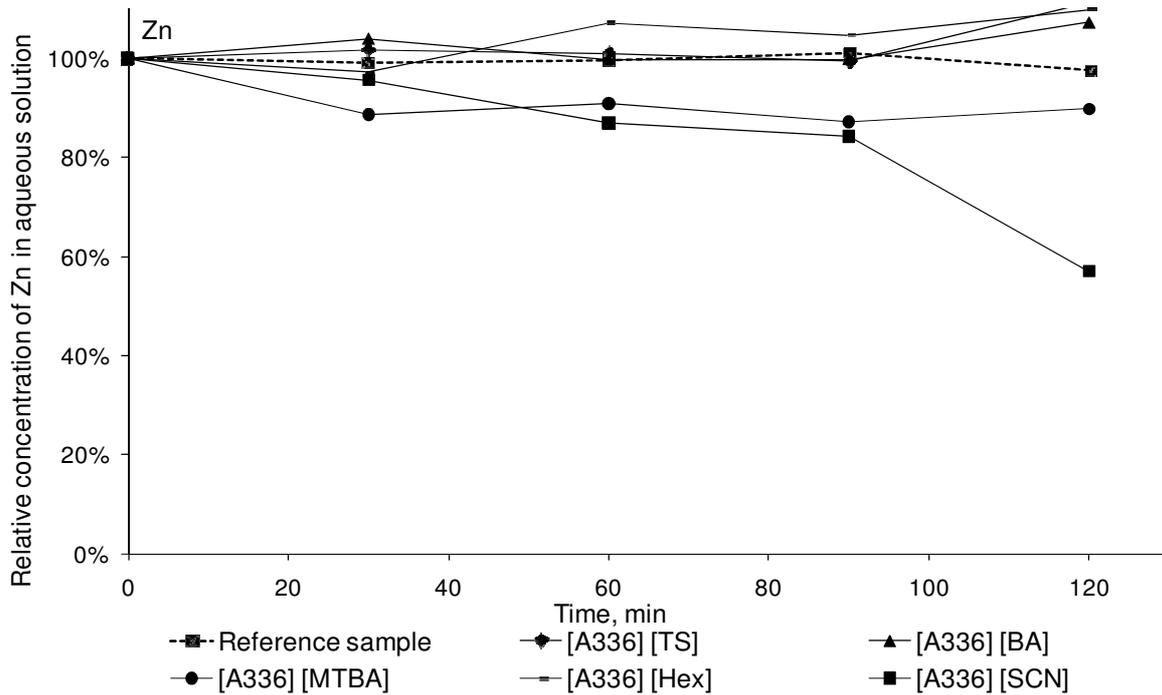


Abbildung 61. Abhängigkeit der Kontaktzeit auf die Extraktion von Metall(oid)en mit Ammonium- und Phosphonium- Kation basierenden IF aus Modelllösungen verglichen mit einer Referenzprobe (n=3). Wässrige Phase: 0.01 M CaCl₂ (pH 7.5) mit c₀ = 7.5 µg L⁻¹ (Ag, Cd, Hg, Pb, Pt, Sn) und c₀ = 75 µg L⁻¹ (Cu, Zn). V_{aq}/V_{IL} 2000:1. Die Gesamtmessunsicherheit beträgt 7% (Erweiterungsfaktor 2).

Extraktionseffizien ionischer Flüssigkeiten für die Extraktion von Platinzytostatika aus Modelllösungen

Zusätzlich zu den (prioritären) Metall(oid)en wurde das Eliminationspotential ionischer Flüssigkeiten zur Extraktion von Platinzytostatika getestet. Studien zeigen, dass diese als gefährlich eingestuft Platinverbindungen nur teilweise im Zuge der Abwasserbehandlung entfernt werden können (Lenz et al., 2007). Da Oxaliplatin in Abwasser ausschließlich als deren Abbauprodukte bzw. als Addukte mit biologisch aktiven Molekülen vorhanden ist (Lenz et al., 2007), wurden die Eliminationsversuche nur mit Cisplatin und Carboplatin durchgeführt. Carboplatin liegt in Abwasser hauptsächlich in der intakten Form vor, während Cisplatin - abhängig von pH-Wert, Chloridkonzentration und ‚Alter‘ von Abwasser - zum Großteil als deren Aqua-spezies $cis\text{-[PtCl(H}_2\text{O)(NH}_3\text{)}_2\text{]}^+$ (Monoaquacisplatin) und $cis\text{-[Pt(H}_2\text{O)}_2\text{(NH}_3\text{)}_2\text{]}^{2+}$ (Diaquacisplatin) bzw. als deren neutrale Hydroxokomplexe $cis\text{-[PtCl(OH)(NH}_3\text{)}_2\text{]}$ (Monohydroxocisplatin) und $cis\text{-[Pt(OH)}_2\text{(NH}_3\text{)}_2\text{]}$ (Dihydroxocisplatin) vorliegt (Hann et al., 2003). Um die einzelnen Platinspezies nachzuweisen, wurde die HPLC-ICP-MS eingesetzt. Abbildung 62 zeigt ein Chromatogramm von Cisplatin und deren Abbauprodukte nach einer Inkubationszeit von 48h vor und nach LPME mit $[\text{PR}_4][\text{TS}]$.

Die Extraktionsversuche wurden mit Modelllösungen durchgeführt, welche sowohl die intakte Verbindung, als auch deren Abbauprodukte nach einer definierten Inkubationszeit enthielten. Während 80 - 100% anorganisches Pt mit $[\text{PR}_4][\text{TS}]$ und $[\text{PR}_4][\text{MTBA}]$ aus Modelllösungen extrahiert werden konnten, zeigte die LPME keinen signifikanten Effekt für intakte Platinverbindungen.

Extraktionseffizienzen von $[\text{PR}_4]$ -Kation- basierenden IF für Cisplatin-Metabolite waren signifikant höher, wobei Monoaquacisplatin mit $[\text{PR}_4][\text{TS}]$ effizienter extrahiert werden konnte als mit $[\text{PR}_4][\text{MTBA}]$. Die Extraktionseffizienz von Diaquacisplatin lag mit beiden IF im gleichen Bereich (Abbildung 63). Diese Ergebnisse sind insofern relevant da aus Studien bekannt ist, dass mehr als 75% Cisplatin als aktive Aquaspezies in die Abwasserreinigungsanlagen gelangen (Hann et al., 2003).

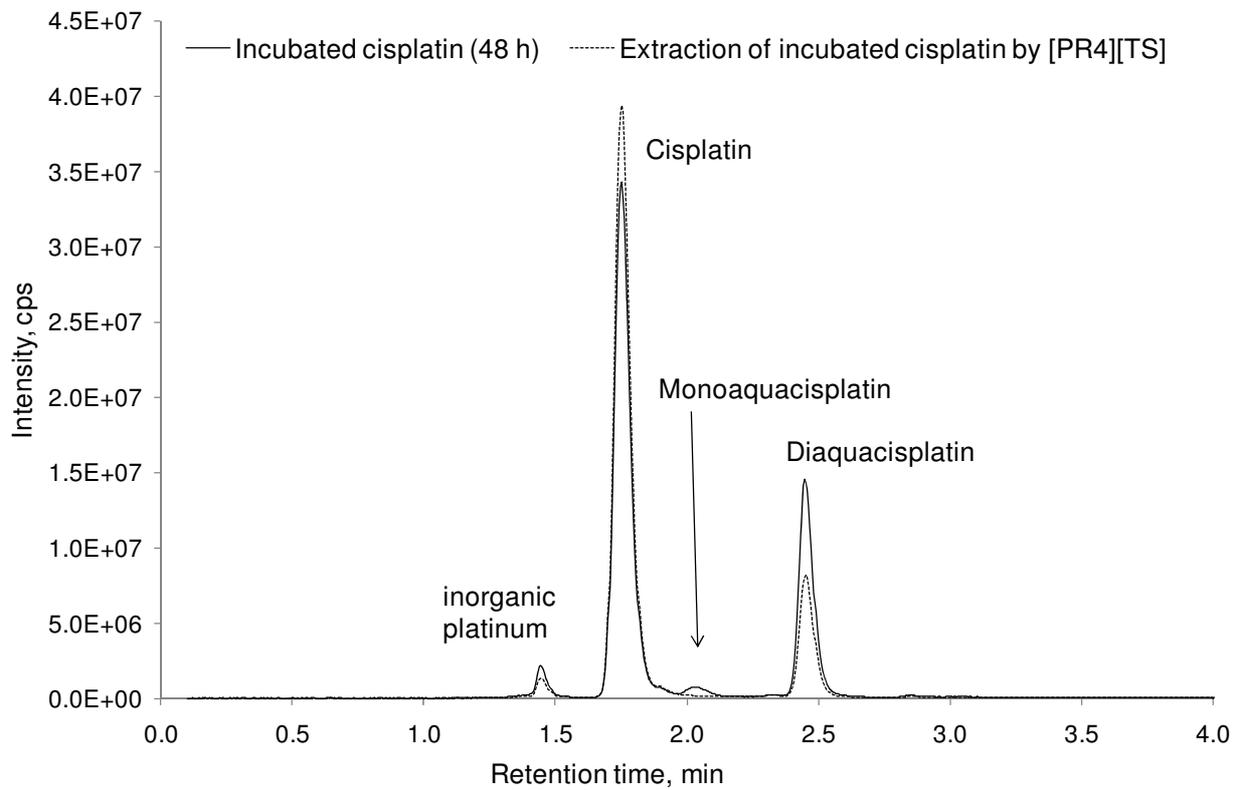


Abbildung 62. HPLC-ICP-MS Chromatogram eines inkubierten Cisplatinstandards (c_0 $50 \mu\text{g L}^{-1}$, Inkubationsdauer 48 h). Die durchgehende Linie zeigt die Signale von Cisplatin und deren Abbauprodukte Monoaquacisplatin and Diaquacisplatin und die gebrochene Linie den Effekt der LPME mit $[\text{PR}_4][\text{TS}]$ mit einer Extraktionszeit von 120 min.

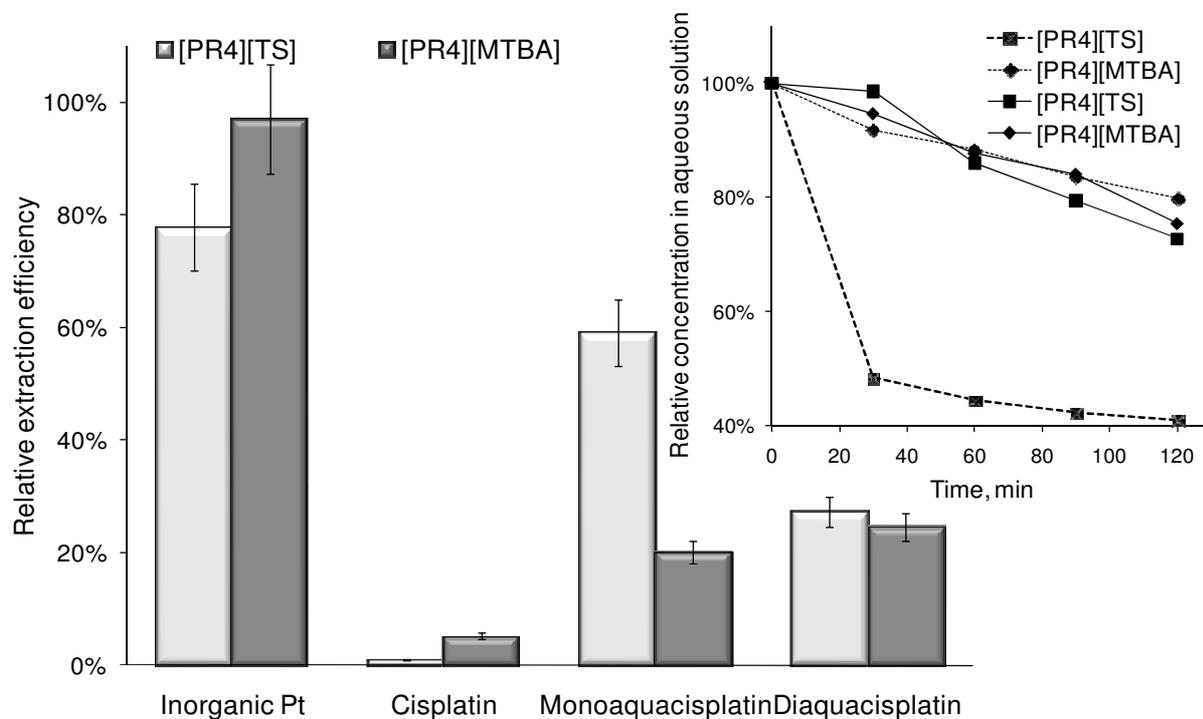


Abbildung 63. Extraktionseffizienz von [PR₄]-Kation basierenden IF für die Extraktion von anorganischen Pt, Cisplatin und deren Abbauprodukte Mono- und Diaquacisplatin (nach einer Inkubationszeit von 48 h bei 20°C) aus Modelllösungen mit einer Extraktionszeit von 120 min. Wässrige Phase 0.01 M CaCl₂ (pH 7.5) mit anorganischem Pt (c₀ 7.5 µg L⁻¹) und intaktem Cisplatin (c₀ 50 µg L⁻¹). Die kleine Abbildung zeigt den Effekt der Kontaktzeit auf die Extraktion von Monoaquacisplatin (durchgehende Linie) und Diaquacisplatin (gebogene Linie).

Extraktionseffizienz ionischer Flüssigkeiten für die Extraktion von Organozinnverbindungen aus Modelllösungen

Extraktionsversuche von Organozinnverbindungen (Mono- Di- und Tributylzinn) aus Modelllösungen mit [A336][TS], [PR₄][TS] und [PR₄][MTBA] wurden entsprechend unter Punkt 3.1. beschriebener Methode durchgeführt. Die eingesetzten IF wurden ausgewählt, da sie in Vorversuchen ein hohes Eliminationspotential (bis zu 79%) für anorganisches Sn gezeigt haben. Allerdings konnte für die zinnorganischen Verbindungen mit diesen IF keine Elimination erreicht werden, auch nicht durch Variation des Probenvolumens und dadurch einem veränderten IF/Proben-Verhältnis, bzw. verschiedenen Konzentrationsbereichen (1 µg L⁻¹ und 10 µg L⁻¹).

Schüttelversuche Batch

Für die folgenden Versuche wurde die Stocklösung für die Metalle Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn im Verhältnis wie in 3.1. angegeben verwendet. Die Standards wurden mit Phosphatpuffer auf einen pH Wert von ca. 6,5 gepuffert. Es wurden 5 Schwermetallkonzentrationsstufen zwischen $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ und $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (Cd) und $10 \mu\text{g L}^{-1}$ und $5000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Zn) geprüft. Die Konzentrationsverhältnisse der Schwermetalle zueinander und die Niveaus waren wie in Kap. 3.1. angegeben. Die Proben wurden gequollen (6 g Probe + 2 ml Reinstwasser), mit Schwermetallstandards angesetzt und 24 h auf dem Überkopfschüttler geschüttelt. Dann über $0,22 \mu\text{m}$ NYLON-Filter (Phenex-NY 17mm Syringe Filters $0,2 \mu\text{m}$ Non-sterile Luer/Slip 100/pk Part.No.: AF2-5207-12) abfiltriert. Es wurden die Entfernungsraten für das Material [PR₄][TS] bei der Dosierung 0,5 g/25 mL und 0,05 g/25 mL und für die Materialien [PR₄][MTBA] und [A336][MTBA] bei 0,5 g/25 mL untersucht.

Obwohl immobilisierte Substanzen in Kläranlagen einfacher zu handhaben wären, wurde vom Team entschieden, dass die vorgesehenen Versuche in Kläranlage mit flüssigen IF durchgeführt werden sollen. Aus diesem Grund wurden in einem ersten Schritt Adsorptionsversuche mit Schwermetallstandardlösungen durchgeführt.

In Tabelle 20 sowie in Abbildung 64 und Abbildung 65 sind die Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit der Substanz [PR₄][TS] mit unterschiedlichen Stoffkonzentrationen zu sehen. Die Versuche wurden bei pH-Werten von 6,5 durchgeführt. Die Konzentrationen von BW 0,5 g und BW 0,05 g zeigen die wässrigen Extrakte der zwei IF-Konzentrationen. Wie bei der immobilisierten IF wurde Chrom auch durch die flüssige IF eingetragen. Durch die ubiquitäre Anwesenheit von Zink ist die Interpretation in diesem Fall schwierig, da sich die Konzentration auch nicht mit steigender Dosierung erhöhte.

Ergebnis:	ppb Pb	ppb Cd	ppb Cr	ppb Cu	ppb Ni	ppb Zn
BW 0,5 g	< 0,5	0,1	1,6	< 1,0	< 0,5	< 3,0
BW 0,05 g	< 0,5	0,1	0,6	< 1,0	< 0,5	5,0
SPIKE A	6,5	0,6	1,9	5,2	2,1	33,9
SPIKE A + 0,5 g IF	< 0,5	0,2	2,1	3,3	1,2	< 3,0
Entfernungsraten %	92,4	66,1	-12,6	37,2	44,6	91,1
SPIKE A 0,05 g IF	0,5	0,6	2,1	2,8	1,2	12,5
Entfernungsraten %	93,0	-1,8	-7,7	46,2	40,8	63,0
SPIKE B	63,3	10,9	69,2	102	100	644
SPIKE B + 0,5 g IF	13,5	2,5	54,4	46,4	92,2	7,0
Entfernungsraten %	78,7	76,8	21,5	54,6	8,1	98,9
SPIKE B 0,05 g IF	62,1	10,2	69,4	40,6	102	317
Entfernungsraten %	2,0	6,2	-0,2	60,3	-1,7	50,8
SPIKE C	186	27,7	202	265	261	1498
SPIKE C + 0,5 g IF	52,8	8,1	190	49,1	250	18,6
Entfernungsraten %	71,7	70,7	5,8	81,5	4,0	98,8
SPIKE C 0,05 g IF	176	26,3	206	37,8	264	894
Entfernungsraten %	5,4	5,3	-2,0	85,8	-1,2	40,3
SPIKE D	421	47,4	450	516	497	2662
SPIKE D + 0,5 g IF	161	17,3	451	72,8	503	47,9
Entfernungsraten %	61,7	63,5	-0,3	85,9	-1,2	98,2
SPIKE D 0,05 g IF	454	53,1	475	27,6	529	2146
Entfernungsraten %	-7,8	-12,2	-5,6	94,7	-6,5	19,4
SPIKE E	900	92,7	942	1026	994	5251
SPIKE E + 0,5 g IF	411	38,3	951	130	997	114
Entfernungsraten %	54,3	58,6	-0,9	87,3	-0,3	97,8
SPIKE E 0,05 g IF	928	101	973	40,6	1017	4879
Entfernungsraten %	-3,1	-8,9	-3,3	96,0	-2,3	7,1

Tabelle 20. Ergebnisse der Adsorptionsversuche bei 0,5 g/25mL und 0,05 g/25 mL [PR₄][TS].

Die Adsorptionkurven der IF sind mit Kurven anderer Substrate schwer vergleichbar, besonders wenn man beide Dosierungen berücksichtigt. Bei 2 g L^{-1} ($0,05 \text{ g/25 mL}$) zeigt sich ein ganz anderes Bild als bei der höheren Dosierung von 20 g L^{-1} ($0,5 \text{ g/25 mL}$).

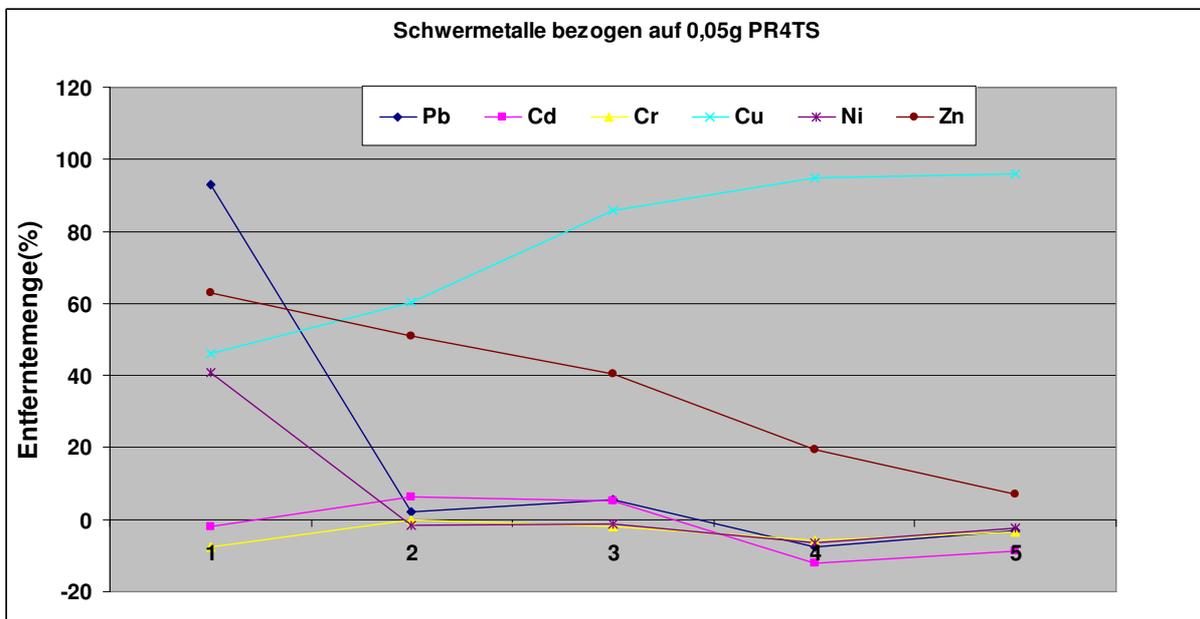


Abbildung 64. Entfernungsraten (%) über fünf Konzentrationsstufen bei der geringeren Dosierung von $[\text{PR}_4][\text{TS}]$.

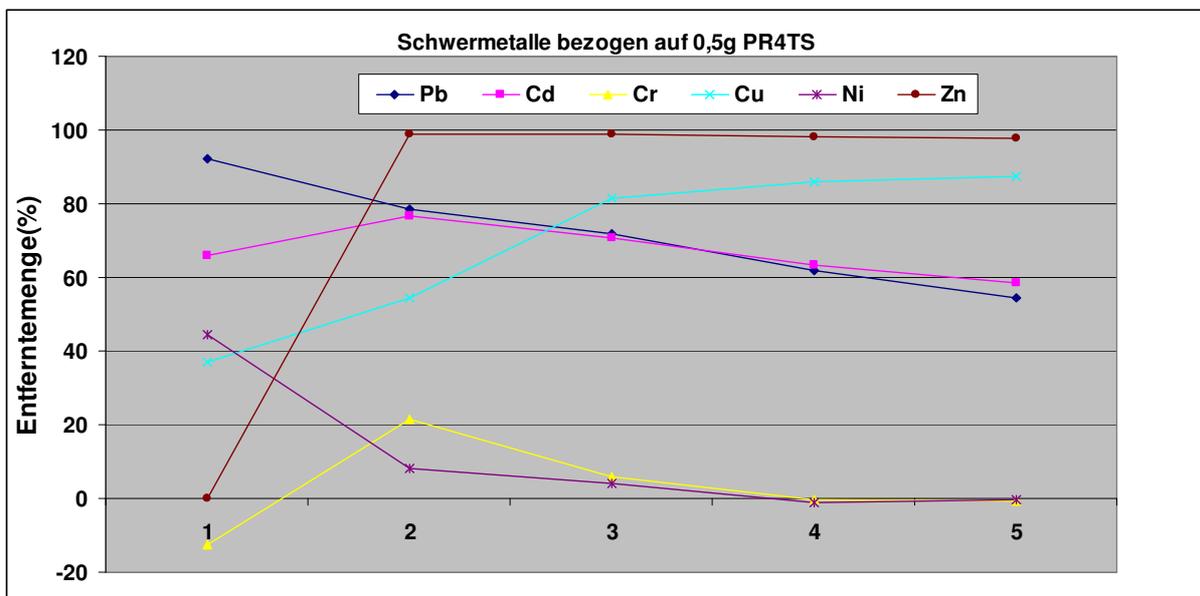


Abbildung 65. Entfernungsraten (%) über fünf Konzentrationsstufen bei der höheren Dosierung von $[\text{PR}_4][\text{TS}]$.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der geringeren Dosierung nur die Entfernung von Kupfer hoch blieb, während die von Zink abnahm. Die anderen Elemente werden nur bei den niedrigsten Konzentrationen zum Teil eliminiert. Allerdings ist das Bild bei Zugabe der um den Faktor 10 höheren Menge ganz anders. Trotz sehr hoher Konzentrationen waren die Eliminationsraten für Kupfer und Zink (bis zu $5000 \mu\text{g L}^{-1}$) sehr hoch (bis zu 97 %, die Raten für Blei und Cadmium sinken bei höheren Ausgangskonzentrationen und Nickel und Chrom waren schlecht zu entfernen. Diese Effekte sind möglicherweise auf die schlechte Benetzbarkeit und Mischbarkeit der IF mit Wasser zurückzuführen.

In weiterer Folge wurde eine Dosierung von 0,5 g/25 mL gewählt und Versuche mit zwei weiteren IF mit [MTBA] als Anion durchgeführt (siehe Tabelle 21).

Ergebnis:	ppb Pb	ppb Cd	ppb Cr	ppb Cu	ppb Ni	ppb Zn	pH
BW 0,5 g IF 1	< 0,5	< 0,05	< 0,5	< 1,0	< 0,5	10,7	6,5
BW 0,5 g IF 2	< 0,5	0,17	1,7	< 1,0	1,1	6,4	6,5
SPIKE A	0,9	0,43	2,6	3,8	4,7	34,4	6,5
SPIKE A + 0,5 g IF 1	< 0,5	0,46	1,7	< 1,0	4,8	27,7	6,5
SPIKE A + 0,5 g IF 2	< 0,5	0,67	2,0	< 1,0	6,4	35,1	6,5
SPIKE B	41,6	10,9	70,6	92,8	108	645	6,5
SPIKE B + 0,5 g IF 1	< 0,5	8,5	18,0	< 1,0	107	491	6,5
SPIKE B + 0,5 g IF 2	< 0,5	9,2	5,7	< 1,0	108	505	6,5
SPIKE C	108	28,0	197	256	273	1545	6,5
SPIKE C + 0,5 g IF 1	< 0,5	20,5	8,1	< 1,0	269	1212	6,5
SPIKE C + 0,5 g IF 2	< 0,5	22,3	4,0	1,1	271	1229	6,5
SPIKE D	420	47,5	462	523,1	517	2707	6,5
SPIKE D + 0,5 g IF 1	7,0	38,9	0,5	< 1,0	526	1630	6,5
SPIKE D + 0,5 g IF 2	8,1	43,0	1,8	2,7	525	1683	6,5
SPIKE E	818	92,7	935	1018	1030	5352	6,5
SPIKE E + 0,5 g IF 1	14,7	75,1	0,7	1,8	1004	3046	6,5
SPIKE E + 0,5 g IF 2	24,6	86,8	2,0	7,2	992	3310	6,5

Tabelle 21. Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit [PR₄][MTBA] (IF1) und [A336][MTBA] (IF2).

Um einen möglichen Einfluss durch die ionischen Flüssigkeiten selbst zu erkennen, wurden Proben nur mit Wasser und Puffer ohne Schwermetallzusätze angesetzt. Die IF [PR₄][MTBA] trägt nur geringe Menge an Schwermetallen ein, während [A336][MTBA] relative hohe Menge an Cr, Cd, Ni und möglicherweise Zn ins Wasser abgibt.

Die Auswirkungen der Ausgangs Schwermetallen Konzentrationen in der wässrigen Lösung auf die Effizienz der Entfernung für Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ und Zn²⁺ sind in der Abbildung 66 und der Abbildung 67 dargestellt.

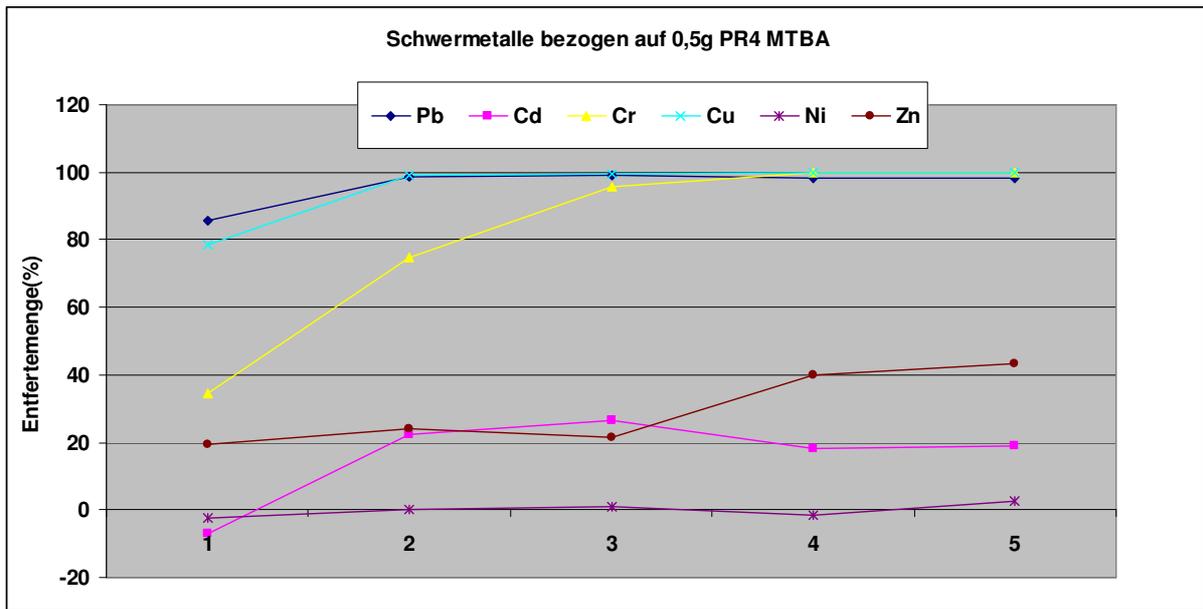


Abbildung 66. Graphische Darstellung der Entfernungsraten für [PR₄][MTBA].

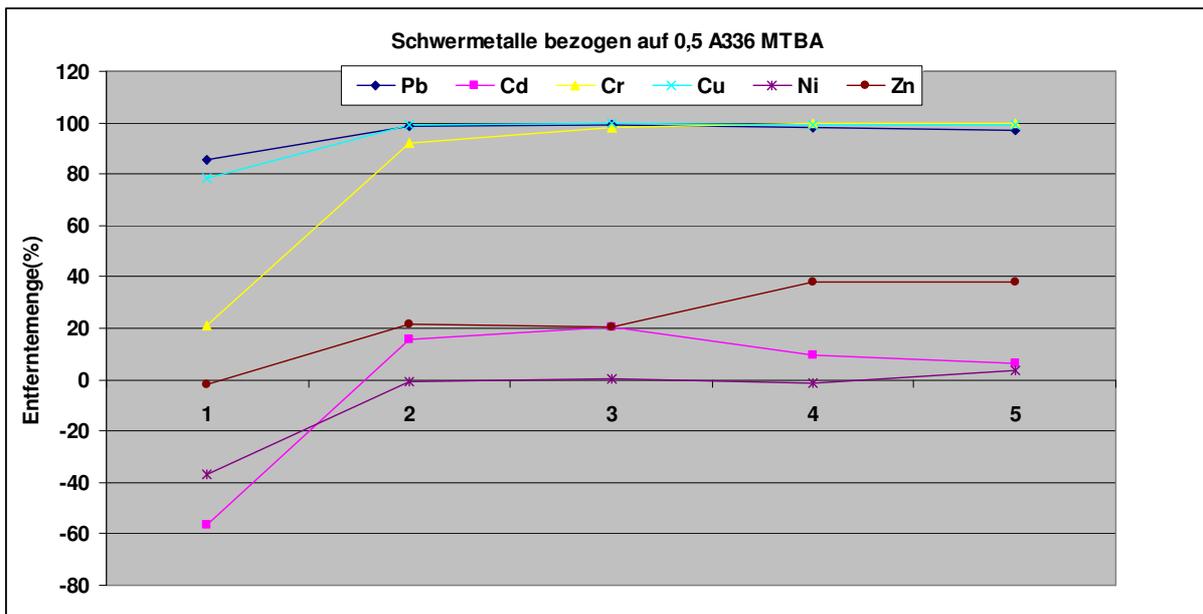


Abbildung 67. Graphische Darstellung der Entfernungsraten für [A336][MTBA].

Beide IF mit MTBA als Anion konnten Chrom, Kupfer und Blei auch bei sehr hohen Konzentrationen gleichmäßig gut entfernen, während Zink und Cadmium schlecht und Nickel nicht entfernt wurden. Die Adsorptionskapazität der IF ([PR₄][MTBA] und [A336][MTBA]) nahm mit steigender Konzentration der Schwermetalle zu.

Flüssigmembrane

Es wurde bereits im vorhergehenden Kapitel näher beschrieben, dass Eisen eine Reihe von Chloridkomplexen in salzsauren (HCl) Lösungen bildet, die mit dem Chloridanion der ionischen Flüssigkeit Cyphos[®] IL 101 Ionenassoziationen bilden bzw. gegen dieses ausgetauscht werden können. Ni(II) hingegen, wie experimentell durch klassische Flüssig-Flüssig-Experimente im Zuge dieses Projekts bewiesen, konnte nicht extrahiert, dafür aber selektiv von Eisen abgetrennt werden. Im Folgenden wird auf die Ergebnisse eingegangen, die sich auf ausführliche Studien beziehen, in denen die ionische Flüssigkeit Cyphos[®] IL 101 als Flüssigmembran eingesetzt wurde, um einen möglichen kontinuierlichen Transport von Eisen aus salzsaurem Lösung, in der Eisen gemeinsam mit Nickel vorliegt, in eine wässrige Lösung zu transportieren. Cyphos[®] IL 101 wurde also als neuartiger „Eisentransporter“ auf Basis ionischer Flüssigkeiten untersucht.

In Abbildung 68 ist der schematische Aufbau der Extraktionsapparatur für die durchgeführten Transportexperimente dargestellt.

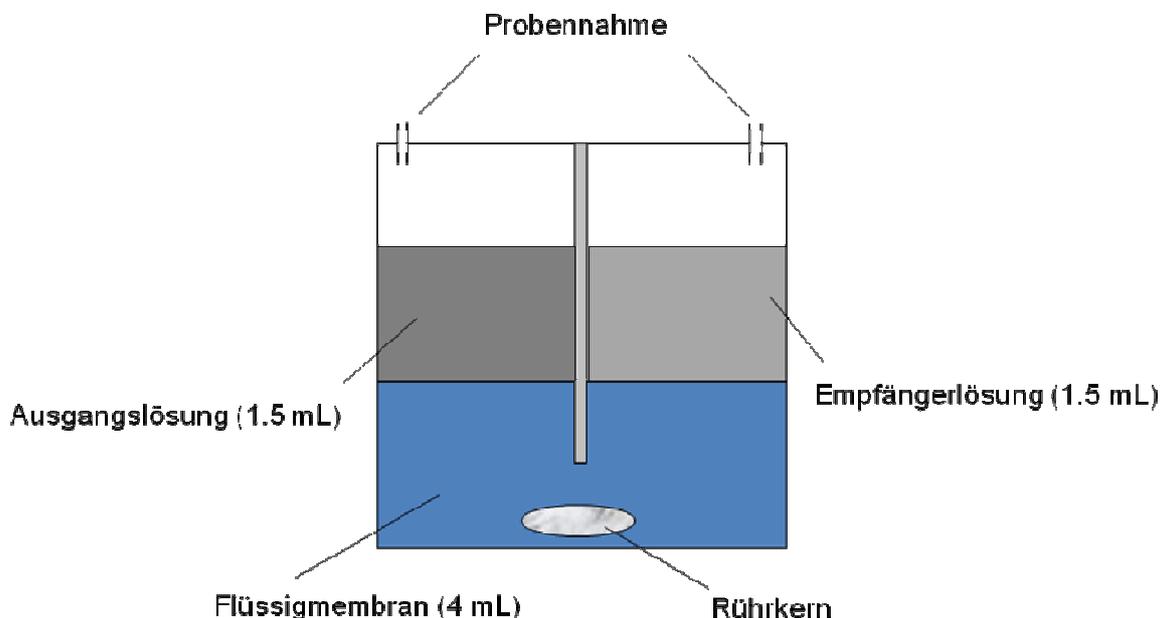


Abbildung 68. Schema der Extraktionsapparatur für Transportuntersuchungen (Kogelnig et al., 2010).

Die Ausgangslösung hatte eine HCl Molarität von 6 M, die der Empfängerlösung war 0.5 M. Die Flüssigmembran bestand aus Chloroform, in der die ionische Flüssigkeit

Cyphos[®] IL 101 in bestimmten Konzentrationen gelöst wurde. In zeitlichen Abständen wurden sowohl aus der Ausgangs- als auch aus der Empfängerlösung Aliquote (150 μ L) entnommen und mittels F-AAS sowie ICP-OES auf Eisen (Fe(III)) und Nickel (Ni(II)) vermessen. Die Rührgeschwindigkeit betrug 200 Umdrehungen pro Minute und die Temperatur betrug 25 $^{\circ}$ C (± 0.5 $^{\circ}$ C).

Erste Experimente zeigten bereits, dass 0.1 M Fe(III) innerhalb von 24 h quantitativ ($> 99\%$) durch eine Flüssigmembran mit 0.01 M Cyphos[®] IL 101 transportiert wurde. Ohne der IF als „Transportmittel“ wurde hingegen kaum Eisen transportiert ($< 5\%$).

Wie die Flüssig-Flüssig-Tracer Experimente bereits gezeigt haben, wurde auch im Fall von Flüssigmembranstudien kein Nickel transportiert. Daher konnte Eisen selektiv von Nickel - mittels Flüssigmembranen basierend auf Cyphos[®] IL 101 als Transportmittel - getrennt werden.

Die zeitabhängigen Transportstudien sind in Abbildung 69 wiedergegeben. Zur Vereinfachung wurden reduzierte Konzentrationen im Diagramm angegeben, die aus dem Verhältnis aus gemessener Eisenkonzentration zu einem bestimmten Zeitpunkt zur Ausgangskonzentration berechnet wurden.

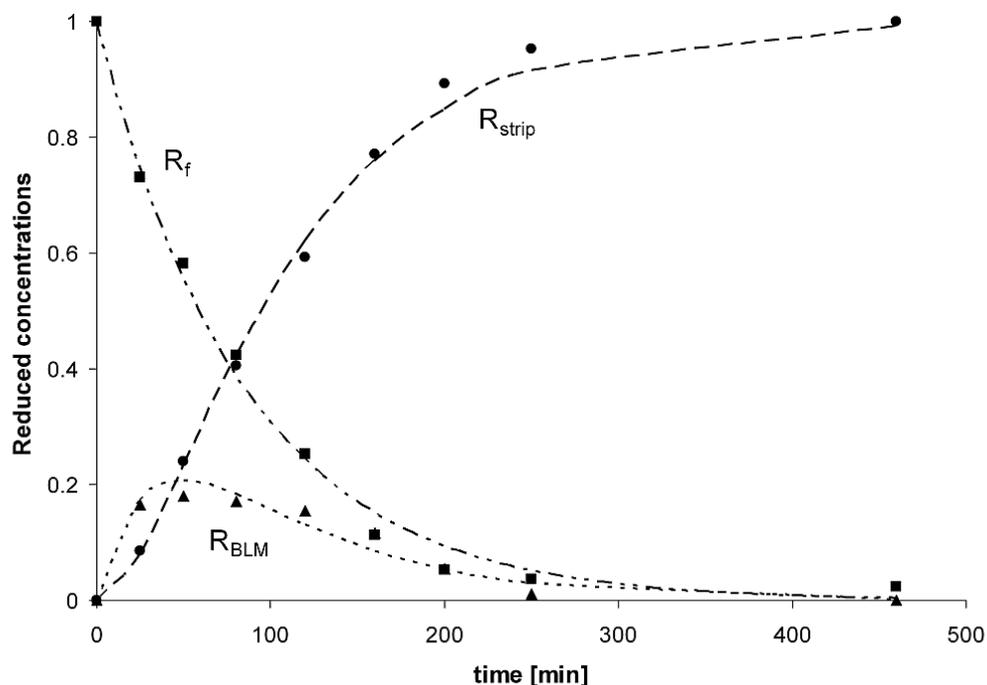


Abbildung 69. Reduzierte Konzentrationen von Fe(III) in der Ausgangslösung (R_f), Membran (R_{BLM}) und der Empfängerlösung (R_{strip}) für den zeitabhängigen Transport von Fe(III) durch die Cyphos[®] IL 101 enthaltende „bulk liquid membrane“ (Symbole: experimentellen Daten, Linien: Modelldaten; Metallträger:

0.01 M Cyphos IL 101; Ausgangslösung: 0.1 M Fe(III) in 6 M HCl; Empfängerlösung: 0.5 M HCl; Rührgeschwindigkeit: 200 rpm) (Kogelnig et al., 2010).

Dabei stellen die Punkte die experimentellen Werte dar, die unterbrochenen Linien theoretische Berechnungen. Die genauen mathematischen Formulierungen können dem Anhang 12.2. entnommen werden. Es zeigt sich der überaus gute Zusammenhang zwischen Theorie und Experiment und unter den experimentellen Bedingungen konnten folgende kinetische Aussagen über den Transport von Eisen (und damit die Abtrennung von Nickel) von einer Salzsäure- Ausgangslösung durch eine Cyphos[®] IL 101 enthaltende Flüssigmembran in eine schwachsaure Empfängerlösung getroffen werden:

- Der Transport von Eisen von einer 6 M HCl Ausgangslösung in eine Cyphos[®] IL 101 enthaltende Membran verläuft monoexponential
- Der Transport von Eisen von der Membran in eine 0.5 M HCl Empfängerlösung verläuft bi-exponential
- Der Transport ist augenscheinlich irreversibel (kein Rücktransport der Empfängerlösung in die Membran)

5.1.2. Fest-Flüssig Extraktionsversuche

Säulenversuche

Um die Absorptionsfähigkeit der mit IF funktionalisierten Polystyrolpolymere (Poly 1 - Poly 6 und Poly Ref als nicht funktionalisiertes Polystyrolpolymer) für Metall(oid)e aus Modelllösungen zu charakterisieren, wurden dynamische Extraktionsversuche durchgeführt. Abbildung 70 zeigt ein Schema dieses Versuchsaufbaus. Die getesteten Polymere wurden in ein PEEK-Säulchen (VICI AG Int.; 10 mm x 3 mm ID) gepackt und mit metallfreien Fritten (VICI AG Int.; 1/16" x 0.188") verschlossen. Abhängig von der Beschaffenheit der Substanzen wurden zwischen 6 und 37 mg eingesetzt. Die Modelllösung wurde mittels HPLC (Dionex Ultimate 3000 HPLC) in einen kontinuierlichen Eluentenstrom (wässrige 10 mM CaCl₂-Lösung, pH 7.5) injiziert und auf den funktionalisierten Polymeren angereichert. Die verbleibenden Metall(oid)e, welche nicht von dem Polymer extrahiert wurden, wurden mit dem Eluent in das ICP-MS

transportiert und als transientes Signal detektiert. Die Absorptionskapazität wurde als relative Differenz der Peakflächen von Kontrollstandards, welche ohne Säulchen injiziert wurden, berechnet. Als Modelllösung wurde eine wässrige 10 mM CaCl_2 -Lösung mit Metall(oid)konzentrationen von jeweils $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Pt, Sn und Zn verwendet. Pro Injektion wurden $25 \mu\text{L}$ der Modelllösung bei einer Flussrate von $250 \mu\text{L min}^{-1}$ injiziert. Um die maximale Beladungskapazität der Polymere zu ermitteln, folgten bis zu 10 Injektionen auf das mit der zu testenden Substanz gepackte Säulchen.

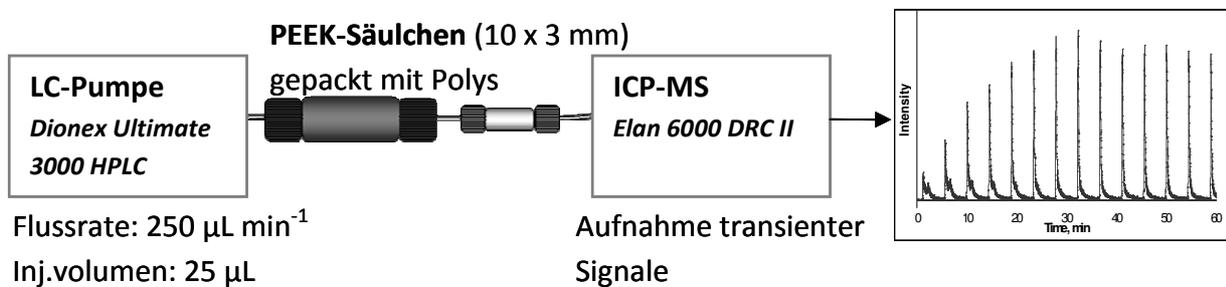
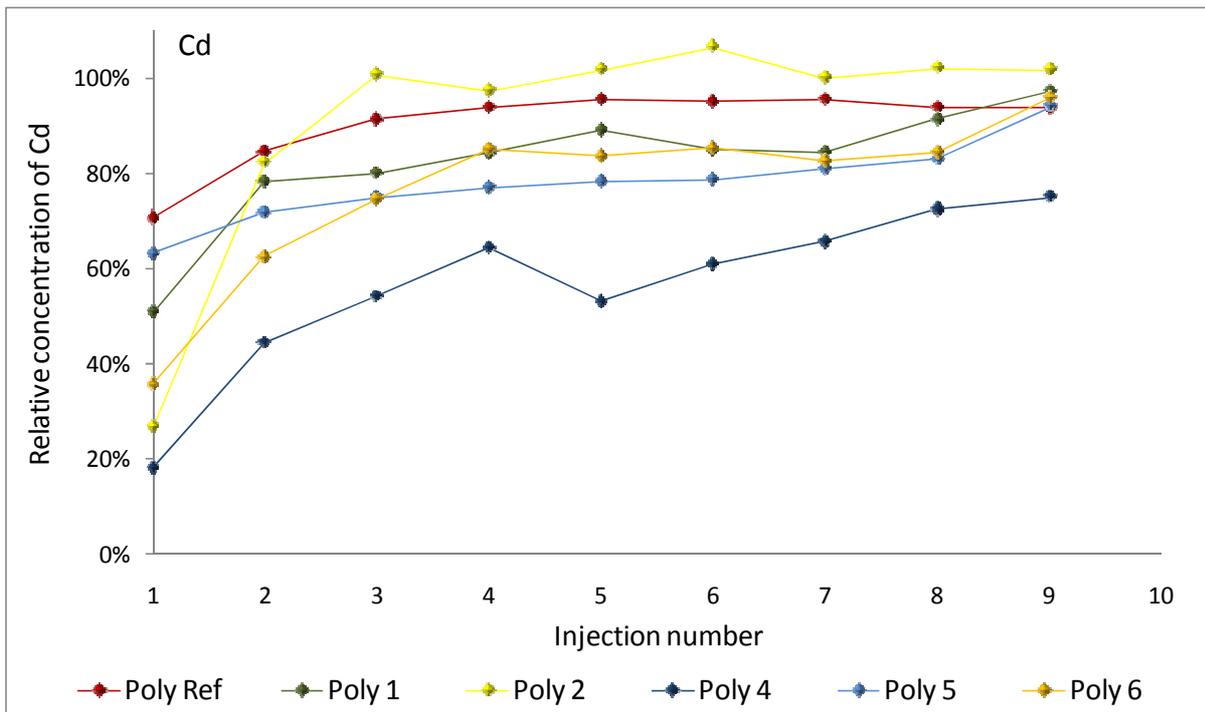
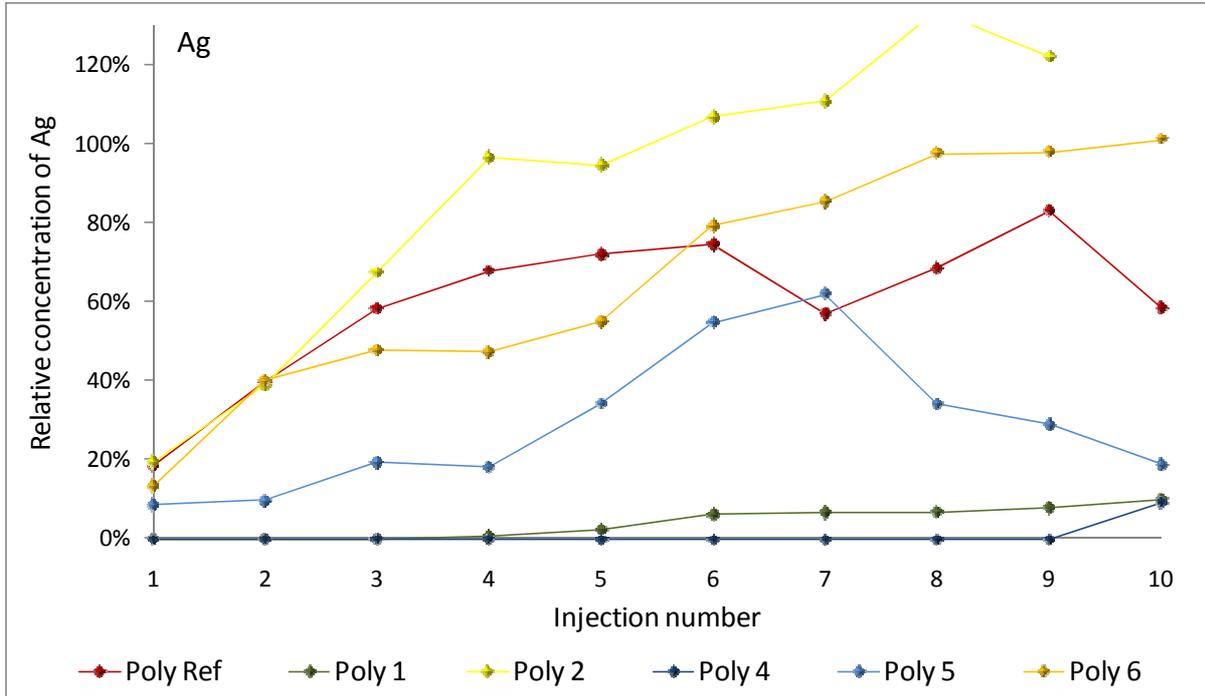


Abbildung 70: Schematische Darstellung der dynamischen Extraktionsversuche.

In Abbildung 71 sind als Beispiele Durchbruchskurven von Ag, Cd und Hg dargestellt. Die Grafiken stellen die gemessenen relativen Metallkonzentrationen im Effluent nach Interaktion mit dem Polymer, bezogen auf einen unmittelbar davor gemessenen Kontrollstandard dar. Das unterschiedliche Packungsvolumen pro Resin wurde nicht korrigiert.



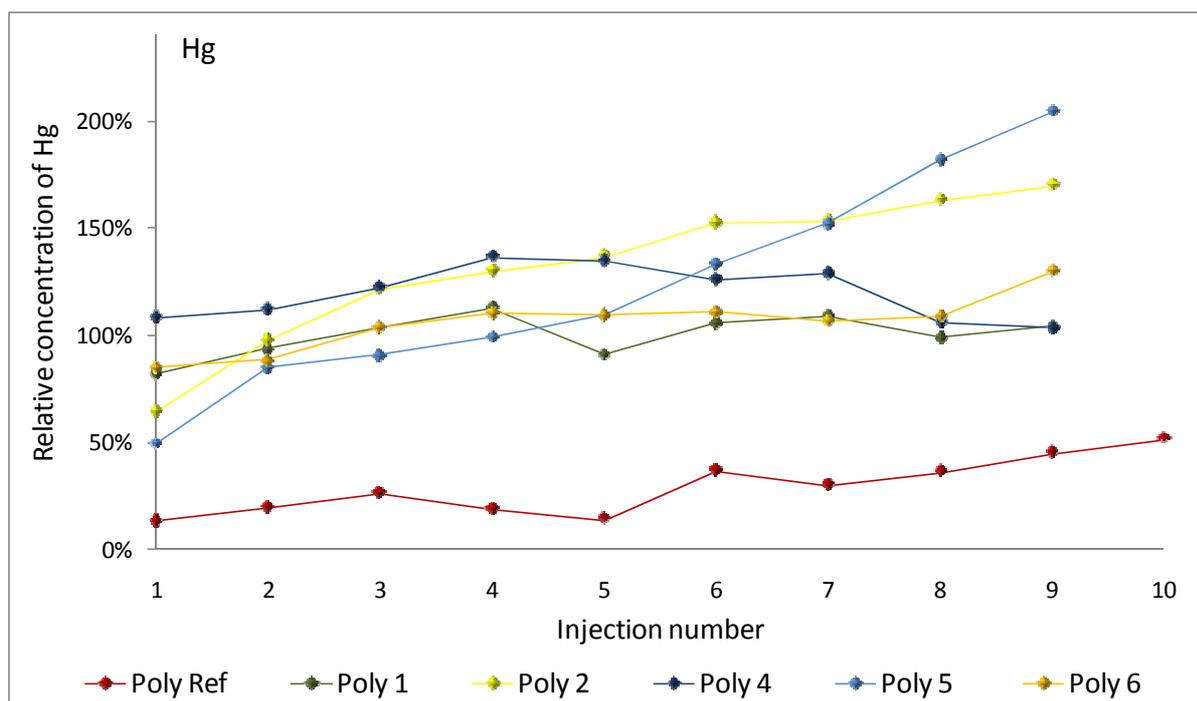


Abbildung 71. Durchbruchskurven von Ag, Cd und Hg im Effluent von mit IF funktionalisierten Polystyrolpolymeren (Poly Ref ist nicht funktionalisiert). Ag, Cd und Hg c_0 $100 \mu\text{g L}^{-1}$, Injektionsvolumen $25 \mu\text{L}$, Flussrate $250 \mu\text{L min}^{-1}$.

Tabelle 22 zeigt die durchschnittliche Beladungskapazität der Polymere von insgesamt 10 Injektionen (Injektionsvolumen $25 \mu\text{L}/\text{Injektion}$). Die Konzentrationen sind in μmol angegeben und beziehen sich auf 1 mg eingesetztes Polymer. Bezüglich der Beladungskapazität von Poly 2 – Poly 6 für Hg können keine Aussagen getroffen werden, da entweder die Bezugsstandardlösung aufgrund der Instabilität des Metalls in wässrigen Lösungen eine geringere Hg-Konzentration enthalten hat oder die eingesetzten Polymere kontaminiert waren. Die hohen relativen Standardabweichungen weisen auf einen starken Anstieg der im Effluent gemessenen Metall(oid)konzentrationen nach mehreren Injektionen hin. Es ist aus den Durchbruchskurven ersichtlich, dass das Bindungsvermögen einiger Polys für manche Metalle (Ag, Cd, Hg, Ni) bei ansteigendem Beladungsvolumen abnimmt, während bei Cu, Cr, Pb, und Sn eine signifikante und konstante Absorptionskapazität bis zu einer absoluten Beladung von 1 mg L^{-1} pro Metall beobachtet wurde.

	Poly Ref	±	Poly 1	±	Poly 2	±	Poly 4	±	Poly 5	±	Poly 6	±
Ag	0.06	46%	0.06	4%	0.01	218%	0.10	3%	0.02	25%	0.01	89%
As	0.05	15%	0.01	63%	0.01	194%	0.03	22%	0.01	26%	0.002	64%
Cd	0.03	161%	0.01	111%	0.004	206%	0.05	49%	0.01	87%	0.01	95%
Cr	0.13	6%	0.07	4%	0.01	30%	0.08	13%	0.02	7%	0.02	4%
Cu	0.21	6%	0.09	2%	0.03	13%	0.16	2%	0.04	3%	n.a.	-
Hg	0.06	18%	0.003	331%	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-	n.a.	-
Ni	0.02	82%	0.03	41%	n.a.	-	n.a.	-	0.02	38%	0.03	18%
Pb	0.07	5%	0.03	1%	0.01	6%	0.03	11%	0.01	3%	0.01	2%
Pt	0.01	25%	0.01	15%	0.0006	311%	0.01	8%	0.005	8%	0.002	27%
Sn	0.12	1%	0.05	1%	0.01	8%	0.08	2%	0.02	3%	0.02	2%
Zn	0.03	43%	0.02	37%	0.001	300%	0.06	15%	0.00	-	0.01	13%

Tabelle 22. Durchschnittliche Beladungskapazität der Polymere pro Injektion in μmol bezogen auf 1 mg Feststoff. (Injektionsvolumen 25 μL , $n = 10$, c_0 100 $\mu\text{g L}^{-1}$).

In

	Metall(oid)-Gesamtkonzentration in $\mu\text{mol mg}^{-1}$ welche auf 1 mg Polymer injiziert wurde						Totale Beladungskapazität des Polymers in $\mu\text{mol mg}^{-1}$					
	Poly Ref	Poly 1	Poly 2	Poly 4	Poly 5	Poly 6	Poly Ref	Poly 1	Poly 2	Poly 4	Poly 5	Poly 6
Ag	1.53	0.59	0.25	1.03	0.29	0.29	0.61	0.57	0.05	1.02	0.20	0.10
As	2.18	0.85	0.36	1.47	0.41	0.42	0.54	0.06	0.06	0.30	0.05	0.02
Cd	1.47	0.57	0.24	0.99	0.28	0.28	0.27	0.15	0.04	0.49	0.08	0.09
Cr	3.08	1.20	0.51	2.07	0.58	0.59	1.34	0.74	0.13	0.79	0.21	0.20
Cu	2.47	0.96	0.41	1.67	0.46	0.47	2.10	0.94	0.26	1.56	0.36	n.a.
Hg	0.81	0.31	0.13	0.54	0.15	0.15	0.57	0.03	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ni	2.72	1.06	0.45	1.83	0.51	0.52	0.20	0.29	0.07	n.a.	0.21	0.29
Pb	0.78	0.31	0.13	0.53	0.15	0.15	0.71	0.30	0.09	0.27	0.12	0.13
Pt	0.84	0.33	0.14	0.56	0.16	0.16	0.06	0.08	0.01	0.13	0.05	0.02
Sn	1.38	0.54	0.23	0.93	0.26	0.26	1.18	0.51	0.14	0.77	0.20	0.21
Zn	2.47	0.96	0.41	1.67	0.46	0.47	0.26	0.18	0.01	0.50	0.00	0.09

Tabelle 23 sind die Metall(oid)-Gesamtkonzentrationen in μmol bezogen auf 1 mg Poly angegeben, welche insgesamt während 10 Injektionen (je 25 μL) auf das Säulchen geladen wurden. Im Vergleich dazu ist die totale Beladungskapazität der Polys für jedes Metall als Summe aus den pro Injektion errechneten Konzentrationen (errechnet als

Differenz der Konzentrationen des Kontrollstandards und der verbleibenden Konzentrationen im Effluent) dargestellt.

	Metall(oid)-Gesamtkonzentration in $\mu\text{mol mg}^{-1}$ welche auf 1 mg Polymer injiziert wurde						Totale Beladungskapazität des Polymers in $\mu\text{mol mg}^{-1}$					
	Poly Ref	Poly 1	Poly 2	Poly 4	Poly 5	Poly 6	Poly Ref	Poly 1	Poly 2	Poly 4	Poly 5	Poly 6
Ag	1.53	0.59	0.25	1.03	0.29	0.29	0.61	0.57	0.05	1.02	0.20	0.10
As	2.18	0.85	0.36	1.47	0.41	0.42	0.54	0.06	0.06	0.30	0.05	0.02
Cd	1.47	0.57	0.24	0.99	0.28	0.28	0.27	0.15	0.04	0.49	0.08	0.09
Cr	3.08	1.20	0.51	2.07	0.58	0.59	1.34	0.74	0.13	0.79	0.21	0.20
Cu	2.47	0.96	0.41	1.67	0.46	0.47	2.10	0.94	0.26	1.56	0.36	n.a.
Hg	0.81	0.31	0.13	0.54	0.15	0.15	0.57	0.03	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ni	2.72	1.06	0.45	1.83	0.51	0.52	0.20	0.29	0.07	n.a.	0.21	0.29
Pb	0.78	0.31	0.13	0.53	0.15	0.15	0.71	0.30	0.09	0.27	0.12	0.13
Pt	0.84	0.33	0.14	0.56	0.16	0.16	0.06	0.08	0.01	0.13	0.05	0.02
Sn	1.38	0.54	0.23	0.93	0.26	0.26	1.18	0.51	0.14	0.77	0.20	0.21
Zn	2.47	0.96	0.41	1.67	0.46	0.47	0.26	0.18	0.01	0.50	0.00	0.09

Tabelle 23. Metall(oid)-Gesamtkonzentration auf dem Polymer im Vergleich zur Beladungskapazität als Summe von 10 Injektionen (entspricht 250 μL Probenvolumen mit 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ Metall(oid)konzentration absolut) in μmol bezogen auf 1 mg Polymer.

Poly 1 und Poly 4 zeigen sehr gute Bindungskapazitäten für Ag, Cu und Sn (> 95% mit Poly 1 und > 80% mit Poly 4). Pb wird von fast allen Polys sehr gut (bis zu 98%) extrahiert und die Bindungskapazität ändert sich nicht signifikant in Abhängigkeit des Probenvolumens. Das höchste Extraktionspotential (50%) für Cd hat Poly 4 während Cr mit Poly 1 (60%) am effizientesten extrahiert werden konnte. Poly 6 zeigt gute Absorptionseigenschaften für Ni, wobei es aber nach mehrmaliger Beladung zu einem signifikanten Anstieg der Konzentration in den Effluenten kommt. Zusammenfassend kann man sagen, dass Poly 1 und Poly 4 die höchsten Absorptionseffizienzen für die meisten der untersuchten Metall(oid)e zeigen, während die Polymere Poly 2 und Poly 5 die Metall(oid)e eher nur zu einem geringen Anteil binden. Interessanterweise zeigt auch das nicht-funktionalisierte Poly Ref vergleichbare Bindungskapazitäten für Cu, Pb und Sn wie die funktionalisierten Substanzen.

Batchversuche

Die immobilisierte IF Poly 4 wurde in umfangreichen Untersuchungen vom Institut für Analytische Chemie, BOKU Wien ausgewählt und für die weiteren Versuche empfohlen. In dieser Teilreihe sollten nun Verfahren angewendet werden, die Rückschlüsse auf einen praktischen Einsatz zulassen. In einem ersten Schritt wurden IF mit einer Schwermetalllösung und einem Phosphat-Puffer versetzt um den pH-Wert konstant zu halten und um die Salzfracht zu erhöhen.

Tabelle 24 zeigt die Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit immobilisierten IF (Poly 4) im Vergleich zur Polymerausgangssubstanz (Poly Ref).

		POLY4 1	POLY4 2	POLY Ref 1	POLY Ref 2	BW-Lösung
		Restkonz.	Restkonz.	Restkonz.	Restkonz.	zum referenzieren
Element	theor. Konz.	Probe 1 (ppb)	Probe 2 (ppb)	Ref 1 (ppb)	Ref 2 (ppb)	Soll(ppb):
Cd	0.31	0.33	0.31	0.31	0.34	0.30
Cr	3.13	46.1	44.1	235	221	4.23
Cu	3.13	3.47	3.47	1.56	1.91	3.58
Ni	3.13	2.35	2.34	2.14	2.39	2.35
Pb	3.13	2.26	2.14	1.50	1.75	2.78
Zn	15.63	12.0	11.3	15.6	16.2	10.9
Element	theor. Konz.	Probe 1 (ppb)	Probe 2 (ppb)	Ref 1 (ppb)	Ref 2 (ppb)	Soll(ppb):
Cd	3.24	4.24	4.23	3.99	4.01	4.06
Cr	32.4	49.3	47.1	110	105	36.7
Cu	32.4	34.9	33.8	32.2	32.5	34.3
Ni	32.4	35.3	34.3	33.7	33.5	34.5
Pb	32.4	28.7	28.1	24.4	24.4	27.8
Zn	162	168	166	174	171	161
Element	theor. Konz.	Probe 1 (ppb)	Probe 2 (ppb)	Ref 1 (ppb)	Ref 2 (ppb)	Soll(ppb):
Cd	7.47	6.90	6.86	6.46	6.54	6.19
Cr	74.7	75.7	73.7	86.1	83.9	80.7
Cu	74.7	70.6	69.4	66.9	67.6	76.2
Ni	74.7	72.5	71.5	69.1	69.6	77.3
Pb	74.7	56.4	55.2	41.1	40.4	67.5
Zn	373	359	356	352	354	394
Element	theor. Konz.	Probe 1 (ppb)	Probe 2 (ppb)	Ref 1 (ppb)	Ref 2 (ppb)	Soll(ppb):
Cd	18.4	17.6	17.5	15.9	16.0	16.9
Cr	184	174	173	148	147	179
Cu	184	178	176	161	162	179
Ni	184	200	196	185	186	195
Pb	184	74.4	75.1	31.4	31.4	98.7
Zn	922	1107	1090	1010	1021	1096

Tabelle 24. Adsorptionsversuch mit immobilisierten IF ($\mu\text{g/L}$).

Um herauszufinden, ob die IF in Lösung gingen wurden die Schwefelkonzentrationen in der Flüssigphase gemessen. Eine Konzentration von $<0,5 \mu\text{g Schwefel L}^{-1}$ lässt darauf schließen, dass keine relevante Konzentrationen in Lösung gehen.

Tabelle 24 zeigt, dass die Adsorptionsraten der immobilisierten Poly 4 und des Polymers Poly Ref sehr gering waren und dass hohe Konzentrationen an Chrom, sowohl durch das Polymer als auch durch die immobilisierte IF eingetragen wurden. Die Emissionen waren im reinen Polymer um einen Faktor 5 höher und wurden über einen längeren Zeitraum abgegeben. Aus diesem Grund und wegen der geringen Entfernungsraten wurden die Versuche mit den immobilisierten IF abgebrochen und es wurde in weiterer Folge das Verhalten von flüssigen IF geprüft.

Ergebnisse der Abbaubarkeitstests und Respirationstests

In der Abbildung 72 ist der zeitliche Verlauf des Sauerstoffverbrauchs während der BSB₅ Messung abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Polymerisat (Poly Ref), eine ca. 20-25% Hemmung, hemmende Wirkung besitzt im Vergleich zu der Substanz B, der immobilisierten ionischen Flüssigkeit (Poly 4). Sogar durch eine Verdoppelung der dotierten Menge an Substanz B wurde keine Hemmung erzielt. Die immobilisierte ionische Flüssigkeit erreichte einen BSB₅ Wert von durchschnittlich $385 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, der dem Wert der reinen Abwasserprobe (=Kontrollprobe) von $380 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ sehr nahe kommt. Jene Proben, denen 100 mg des Polymerisats zugegeben wurden erreichten BSB₅ Werte von $350 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ bzw. bei 200 mg nur mehr $305 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

Abwasser mit immobilisierten ionischen Flüssigkeiten
Versuch vom 03. bis 08.12.2009

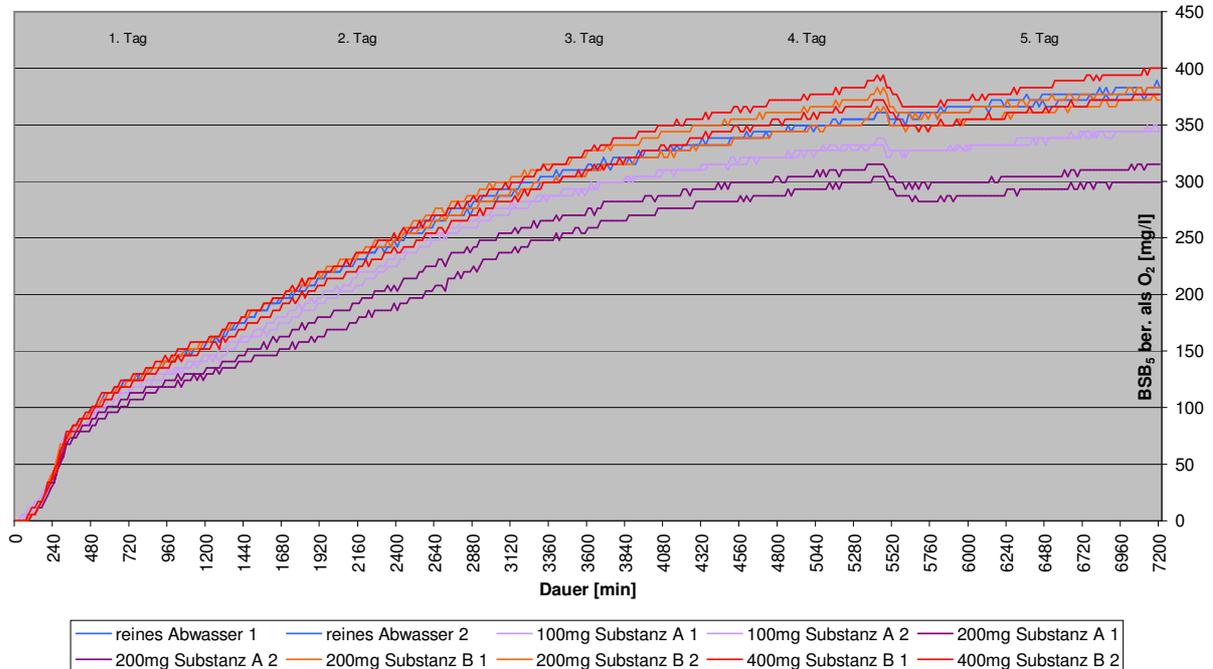


Abbildung 72. BSB₅ Oxitop Messung von Abwasserproben ohne und mit Dotation von immobilisierten ionischen Flüssigkeiten, Versuch vom 03.12.2009.

Der Test zeigt, dass die immobilisierte Substanz (Poly 4) weder den Abbau des Abwassers hemmte noch eine hohe Konzentration an abbaubaren Stoffen eintrug.

Ergebnisse des Nitrifikationshemmtests

Der Nitrifikationshemmtest wurde durchgeführt. Die Proben mit den zugesetzten Substanzen verhielten sich bezogen auf die Nitratentwicklung wie der zum Vergleich angesetzte Standard ohne Prüfsubstanzen. Dadurch war es nicht möglich, aus den ermittelten I-Werten eine Hemmkurve zu erstellen und daraus die EC₅₀ Werte zu interpolieren. Dabei ist anzumerken, dass bei der Blindbestimmung nur 22% von NH₄-N in NO₃-N bzw. NO₂-N umgewandelt werden konnten, was wiederum auf die Qualität des Belebtschlamm zurückzuführen ist. Des Weiteren ist die Bestimmungsmethode DIN L 38 für wasserlösliche Stoffe anwendbar, was wiederum den Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten widerspricht. Denn schon nach rein optischer Beurteilung des Analytikers weisen die Proben 1 und 2 eine schlechte Wasserlöslichkeit auf.

Mit den Einschränkungen, dass die Proben nicht wasserlöslich sind und nur die Nitrifikation eines Teils des zugesetzten Ammoniums stattfand, kann man davon ausgehen, dass die immobilisierten Substanzen die Nitrifikation nicht hemmen. Es wurde während der Versuche kein Nitrit produziert, was ebenfalls auf keine Hemmung des Nitrifikationsprozesses schließen lässt.

Schüttelversuche/Batchextraktionen mit Aktivkohlen

Metall(oid)hintergrundwerte von Aktivkohlen

Um die Eignung von IF zur Elimination von Metallen zu ermitteln wurden diese bezüglich der extrahierbaren Metall(oid)fraktionen (Metall(oid)hintergrund) mittels Batchextraktion untersucht. Um eine hohe Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurden die IF dazu auf ausgewählten Aktivkohlen immobilisiert. Die Aktivkohlen, welche zukünftig auch als Variante zur Immobilisierung von IF verwendet werden sollen, wurden davor ebenfalls auf ihren Metall(oid)hintergrund untersucht. Tabelle 25 zeigt die untersuchten Materialien.

Kohlentyp	Firma
Aktivkohle Steinkohle (SIGMA)	Sigma Aldrich, Germany
Aktivkohle Hydriffin CC Kokosnussskohle	Donau Chemie, Wien, Austria
Aktivkohle Hydriffin N30 Steinkohle	Donau Carbon, Frankfurt, Germany
10% TOMATS ^a immobilisiert auf Aktivkohle	Proionic
20% TOMATS ^a immobilisiert auf Aktivkohle	Proionic
25% TOMATS ^a auf Hydriffin CC Kokosnussskohle	Proionic/Uni Wien
22% [A336][TS] auf Hydriffin CC Kokosnussskohle	Uni Wien
18% [A336][BA] auf Hydriffin CC Kokosnussskohle	Uni Wien
32% TOMATS ^a auf Aktivkohle Hydriffin N30	Proionic/Uni Wien
28% [A336][TS] auf Aktivkohle Hydriffin N30	Uni Wien
25% [A336][BA] Aktivkohle Hydriffin N30	Uni Wien

^aVon der Fa. Proionic (proionic GmbH) hergestelltes TOMATS, welches am Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien auf Aktivkohle immobilisiert wurde.

Tabelle 25. Untersuchte unbeladene Aktivkohlen und mit IF immobilisierte Aktivkohlen.

Vor Gebrauch wurden die getesteten Kohlen im Trockenschrank bei 120 °C für 18 h getrocknet und anschließend (bis zur Einwaage) im Exsikkator aufbewahrt. Für die Extraktionsversuche wurden Feststoffaliquote von 0.1 g bzw. 1.0 g in vorgereinigte PP-Röhrchen eingewogen. Als Extraktionsmedium wurden 10 mL 0.1 M NaCl-Lösung, die mit NaOH auf pH 8.0 gestellt wurde, zugegeben. Die Röhrchen wurden verschlossen und in einem Überkopfschüttler bei ca. 60 Umdrehungen pro Minute 24 h geschüttelt. Zur Abtrennung des Feststoffes wurden die Proben 20 min bei 3900 rpm mit einer Sigma Laborzentrifuge 2-5 (SIGMA Laborzentrifugen GmbH) zentrifugiert. Der klare Überstand wurde abgezogen, anschließend durch Zugabe von 1% v/v HNO₃ stabilisiert und bis zur Messung bei 4°C gelagert. Die Bestimmung der extrahierten Metall(oid)konzentrationen erfolgte mit ICP-SFMS unter Reinraumbedingungen. Tabelle 26 gibt die in den Extrakten gefundenen Konzentrationen für die ausgewählten Aktivkohlen wieder. Für die meisten Elemente lagen die gefundenen Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenzen (LOD) des jeweiligen Elementes.

Feststoff/Puffer Verhältnis	Kokosnusskohle ^a		Steinkohle Hydraffin 30N ^a		Steinkohle ^b	
	1:10	1:100	1:10	1:100	1:10	1:100
Ag	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Cd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Cr	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	8.200	1.826
Cu	<LOD	<LOD	0.350	0.730	<LOD	<LOD
Hg	0.076	<LOD	0.449	<LOD	<LOD	<LOD
Ni	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pt	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Sn	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Zn	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

^aDonauchem

^bSIGMA

Matrix: 0.1 M NaCl Lösung (pH-Wert 8)

Tabelle 26: Metall(oid)hintergrundwerte: Aus unbeladenen Kohlen nach Schüttelversuchen in der wässrigen Phase gefundene extrahierte Metallfraktionen [$\mu\text{g L}^{-1}$]. Die Zahlenwerte stellen Mittelwerte von Dreifachbestimmungen (n=3) dar. Die erweiterte Messunsicherheit der Methode beträgt 8 % (Erweiterungsfaktor 2).

Im Fall der Kokosnussskohle konnte nur für Hg ein erhöhter Blindwert oberhalb des LODs bei einem Feststoff/Puffer-Verhältnis von 1:10 gemessen werden. Somit läßt sich festhalten, daß die rohe Kokosnussskohle keinen erhöhten Metall(oid)hintergrund aufweist. In den Extrakten der Steinkohle Hydriffin 30 N Kohle wurden geringe Mengen an Cu und Hg gemessen. Bei der untersuchten Steinkohle (SIGMA) wurde die Abgabe einer größeren Menge an Cr bei beiden gewählten Feststoff/Puffer-Verhältnissen festgestellt. Eine semiquantitative Analyse auf Schwefel ergab, dass die Steinkohle (SIGMA) erhöhte Mengen an Schwefel abgab. Die Kohle wurde deshalb in den weiterführenden Versuchen nicht mehr verwendet.

Metall(oid)hintergrundwerte von mit IF immobilisierten Aktivkohlen

In einem weiteren Schritt wurden die Beiträge der an der Universität Wien verwendeten Methoden zur Immobilisierung der IF auf Aktivkohle zu den in Extraktionsversuchen ermittelbaren Metall(oid)hintergrundwerten untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 27 („ohne Beladung“) ersichtlich. Es zeigt sich, dass das gewählte Verfahren zur Immobilisierung der IF im Falle der Metalle As, Cr, Cu und Ni einen Beitrag zu den gemessenen Metallhintergründen der untersuchten Metalle lieferte. Dieser Beitrag muss von den mit IL beladenen Kohlen subtrahiert werden. Zudem muss der Beladungsvorgang bzgl. des Metall(oid)hintergrund z. B. durch Einsatz hochreiner Chemikalien optimiert werden. Weiters wurden die Metall(oid)hintergrundwerte von mit TOMATS (Fa. Proionic), [A336][TS] und [A336][BA] mit Batchextraktion überprüft.

Kokosnussskohle (Donauchem)						
	Ohne Beladung	[A336][BA]	[A336][TS]	TOMATS (Proionic)	LOD	LOQ
Ag	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.01	0.03
As	0.10	0.06	0.07	0.03	0.006	0.02
Cd	<LOD	<LOD	0.01	<LOD	0.001	0.004
Cr	3.24	2.07	17.2	2.42	0.02	0.08
Cu	0.55	0.47	0.77	0.69	0.01	0.03
Hg	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.007	0.02
Ni	6.52	6.19	9.36	5.52	0.07	0.24
Pb	0.01	0.09	0.01	0.05	0.002	0.005
Pt	0.0003	0.0003	0.0004	0.0006	0.0001	0.0003
S	8.87	[5.78]	1004	2867	2.25	7.49
Sn	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.07	0.23
Zn	<LOD	[0.83]	[0.95]	[1.68]	0.79	2.63
Steinkohle Hydriffin 30N (Donauchem)						
	Ohne Beladung	[A336][BA]	[A336][TS]	TOMATS (Proionic)	LOD	LOQ
Ag	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.01	0.03
As	3.66	1.65	1.06	1.76	0.006	0.02
Cd	[0.002]	0.01	0.01	[0.002]	0.001	0.004
Cr	10.2	10.4	9.83	9.19	0.02	0.08
Cu	0.53	0.74	0.74	0.88	0.01	0.03
Hg	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.007	0.02
Ni	8.97	12.0	8.64	11.5	0.07	0.24
Pb	0.01	0.04	0.01	0.02	0.002	0.005
Pt	<LOD	0.002	0.0004	0.0003	0.0001	0.0003
S	86.2	25.0	959	2216	2.25	7.49
Sn	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.07	0.23
Zn	<LOD	<LOD	[1.46]	[0.80]	0.79	2.63
LOD und LOQ: über die Gesamtmethode ermittelte Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der angewendeten Methode						
Matrix: 0.01 M CaCl ₂ Lösung (pH-Wert 7.5); Feststoff-Puffer-Verhältnis 1:100						

Tabelle 27: Metall(oid)hintergrundwerte [$\mu\text{g L}^{-1}$] der mit unbeladenen und mit TOMATS (poionic GmbH) [A366][TS] und [A336][BA] immobilisierten Aktivkohlen. Die Zahlenwerte stellen Mittelwerte von Dreifachbestimmungen (n=3) dar. Die erweiterte Messunsicherheit der Methode beträgt 8 % (Erweiterungsfaktor 2).

Nach Subtraktion des durch das Beladungsverfahren eingebrachten Hintergrunds ergibt ein Vergleich der untersuchten IF dass die untersuchten IF keinen signifikanten Beitrag zum Metall(oid)hintergrund leisten. Der hohe Cr-Wert bei [A336][TS] konnte auf der zweiten Kohle nicht bestätigt werden. Cu wird in sehr geringen Mengen abgegeben, was allerdings von der Art der verwendeten Kohle (siehe Tabelle 27) und nicht von den IF abhängt. Das Ausbluten von Ni aus mit IF immobilisierten Kohlen ist signifikant. Es wurde auch bei den Untersuchungen zur Reinheit der IF festgestellt, dass bei den IF [A336][TS] und [A336][BA] signifikant höhere Konzentrationen an Ni in der wässrigen Phase gemessen wurden. Die S-haltigen IF [A336][TS] und TOMATS bluten in beiden Fällen aus, wobei das Ausbluten von TOMATS (proionic GmbH) (1.4 – 1.8%) deutlich höher ist als bei [A336][TS] (0.5 – 0.7%).

Extraktionspotential von mit IF immobilisierten Aktivkohlen

Um das Extraktionspotential der mit IF funktionalisierten Aktivkohlen für Metall(oid)e aus Modelllösungen zu charakterisieren, wurden Schüttelversuche mit einem Feststoff/Puffer-Verhältnis von 1:100 durchgeführt. Als Modelllösung wurde eine wässrige 10 mM CaCl₂-Lösung (pH-Wert 7.5) mit den Metall(oid)en Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Pt, Sn und Zn in umweltrelevanten Konzentrationen (1 - 10 µg L⁻¹) verwendet. Die Extraktionsversuche wurden analog zu den Schüttelversuchen zur Bestimmung des Metall(oid)hintergrunds von Aktivkohlen gemacht und die verbleibenden Metall(oid)konzentrationen in der wässrigen Phase mit ICP-SFMS gemessen. Tabelle 28 zeigt die prozentuelle Extraktionseffizienz verglichen mit einer Referenzprobe.

	Kokosnussskohle (Donauchem)				Steinkohle Hydriffin 30N (Donauchem)			
	Ohne Beladung	[A336][BA]	[A336][TS]	TOMATS (Proionic)	Ohne Beladung	[A336][BA]	[A336][TS]	TOMATS (Proionic)
Ag	98%	90%	95%	90%	99%	94%	98%	100%
As	+133%	+8%	-	+8%	+378%	+240%	+264%	+503%
Cd	7%	-	-	-	9%	7%	9%	18%
Cr	32%	5%	34%	5%	36%	38%	40%	37%
Cu	14%	+16%	+3%	+16%	6%	-	5%	11%
Hg	98%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Ni	6%	-	17%	-	+38%	+12%	+11%	+81%
Pb	37%	-	7%	-	27%	14%	24%	75%
Pt	99%	97%	100%	97%	100%	99%	99%	100%
S	+34%	+929%	+3619%	+929%	+1456%	+2685%	+2773%	+81%
Sn	100%	100%	100%	86%	100%	100%	100%	100%
Zn	+15%	+9%	+15%	+9%	+5%	-	-	-

-: Extraktionseffizienz < 5%; +: höhere Konzentrationen in den Extrakten verglichen mit denen in der Referenzprobe deuten auf ein Ausbluten von Metall(oiden) aus den Kohlen hin

Tabelle 28. Extraktionseffizienz [%] von mit ionischen Flüssigkeiten immobilisierten Aktivkohlen für Metall(oid)e aus Modelllösungen nach einer Extraktionszeit von 24h (n=3).

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die Extraktionseffizienz für Ag, Hg, Pt und Sn mindestens 90% betragen, wobei weder ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Kohle-Typen, noch hinsichtlich der darauf immobilisierten IF besteht. Die Extraktionseffizienzen der unbeladenen Kohlen liegen im gleichen Bereich, was darauf schließen läßt, dass die Aktivkohle an sich ein sehr hohes Absorptionspotential hat. Bei den Metallen Cd, Cr und Pb konnte allerdings ein signifikant höheres Eliminationspotential bei mit IF immobilisierte Steinkohle festgestellt werden. Eine effektivere Extraktion durch IF kann jedoch nicht unbedingt festgestellt werden (mit Ausnahme von Pb, welches zu 75% von mit TOMATS beladener Steinkohle extrahiert wurde). Zahlen über 100% deuten auf ein Leaching der Aktivkohle bzw. der darauf immobilisierten IF hin. Das ist insbesondere bei As, und S ein Vielfaches der in den Modellversuchen eingesetzten Konzentrationen und vergleichbar mit den Metall(oid)hintergrundwerten, welche in oben angeführter Tabelle dargestellt sind.

Rührversuche mit PVC Membranen

Die in Kapitel 4.3.2. „Herstellung von PVC Membranen“ synthetisierten PVC-Membrane mit der ionischen Flüssigkeit Cyphos[®] IL 101 wurden als mögliche Extraktionsmittel zur Elimination von Zink aus wässrigen Phasen untersucht. Für die Extraktionsversuche wurden pro Experiment je 3 kreisförmige Stücke (~100 mg, Ø 40 mm) von Membranen mit 0 und 30 Gew.-% IF verwendet. Diese wurden in 25 mL wässriger Zn-enthaltender Lösung etwa 150 Stunden bei Raumtemperatur mit 250 rpm gerührt, wobei regelmäßig Proben entnommen wurden.

Für die ersten Versuche wurde die Zinkkonzentration mit Zinkchlorid auf etwa die halbe Konzentration der in der Membran enthaltenen Molmenge an Cyphos[®] IL 101 eingestellt. Die Zinkkonzentration der Proben wurde mittels Flammen-AAS bestimmt.

Zunächst wurde eine Extraktion in Reinstwasser durchgeführt. Durch die Verwendung von Zinkchlorid bedeutet das eine Chloridkonzentration von etwa 2 mmol Chlorid L⁻¹. Unter diesen Bedingungen konnte keine Abnahme der Zink-Konzentration beobachtet werden (Abbildung 73).

Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass Zinkchlorid bei geringen Chloridkonzentrationen vorwiegend als Zink-Kation vorliegt, es sich aber bei Cyphos[®] IL 101 um einen Anionenaustauscher handelt, und ohne Vorliegen der Komplexe [ZnCl₃]⁻ bzw. [ZnCl₄]²⁻ kein Anionenaustausch möglich ist. Diese negativ geladenen Zinkspezies sind erst ab höheren Chloridkonzentrationen in bedeutsamen Konzentrationen zu finden (Regel-Rosocka, 2009).

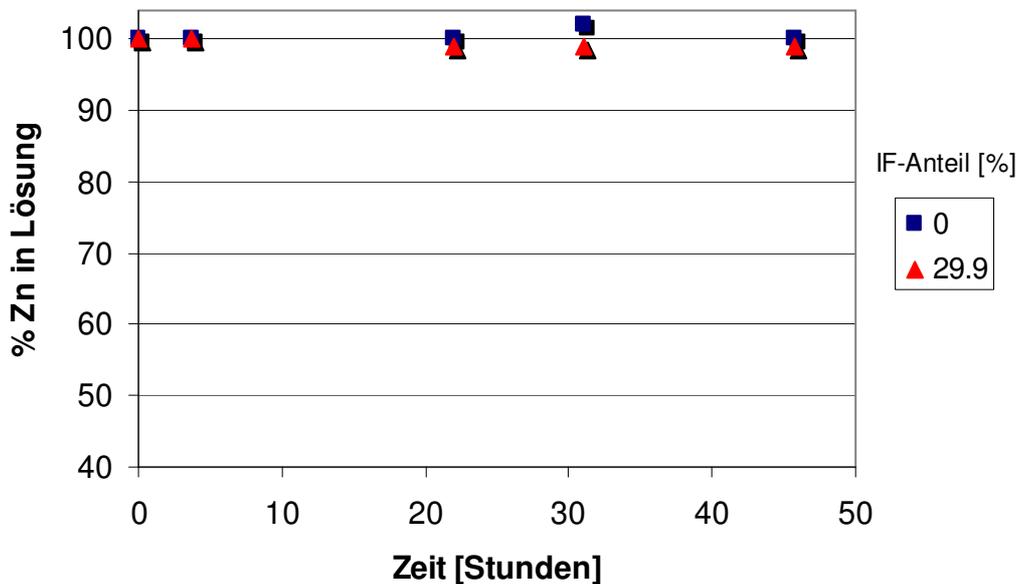


Abbildung 73. Extraktion von Zink in Reinstwasser.

Die Extraktion wurde daraufhin in 2,5 M und 5 M Salzsäure durchgeführt (Abbildung 74). Mit Ausnahme der Salzsäurekonzentration blieben alle weiteren Reaktionsbedingungen unverändert.

Bei Verwendung der 5 M HCl Lösung konnte über die Messung der Zinkkonzentration der Proben bei den IF-hältigen Membranen eine Zinkaufnahme beobachtet werden. So wurden in ~150 Stunden etwa 30% des Zinks extrahiert. Die Aufnahme der Membranen würde damit 0.16 mol Zink pro mol IF entsprechen. Des Weiteren wurde untersucht, ob durch eine Verringerung der Chloridkonzentration auf die Hälfte Auswirkungen auf die Extraktionseffizienz der Membran beobachtet werden können. Dies könnte durch eine möglicherweise veränderte Verteilung der unterschiedlichen Zinkspezies bei niedrigerer Chlorid- und Säurekonzentration der Fall sein.

Laut Literatur liegt Zink bei 5 M HCl vor allem als $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ vor. Nachdem aber angenommen wird, dass die Extraktion bevorzugt über den einfach negativ geladenen Trichloro-Komplex läuft, könnte eine niedrigere Salzsäurekonzentration eine erhöhte Zinkaufnahme bedeuten.

Die Messungen ergaben jedoch, dass die Extraktion in 2,5 M und 5 M Salzsäure gleich gut verläuft. Dies könnte allerdings auch darauf hindeuten, dass das Konzentrations-Gleichgewicht zwischen den unterschiedlichen Zinkspezies kaum verschoben wurde.

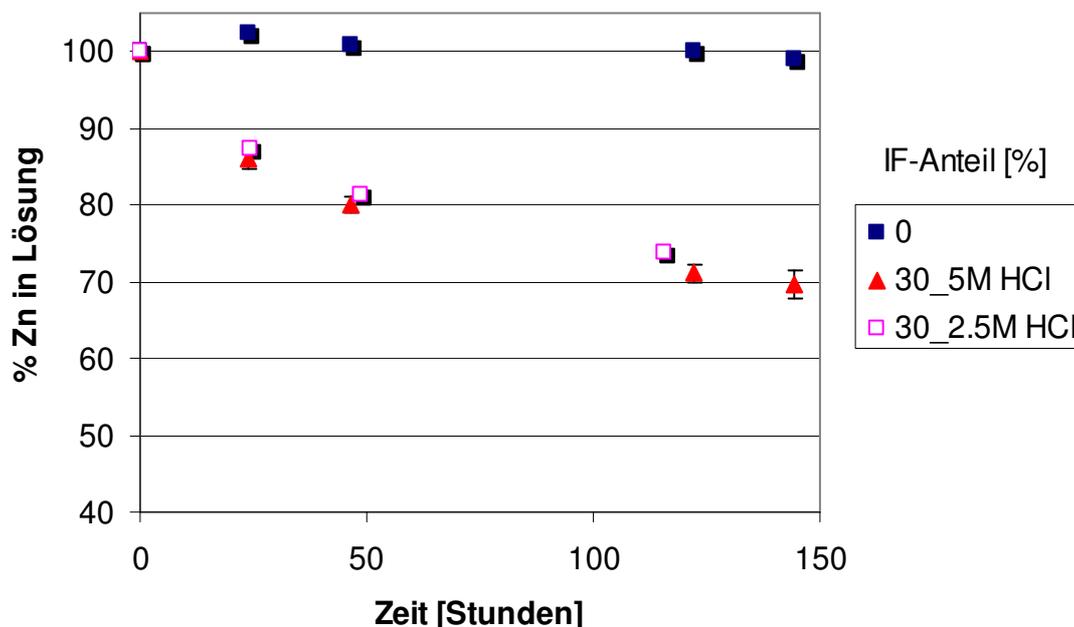


Abbildung 74. Extraktion von Zink in 5 M und 2,5 M HCl.

Da die Stabilitätsuntersuchungen gezeigt haben dass die Membranen in Wasser deutlich an ionischer Flüssigkeit verlieren, sollte auch eine Extraktion von Zink aus salzsauren Lösungen deutlich schlechter verlaufen, wenn die Membranen vor den Extraktionsuntersuchungen in Wasser geschwollen wurden. Hingegen sollte ein vorheriges Schwellen in salzsaurer Lösung keinen negativen Einfluss auf die Extraktionseffizienz haben. Diese Vermutungen konnten auch experimentell bewiesen werden. 3 Membranen mit 30 Gew.-% IF (~100 mg, Ø 40 mm) wurden 30 bzw. 35 Tage lang entsprechend den Membranen im Leaching-Versuch in Wasser bei RT in 25 ml Reinstwasser mit 100 rpm gerührt. Sie wurden zu Beginn und zu Ende ihrer Zeit im Wasser gewogen, wobei ein Gewichtsverlust von etwa 6 - 7 Gew.-% festgestellt wurde.

Anschließend wurden zwei Membrane ausgewählt und einem Extraktionsversuch analog dem in 5 M HCl unterzogen, um so etwaige Auswirkungen des Leachings auf die Extraktionsfähigkeit zu untersuchen. Abbildung 75 zeigt deutlich, dass nach

vorangehenden Schwellen der Cyphos® IL 101 Membrane in Wasser keine Extraktion von Zn aus 5 M HCl stattfindet, während vorheriges Schwellen in 5 M HCl keinen Einfluss auf die Extraktion ausübt. Die Messung der Zinkkonzentration nach 26 Stunden Versuchsdauer (5 M HCl Lösung) zeigte einen Konzentrationsverlust von ~14% Zn (II) und entspricht damit der Extraktionsfähigkeit einer ‚frischen‘ Membran.

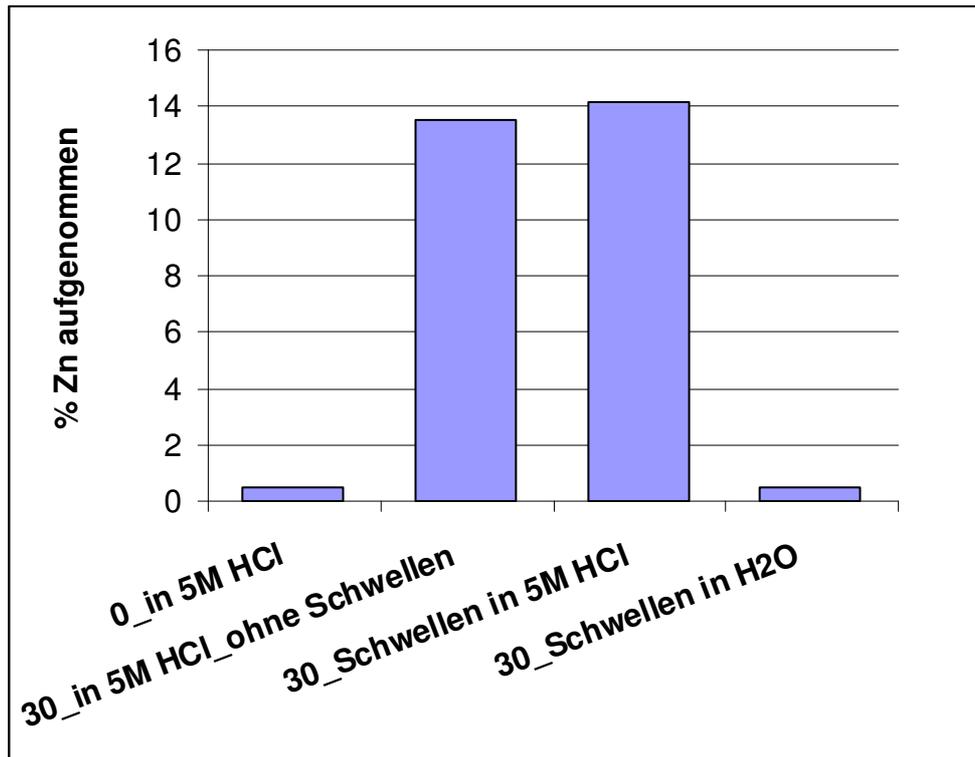


Abbildung 75. Extraktion von Zn aus unterschiedlichen Lösungen nach 26 Stunden_Vergleich (0 bedeutet 0% IF, 30 bedeutet 30% IF).

An Hand der gewonnen Erkenntnisse hinsichtlich Stabilität und Extraktionsverhalten wurde unter optimierten Bedingungen versucht, eine quantitative Extraktion von Zink aus 5 M HCl Lösung zu erreichen und anschließend mit 1 M H₂SO₄ wieder rückzuextrahieren. Dazu wurde eine Extraktion mit einer Membran (300 mg, Ø 65 mm) mit 30 Gewichtsprozent Cyphos® IL 101 in 50 mL 5 M HCl Lösung mit einer Zinkkonzentration von 21.5 mg L⁻¹ (entspricht 1/10 der molaren IF-Konzentration in der Membran) durchgeführt. Unter diesen Bedingungen konnte in 50 Stunden quantitativ das gesamte Zink extrahiert werden und in etwa 90 Stunden über 80% des von der Membran aufgenommenen Zinks wieder rückextrahiert werden.

Die Membran wurde sowohl vor als auch nach den einzelnen Versuchen gewogen. Es wurde in beiden Fällen eine Gewichtszunahme durch den Versuch festgestellt. Dieser kann durch die Aufnahme der Zinkspezies, die kurzfristige Gewichtszunahme durch 5 M Salzsäure und den Ionenaustausch der Chloridionen durch Hydrogensulfationen erklärt werden.

5.2. Extraktionsversuche an Realgemischen

5.2.1. Charakterisierung von Abwasserproben

Um das Extraktionspotential ionischer Flüssigkeiten an realen Matrices zu testen, wurden verschiedene Abwässer auf ihre Eignung überprüft. Gesamtmetallkonzentration in der unfiltrierten Probe, pH-Wert, Leitfähigkeitswert (EC) und der Schwebstoffgehalt (x_{ss}) sind in folgender Tabelle (Tabelle 29) zusammengefaßt.

	Abwasser					
	1	2	3	4	5	6
Ag	24.3	36.2	0.23	<LOD	<LOD	<LOD
As	2.05	2.68	0.18	12.8	1.31	10.4
Cd	<LOD	0.04	<LOD	0.053	<LOD	0.28
Cr	145	187	88.3	1.64	7.14	18.2
Cu	217	181	93.5	22.8	3.58	5.62
Hg	0.13	0.18	<LOD	0.59	<LOD	<LOD
Ni	78.5	106	47.9	56.4	20.0	18.1
Pb	<LOD	0.74	<LOD	412	0.70	82.6
Pt	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.06	<LOD
S	399023	459447	766845	615256	3134785	277468
Sn	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.36	0.28
Zn	3.49	6.11	8.24	40.6	11.8	93.7
pH	9.3	9.4	8.5	7.9	7.7	7.5
ECb	n.a.	n.a.	n.a.	1597	8470	23000
x_{ssc}	137	121	68.8	75.5	411	746

^aGesamtmetall(oid)konzentration in $\mu\text{g L}^{-1}$,

^bEC (Leitfähigkeitswert) in $\mu\text{S cm}^{-1}$, C_{xss} (Schwebstoffgehalt) in mg L^{-1} (Gravimetrische Bestimmung des xss wurde entsprechend DIN 38409-2 durchgeführt);

n.a.: nicht angegeben;

<LOD: Die Metall(oid)konzentration in der Referenzprobe lag unter der Nachweisgrenze

Tabelle 29. Chemische und physikalische Eigenschaften von den für die Extraktionsversuche verwendeten Abwasserproben.

5.2.2. Tröpfchenversuche (LPME)

Die Extraktionsversuche unfiltrierter Abwasserproben wurden mit der unter Punkt 3.1. beschriebenen LPME-Methode durchgeführt.

Das Ziel war, die IF bezüglich ihres Potentials zur (i) weiterführenden Behandlung des Kläranlageneffluents von kommunalen Abwasserreinigungsanlagen und als (ii) einem ersten Reinigungsschritt für industrielle Abwässer, welche hohe Metall(oid)konzentrationen enthalten, zu überprüfen. Zu diesem Zweck wurden Abwässer von sechs verschiedenen Bezugsquellen verwendet, welche zum einen typische Kläranlagenabläufe (Abwasser 1 und 2) als auch unbehandelte industrielle Abwässer (Abwasser 3 - 6) repräsentieren. Weiters wurden die Proben unter Berücksichtigung ihrer chemischen und physikalischen Parameter ausgewählt (Tabelle 29). Um die Vorgänge einer Abwasserreinigungsanlage zu simulieren, wurden die Wasserproben ohne vorherige Filtration oder Zentrifugation verwendet.

Die IF [A336][TS] und [A336][SCN] wurden für die Eliminationsversuche der Abwässer 1 - 3 ausgewählt, da sie in Vorversuchen an Modelllösungen ein exzellentes Extraktionspotential für Ag, Hg und Cu gezeigt haben. Für die Abwässer 4 - 6 wurden die Eliminationsversuche zusätzlich mit [PR₄][TS] durchgeführt, da diese Proben eine andere Zusammensetzung bezüglich Metall(oid)verunreinigung und pH-Wert hatten. Bei diesen Abwasserproben waren die Konzentrationen von Cu und Ag gering, jedoch enthielten sie hohe Konzentrationen an Pb, Cd und Zn (Tabelle 29). Mit [PR₄][TS] konnte in den Vorversuchen an Modelllösungen eine signifikante Reduktion dieser Metalle erreicht werden. Die Ergebnisse der Extraktionsversuche an Realproben sind in Tabelle 30 dargestellt.

Es ist nicht möglich, eine allgemeine Aussage bezüglich des Extraktionspotentials ionischer Flüssigkeiten für Metall(oide) aus realen Abwasserproben zu machen, da der Mechanismus der Extraktion von verschiedenen Faktoren beeinflusst wird. Die Anfangskonzentration der Proben zeigte einen großen Einfluss auf die Extraktionseffizienz der getesteten IF. So war die Pb-Aufnahme aus Abwasser mit einer Konzentration von 412 µg L⁻¹ signifikant höher (≥ 95%) als von Modelllösungen mit einer Konzentration im niedrigen µg L⁻¹-Bereich. Die Extraktionseffizienz von Ni aus

Abwasser 1 und 2 (welche die höchsten Ni-Konzentrationen hatten) lag im Bereich von 86 - 92% und verringerte sich mit niedrigerem Ni-Gehalt. Der gleiche Effekt wurde bei Ag beobachtet. Es konnten bis zu 75% Ag aus einer Abwasserprobe mit hohen Ag-Konzentrationen extrahiert werden, während die Extraktionseffizienz < 45% bei Proben mit < 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ lag. Bei der Extraktion von Zn wurde dieser Effekt jedoch nicht festgestellt. Die Zn-Konzentrationen in den untersuchten Abwasserproben lagen zwischen 3.49 und 40.6 $\mu\text{g L}^{-1}$. Mit den eingesetzten IF konnten zwischen 44 und 70% Zn extrahiert werden. Diese Ergebnisse sind signifikant höher als jene von Modelllösungen. Im Allgemeinen führen jedoch höhere Metallgehalte in wässrigen Lösungen zu höheren Extraktionseffizienzen als Metalle im Spurenbereich.

Ein weiterer Einflussfaktor ist der pH-Wert der Proben. Es ist bekannt, dass die Eliminationseffizienz von Metall(oid)(Komplexen) abhängig von pH-Wert und Ionenstärke ist (Visser et al., 2001). Dieser Effekt erklärt die höhere Elimination von Ni, Zn und Pb aus Abwasser 1 - 4, da der pH-Wert dieser Proben zwischen 7.9 und 9.4 und damit deutlich höher ist als jener der Modelllösungen (pH-Wert 7.5).

Ein weiterer Einflussfaktor ist der Schwebstoffgehalt. Metall(oid)e sind je nach Charakteristik unterschiedlich zwischen flüssiger und fester Wasserphase verteilt (Popp et al., 2008). Um den Einfluss der Konzentration an Schwebstoffen und der daraus resultierenden Affinität für Metall(oid)e zu untersuchen, wurden die Konzentrationen in unfiltrierten Proben bestimmt und auch die Extraktionsversuche in unfiltrierten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass Abwässer, welche hohe Gehalte an Schwebstoffen enthalten (Abwasser 5 und 6) im allgemeinen niedrige Extraktionsraten zeigen. Außerdem wurden bei diesen Proben hohe Leitfähigkeitswerte (8470 in Abwasser 5 und 23000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ in Abwasser 6) gemessen, was wiederum auf eine hohe Kontamination von vollständig gelösten Feststoffen (TDS) hinweist. Somit kann gezeigt werden, dass sowohl der Schwebstoffgehalt als auch der Gesamtgehalt gelöster Feststoffe den Extraktionsmechanismus beeinflusst und die Extraktionseffizienz verringert.

	Abwasser 1		Abwasser 2		Abwasser 3				
	[A336][TS]	[A336][SCN]	[A336][TS]	[A336][SCN]	[A336][TS]	[A336][SCN]			
Ag	68%	86%	75%	72%	43%	25%			
As	-	-	10%	7%	5%	9%			
Cd	*	*	*	*	*	*			
Cr	-	-	14%	8%	9%	6%			
Cu	73%	73%	92%	61%	60%	24%			
Hg	89%	52%	*	*	*	*			
Ni	86%	86%	96%	90%	36%	-			
Pb	*	*	14%	-	*	*			
Pt	*	*	*	*	*	*			
Sn	*	*	*	*	*	*			
Zn	65%	69%	79%	73%	69%	44%			
	Abwasser 4			Abwasser 5			Abwasser 6		
	[A336][TS]	[A336][SCN]	[PR ₄][TS]	[A336][TS]	[A336][SCN]	[PR ₄][TS]	[A336][TS]	[A336][SCN]	[PR ₄][TS]
Ag	*	*	*	*	*	*	*	*	*
As	10%	8%	-	-	-	-	-	-	-
Cd	-	-	-	*	*	*	-	-	-
Cr	13%	20%	13%	18%	10%	12%	26%	3%	5%
Cu	45%	44%	53%	22%	15%	20%	10%	-	-
Hg	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ni	-	43%	48%	18%	8%	14%	-	-	-
Pb	5%	79%	90%	-	9%	-	7%	-	-
Pt	*	*	*	31%	33%	-	*	*	*
Sn	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Zn	57%	68%	86%	13%	-	8%	9%	-	-

-: Extraktionseffizienz < 5%; *: Konzentration in der Referenzprobe < LOD

Tabelle 30. Extraktionseffizienz [%] von ionischen Flüssigkeiten für Metall(oid)e aus Abwasser nach einer Extraktionszeit von 120 min (n=3).

5.2.3. Adsorptionstests mit MBA Schlamm

Am Institut SIG wird seit ca. drei Jahren eine Membranbelebungsanlage mit einem Belebungsbeckenvolumen von 3,2 m³ mit einer täglichen Beschickungsmenge von ca. 2 m³ betrieben. Ca. alle 4 Wochen erfolgt ein Schlammabzug von ca. 780 L um die Trockensubstanz im Bereich zwischen 14 g L⁻¹ auf 10 g L⁻¹ zu halten. Die Anlage wird mit einem Gemisch aus kommunalem und Toilettenabwasser betrieben.

Für die Adsorptionsversuche wurde Schlamm aus der MBA Anlage während der Belüftungsphase entnommen und die Trockensubstanz bestimmt. Für die Testlösungen wurden 100 mL Schlamm mit 20 g, 5 g, 2 g und 1 g von den IF ([A336][TS] und

[A336][MTBA) versetzt und über Nacht geschüttelt. Die IF wurden aus dem Gemisch mit 20 mL Ethylacetat extrahiert, zentrifugiert, nach der Phasentrennung wurde das Ethylacetat entnommen und eingedampft. Der Rückstand wurde auf 10 mL mit Reinstwasser aufgefüllt, mit 3 mL H₂O₂ und 2 mL 67%-iger HNO₃ versetzt und im Mikrowellengerät aufgeschlossen. 10 mL des verbliebenen Schlamms wurden nach der Zentrifugation entnommen und nach dem gleichen Verfahren aufgeschlossen (Abbildung 76).

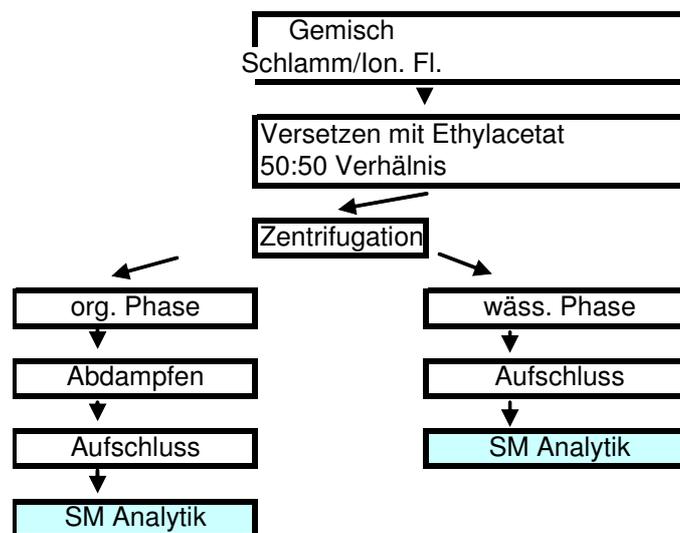


Abbildung 76. Schema der Vorgangsweise bei der Probenvorbereitung.

Um eine Verteilung zwischen IF und Schlamm über einen großen Konzentrationsbereich beobachtet zu können, wurde eine Menge zwischen 1 bis 20 g IF jeweils 100 mL Schlamm zugesetzt. Um einen einwandfreien Aufschluss der ionischen Flüssigkeit zu gewährleisten, wurde je Aufschluss etwa 0,2 g IF aufgeschlossen.

Gemisch (Schlamm+ionische Flüssigkeit) Ansatz			
Probenbezeichnung	Schlamm (ml)	IF (g)	IF (Substanz)
Probe 1	100	20	[A336][TS]
Probe 2	100	20	[A336][MTBA]
Probe 3	100	5	[A336][TS]
Probe 4	100	5	[A336][MTBA]
Probe 5	100	2	[A336][TS]
Probe 6	100	2	[A336][MTBA]
Probe 7	100	1	[A336][TS]
Probe 8	100	1	[A336][MTBA]

Tabelle 31. Adsorptionsversuch mit verschiedenen Massen an IF [A336][TS] und [A336][MTBA].

Um den Einfluss der ionischen Flüssigkeiten auf die Konzentration und Sorption von Schwermetallen an IF zu untersuchen, wurden IF bei Zugabe im Bereich von 1 bis 20 g/100 mL untersucht. Es wurden sowohl die Konzentrationen in den IF als auch jene im Schlamm bestimmt. Die Auswirkungen, die die IF auf die Konzentrationen im Schlamm haben, sind für die Elemente Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} und Cr^{3+} in Abbildung 77 und Abbildung 78 dargestellt.

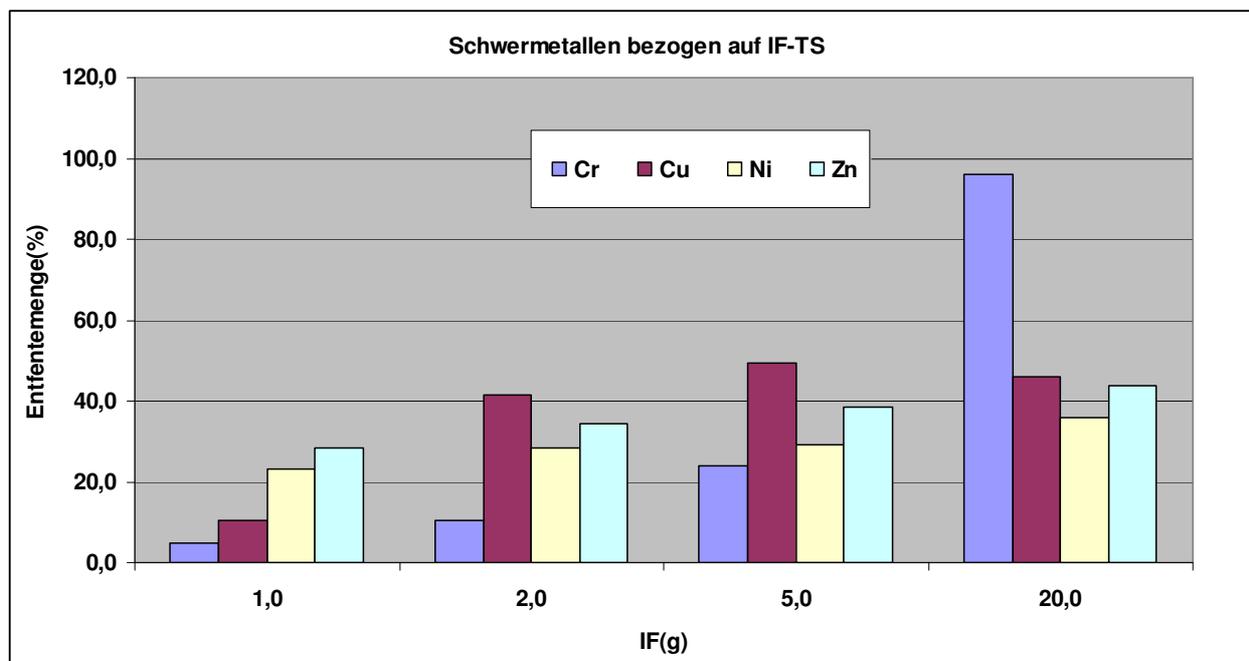


Abbildung 77. Entfernungsraten für Cr, Cu, Ni und Zn aus Schlamm für verschiedene Konzentrationen an IF [A336][TS].

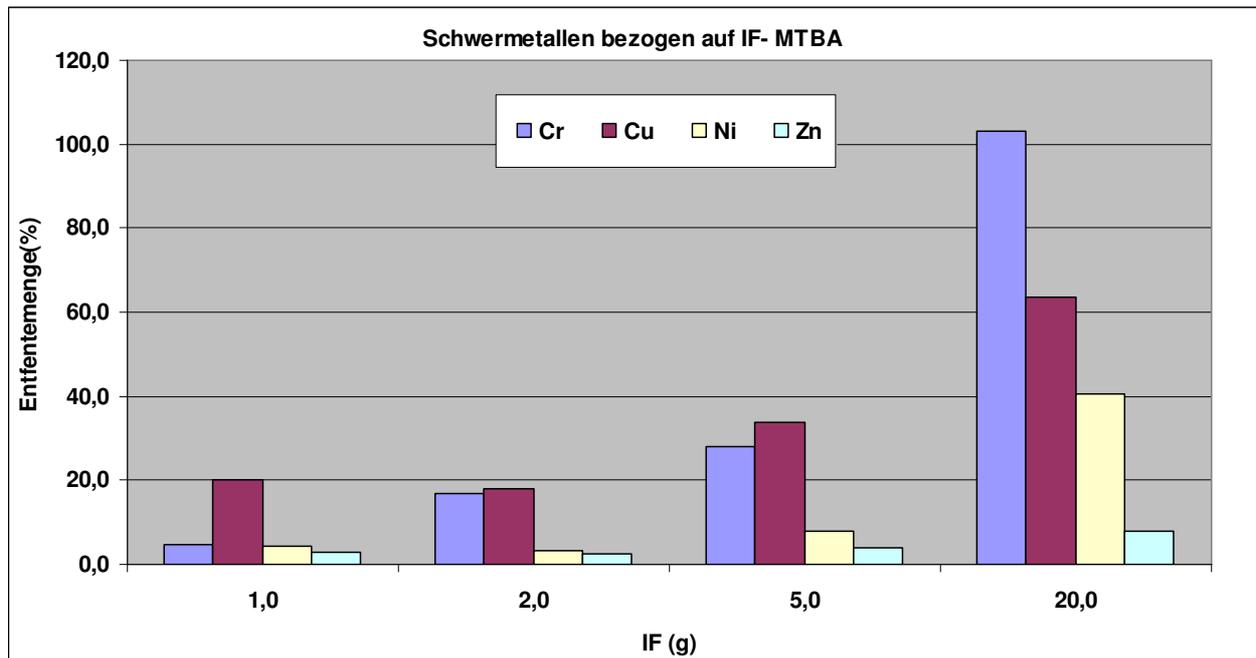


Abbildung 78. Entfernungsraten für Cr, Cu, Ni und Zn aus Schlamm für verschiedene Konzentrationen an IF [A336][MTBA].

Die Entfernungsraten erhöhten sich mit zunehmender Masse der IF, aber für die entfernten Schwermetalle aus dem Schlamm (IF- Schlamm) blieben sie in jedem Fall annähernd gleich hoch. Die Chromwerte scheinen durch die Verunreinigung der IF verfälscht zu sein. Für die beiden IF konnte eine unterschiedliche Charakterisitik beschrieben werden. Während die Entfernungsraten für Cu, Ni und Zn bei [A336][TS] annähernd gleich zwischen 30 und 45 % lagen, waren die Ergebnisse für die [A336][MTBA] Proben eher von der Zugabe von IF zum Schlamm geprägt. Zn konnte kaum entfernt werden. Die Feststellung ist wichtig, dass in den IF fast kein Cd^{2+} gefunden wurde, entweder aufgrund seiner geringen Konzentration oder der Ineffizienz der IF. Die Entfernungseffizienz von Cu^{2+} , Ni^{2+} , und Cr^{3+} durch die IF [A336][TS] waren höher als die der IF [A336][MTBA].

Betrachtet man die verbliebene Schlammphase nach Abtrennung der IF, dann sieht man, dass ein sehr hoher Prozentsatz von sämtlichen Metallen aus dieser Phase entfernt wurde. In manchen Fällen wurden höhere Werte in den Proben nach der Extraktion gemessen, was theoretisch mit negativen Eliminationsraten verbunden wäre. Diese Werte wurden in Abbildung 79 und Abbildung 80 nicht eingezeichnet.

Gleichzeitig wurden nicht alle Schwermetalle in adäquaten Konzentrationen in den IF wiedergefunden, was auf einen Optimierungsbedarf der Methode hindeutet.

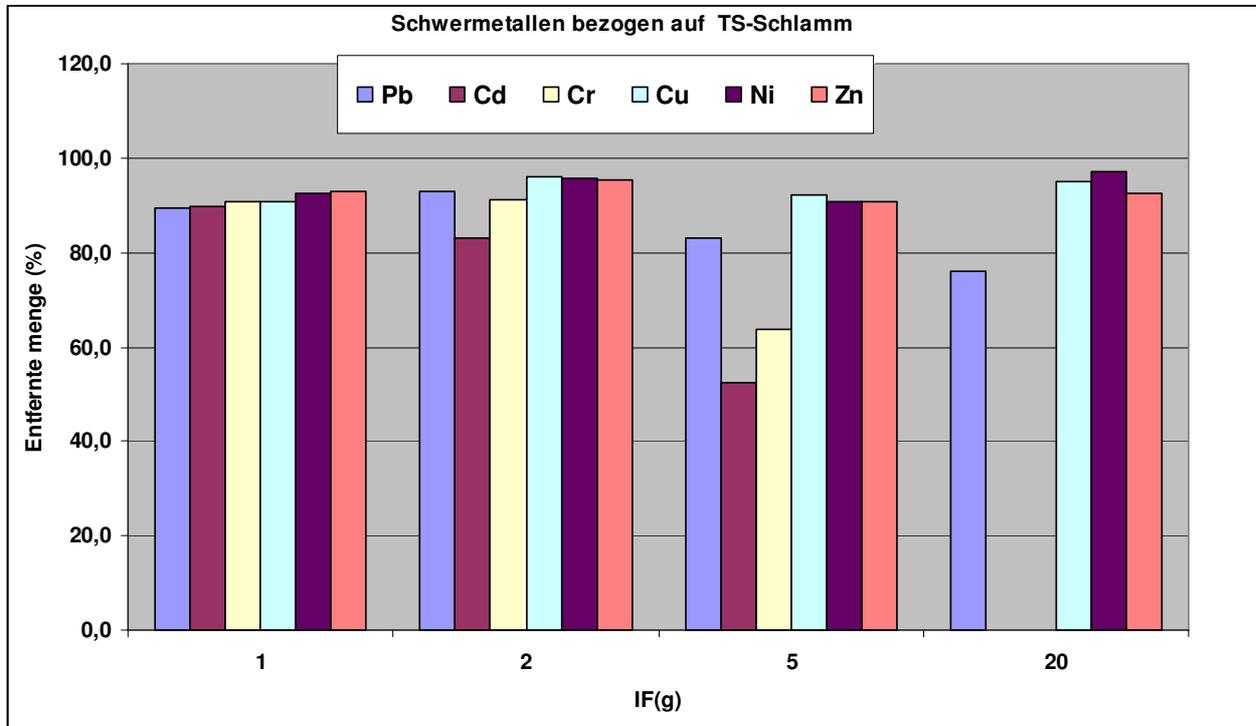


Abbildung 79. Schwermetalle, die aus dem Schlamm mittels IF [A336][TS] entfernt wurden (in %).

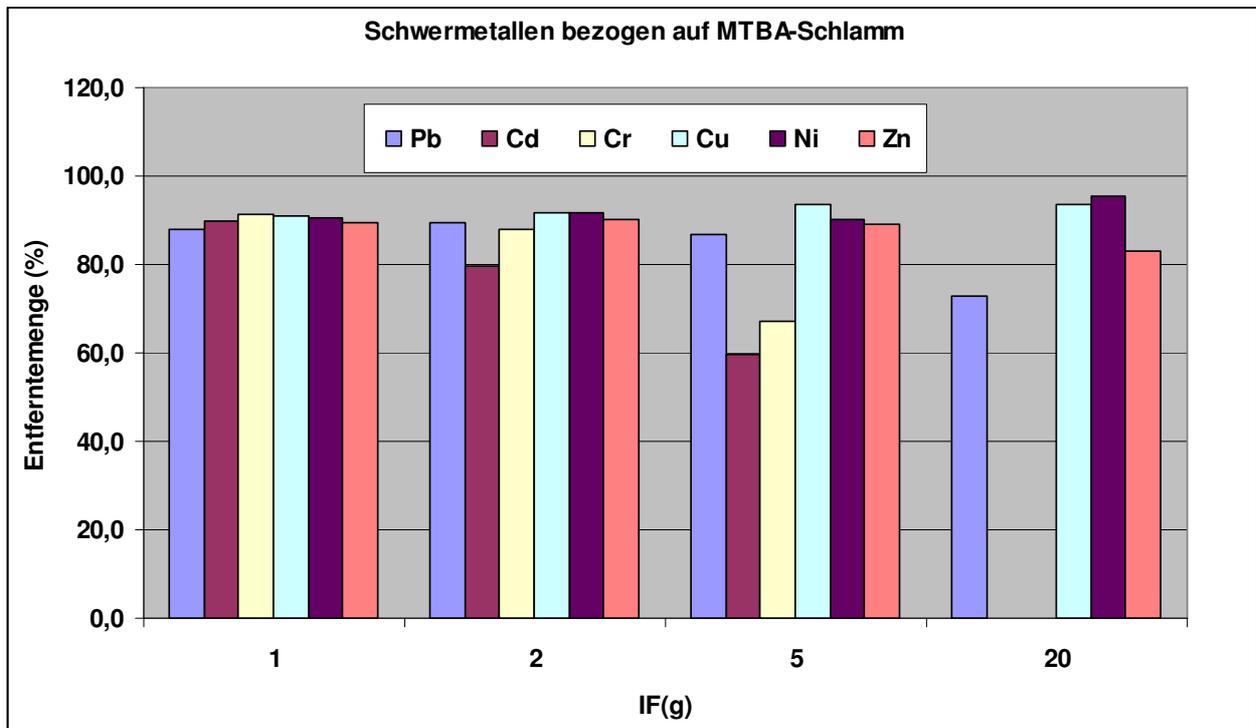


Abbildung 80. Schwermetalle, die aus dem Schlamm mittels IF [A336][MTBA] entfernt wurden (in %).

6. BETRIEB DER VERSUCHSKLÄRANLAGE

Die Belebungsbecken wurden mit Belebungsschlamm aus der Klosterneuburger Kläranlage beimpft und mit Zulauf auf ein Volumen von 4,5 L aufgefüllt, sodass die Schlammkonzentration 2 g L^{-1} erreichte.

Nach dem Einlaufen der Versuchsanlage wurden am 26. 08. 2010 die ionischen Flüssigkeiten [A336][TS] und [A336][MTBA] zudosiert: 500 ml der IF [A336][TS] in BB1 und 500 ml IF [A336][MTBA] in BB2; BB3 wurde ohne IF als Referenzanlage geführt. Mittels Magnetrührer wurden in den BB die unterschiedlichen Phasen (Schlamm, Flüssigkeit und IF) auch während der Nicht-Belüftungs-Phase vermischt um einen besseren Kontakt zwischen der Oberfläche des Schlammes, des Abwassers und der jeweiligen ionischen Flüssigkeit, sowie eine bessere Adsorption der Schwermetalle an die ionischen Flüssigkeiten zu gewährleisten.

Aus dem Zulaufbehälter mit einem Füllvolumen von 20 L wurde das Abwasser kontinuierlich in die drei BB gepumpt. Die Fließrate der Pumpe betrug an Werktagen 2,0 L/d und an Wochenenden zwischen 0,48 und 0,62 L/d. Da die IF leichter waren als Wasser, wurde der Wasserspiegel in allen drei BB wesentlich über dem seitlichen Ablauf gehalten, und so verhindert, dass zu viel aufschwimmende IF aus den Belebungsbecken in die AB1 und AB 2 überlaufen. An Werktagen wurde 2 mal pro Tag (in der Früh und am späten Nachmittag) aus dem Ablaufbecken der Überstand abdekantiert und der Schlamm in das jeweilige BB rückgeführt. Aufschwimmende IF wurden ebenfalls zurückpipettiert. Dieser Schritt diente dazu, Verluste von Schlamm und IF zu verhindern.

Belüftung:

Um sowohl eine Nitrifikation als auch Denitrifikation zu gewährleisten wurde Luft mittels einer Belüftungspumpe eingetragen, verteilt und an den Schlauchenden mit je einem Aquarienstein verteilt. Die Regelung der Intervalle erfolgte mit einer Zeitschaltuhr.

Datum	Belüftungsdauer	Nicht-Belüftungsdauer
ab 17.08.2010	2 h 36 min	15 min
ab 23.08.2010	1 h	30 min
ab 10.09.2010	1 h	1 h

Tabelle 32. Belüftungszeiten.

Zulauf und Zulaufraten:

Der Zulaufbehälter wurde mit 20 L Abwasser befüllt, welches sich zu 2/3 Kommunalabwasser und 1/3 Toilettenabwasser aus dem Universitätsgebäude zusammensetzte. Zur Erhöhung des TOC-Gehaltes im Zulauf wurde das Abwasser mit Glukose (Tabelle 33) versetzt, um einen Gehalt zwischen 700 und 950 mg L⁻¹ TOC zu erreichen. Zusätzlich wurde zwischen dem 16.8. und dem 26.8.2010, bei jeder Neubefüllung des Zulaufes, zur Erhöhung der Schwermetallkonzentration ein mit NaOH neutralisiertes Rauchgaswaschwasser (RGWW) aus der MVA Spittelau hinzugefügt. Dies erwies sich als nicht zielführend, da es einerseits zu Ausfällungen sowohl in der flüssigen Phase als auch zu Präzipitationen am Glas kam, was zur Verstopfung der Schläuche führte. Da Messungen auch zeigten, dass die Schwermetallkonzentration im dosierten Zulauf trotzdem sehr gering war, wurde die Dosierung wieder eingestellt.

Am 25.08.2010 wurden in das BB1 500 mL der IF [A336][TS] und in das BB2 500 mL [A336][MTBA] zugefügt. Die IF blieben, da mit Wasser nicht mischbar, an der Oberfläche, wurden aber während der Belüftung mit der Flüssigphase intensiv vermischt.

Datum	Uhrzeit	Glukose- Einwaage (g)	Füllvolumen des Zulaufes (L)
23. 08. 2010	12:40	5,2 g	Je Belebungsbecken
23. 08. 2010	17:10	6,9 g	22,55 (20 L Abwasser + 1,8 L RG- waschwasser + 0,2 L 1 N NaOH + ca. 0,5 L Abwasser mit Glucose versetzt)
26. 08. 2010	13:10	10	22,55 (20 L Abwasser + 1,8 L RG- waschwasser + 0,2 L 1 N NaOH + ca. 0,5 L Abwasser mit Glucose versetzt)
30. 08. 2010	14:20	10	20
01. 09. 2010	15:45	15	20
03. 09. 2010	16:00	47	20
08. 09. 2010	10:00	25	20
10. 09. 2010	vormittags	25	20
14. 09. 2010	14:20	25	20
16. 09. 2010	11:30	25	20
20. 09. 2010	9:30	25	20
23. 09. 2010	11:20	25	20
28. 09. 2010	10:10	25	20

Tabelle 33. Zugabe von Glukose und RGWW in den Zulaufbehälter.

Die Zuführung von Abwasser erfolgte mit einer Präzisionsschlauchpumpe, die vor Beginn der Versuche kalibriert wurde. Die Zulaufmengen waren unter der Woche höher als am Wochenende, um das Fassungsvermögen der Ablaufbehälter nicht zu überschreiten (Tabelle 34).

Datum	Uhrzeit	Rpm	mL h ⁻¹
23. 08. 2010	12:40	5,5	2011
27. 08. 2010	15:45	1,5	618
03. 09. 2010	17:00	1,1	479
06. 09. 2010	9:15	5,5	2010
07. 09. 2010	18:15	4,0	1487
08. 09. 2010	11:10	5,5	2011
10. 09. 2010	13:15	1,4	584
13. 09. 2010	11:15	5,5	2011
17. 09. 2010	13:15	1,4	584
20. 09. 2010	8:50	5,5	2011
24. 09. 2010	10:00	1,4	584
27. 09. 2010	Früh	5,5	2011

Tabelle 34. Fließrate vom Zulauf in die BB ab Zeitpunkt.

Probenahme:

Die regelmäßigen Probenahmen erfolgten wochentags immer in der Früh aus den über Nacht bzw. über das Wochenende angesammelten Abläufen. Die Proben aller drei Abläufe wurden so entnommen, dass sie möglichst frei von IF und Schlamm waren, einerseits um den Verlust beider gering zu halten, andererseits um möglichst homogene Proben ziehen zu können. Die Probenahme aus AB 3 erfolgte nachdem sich der Schlamm soweit abgesetzt hatte, dass die Entnahme einer schlammfreien Phase möglich war. Der abgesetzte Schlamm wurde anschließend in das entsprechende Belebungsbecken rückgeführt. In AB 1 und 2 wurde das aufschwimmende Schlamm-IF-Gemisch abdekantiert oder mit einer Spritze abgezogen und in die Belebungsbecken zurückgeführt. Die Probenahme erfolgte dann aus der mit IF und Schlamm gering belasteten Phase. Die Proben zur Analyse der Schwermetalle sowie zur Ermittlung der zugehörigen Trockensubstanz wurden mit Spritzen aus dem aufschwimmenden IF-Schlamm-Gemisch in den Belebungsbecken während der Nichtbelüftungsphasen entnommen. Der Zulauf wurde nach der Befüllung bzw. nach der Glukosedosierung beprobt.

Sämtliche anderen Proben, die der Ermittlung der Trockensubstanz dienten, wurden während der Belüftungsphasen direkt aus den Abläufen der Belebungsbecken entnommen.

Die Proben für die abfiltrierbaren Stoffe (ABF) entstammen im Fall der AB 1 und AB 2 der flüssigen Phase zwischen abgesetztem Schlamm und aufschwimmendem IF-Schlamm-Gemisch. Die AFS-Probe aus AB 3 wurde aus der flüssigen Phase über dem abgesetzten Schlamm gezogen.

Probenaufbereitung und Analysen

Vor den Analysen wurden die Proben wie folgt filtriert:

DOC (Ablauf 1-3): Druckfiltration durch 0,45 µm Filter, anschließend Filtration durch einem 0,2 µm Nylon-Spritzenvorsatzfilter. Dieser Filtrationsvorgang wurde gewählt, weil sich die IF durch den ersten Filtrationsschritt nicht vollständig entfernen ließ.

TOC (Zulauf): unfiltriert, homogenisiert. NH₄-N und NO₃-N (Ablauf 1-3, Zulauf): 0,45 µm Nylonfilter-Spritzenaufsatz.

Die Zugabe beider IF erfolgte während einer Belüftungsphase. Die IF [A336][TS] im BB1 schäumte anfangs stark auf und bildete große ölige Tropfen, die schlecht emulgierten und trotz Belüftung und eingeschaltetem Magnetrührer im oberen Fünftel des Belebungsbeckens verblieben. Die ersten beiden Tage nach der Zugabe verband sich [A336][TS] nur wenig mit dem Schlamm und bildete während der Nichtbelüftungszeit eine relativ homogene, aufschwimmende Phase. Ab dem zweiten Tag war, sowohl im Ablauf als auch im Belebungsbecken, eine stetige Abnahme des Schlammes festzustellen. 1,5 Wochen nach Zugabe von [A336][TS] war im Belebungsbecken sowie im Ablauf kein abgesetzter Schlamm mehr zu finden. Die Konsistenz und Farbe der aufschwimmenden Schicht veränderte sich ebenso. Die anfangs gelbe, relativ homogene Phase [A336][TS] verfärbte sich zuerst grünlich, in weiterer Folge ausgeprägt dunkelgrün und etwa 2-3 Wochen nach Zugabe bräunlich-grün. Zusätzlich wurde sie inhomogener und nahm Schlamm auf, sodass sich schließlich eine aufschwimmende, grünbraune, inhomogene Phase aus IF, Flüssigkeit, Schlamm und Luft bildete, wovon sich während der Belüftung immer wieder einzelne „Schwaden“ ablösten.

Die IF [A336][MTBA] in BB 2 schäumte während der Zugabe nicht so stark auf wie [A336][TS], war wesentlich besser und feiner emulgiert als [A336][TS] und wurde während der Belüftung größtenteils mit dem Belebungsbeckeninhalt vermischt. In den Nichtbelüftungsphasen schwamm sie ebenso wie [A336][TS] auf. Weiters war die Konsistenz der aufschwimmenden Phase homogener als die der [A336][TS] und nicht so voluminös. Zeitgleich mit BB 1 nahm der Schlamm in BB 2 stetig ab. Die aufschwimmende Phase nahm zwar ebenfalls etwas Schlamm auf, wirkte aber weiterhin homogener als die im BB 1.

Die flüssige Phase beider mit IF versetzter Belebungsbecken veränderte sich von anfangs nur schwach trüb auf mit abnehmendem Schlammgehalt zunehmend bräunlich trüb. Ab dem Zeitpunkt, ab dem sich kein Schlamm mehr absetzte, veränderte sich auch die Farbe der Trübung von bräunlich auf milchigweiß.

In AB 2 war, aufgrund der besseren Durchmischung der IF [A336][MTBA] in BB 2, in den ersten Tagen nach der IF – Zugabe eine 0,5- 4 mm dicke aufschwimmende IF Phase erkennbar. In AB 1 blieb es in der Regel bei einem unter 1 mm dicken IF Film. Allerdings wurden zwischenzeitlich immer wieder Schwaden des IF-Schlamm-Gemischs aus dem BB 1 ausgetragen. In Summe wurde somit aus beiden Belebungsbecken ein beträchtlicher, mit Fortschreiten der Zeit abnehmender, Anteil der IF in die Abläufe ausgetragen. Neben den aufschwimmenden IF war in den AB 1 und AB 2 eine weißliche Trübe in der Flüssigphase zu erkennen, welche möglicherweise ebenfalls ein Teil der IF war. Diese Trübung konnte erst durch eine Filtration durch einen 0,2 µm Filter entfernt werden.

TOC im Zulauf und DOC in den drei Abläufen

In Abbildung 81 und Abbildung 82 sind die Kurven des TOC im Zulauf und der DOC-Konzentrationen in den 3 Abläufen gegenüber gestellt. Während die Zulaufkonzentration zu Beginn sehr gering war, wurden mit Glucose die Konzentrationen auf Werte zwischen 750 und 800 mg L⁻¹ C gebracht. Diese Erhöhung war notwendig, weil die Anlage ohne Nachklärbecken betrieben wurde und die Flüssigkeitsdurchsätze so gering als möglich gehalten werden sollten. Wegen des

fehlenden Nachklärbeckens wurde der TOC-Gehalt im Zulauf mit den DOC-Werten der Abläufe verglichen, damit nicht der ausgetragene Schlamm mit analysiert wird.

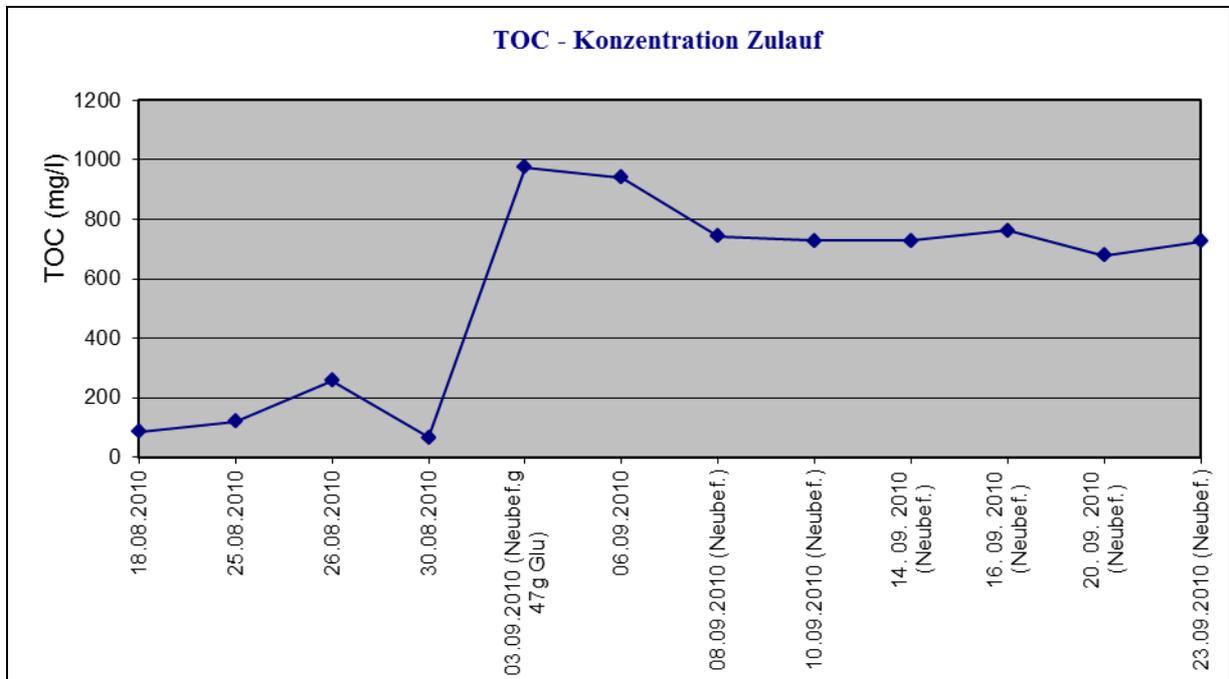


Abbildung 81. TOC-Konzentration (mg L⁻¹) im Zulaufbecken.

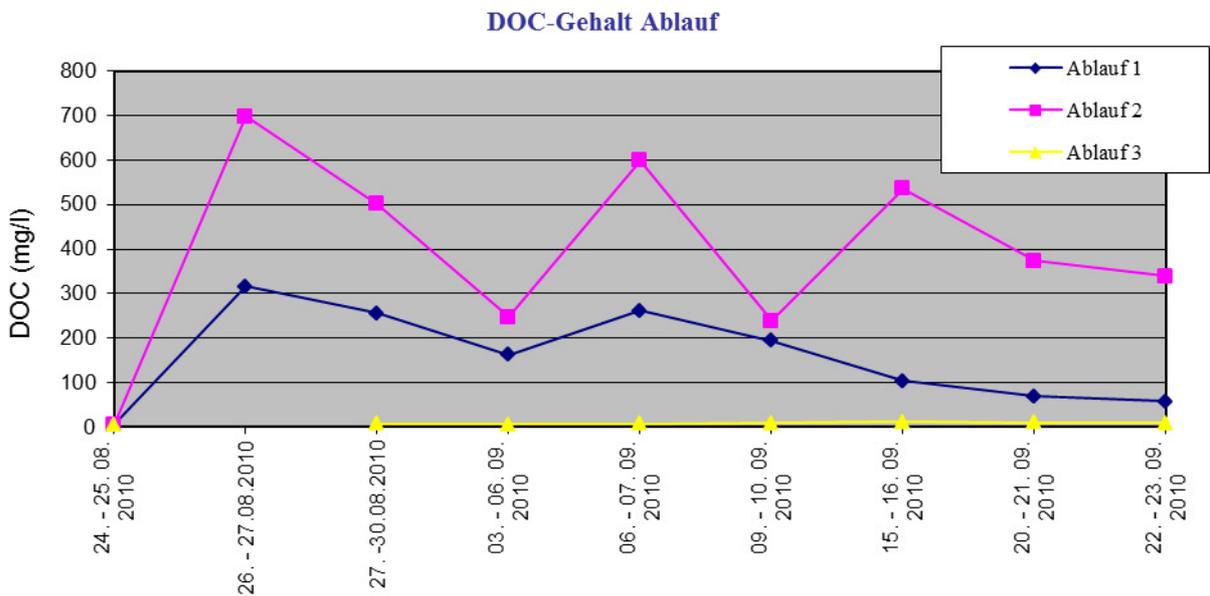


Abbildung 82. DOC-Konzentration (mg L⁻¹) in den Ablaufbehältern.

Der DOC war im Ablauf 3 der Vergleichsanlage über den gesamten Zeitraum im Bereich von 3-13 mg L⁻¹ C und die Entfernungsraten zwischen 95%-99%. Die Abläufe,

die von den IF beeinflusst waren, übertrafen kurz nach der Zugabe die Zulaufkonzentration bei Weitem, was auf ein Ausbluten der IF schließen lässt. Zusätzliche Versuche zeigten, dass zwischen 2-13% der Substanzen in die filtrierbare Phase gehen können.

Zur Beurteilung der Löslichkeit wurden die IF [A336][TS] und [A336][MTBA] in Wasser und in Salz aufgelöst (10 mmol CaCl₂) und dann der DOC gemessen. Die Löslichkeit in H₂O und CaCl₂ war nahezu identisch, und liegt zwischen 3-5% für [A336][TS] und zwischen 10 -12% für [A336][MTBA].

	Fließrate			
	(l/d)	Ablauf 1 (mg/d)	Ablauf 2 (mg/d)	Ablauf 3 (mg/d)
24. - 25.08.2010	2,01	12	12	13
26. - 27.08.2010	2,01	635	1401	-
27. - 30.08.2010	0,62	159	311	5
03. - 06.09.2010	0,48	78	119	3
06. - 07.09.2010	2,01	525	1204	15
09. - 10.09.2010	2,01	390	480	18
15. - 16.09.2010	2,01	209	1077	25
20. - 21.09.2010	2,01	141	750	21
22. - 23.09.2010	2,01	116	681	18

Tabelle 35. DOC Frachten in den Abläufen.

	Fließrate (l/d)	Zulauf (mg/d)
ab bis +1d		
18.08.2010	2,01	173
25.08.2010	2,01	241
26.08.2010	2,01	519
30.08.2010	2,01	136
03.09.2010	0,48	468
06.09.2010	2,01	1891
08.09.2010	2,01	1493
10.09.2010	0,58	423
14.09.2010	2,01	1465
16.09.2010	2,01	1532
20.09.2010	2,01	1363
23.09.2010	2,01	1457

Tabelle 36. TOC Frachten im Zulauf.

Für die Berechnungen der Entfernungsraten in den einzelnen Becken wurden die TOC-Konzentrationen der neu angesetzten Zuläufe und die DOC-Gehalte der Abläufe des

darauf folgenden Tages bzw. montags nach dem Wochenende herangezogen (Abbildung 83).

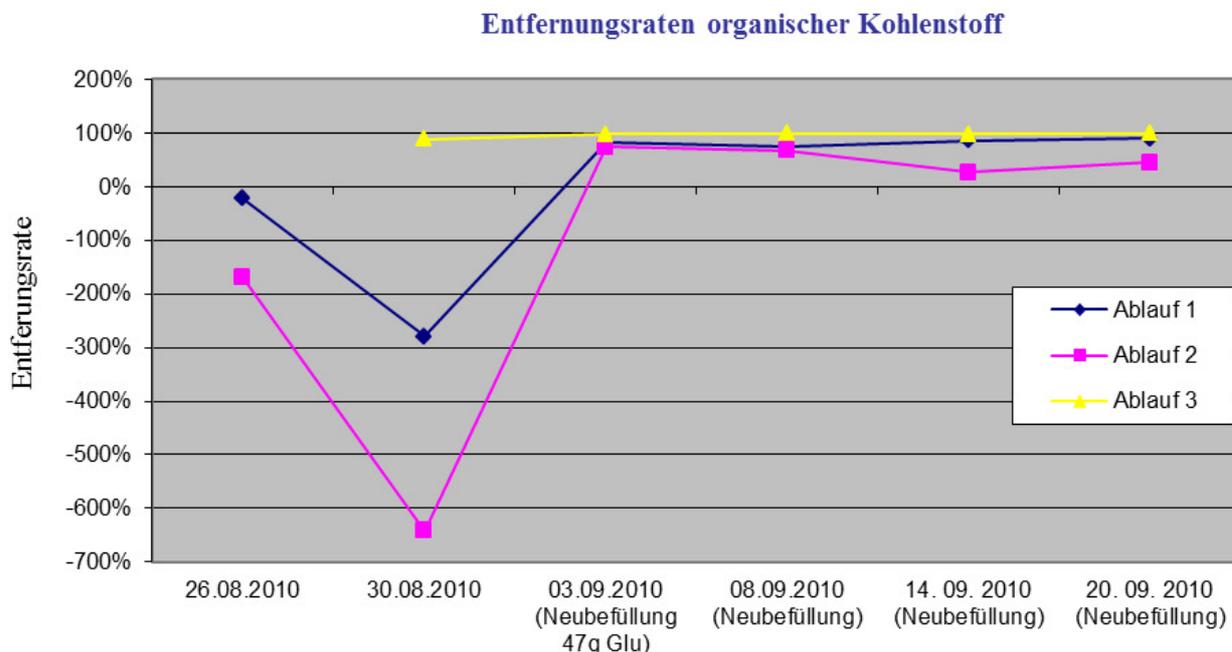


Abbildung 83. Entfernungsraten des TOCs in den jeweiligen AB 1 – 3.

Es zeigt sich, dass der Kohlenstoffabbau im Vergleichstank hervorragend funktionierte, dass aber durch den Austrag an IF negative Entfernungsraten errechnet wurden.

Zur Bestimmung der Trockensubstanz (TS) des Schlammes bzw. des oben aufschwimmenden Gemischs (bestehend aus IF, Schlamm, Wasser und Luftbläschen) wurden ca. 10 g aus den jeweiligen BB entnommen. Die gezogenen Proben waren wegen der Zusammensetzung dieser Phase sehr inhomogen und die ermittelte TS war mit höheren Standardabweichungen behaftet. Die Proben wurden mit einem Faltenfilter filtriert und anschließend über Nacht getrocknet. Der während des Trocknungsvorgangs durch den Filter permeierende Anteil der IF („Filterdurchgang“) wurde aufgefangen und in der Berechnung als Anteil der Trockensubstanz berücksichtigt. Die TS-Werte sind auf die aufschwimmende Phase bezogen.

Datum	IF aus Belebungsbecken	g TS/1000 g IF-Schlamm-Gemisch	
27. 09. 2010	Belebung 1	343	Rückstand in Filter und Becherglas
		198	Rückstand im Filter
		42,1 %	Filterdurchgang IF
	Belebung 2	208	Rückstand in Filter und Becherglas
		207	Rückstand im Filter
		0,18 %	Filterdurchgang

Tabelle 37. Trockensubstanz-Bestimmung des aufschwimmenden IF-Schlamm Gemischs.



Abbildung 84. Probe aus dem BB2 nach dem Trockenvorgang.

Aus Abbildung 84 ist zu erkennen, dass wesentlich mehr IF [A336][TS] (BB 1) durch den Faltenfilter permeiert als IF [A336][MTBA] (BB 2).

Im Gegensatz zu den auf die aufschwimmende Phase bezogenen Ergebnisse (s.o.) sind die folgenden in Abbildung 85 dargestellten Ergebnisse auf die gesamten Belebungsbeckenvolumina bezogen.

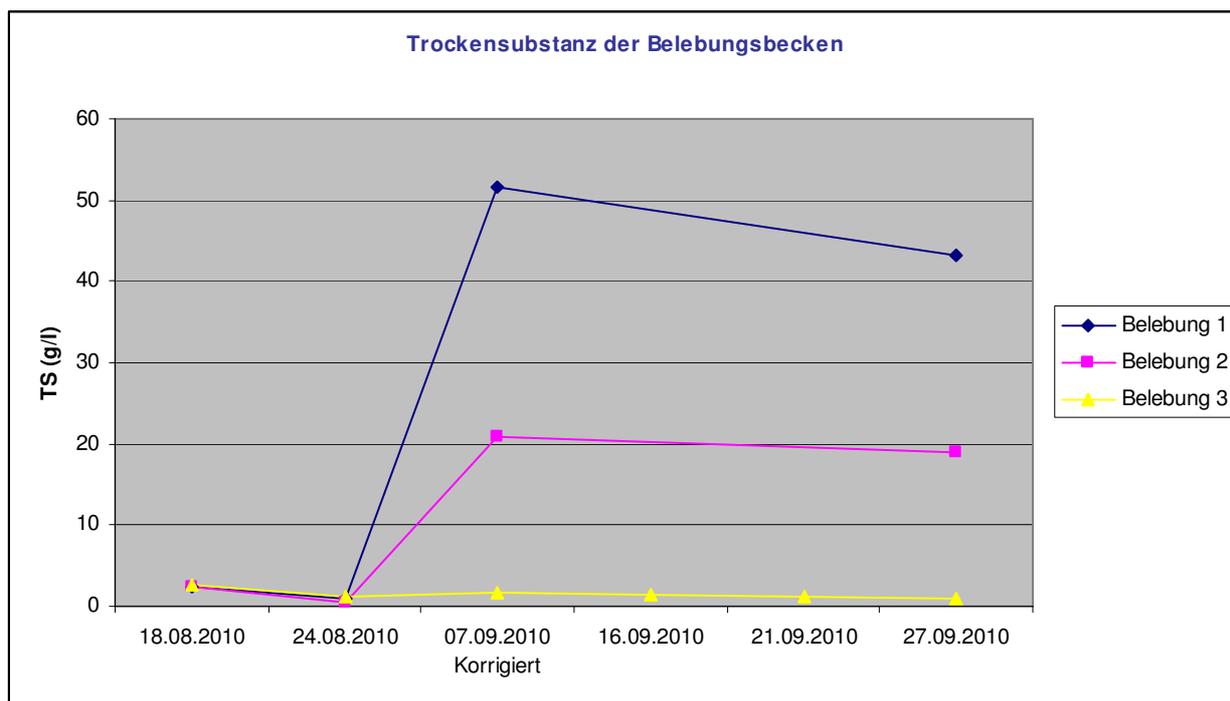


Abbildung 85. Trockensubstanz in den Belebungsbecken.

Die Trockensubstanzergebnisse lassen den Schluss zu, dass in BB1 ca. 50 % der IF und in BB2 ca. 80 % ausgetragen wurden.

Es sollte auch beobachtet werden ob die IF die Nitrifikation und Denitrifikation im praktischen Betrieb stören. In Abbildung 86 ist erkennbar, dass die $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentration im BB 3 über den gesamten Zeitraum sehr gut entfernt wurde und außer an den letzten 5 Tagen unterhalb von 10 mg L^{-1} blieb. Bei den BB mit den IF ist eine gute Nitrifikation zu Beginn erkennbar, diese wird vermutlich durch den hohen Kohlenstoffeintrag durch die IF und einer mögliche Sauerstoffkonkurrenz nach einer Lag-Phase vermindert. Nach einer Phase von ca. 10 Tagen verbesserte sich die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernung wieder. AB 2 zeigte sowohl höhere DOC-Werte als auch eine schlechtere Nitrifikation als AB 1. Die $\text{NH}_4\text{-H}$ Frachten und Entfernungsraten zeigen ein ähnliches Bild (Abbildung 87 und Abbildung 88).

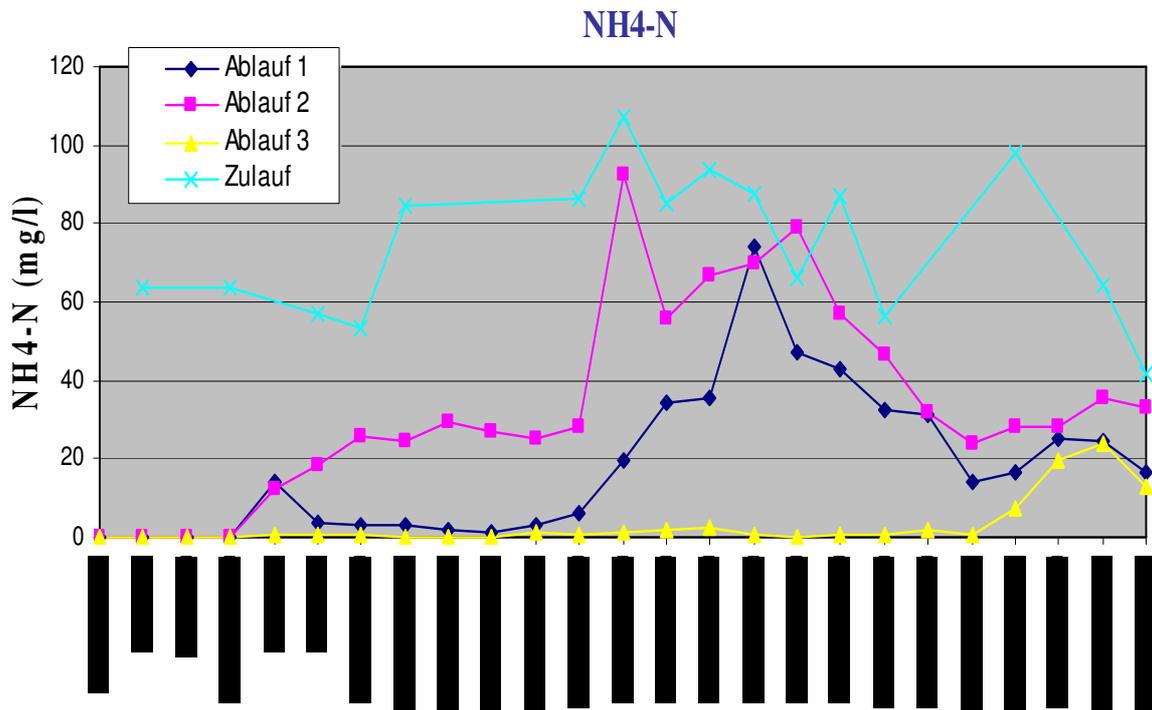


Abbildung 86. NH₄-N Konzentration in den AB 1- 3.

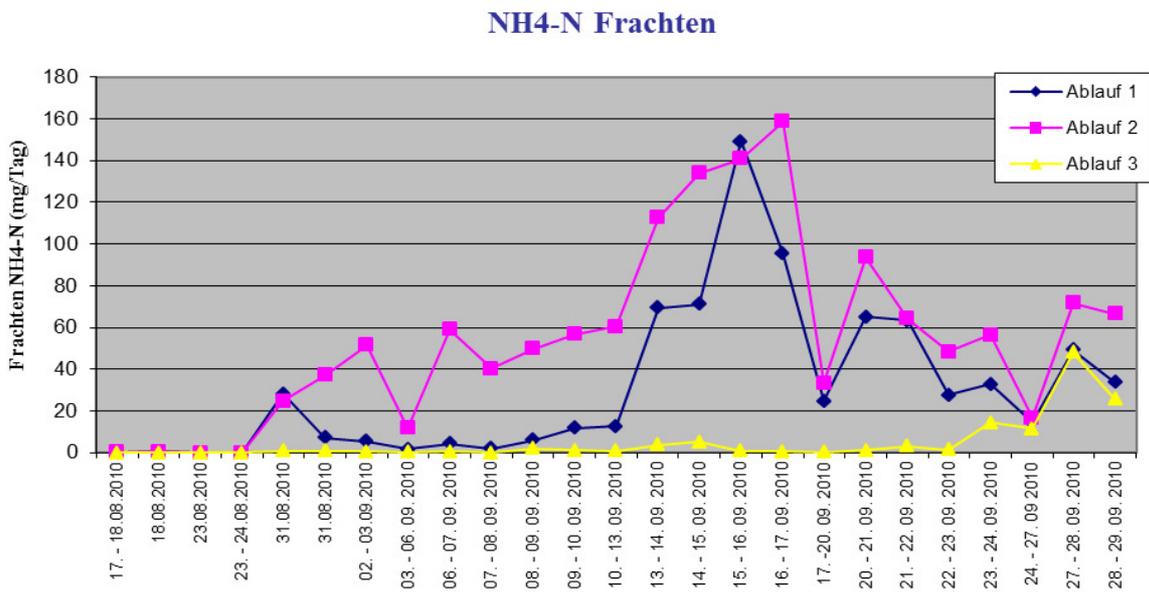


Abbildung 87. NH₄-N Frachten in den Abläufen 1-3.

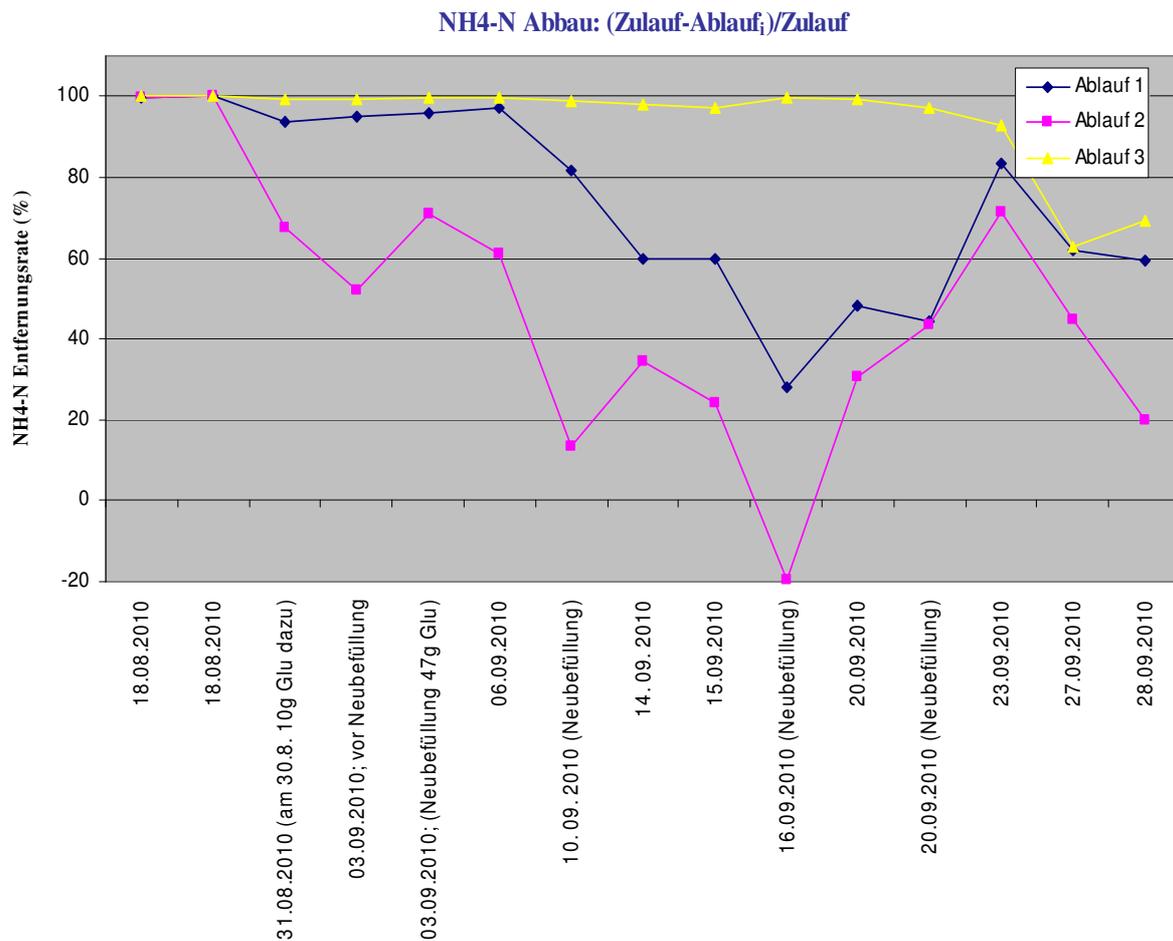


Abbildung 88. NH₄-N Abbau.

Da auch der Einfluss auf die Denitrifikation ermittelt werden sollte, wurden auch Nitratwerte erfasst. In Abbildung 89 ist ersichtlich, dass sich die Nitratkonzentrationen im Vergleichsbecken viel langsamer reduzierten als in den AB 1 und 2. Dies ist einerseits auf eine schlechtere Nitrifikation und andererseits auf eine bessere Denitrifikation, beides bedingt durch die höheren Kohlenstoffgehalte durch die IF, zurückzuführen.

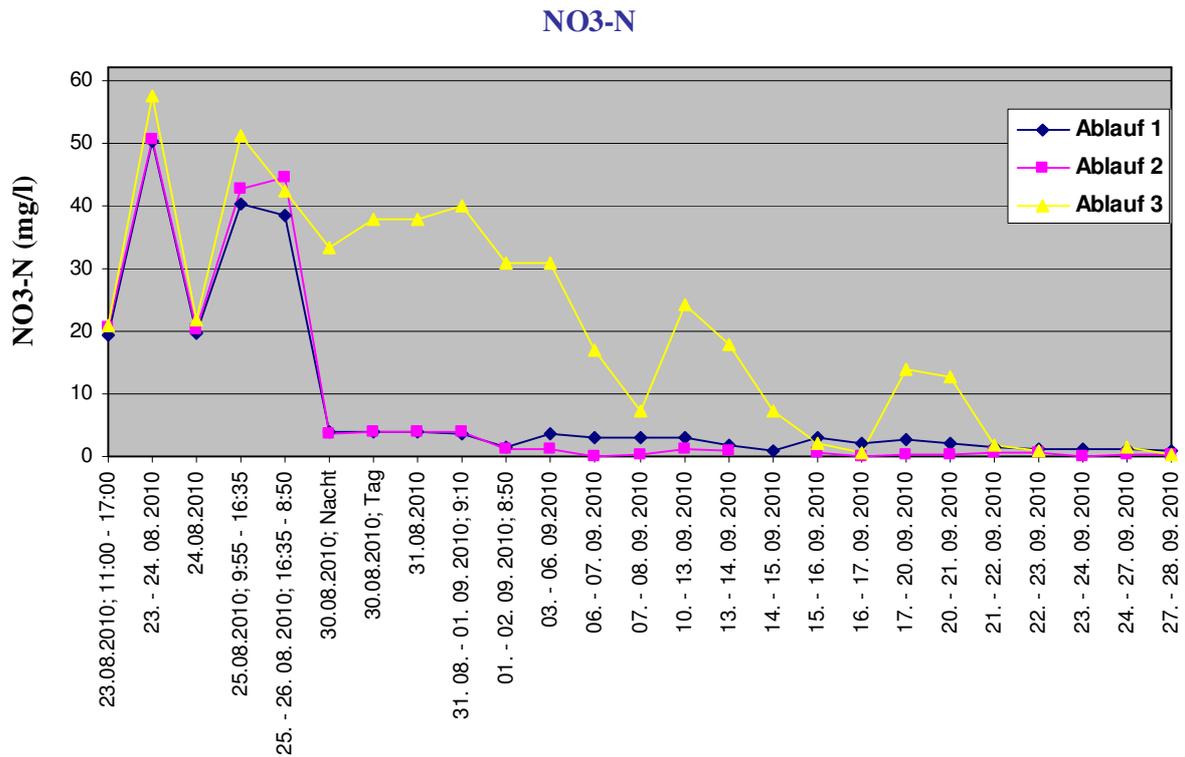


Abbildung 89. NO₃-N Konzentration in den Abläufen 1 – 3.

Wirkungsgrad des Abbaus von gelöstem, gemessenem Stickstoff

Um den Wirkungsgrad der Anlage zu erhalten, wurden die NH₄-N- und NO₃-N-Konzentrationen mit den im Zulauf enthaltenen NH₄-N-Werten verglichen. Die zur Berechnung herangezogenen Zulaufproben wurden am Tag vor den Ablaufproben entnommen.

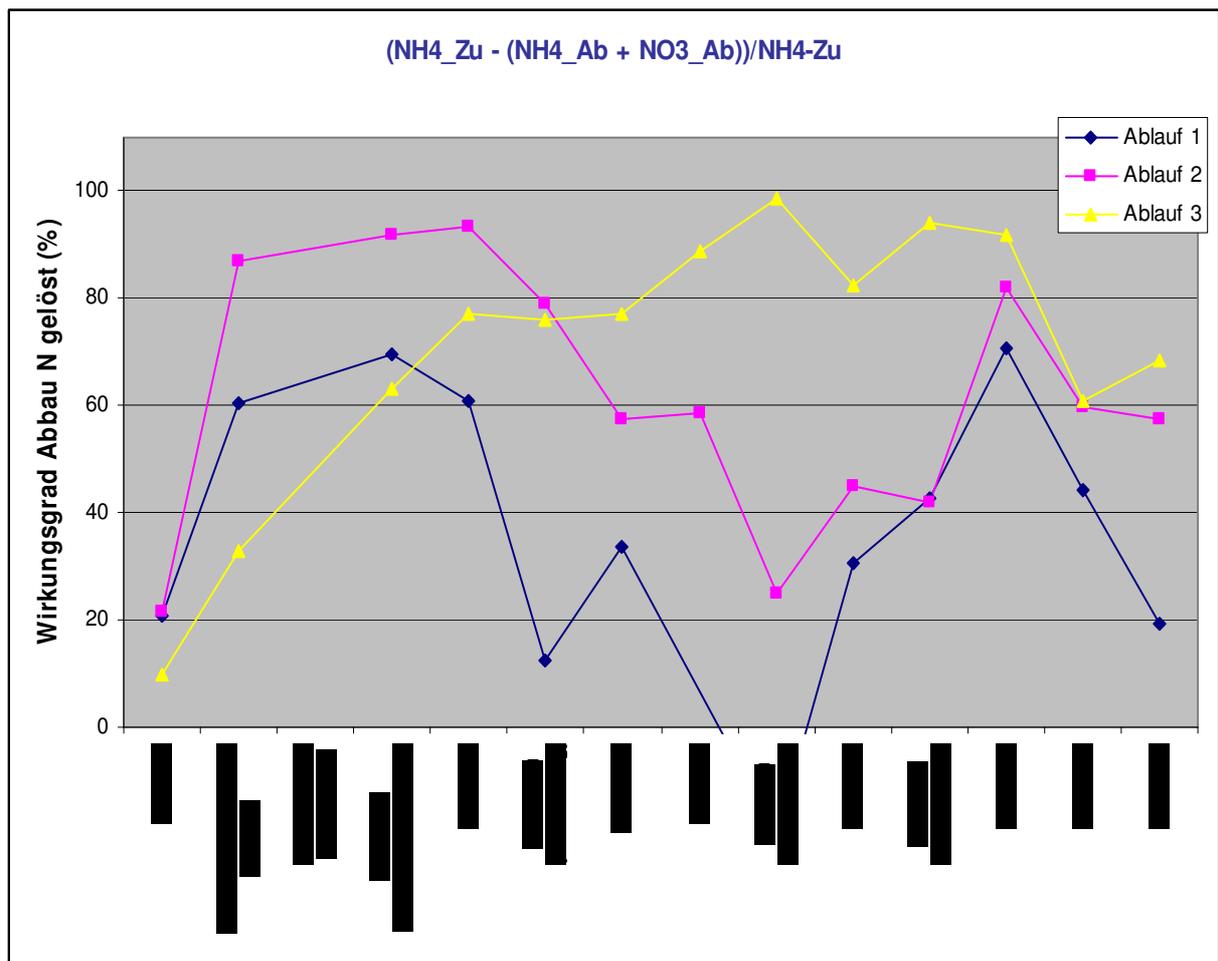


Abbildung 90. Wirkungsgrad des Abbaus: gelöster Stickstoff.

Abfiltrierbare Stoffe der Abläufe

Die AFS-Proben wurden aus der Phase zwischen aufschwimmender/m IF/Schlamm und, sofern vorhanden, abgesetztem Schlamm entnommen.

Datum	Ablaufbecken	AFS (g/L)
14. – 15. 09. 2010	Ablauf 1	0,51
14. – 15. 09. 2010	Ablauf 2	0,98
14. – 15. 09. 2010	Ablauf 3	<0,1

Tabelle 38. Ergebnisse der AFS aus den AB.

Die Ergebnisse zeigen, dass, bezogen auf den abfiltrierbaren Anteil, ca. 12% der IF [A336][MTBA] und 6% der IF [A336][TS] ausgetragen werden. Rechnet man den DOC

Verlust (ohne Abbau) auf die IF hoch, werden aus dem BB 2 (bei einem 60% C-Anteil) ca. 2% und aus BB 1 0,8% ausgetragen.

Adsorptionstests in den Belebungsbecken

Die Prüfung der Schlämme und IF auf Schwermetallanreicherung bzw. Messung der Konzentrationen in den Abläufen erfolgte erst am Ende des Versuchs Ende September. Es wurden die Schlamm/IF-Mischungen mit Ethylacetat getrennt und auch gesondert untersucht ([A336][TS]-BB 1 und [A336][MTBA]-BB 2). Ebenso wurden auch Proben von den IF ([A336][TS] und [A336][MTBA]) direkt nach der Extraktion gemessen. Die abgetrennten Schlämme ([A336][TS]-Schlamm BB 1, [A336][MTBA]-Schlamm BB 2 und Schlamm BB3) wurden wie die Abläufe ebenfalls aufgeschlossen und analysiert. Wie in Abbildung 91 und Tabelle 39 zu sehen ist, war die Konzentration an Schwermetallen im Ablauf der Belebungsbecken mit IF (AB 1 und AB 2) höher als im Ablauf 3 des Belebungsbeckens ohne IF. Dies deutet darauf hin, dass die Schwermetalle zusammen mit den ionischen Flüssigkeiten mobilisiert und ausgetragen wurden.

Probenbezeichnung	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
	gesamt	gesamt	gesamt	Gesamt	gesamt	gesamt
	$\mu\text{g kg}^{-1}$					
[A336][MTBA]	290	5	1595	595	500	1745
[A336][TS]	50	22	1885	260	225	745
[A336][MTBA]-BB 2	142	233	1770	8364	498	4773
[A336][MTBA]-Schlamm BB 2	543	267	2873	2727	393	16073
Schlamm-BB 3	1823	842	94	19760	1469	65698
[A336][TS]-Schlamm BB 1	793	101	1835	857	373	17418
[A336][TS]-BB1	116	240	3445	5483	279	18077
	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$
AB 2 - [A336][MTBA]	<1	0,9	10,9	42,5	4,3	56
AB 1 - [A336][TS]	<1	1,9	9,9	38,3	2,2	64
AB 3	<1	0,1	5,0	7,7	1,7	18,2

Tabelle 39. Menge den Schwermetallen an IF in Flüssige- Phase, Schlamm- und Schlamm Vorversuch ($\mu\text{g kg}^{-1}$ und $\mu\text{g L}^{-1}$).

In den Ablaufkonzentrationen sind die niedrigsten Schwermetallkonzentrationen in der Vergleichsprobe zu finden. Dies lässt darauf schließen, dass durch die IF auch die Schwermetalle in Lösung oder komplexiert mit den Abläufen aus BB1 und BB 2 ausgetragen wurden (Abbildung 91). Auch die Schlammkonzentrationen sind in BB 3 am höchsten verglichen mit den extrahierten Restschlamm.

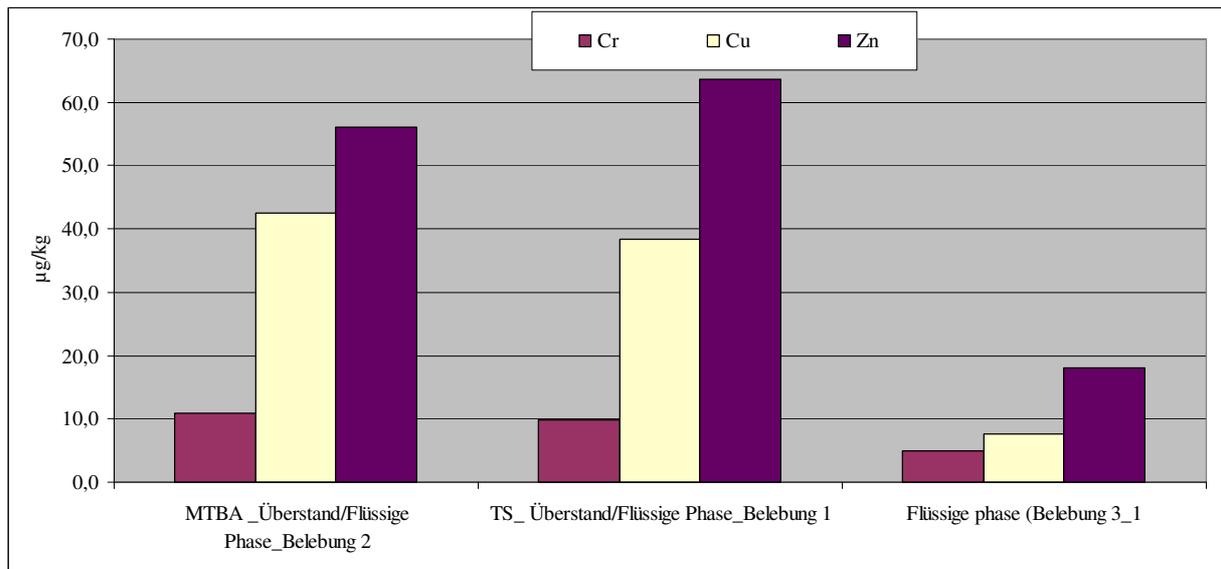


Abbildung 91. Vergleich der Beladung der Abläufe der AB 1 – 3.

Im Belebungsbecken 3 (ohne IF) blieben die Schwermetalle im Schlamm. Daraus kann man folgern, dass die IF für die Behandlung von Klärschlamm genutzt werden könnten, nicht aber für Abwasser.

In Hinblick auf Cr und auch für andere Metalle kommt es zu einem erheblichen Eintrag durch die IF. Untersuchungen der IF haben gezeigt, dass diese Gehalte nicht immer gleich sind und stark schwanken können (Tabelle 40). Dies könnte daran liegen, dass die analytischen Methoden noch optimiert werden müssen oder dass sie auf Kontamination mit Schwermetallen während der Synthese der organischen IF zurückzuführen sind.

IF	Pb 207	Cd 112	Cr 52	Cu 65	Ni 60	Zn 66
TS	<5 – 290	<5	1595 - 2040	260 – 340	150 - 500	<300 - 1745
MTBA	<5 – 50	<5	1520 - 1885	290 – 595	225 - 420	<300 - 745

Tabelle 40. Zusammenstellung verschiedener Messergebnisse der IF.

Es ist bemerkenswert, dass bei allen Tests die IF mit [TS] als Anion, z.B. [A336][TS], eine bessere Adsorption gezeigt haben als die mit [MTBA] als Anion, z.B. [A336][MTBA]. Der Adsorptionstest mit 0,5 g IF und Standard-Lösungen ergab, dass die Reinigungsleistung von Cu und Zn zwischen <40% und >80% betrug und die Sorptionskapazität mit zunehmender Konzentration der Schwermetalle zunahm. Im Gegensatz dazu sank die Entfernung von Pb und Cd bei steigender Konzentration. Nur sehr geringe Entfernungsraten für Ni und keine Entfernung für Cr konnte beobachtet werden. Abgesehen von Ni, das aus einem Abwasser von [PR₄][TS] gut entfernt wurde, zeigten die Adsorptionstests mit realen Abwasserproben wenig Effekt. Weitere Adsorptionstests mit Schlamm aus einem Membranbioreaktor zeigten, dass die Schwermetalle bevorzugt in der IF-Schlamm-Phase angereichert und mit der IF-Phase durch Extraktion entfernt werden konnten. Die Reinigungsleistung von Schwermetallen in der vorliegenden Studie erreichte vergleichbare Werte mit der Literatur (de los Rois et al, 2010; Rajendran 2010; Regel-Rosocka, 2009).

7. REZYKLIERUNGSVERSUCHE VON IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN

Sowohl aus ökologischer als auch ökonomischer Sicht ist es von größtem Interesse, dass bei einem Einsatz ionischer Flüssigkeiten als neuartige Extraktionsmittel ein kontinuierlicher Betrieb gegeben ist. Das bedeutet, dass bei erfolgreicher Extraktion von Schwermetallen diese auch wieder aus den beladenen ionischen Flüssigkeiten rückextrahiert werden können und die ionische Flüssigkeit wieder zur Verfügung steht.

Als Beispiel für eine erfolgreiche Rückextraktion wird im Folgenden auf die ionische Flüssigkeit [A336][TS] näher eingegangen.

Aus den Untersuchungen der Tropfenexperimente sowie den Batch-Schüttelversuchen geht hervor, dass die erfolgreiche Extraktion untersuchter Schwermetalle aus wässriger Phase mit dieser ionischen Flüssigkeit einerseits von der Matrix des Wassers (Modell- oder Realabwasser) und vom Verhältnis der eingesetzten Konzentration an ionischer Flüssigkeit und Metall abhängt, andererseits aber auch die Kontaktzeit und Art der Vermischung Wasser/IF eine große Rolle spielt. Daher wurden die Extraktionen für die Rezyklierungsuntersuchungen mit 0.5 mL ionischer Flüssigkeit und 8 mL Cadmiumenthaltendem Wasser ($4 \mu\text{g mL}^{-1}$) unter heftigem Schütteln (Vortex) für mindestens 5

Minuten durchgeführt. Die Phasentrennung wurde durch Zentrifugation (3500 rpm für 15 min) erreicht.

In folgender Abbildung 92 ist die Beladungskurve für die Extraktion von Cadmium aus matrixfreier wässriger Phase ($c(\text{Cd}) 40 \mu\text{g mL}^{-1}$; Reinstwasser) dargestellt.

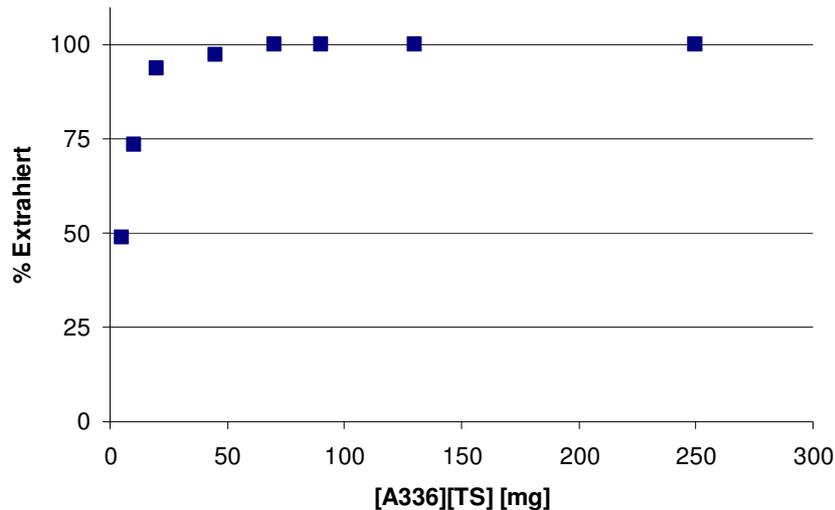


Abbildung 92. Beladungskurve für die Extraktion von Cd^{2+} mittels [A336][TS].

Man sieht, dass mit Hilfe von Vortex eine quantitative Extraktion von Cadmium erreicht werden kann. Aus der Beladungskurve kann die Aufnahmekapazität der ionischen Flüssigkeit [A336][TS] mit 4.5 g Cd kg^{-1} [A336][TS] angegeben werden.

Wichtig für eine erfolgreiche Rezyklierung ist auch, dass ein Ausbluten der ionischen Flüssigkeit in die wässrige Phase und damit ein Verlust an Extraktionsmittel vermieden wird. Mittels der im Zuge des Projektes entwickelten ionenchromatographischen (IC) Methode konnte ein mögliches Ausbluten untersucht werden. Für die IC Messungen wurden jeweils 0,5 mL der wässrigen Phasen nach den Extraktionen entnommen. Wie aus Diagramm Abbildung 93 zu erkennen ist, liegt das Ausbluten („Leaching“) des Thiosalicylat-Anions der ionischen Flüssigkeit [A336][TS] in die wässrige Phase während der Extraktion signifikant unter einem Gewichtsprozent!

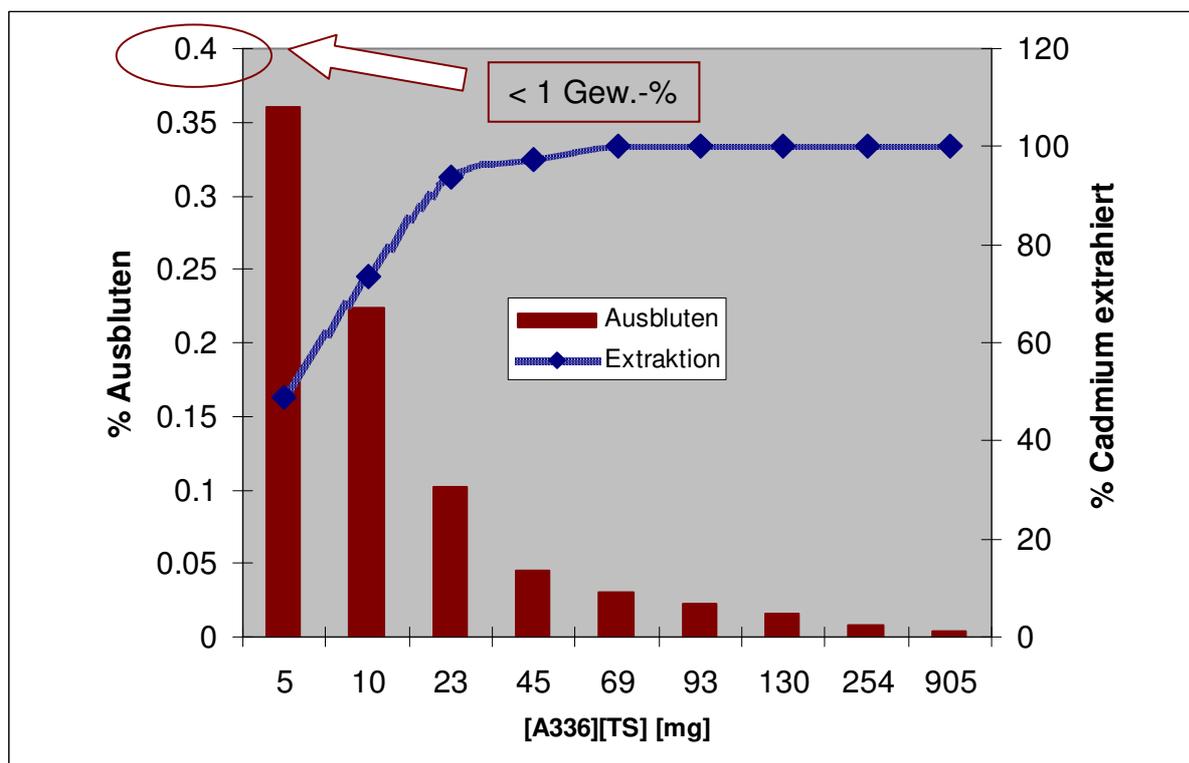


Abbildung 93. Leaching des Thiosalicylatanions in die wässrige Phase.

Weitere Ausblutungsversuche in Wasser sowie in 10 mM CaCl_2 Lösung (um den Einfluss der Ionenstärke zu untersuchen) wurden mit den unfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten [A336][Cl], [PR₄][Cl] sowie den Schwefelfunktionalisierten Flüssigkeiten [A336][MTBA], [PR₄][TS] und [PR₄][MTBA] durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 41 dargestellt und zeigen, dass die unfunktionalisierten chloridhaltigen Flüssigkeiten unter den experimentellen Bedingungen ein beachtliches Ausbluten aufweisen. Die funktionalisierten Flüssigkeiten zeigen hingegen einen maximalen Verlust (bezogen auf das Anion der ionischen Flüssigkeit) von 5.2 ppm (für [PR₄][TS]).

Ionic Liquid (IL)	Water saturation % wt.		Leaching of IL-anion [ppm]		c (Cl ⁻) [ppm]
	MilliQ-H ₂ O	10 mM CaCl ₂	MilliQ-H ₂ O	10 mM CaCl ₂	
[A336][Cl]	21.2	20.8	414	5992	-
[A336][TS]	4.1	4.0	2.0	2.7	50
[A336][MTBA]	15.1	14.8	0.2	0.2	55.7
[PR ₄][Cl]	12.9	13.4	7980	8372	-
[PR ₄][TS]	11.2	10.8	5.2	5.1	13.3
[PR ₄][MTBA]	10.6	10.5	0.2	0.2	1
10 mM CaCl ₂					699

Tabelle 41. Leaching ausgewählter ionischer Flüssigkeiten.

Die Anwendung von [A336][Cl] sowie [PR₄][Cl] ist daher für eine Elimination von Schwermetallen aus neutralen Wasserphasen ungeeignet. Jedoch sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass ein Ausbluten dieser ionischen Flüssigkeiten in salzsauren Lösungen hingegen nicht gegeben ist. Sowohl Literaturstudien (z.B. Kolev et al., 2000; Regel-Rosocka, 2009) als auch eigene Untersuchungen im Zuge dieses Projekts haben gezeigt, dass diese Verbindungen als basische Anionenaustauscher (z.B. FeCl₄⁻ gegen Cl⁻ der ionischen Flüssigkeiten) durchaus interessant sind.

Wie in Kapiteln 2.2.3. und 5.1.1. gezeigt werden konnte, lassen sich bestimmte Schwermetalle durch (z.B.) Variation des pH-Wertes aus der ionischen Flüssigkeit auch erfolgreich wieder rückextrahieren. Flüssigmembranexperimente zeigten, dass auch ein kontinuierlicher Transport von bestimmten Schwermetallen durch ionische Flüssigkeiten bei entsprechender Wahl der Ausgangslösung (metallhaltige Lösung) und Empfängerlösung (Rückextraktionsmittel) möglich ist. Ein kontinuierlicher Einsatz der chloridhaltigen ionischen Flüssigkeiten ist unter diesen Voraussetzungen möglich.

Für die Rückextraktion von Cadmium aus der funktionalisierten ionischen Flüssigkeit [A336][TS] wurde diese von der wässrigen Phase vorsichtig abgezogen und in neue Polypropylenröhrchen transferiert. Anschließend wurden verschiedene mögliche Rückextraktionsmittel (Volumen 8 mL) dazugegeben, die Röhrchen wieder kräftig

mittels Vortex geschüttelt, zentrifugiert und die wässrige Rückextraktionsphase erneut auf Cadmium vermessen.

Es wurden folgende Rückextraktionsmittel getestet:

0.5 M HCl Lösung – 1 M HCl Lösung – 2 M HCl Lösung
 0.5 M HNO₃ Lösung – 1 M HNO₃ Lösung – 2 M HNO₃ Lösung
 2 M H₂SO₄
 2 M H₃PO₄
 0.25 M EDTA Lösung

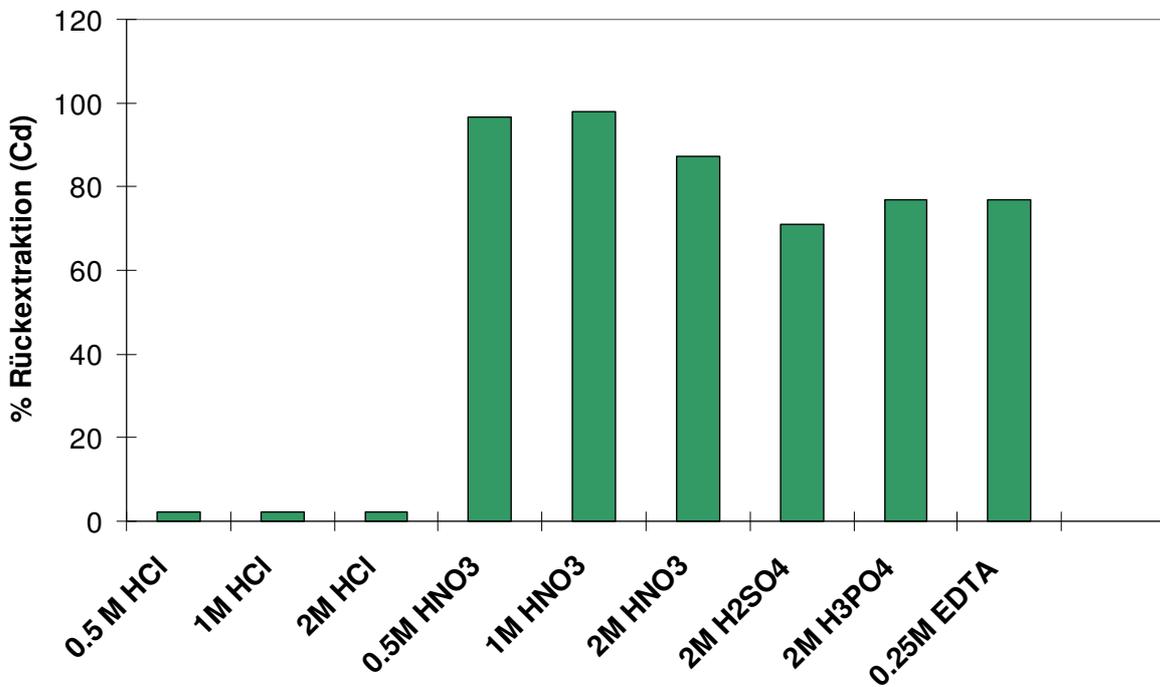


Abbildung 94. Rückextraktion von Cadmium von der IF [A336][TS].

Aus oben angeführter Abbildung geht hervor, dass unter den experimentellen Bedingungen Cadmium äußerst effizient mittels HNO₃ extrahierbar ist, gefolgt von 2 M H₃PO₄, 0.25 M EDTA Lösung und 2 M H₂SO₄ sowie 2 M Thiodiessigsäure. Dagegen ist eine Wiedergewinnung von Cadmium aus der ionischen Flüssigkeit [A336][TS] mit HCl nicht möglich.

Anhand dieser Ergebnisse wurde nun versucht, die ionische Flüssigkeit erneut als Extraktionsmittel einzusetzen. Dafür wurde diese (ca. 0.5 mL) erneut mit 8 mL Cadmiumhaltigem Wasser ($4 \mu\text{g mL}^{-1}$) versetzt und erneut ein Extraktionsschritt (Vortex, Zentrifugation, Abtrennen Wasser/IF) unternommen und die Probe auf Cadmium vermessen.

Es zeigte sich im Fall der Säuren - trotz intensivem Waschen der ionischen Flüssigkeit mit Wasser vor den erneuten Extraktionen - dass diese keine Aufnahme von Cadmium mehr zeigte.

Hinsichtlich des Rückextraktionsmittels EDTA konnte nach dem Waschen der ionischen Flüssigkeit in einem einzigen Extraktionsschritt erneut ca. 50% Cadmium extrahiert werden. Durch Erhöhung des Volumens des Rückextraktionsmittels (15 mL an statt 8 mL 0.25 M EDTA) konnte mit [A336][TS] wieder quantitativ Cadmium aus der wässrigen Phase entfernt werden.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Ziel des Projekts war die Herstellung wasserunmischbarer ionischer Flüssigkeiten sowie die Untersuchung dieser als Extraktionsmittel für Metalle und deren Verbindungen aus unterschiedlichen realen Abwässern.

Hinsichtlich der Herstellung wurde vor allem auf eine kostengünstige Herstellung besonders Wert gelegt. Um zu hydrophoben - also wasserunmischbaren - Flüssigkeiten zu gelangen, wurden im Zuge des Projekts größtenteils langkettige quatäre Ammonium- sowie Phosphoniumkationen mit Halogeniden als Gegenion als Ausgangsverbindungen eingesetzt. Basierend auf diesen Industrieprodukten, die im Tonnenmaßstab kommerziell erhältlich sind, wurden dann „funktionalisierte“ ionische Flüssigkeiten durch Ionenaustauschreaktionen hergestellt, indem Anionen mit funktionellen Gruppen gegen die Halogenidanionen ausgetauscht wurden.

Die gewählten Syntheserouten unterscheiden sich durch die in der Literatur angegebenen halogenidfreien Herstellungsverfahren (wie z.B. Carbonat- oder Alkylsulfonat- Syntheserouten, Bradaric et al., 2003; Kalb, 2005). Hingegen wurden aber während der Projektzeit auch von mehreren internationalen Arbeitsgruppen

ähnliche anionenfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten basierend auf den erwähnten halogenidhaltigen Ammonium- sowie Phosphoniumvorstufen in der Fachliteratur erfolgreich präsentiert.

Manche der im Projekt hergestellten ionischen Flüssigkeiten wurden vor deren Generierung auch noch chemisch mit funktionellen Gruppen modifiziert. Weiters wurden auch einige kommerziell erhältliche ionische Flüssigkeiten auf deren Metallextraktionsverhalten untersucht, ohne dass diese Substanzen chemisch verändert wurden.

Sämtliche Flüssigkeiten wurden mit modernsten Charakterisierungsmethoden untersucht und charakterisiert. Dabei sei vor allem hervorzuheben, dass es zum ersten Mal gelungen ist mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie ionische Flüssigkeiten mit aliphatische Kationen und aromatischen Anionen gleichzeitig nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ zu detektieren. Diese im Zuge des Projekts entwickelte neue Methode unterstützt und erleichtert nicht nur die Identifizierung der Ionenkomponenten, sondern liefert vor allem die wichtige Information über das Molverhältnis Kation/Anion und damit den erfolgreichen Austausch des Halogenidanions mit dem gewünschten funktionellen aromatischen Anion.

Basierend auf den physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden der hergestellten ionischen Flüssigkeiten wurden die Synthesebedingungen optimiert. Gegen Projektende gelang somit auch ein erfolgreiches „upscaling“, die Herstellung ausgewählter Flüssigkeiten im Kilogrammaßstab.

Aufgrund der hohen Anforderungen an die akkurate Analytik von prioritären Stoffen und weiteren umweltrelevanten Substanzen wurde im Rahmen dieses Projektes eine robuste und hochempfindliche Methodik zur Bestimmung von Totalgehalten ausgewählter Metall(oid)e (Pt, Sn, Pb, Hg, Ni, Cd, Ag, As, Cr, Cu, Zn und S) eingesetzt. Die Quantifizierung dieser Substanzen erfolgte mit induktiv gekoppelter Plasma Sektorfeld-Massenspektrometrie (ICP-SFMS). Bei dieser Methode werden Nachweisgrenzen im niedrigen $\mu\text{g L}^{-1}$ - ng L^{-1} - Bereich erreicht; diese entsprechen somit den erforderlichen NWGs bzw. BGs nach den geltenden gesetzlichen Richtwerten bzw. künftig geltenden Umweltqualitätszielen (UQZ) für Oberflächengewässer.

Da Metalle natürlich in unterschiedlicher chemischer Form vorliegen und daher unterschiedliche Toxizität besitzen, ist in einigen Fällen eine Speziierung notwendig. Ein Teil dieses Projektes betraf die Entwicklung von speziesspezifischen Analysenmethoden zur Bestimmung und Quantifizierung von Platinzytostatika (Cisplatin, Carboplatin, Oxaliplatin und Metabolite dieser Substanzen) und Organozinnverbindungen (Monobutylzinn, Dibutylzinn und Tributylzinn). Die Speziesanalytik erfolgte mit HPLC bzw. GC in Kombination mit ICP-MS zur elementspezifischen Detektion. Mit diesen Methoden konnten ausreichend geringe Nachweisgrenzen für die Studien an Modellgemischen erreicht werden. Da die Konzentration von Organozinnverbindungen oft unterschätzt wird weil es durch längere Lagerung der Proben zu einer Wandabsorption und somit zu einem Verlust in der wässrigen Phase kommt, wurde die Isotopenverdünnung zur Quantifizierung angewendet um Verluste zu kompensieren.

Die Ultrapurenanalyse von Abwasserproben 12 verschiedener Kläranlagen ergab stark unterschiedliche Elementkonzentrationen. Es wurden 6 Anlagen für die weiteren Versuche mit Realproben ausgewählt.

Speziell für das vorliegende Projekt wurde ein *Liquid Phase Microextraction*-Verfahren entwickelt, welches die Bestimmung des Eliminationspotentials ionischer Flüssigkeiten für Metall(oid)e (z.B. Cr, Ni, Zn, As, Cd, Pb, Cu, Ag, Sn, Pt) und metallhaltige Verbindungen im Spurenbereich ($\mu\text{g L}^{-1}$) ermöglicht. Dieses Verfahren wurde in der Folge für alle im Projekt entwickelten und getesteten IF zur Abschätzung des Extraktionspotentials von Metall(oid)en und deren Verbindungen aus Modelllösungen und Abwasserproben angewendet. Für IF, welche an Feststoffe immobilisiert wurden, wurden einfache Schüttelversuche (Aktivkohlen) bzw. dynamische Extraktionsversuche (Polys) angewendet, die es erlaubten, Durchbruchkurven zur Abschätzung des Absorptionspotentials funktionalisierter Polymere zu bestimmen.

Die hergestellten ionischen Flüssigkeiten wurden nach ihrer ausführlichen Charakterisierung auf ihr Extraktionsverhalten hinsichtlich besonders relevanter Schwermetalle (Toxizität, Wert) wie Blei, Cadmium, Nickel, Quecksilber, Chrom, Zinn Platin, aber auch hinsichtlich Zink, Eisen, Arsen, Silber und Kupfer sowohl aus

kommunalem als auch industriellem Abwasser getestet. Weiters wurde evaluiert ob sich ionische Flüssigkeiten auch zur Entfernung der in Krankenhausabwasser vorkommenden platinhaltigen Krebsmedikamente Cisplatin, Carboplatin, Oxaliplatin und deren Metaboliten eignen. Auch eine mögliche Extraktion von Organozinnverbindungen, vor allem des hochtoxischen Tributylzinnkations (TBT), wurde evaluiert.

Entsprechend der Ergebnisse der Tröpfchenversuche stellen *task specific* IF eine vielversprechende Methode zur selektiven Vorreinigung von Abwasser dar, insbesondere der Einsatz von Thiol- und Thioetherfunktionalisierten IF [A336][TS], [A336][MTBA], [PR₄][TS] und [PR₄][MTBA] für die Behandlung von kommunalem Abwasser und die Verwendung von [A336][SCN] für mit Zn kontaminiertes industrielles Abwasser. Es konnte auch gezeigt werden, dass mit IF in einem Verhältnis von 1:2000 nicht nur höhere Konzentrationen von Metall(oid)en entfernt werden können, sondern auch Spuren.

Aufgrund der Tatsache, dass funktionalisierte IF keine signifikante Affinität für stabile Platinkomplexe oder Organozinnverbindungen zeigen, muss hier ein anderer Ansatz gewählt werden. Da wahrscheinlich die Hydrophobizität der IF einen großen Einfluss auf den Extraktionsprozess hat, wäre die Entwicklung von stark hydrophoben und apolaren IF zur Extraktion der apolaren Platinverbindungen aus der wässrigen Phase ein guter Ansatz.

Bezüglich der teilweisen Löslichkeit der IF in Wasser ist eine geeignete Immobilisierungsstrategie Voraussetzung um den Verlust dieser Substanzen in die wässrige Phase zu beschränken. Diesbezüglich wurden mehrere Immobilisierungsmethoden evaluiert. Anfangs wurde eine einfache Immobilisierung auf Aktivkohle versucht, die auch erfolgreich gelang, jedoch zeigten die an Kohle immobilisierten IF, je nach der Art der verwendeten Aktivkohle, ein signifikantes Leaching in die wässrige Phase.

Eine Einbettung von ionischen Flüssigkeiten in eine polymere Matrix (Polyvinylchlorid) gelang ebenfalls, wobei vor allem die chloridhaltige kommerzielle ionische Flüssigkeit Cyphos[®] IL 101 erfolgreich zur Extraktion von Zink aus salzsauren Lösungen eingesetzt werden konnte. Der Nachteil dieser Methode lag aber vor allem in der Instabilität der

ionische Flüssigkeit enthaltenden Membran in nichtsauren Lösungen (Ausbluten der Flüssigkeit in die wässrige Phase).

Diese Flüssigkeit konnte auch erfolgreich in ein organisches Lösungsmittel eingebettet werden (Flüssigmembran), wobei Nickel sehr selektiv von Eisen in einem kontinuierlichen Prozess aus salzsauren Lösungen abgetrennt werden konnte. Die Verwendung dieser Flüssigmembran ist ebenfalls auf saure Lösungen begrenzt. Der Mechanismus basiert auf einem klassischen Anionenaustausch des Chloridanions von Cyphos® IL 101 gegen die in salzsauren Lösungen vorliegenden negativ geladenen Metallkomplexe. Da bekannt ist dass sehr viele Metalle (z.B. Hg, Zn, Cd, Fe, Pt, etc.) in salzsauren Lösungen negativ geladene Metallionen bilden, ist die Verwendung von den erwähnten Membranen auch nicht sehr selektiv hinsichtlich einer bestimmten Metallspezies.

Basierend auf den Tropfenversuchen wurden auch einige Flüssigkeiten ausgewählt und kovalent mit Styrol quervernetzt. Die so erhaltenen copolymerisierten ionischen Flüssigkeiten konnten in dynamischen Säulenversuchen eingesetzt werden. IF immobilisiert auf Polystyrolpolymeren stellen eine gute Extraktionsmethode für Metall(oid)e dar. Vor allem bei Cu, Cr, Pb, und Sn konnte eine signifikante und konstante Absorptionskapazität bis zu einer absoluten Beladung von 1 mg L^{-1} pro Metall auf den getesteten Substanzen beobachtet werden. In Batchversuchen zeigten die copolymerisierten IF eine deutlich geringere Metallaufnahme im Vergleich zur flüssigen Form. Weiters ist es hier, im Gegensatz zu den ionischen Flüssigkeiten alleine, leider nicht gelungen ein erfolgreiches Upscaling durchzuführen und somit die Menge an ionischen Copolymeren zu erhöhen. Demzufolge war ein erfolgreiches Anwenden dieser funktionalisierten Polymere unter realen Bedingungen nicht möglich.

Vielversprechende Ergebnisse bei der Extraktion von Schlamm wurden mit IF erzielt, wobei fast alle untersuchten Schwermetalle (zB. Kupfer, Nickel und Chrom) entfernt werden konnten. Es ist jedoch noch anzumerken dass an der Analysenmethode noch gearbeitet werden sollte damit die Bilanzen zur Deckung gebracht werden können. Nichtsdestotrotz wird deshalb empfohlen, an der Anwendung von IF für die Extraktion von Metall(oid)en aus Klärschlamm weiterzuarbeiten, da es sich hier um ein globales Problem und einen riesigen Markt handelt.

9. AUSBLICK

Die entwickelten ionischen Flüssigkeiten haben sich hinsichtlich ihrer Effizienz als vielversprechende Technologie zur Entfernung von toxischen oder umweltbedenklichen Metall(oid)en aus kommunalen und industriellen Abwässern erwiesen. Um jedoch das Ausbluten der IF in die wässrige Phase zu minimieren und damit einerseits ihr potentiell toxikologisches Risiko für die aquatische Umwelt einzuschränken und andererseits ihre technologische Anwendung zu erleichtern und gewährleisten, sollte eine geeignete Methode zur deren Immobilisierung entwickelt werden.

Die entwickelten copolymerisierten ionischen Flüssigkeiten haben im Zuge der dynamischen Säulenversuche großes Potential als Extraktionsmittel gezeigt, es ist jedoch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen für ein erfolgreiches Upscaling notwendig, die in einem nachfolgenden Projekt angestrebt wird.

Ein weiterer interessanter Ausblick wäre die Entwicklung von ionischen Flüssigkeiten zur Entfernung von Schwermetallen aus Klärschlamm - was ein vielverbreitetes Problem darstellt - da das Projekt gerade in diesem Bereich vielversprechende Ergebnisse hervorgebracht hat.

Weiters wurde im Rahmen des Projekts auch eine Methode zur Extraktion von Uran mittels ionischer Flüssigkeiten entwickelt. Auch in diesem Bereich wäre eine Fortführung der Forschungsarbeiten wünschenswert, nicht nur in Hinblick auf Anwendungen in der Analytik, sondern auch in Hinblick auf die Entfernung von Radionukliden aus Abwässern oder Trinkwasser.

10. IM RAHMEN DES PROJEKTS HERVORGEANGENE WISSENSCHAFTLICHE PUBLIKATIONEN UND PRÄSENTATIONEN

“Peer reviewed” - Buchkapitel:

Stojanovic, A., Morgenbesser, C., Kogelnig, D., Krachler, R. und Keppler, B.K.: Quaternary Ammonium and Phosphonium Ionic Liquids in Chemical and Environmental Engineering. In: *Ionic Liquids, Theory and Applications*, **2010**, Intech, Vienna. Eingereicht.

“Peer reviewed” - Veröffentlichungen in internationalen Journalen:

Fischer, L., Falta, T., Köllensperger, G., Stojanovic, A., Kogelnig, D., Galanski, M., Krachler, R., Keppler, B. K. und Hann, S.: Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water. **2010**. Eingereicht.

Kogelnig, D., Stojanovic, A., Kammer, F. v. d., Terzieff, P., Galanski, M., Krachler, R., und Keppler, B.K.: Tricaprylylmethylammonium tetrachloroferrate ionic liquid: magnetic- and aggregation behaviour. *Inorganic Chemistry Communications* **2010**, in press.
[doi:10.1016/j.inoche.2010.08.023](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2010.08.023)

Kogelnig, D., Stojanovic, A., Jirsa, F., Körner, W., Krachler, R. und Keppler, B. K.: Transport and separation of iron(III) from nickel(II) with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride. *Separation and Purification Technology* **2010**, 72, 56-60.

Stojanovic, A., Morgenbesser, C., Galanski, M., Kogelnig, D., Roller, A., Krachler, R. und Keppler, B. K.: Synthesis and crystal structure of N-Phenyl-N'-(pyridin-2-ylmethyl)-S-methyl-thiuronium iodide. *Journal of Molecular Structure* **2010**, 965, 50-55.

Stojanovic, A., Kogelnig, D., Fischer, L., Hann, S., Galanski, M., Grössl, M., Krachler, R. und Keppler, B. K.: Phosphonium and ammonium ionic liquids with aromatic anions: synthesis, properties, and platinum extraction. *Australian Journal of Chemistry* **2010**, 63, 511-524.

Srncik, M., Kogelnig, D., Stojanovic, A., Körner, W., Krachler, R. und Wallner, G.: Uranium extraction from aqueous solutions by ionic liquids. *Applied Radiation and Isotopes* **2009**, 67, 2146-2149.

Stojanovic, A., Lämmerhofer, M., Kogelnig, D., Schiesel, S., Sturm, M., Galanski, M., Krachler, R., Keppler, B. K. und Lindner, W.: Analysis of quaternary ammonium and phosphonium ionic liquids by reversed-phase high-performance liquid chromatography with charged aerosol detection and unified calibration. *Journal of Chromatography A* **2008**, 1209, 179–187.

Kogelnig, D., Stojanovic, A., Galanski, M., Grössl, M., Jirsa, F., Krachler, R. und Keppler, B. K.: Greener synthesis of new ammonium ionic liquids and their potential as extracting agents. *Tetrahedron Letters* **2008**, 49, 2782–2785.

Vorträge auf nationalen und internationalen Konferenzen:

Fürhacker, M., Kogelnig, D., Stojanovic, A. und Keppler B. K. : *Application of ionic liquids for the removal of heavy metals from waste water*. Micropol & Ecohazard 2011. Eingereicht.

Stojanovic, A., Kogelnig, D., Morgenbesser, C., Krachler, R. und Keppler, B. K.: *Innovation through modification: Ionic liquids as attractive technology for separation processes*. Workshop: Integrated Rural Development Demonstration Project Yangling, November 1-3, **2009**, Yangling, China.

Stojanovic, A., Kogelnig, D., Fischer, L., Hann, S., Galanski, M., Krachler, R. und Keppler, B. K.: *Synthesis of hydrophobic thiol- and thioether functionalized ionic liquids and their evaluation for platinum extraction from aqueous solutions*. 13. Austrian Chemistry Days, August 24-27, **2009**, Vienna, Austria.

Morgenbesser, C., Stojanovic, A., Kogelnig, D., Fischer, L., Hann, S., Krachler, R. und Keppler, B. K.: *Urea- and thiourea- functionalized hydrophobic ionic liquids for silver and platinum extraction from aqueous solutions*. 13. Austrian Chemistry Days, August 24-27, **2009**, Vienna, Austria.

Kogelnig, D., Stojanovic, A., Körner, W., Krachler, R. und Keppler, B. K.: *Transport of iron through bulk liquid membrane containing the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride*. 13. Austrian Chemistry Days, August 24-27, **2009**, Vienna, Austria.

Kogelnig, D.: *Ionic Liquids - Design and application of new organic liquids as metal extracting agents*. Konferenz "Water for Future Generations", Northwest A&F University, Yangling, China, **2008**.

Stojanovic, A.: *Efficient and selective removal of cadmium and nickel from river water with ionic liquids*. Konferenz "Water for Future Generations", Northwest A&F University, Yangling, China, **2008**.

Posterpräsentationen:

Stojanovic, A., Kogelnig, D., Fischer, L., Hann, S., Galanski, M., Grössl, M., Krachler, R. und Keppler, B. K.: *Thioether-functionalized ionic liquids and their task specificity for platinum uptake using liquid phase microextraction*. 3rd Congress on Ionic Liquids, Cairns, Australia, May 31-June 4, **2009**.

Fischer, L., Falta, T., Kogelnig, D., Stojanovic, A., Krachler, R., Keppler, B. K., Stingeder, G., Köllensperger, G. und Hann, S.: *Study of novel ionic liquids as extracting agent for priority metals from waste water*. In: K. Francesconi (Ed.), European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Graz, Austria, February 15-20, **2009**.

Srncik, M., Kogelnig, D., Stojanovic, A., Wallner, G. und Krachler, R.: *Uranextraktion aus wässrigen Lösungen mittels ionischer Flüssigkeiten*. 22. Seminar Aktivierungsanalyse, SAAGAS 22, Vienna, Austria, **2009**.

Fischer, L., Kogelnig, D., Stojanovic, A., Krachler, R., Keppler, B. K., Stingeder, G., Köllensperger, G. und Hann, S.: *Determination and elimination of priority substances from surface and communal waters*. 21. ICP-MS Anwendertreffen und 8. Symposium

über Massenspektrometrische Verfahren der Elementspurenanalyse, Dresden, Germany, **2008**.

Fischer, L., Kogelnig, D., Stojanovic, A., Krachler, R., Keppler, B. K., Stingeder, G., Köllensperger, G. und Hann, S.: *ICP-SFMS an GC-ICP-MS for studying the elimination of priority substances from industrial and communal waste water by ionic liquids*. In: P. Field (Ed.), 7th International SF-ICP-MS Conference, New Jersey, USA, **2008**.

Srncik, M., Kogelnig, D., Stojanovic, A., Wallner, G. und Krachler, R.: *Uranium extraction from natural waters by ionic liquids*. 7-th International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC7), Budapest, Hungary, **2008**.

Sharma, M. L., Stojanovic, A., Kogelnig, D., Krachler, R. und Keppler, B. K.: *Ionic liquids for the removal of priority heavy metals from waste water*. Austrian Chemical Days, Klagenfurt, Austria, **2007**.

Kogelnig, D., Stojanovic, A., Sharma, M. L., Krachler, R. und Keppler, B. K.: *Immobilized ionic liquids for selective removal of heavy metals from waste water*. 13th International Conference on Biological Inorganic Chemistry ICBIC XIII, Vienna, Austria, *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2007**, 12 (Suppl. 1), 203-206.

Stojanovic, A., Kogelnig, D., Sharma, M. L., Krachler, R. und Keppler, B. K.: *Extraction of heavy metals with hydrophobic ionic liquids*. 13th International Conference on Biological Inorganic Chemistry ICBIC XIII, Vienna, Austria, *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2007**, 12 (Suppl. 1), 203-206.

Popp, M., Fischer, L., Köllensperger, G., Stingeder, G., Kogelnig, D., Galanski, M., Krachler, R., Keppler, B. K. und Hann, S.: *Determination and elimination of organotin compounds from surface and communal waters*. 13th International Conference on Biological Inorganic Chemistry ICBIC XIII, Vienna, Austria, July 15-20, **2007**.

11. LITERATUR

Agarwal, S. K.: Heavy Metal Pollution, A. P. H. Publishing Corporation, **2009**.

Ajioka, T., Oshima, S. und Hirayama, N.: Use of 8-sulfonamidoquinoline derivatives as chelate extraction reagents in ionic liquid extraction system. *Talanta* **2008**, 74, 903-908.

Aklil, A., Mouflih, M. und Sebti, S.: Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* **2004**, 112, 3, 183-190.

Amarasinghe, B. M. W. P. K. und Williams, R. A.: Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal* **2007**, 132, 1-3.

Argiropoulos, G., Cattrall, R. W., Hamilton, I. C., Kolev, S. D. und Paimin, R.: The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions. *Journal of Membrane Science* **1998**, 138, 279-285.

Bates, E. D., Mayton, R. D., Ntai, I. und Davis, J. H. Jr.: CO₂ capture by a task specific ionic liquid. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 124, 926-927.

Becker, E. W.: Limitations of heavy metal removal from waste water by means of algae. *Water Research* **1983**, 17, 4, 459-466.

BGBL 210/1996: Begrenzung von Abwasseremissionen aus Abwasserreinigungsanlagen für Siedlungsgebiete. 1. AEV für kommunales Abwasser, **1996**.

BGBL I 186/1996: Allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und öffentliche Kanalisationen. AAEV, **1996**.

Bjerrum, J. und Lukeš, I.: The iron(III)-chloride system. A study of the stability constants and of the distribution of the tetrachloro species between organic solvents and aqueous chloride solutions. *Acta Chemica Scandinavica, Series A: Physical and Inorganic Chemistry* **1986**, A40, 1, 31-40.

Blitz-Raith, A. H., Paimin, R., Cattrall, R. W. und Kolev, S. D.: Separation of cobalt(II) from nickel(II) by solid-phase extraction into Aliquat 336 chloride immobilized in poly(vinyl chloride). *Talanta* **2007**, 71, 419-423.

Boon, J., Levisky, J. A., Pflug, J. L. und Wilkes, J. S.: Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts. *Journal of Organic Chemistry* **1986**, 51, 480-483.

Bradaric, C. J., Downard, A., Kennedy, C., Robertson, A. J. und Zhou, Y.: Industrial preparation of phosphonium ionic liquids. *Green Chemistry* **2003**, 5, 143-152.

Chen, W., Zhang, Y., Zhu, L., Lan, J., Xie, R. und You, Y.: A concept of supported amino acid ionic liquids and their application in metal scavenging and heterogeneous catalysis. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 13879-13886.

Commissie integraal waterbeheer. Normen voor het waterbeheer. May **2000**.

Cordier, D. und Coulet, P. R.: Metal-ion complexation by a new urea macrocyclophane. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1994**, 891-894.

De Gyves, J. und De San Miguel, E. R.: Metal ion separation by supported liquid membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1999**, 38, 2182-2202.

De Mendonça Fábrega, F. und Mansur, B. M.: Liquid-liquid extraction of mercury (II) from hydrochloric acid solutions by Aliquat 336. *Hydrometallurgy* **2007**, 87, 83-90.

De los Rois, A. P., Hernández-Fernández, F. J., Lozano, L. J., Sánchez, S., Moreno, J. I. und Godinez, C.: Removal of metal ions from aqueous solutions by extraction with ionic liquids. *Journal of Chemical Engineering Data* **2010**, 55, 605-608.

Del Sesto, R. E., McCleskey, T. M., Burrell, A. K., Baker, G. A., Thompson, J. D., Scott, B. L., Wilkes, J. S. und Williams, P.: Structure and magnetic behavior of transition metal based ionic liquids. *Chemical Communications* **2008**, 4, 447-449.

Deutsches Umweltbundesamt: *Produktion, Verwendung und Emissionsquellen ausgewählter prioritärer Stoffe in der EU* **2003**.

Dietz, M. L. und Dzielawa, J. A.: Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implications for the 'greenness' of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction. *Chemical Communications* **2001**, 20, 2124-2125.

Dietz, M. L., Jakab, S., Yamato, K. und Bartsch, R. A.: Stereochemical effects on the mode of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids. *Green Chemistry* **2008**, 10, 174-176.

Dietz, M. L. und Stepinski, D. C.: Anion concentration-dependent partitioning mechanism in the extraction of uranium into room-temperature ionic liquids. *Talanta* **2008**, 75, 598-603.

DIN EN ISO 17294-1: 2006-05: Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma Massenspektroskopie (ICP-MS) – Teil 1 Allgemeine Anleitung (17294-1:2004); Deutsche Fassung EN ISO 17294-1, **2006**.

DIN EN ISO 17294-2: 2005-02: Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma Massenspektroskopie (ICP-MS) – Teil 2 Bestimmung von 62 Elementen (17294-2:2003); Deutsche Fassung EN ISO 17294-2, **2004**.

DIN 32645: Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze – Ermittlung unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung, Mai **2004**.

DIN 38409-2. German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; parameters characterizing effects and substances (group H); determination of filterable matter and the residue on ignition (H2). Beuth Verlag, Berlin, Germany, **1987**.

Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for community action in the field of water policy; Official Journal of the European Communities L 327/1 (22.12.2000).

Egorov, W. M., Djigailo, D. I., Momotenko, D. S., Chernyshov, D. V., Torocheshnikova, I. I., Smirnova, S. V. und Pletnev, I. V.: Task-specific ionic liquid trioctylmethylammonium salicylate as extraction solvent for transition metal ions. *Talanta* **2010**, 80, 1177-1182.

EK, 2007: „Implementing Directive 2000/60/EC concerning minimum performance. Criteria for analytical methods used for chemical monitoring and the quality of analytical results. European Commission, Draft Decision, 26th January 2007.

ELINCS - European List of Notified Chemical Substances:
<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/new-chemicals/>

EI-Yamani, I. S. und Shabana, E.-S. I.: Studies on extraction of iron(III) and cobalt(II) chlorides by quaternary ammonium halides. *Transition Metal Chemistry* **1984**, 9, 199-202.

Fei, Z., Geldbach, T. J., Zhao, D. und Dyson, P. J.: From dysfunction to bis-function: on the design and applications of functionalized ionic liquids. *Chemistry - A European Journal* **2006**, 12, 2122-2130.

Fent, K.: Ecotoxicology of organotin compounds. *Critical Reviews in Toxicology* **1996**, 26, 1-117.

- Fraga-Dubreuil, J., Famelart, M.-H. und Bazureau, J. P.: Ecofriendly fast synthesis of hydrophilic poly(ethyleneglycol)-ionic liquid matrices for liquid-phase organic synthesis. *Organic Process Research & Development* **2002**, 6, 374-378.
- Fraser, K. J. und MacFarlane, D. R.: Phosphonium-based ionic liquids: An overview. *Australian Journal of Chemistry* **2009**, 62, 4, 309-321.
- Fujii, K., Nonaka, T., Akimoto, Y., Umebayashi, Y. und Ishiguro, S.: Solvation structures of some transition metal(II) ions in a room-temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide. *Analytical Sciences* **2008**, 24, 1377-1380.
- Fürhacker, M. A., Vogel, W. R., Nagy, M., Haberbauer, M. und Ruppert, A.: *NAMEA – WASSER*, Umweltbundesamt MONOGRAPHIE N Band 112 M -112 Wien, **1999**.
- Germani, R., Mancini, M. V., Savelli, G. und Spreti, N.: Mercury extraction by ionic liquids: temperature and alkyl chain length effect. *Tetrahedron Letters* **2007**, 48, 1767-1769.
- Goel, P. K.: *Water Pollution - Causes, Effects and Control*. New Age Publications, India, **2006**, 142-157.
- Gordon, C. M.: New developments in catalysis using ionic liquids. *Applied Catalysis A: General* **2001**, 222, 101-117.
- Good, M. L., Srivastava, S. C. und Holland, F. F. Jr.: Liquid-liquid extraction with long-chain quaternary ammonium halides. *Analytica Chimica Acta* **1964**, 31, 534-544.
- Guibal, E., Vincent, T. und Jouannin, C.: Immobilization of extractants in biopolymer capsules for the synthesis of new resins: a focus on the encapsulation of tetraalkylphosphonium ionic liquids. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 8515-8527.
- Hann, S., Köllensperger, G., Stefánka, Zs., Stingeder, G., Fürhacker, M., Buchberger, W. und Mader, R. M.: Application of HPLC-ICP-MS to speciation of cisplatin and its degradation products in water containing different chloride concentrations and in human urine. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2003**, 18, 1391-1395.
- Hann, S., Stefánka, Zs., Lenz, K. und Stingeder G.: Novel separation method for highly sensitive speciation of cancerostatic platinum compounds by HPLC-ICP-MS. *Analytical Bioanalytical Chemistry* **2005**, 381, 405-412.

Hardacre, C., Nancarrow, P., Rooney, D. W. und Thompson, J. M.: Friedel-Crafts benzylation of anisole in ionic liquids: catalysis, separation, and recycle studies. *Organic Process Research & Development* **2008**, 12, 1156-1163.

Harjani, J. R., Friščić, T., MacGillivray, L. R. und Singer, R. D.: Metal chelate formation using task-specific ionic liquids. *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 10025-10027.

Harjani, J. R., Friščić, T., MacGillivray, L. R. und Singer, R. D.: Removal of metal ions from aqueous solutions using chelating task-specific ionic liquids. *Dalton Transactions* **2008**, 34, 4595-4601.

Holleman, A. F. und Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganische Chemie, 101 ed., Walter de Gruyter, Berlin/New York, **1995**.

Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A. und Rogers, R. D.: Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry* **2001**, 3, 156-164.

Huynh, H. V., Yeo, C. H. und Tan, G. K.: Hemilabile behavior of a thioether-functionalized N-heterocyclic carbene ligand. *Chemical Communications* **2006**, 36, 3833-3835.

IARC - International Agency for Research on Cancer: Monographs on the Evaluation of Cancerogenic Risks to Humans. **1987**, suppl 7, Lyon.

ICH guidelines: <http://www.ich.org/cache/compo/276-254-1.html>

Jensen, M. P., Neufeind, J., Beitz, J. V., Skanthakumar, S. und Soderholm, L.: Mechanism of metal ion transfer into room-temperature ionic liquids: the role of anion exchange. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 50, 15466-15473.

Jia, J., Cao, L., Wang, Z. und Wang, T.: Properties of poly(sodium 4-styrenesulfonate)-ionic liquid composite film and its application in the determination of trace metals combined with bismuth film electrode. *Electroanalysis* **2008**, 20, 542-549.

Juang, R. S., Kao, H. C. und Wu, W. H.: Analysis of liquid membrane extraction of binary Zn(II) and Cd(II) from chloride media with Aliquat 336 based on thermodynamic equilibrium models. *Journal of Membrane Science* **2004a**, 228, 169-177.

Juang, R. S., Kao, H. C. und Wu, W. H.: Liquid membrane transport and separation of Zn²⁺ and Cd²⁺ from sulfate media using organophosphorus acids as mobile carriers. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2004b**, 79, 140-147.

Kalb, R. S.: Method for producing ionic liquids, ionic solids or mixtures thereof. WO 2005 021484, **2005**.

Kalb, R. S., Krachler, R. und Keppler, B. K.: Determination of heavy metal polluted process water, waste water and filter cake with high performance, in *Chemical Industry and Environment V*, Volume I, W. Höflinger (Ed.), EMChIE, **2006**, Vienna, Austria.

Kao, H.-C. und Juang, R.-S.: Kinetic analysis of non-dispersive solvent extraction of concentrated Co(II) from chloride solutions with Aliquat 336: Significance of the knowledge of reaction equilibrium. *Journal of Membrane Science* **2005**, 264, 104-112.

Kelland, L.: The resurgence of platinum-based cancer chemotherapy. *Nature Reviews / Cancer* **2007**, 7, 573-584.

Kemperman, A. J. B., Bargeman, D., Van Den Boomgaard, T. und Strathmann, H.: Stability of supported liquid membranes: state of the art. *Separation Science and Technology* **1996**, 31, 2733-2762.

Kidani, K., Hirayama, N. und Imura, H.: Extraction behavior of divalent metal cations in ionic liquid chelate extraction systems using 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imides and thenoyltrifluoroacetone. *Analytical Sciences* **2008**, 24, 1251-1254.

Kolev, S. D., Sakai, Y., Cattrall, R. W., Paimin, R. und Potter, I. D.: Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction from hydrochloric acid solutions into Aliquat 336/PVC membranes. *Analytica Chimica Acta* **2000**, 413, 241-246.

Kogelnig, D., Stojanovic, A., Galanski, M., Grössl, M., Jirsa, F., Krachler, R. und Keppler, B. K.: Greener synthesis of new ammonium ionic liquids and their potential as extracting agents. *Tetrahedron Letters* **2008**, 49, 2782-2785.

Kogelnig, D., Stojanovic, A., Jirsa, F., Körner, W., Krachler, R. und Keppler, B. K.: Transport and separation of iron(III) from nickel(II) with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride. *Separation and Purification Technology* **2010**, 72, 56-60.

Kozonoi, N. und Ikeda, Y.: Extraction mechanism of metal ion from aqueous solution to the hydrophobic ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium nonafluorobutanesulfonate. *Monatshefte für Chemie* **2007**, 138, 1145-1151.

Kulkarni, P. S., Branco, L. C., Crespo, J. G., Nunes, M. C., Raymundo, A. und Afonso, C. A. M.: Comparison of physicochemical properties of new ionic liquids based on

imidazolium, quaternary ammonium, and guanidinium cations. *Chemistry-A European Journal* **2007**, 13, 8478-8488.

Kümmerer, K. und Helmers E.: Hospital effluents as a source for platinum in the environment. *Science of the Total Environment* **1997**, 193, 179-184.

Kusari, U., Carroll, P. J. und Sneddon, L. G.: Ionic-liquid-promoted decarborane olefin-hydroboration: a new efficient route to 6-R-B10H13 derivatives. *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, 9203-9215.

Lenz, K., Hann, S., Köllensperger, G., Stefánka, Zs., Stinger, G., Weissenbacher, N., Mahnik, S. N. und Fürhacker, M.: Presence of cancerostatic platinum compounds in hospital wastewater and possible elimination by adsorption to activated sludge. *Science of the Total Environment* **2005**, 345, 141-152.

Lenz, K., Köllensperger, G., Hann, S., Weissenbacher, N., Mahnik, S. N. und Fürhacker, M.: Fate of cancerostatic platinum compounds in biological wastewater treatment of hospital effluents. *Chemosphere* **2007**, 69, 1765-1774.

Liu, J., Chi, Y. und Jiang, G.: Screening the extractability of some typical environmental pollutants by ionic liquids in liquid-phase microextraction. *Journal of Separation Science* **2005**, 28, 87-91.

Marchioretto, M.: Heavy metals removal from anaerobically digested sludge. Thesis Wageningen University, Wageningen, the Netherlands, **2003**.

Mikkola, J.-P., Virtanen, P. und Sjöholm, R.: Aliquat 336 - a versatile and affordable cation source for an entirely new family of hydrophobic ionic liquids. *Green Chemistry* **2006**, 8, 250-255.

Myasoedova, G. V., Molochnikova, N. P., Mokhodoeva, O. B. und Myasoedov, B. F.: Application of ionic liquids for solid-phase extraction of trace elements. *Analytical Sciences* **2008**, 24, 1351-1353.

Naik, P. U., McManus, G. J., Zaworotko, M. J. und Singer, R. D.: Salicylaldehyde and salen containing imidazolium ionic liquids for biphasic catalysis and metal extractions. *Dalton Transactions* **2008**, 36, 4834-4836.

Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. D., Perera, J. M., Cattrall, R. W. und Kolev, S. D.: Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science* **2006**, 281, 7-41.

Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L. und McEwen, A. B.: Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta* **2000**, 357, 97-102.

Nitrifikation: <http://www.hydrotox.de/nitrifikation.html> (21.10.2010)

Ouadi, A., Klimchuk, O., Gaillard, C. und Billard, I.: Solvent extraction of U(VI) by task specific ionic liquids bearing phosphoryl groups. *Green Chemistry* **2007**, 9, 1160-1162.

Papaiconomou, N., Lee, J.-M., Salminen, J., v. Stosch, M. und Prausnitz, J. M.: Selective Extraction of copper, mercury, silver, and palladium ions from water using hydrophobic ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, 47, 5080-5086.

Pham, T. P. T., Cho, C.-W. und Yun, Y.-S.: Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. *Water Research* **2010**, 44, 352-372.

Polprasert, C. und Charnpratheep, K.: Heavy metal removal in attached-growth waste stabilization ponds. *Water Research* **1989**, 23, 5, 625-631.

Popp, M., Köllensperger, G., Stingeder, G. und Hann, S.: Novel approach for determination of trace metals bound to suspended solids in surface water samples by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SFMS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2008**, 23, 111-118.

proionic GmbH: www.proionic.at Proionic ist eine österreichische Firma (CEO Mag. Roland Kalb). Die ionische Flüssigkeit TOMATS wurde von Mag. Roland Kalb (proionic GmbH) konzipiert und hergestellt. Die Verbindung ist auch kommerziell bei Sigma Aldrich (Produktnummer: 08354, www.sigma-aldrich.com) erhältlich.

Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards in the field of water policy and amending directive 2000/60/EC; Annex 1: Environmental quality standards for priority substances and certain other pollutants (Part A).

Rahman, M. und Brazel, C. S.: Ionic liquids: new generation stable plasticizers for poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability* **2006**, 91, 3371-3382.

Rahman, M., Shoff, H. W. und Brazel, C. S.: Ionic Liquids as Alternative Plasticizers for Poly(vinyl chloride): Flexibility and Stability in Thermal, Leaching, and UV Environments. *Ionic Liquids in Polymer Systems* **2005**, 7, 103-118.

Rajendran, A.: Applicability of an ionic liquid in the removal of chromium from tannery effluents: A green chemical approach. *African Journal of Pure and Applied Chemistry* **2010**, 4, 100-103.

Regel-Rosocka, M.: Extractive removal of zinc(II) from chloride liquors with phosphonium ionic liquids/toluene mixtures as novel extractants. *Separation and Purification Technology* **2009**, 66, 19-24.

Regelsberger, A.: Stabilitätsuntersuchungen & Zn-Extraktionen mit PVC-[thtdPh⁺] [Cl⁻]-Membranen, Baccalaureatsarbeit, Universität Wien, **2010**.

Reinhardt, D., Ilgen, F., Kralisch, D., König, B. und Kreisel, G.: Evaluating the greenness of alternative reaction media. *Green Chemistry* **2008**, 10, 1170-1181.

Reinoso Garcia, M. M., Verboom, W., Reinhoudt, D. N., Malinowska, E., Pietrzak, M. und Wojciechowska, D.: Heavy metal complexation by N-acyl(thio)urea-functionalized cavitands: synthesis, extraction and potentiometric studies. *Tetrahedron* **2004**, 60, 11299-11306.

Riisager, A., Fehrmann, R., Haumann, M. und Wasserscheid, P.: Supported ionic liquids: versatile reaction and separation media. *Topics in Catalysis* **2006**, 40, 91-102.

Robertson, A. J. (Cytec Industries): Phosphonium salts. WO 01/87900, **2001**.

Rogers, R. D. und Seddon, K. R.: Chemistry. Ionic liquids - solvents of the future? *Science* **2003**, 302, 792-793.

Say, R., Birlik, E., Denizli, A. und Ersoz, A.: Removal of heavy metal ions by dithiocarbamate-anchored polymer/organosmectite composites. *Applied Clay Science* **2006**, 31, 3-4, 298-305.

Schönberger, H.: Klärschlamm - Kontamination auf Raten. Eigenverlag des Instituts für ökologisches Recycling, Berlin, **1990**.

Seddon, K. R., Stark, A. und Torres, M.: Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry* **2000a**, 72, 2275-2287.

Seddon, K. R., Carmichael, A. und Earle, M. J.: Process for preparing ambient temperature ionic liquids. WO 01/40146 A1, **2000b**.

Shimojo, K. und Goto, M.: Solvent extraction and stripping of silver ions in room-temperature ionic liquids containing calixarenes. *Analytical Chemistry* **2004**, 76, 5039-5044.

Stark, W., Kernbeis, R., Schachermayer, E., Ritter, E. und Brunner, P. H.: Wo liegen die Grenzen der Schadstoffentfrachtung des Klärschlammes? TU Wien, AWS, im Auftrag der ÖVAF, **1995**.

Stepinski, D. C., Jensen, M. P., Dzielawa, J. A. und Dietz, M. L.: Synergistic effects in the facilitated transfer of metal ions into room-temperature ionic liquids. *Green Chemistry* **2005**, 7, 151-158.

Stojanovic, A., Lämmerhofer, M., Kogelnig, D., Schiesel, S., Sturm, M., Galanski, M., Krachler, R., Keppler, B. K. und Lindner, W.: Analysis of quaternary ammonium and phosphonium ionic liquids by reversed-phase high-performance liquid chromatography with charged aerosol detection and unified calibration. *Journal of Chromatography A* **2008**, 1209, 179-187.

Stojanovic, A., Kogelnig, D., Fischer, L., Hann, S., Galanski, M., Grössl, M., Krachler, R. und Keppler, B. K.: Phosphonium and ammonium ionic liquids with aromatic cations: synthesis, properties, and platinum extraction. *Australian Journal of Chemistry* **2010a**, 63, 511-524.

Stojanovic, A., Morgenbesser, C., Galanski, M., Kogelnig, D., Roller, A., Krachler, R. und Keppler, B. K.: Synthesis and crystal structure of N-Phenyl-N'-(pyridin-2-ylmethyl)-S-methyl-thiuronium iodide. *Journal of Molecular Structure* **2010b**, 965, 50-55.

Sun, X. Q., Peng, B., Chen, J., Li, D. Q. und Luo, F.: An effective method for enhancing metal-ions' selectivity of ionic liquid-based extraction system: adding water-soluble complexing agent. *Talanta* **2008**, 74, 1071-1074.

Swatloski, R. P., Holbrey, J. D. und Rogers, R. D.: Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Green Chemistry* **2003**, 5, 361-363.

Szpakowska, M.: Coupled transport of copper through different types of liquid membranes containing Acorga P-50 as carrier. *Journal of Membrane Science* **1996**, 109, 77-86.

UBA - Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft: Gefährliche Stoffe – Richtlinie der EU – 76/464/EWG. Österreichischer Bericht, **2002**.

UBA - Österreichisches Umweltbundesamt: Eintrag gefährlicher Stoffe in die Oberflächengewässer Österreichs. Endbericht, Bundesministerium für Land und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft **2005**.

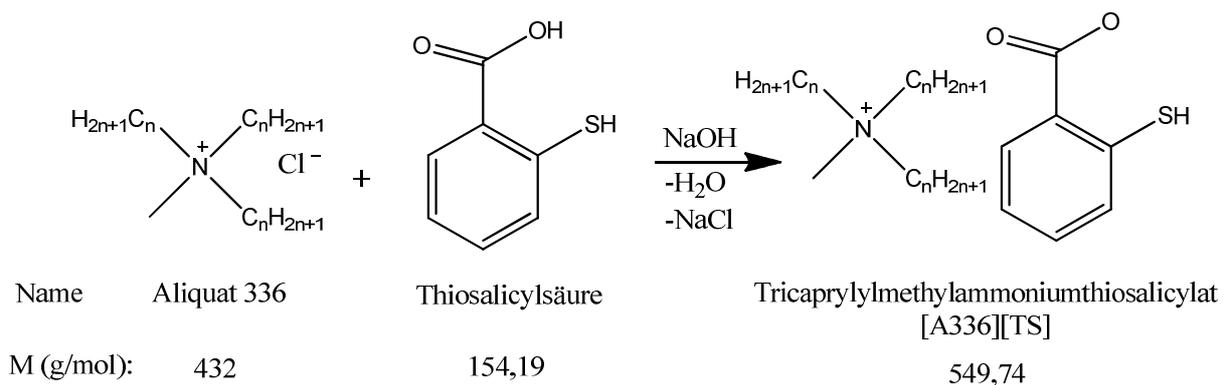
- Umebayashi, Y., Yamaguchi, T., Fukuda, S., Mitsugi, T., Takeuchi, M., Fujii, K. und Ishiguro, S.: Raman spectroscopic study on alkaline metal ion solvation in 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquid. *Analytical Sciences* **2008**, 24, 1297-1304.
- Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Griffin, S. T. und Rogers, R. D.: Traditional extractants in nontraditional solvents: groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, 39, 3596-3604.
- Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Mayton, R., Sheff, S., Wierzbicki, A., Davis, J. H. Jr. und Rogers, R. D.: Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chemical Communications* **2001**, 1, 135-136.
- Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Mayton, R., Sheff, S., Wierzbicki, A., Davis, J. H. Jr. und Rogers, R. D.: Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg^{2+} and Cd^{2+} : synthesis, characterization, and extraction studies. *Environmental Science & Technology* **2002**, 36, 2523-2529.
- Volland, M., Seitz, V., Maase, M., Flores, M., Papp, R., Massonne, K., Stegmann, V., Halbritter, K., Noe, R., Bartsch, M., Siegel, W., Becker, M. und Huttenloch, O.: *Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus chemischen Reaktionsgemischen mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten* (BASF AG). Patent WO 03062251 A1, **2003**.
- Walden, P.: Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci.* **1914**, 1800.
- Wang, B., Ming, Y. L. und Shuan, S. J.: Ionic liquid-regulated sulfamic acid. Chemoselective catalyst for the transesterification of β -ketoesters. *Tetrahedron Letters* **2003**, 44, 5037-5039.
- Wang, L., Paimin, R., Cattrall, R. W., Shen, W. S. und Kolev, S. D.: The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane. *Journal of Membrane Science* **2000**, 176, 105-111.
- Wasserscheid, P. und Welton, T., *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, **2008**.
- Wei, G.-T., Yang, Z. und Chen, C.-J.: Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions. *Analytica Chimica Acta* **2003**, 488, 183-192.

- Wilkes, J. S., Levisky, J. A., Wilson, R. A. und Hussey, C. L.: Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorganic Chemistry* **1982**, 21, 1263.
- Wilkes, J. S. und Zaworotko, M. J.: Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 13, 965-967.
- Zhao, D., Fei, Z., Ang, W. H. und Dyson, P. J.: A strategy for the synthesis of transition-metal nanoparticles and their transfer between liquid phases. *Small* **2006**, 2, 879-883.
- Zhu, L., Liu, Y. und Chen, J.: Synthesis of N-methylimidazolium functionalized strongly basic anion exchange resins for adsorption of Cr(VI). *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, 48, 3261-3267.
- Zolotov, Y. A., Petrukhin, O. M., Shevchenko, V. N., Dunina, V. V. und Rukhadze, E. G.: Solvent extraction of noble metals with derivatives of thiourea. *Analytica Chimica Acta* **1978**, 100, 613-618.
- Zuo, Y., Liu, Y., Chen, J. und Li, D. Q.: The separation of cerium(IV) from nitric acid solutions containing thorium(IV) and lanthanides(III) using pure [C₈mim][PF₆] as extracting phase. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, 47, 2349-2355.

12. ANHANG

12.1. Arbeitsprotokolle synthetisierter ionischer Flüssigkeiten

Syn 01: Synthese von Tricaprylmethylammoniumthiosalicylat [A336][TS]



Benötigte Reagenzien:

- * Aliquat[®] 336 purum (Sigma- Aldrich, CAS 63393-96-4)
- * Thiosalicylsäure purum (Fluka, CAS 89042)
- * Natriumhydroxid (Baker, CAS 1310-72-2)
- * Dichlormethan (Merck, CAS 75-09-2)

Äquimolare Mengen an Thiosalicylsäure und Aliquat[®] 336 wurden in einem Rundkolben vermengt und mit 12 M Natriumhydroxidlösung versetzt (Natriumhydroxid in 2-fach molarem Überschuss). Das Reaktionsgemisch wurde unter Argonatmosphäre 5 Stunden bei 60 °C gerührt. Die hergestellte ionische Flüssigkeit wurde von der wässrigen Phase in einem Scheidetrichter abgetrennt. Um die Ausbeuteverluste zu minimieren, wurde die hoch viskose IF in Dichlormethan gelöst und die organische Phase anschließend mehrmals mit kaltem Reinstwasser (4 °C) gewaschen um die Natriumchloridreste auszuwaschen. Der Chloridgehalt in der wässrigen Waschphase wurde mittels Ionenchromatographie (IC) gemessen. Das Lösungsmittel wurde anschließend am Rotavapor entfernt und die so erhaltene Flüssigkeit an der Vakuumline bei 40 °C (0.01 mbar) 24h getrocknet.

Ausbeute: 98%

Aspekt: olivgrüne, viskose Flüssigkeit, in Ethylacetat, Ethanol, Methanol, Aceton, Toluol, Acetonitril, Dichlormethan und Chloroform löslich, in Wasser, Ether und Hexan unlöslich.

Charakterisierung:

Physikalisch-chemische Eigenschaften:

Wassergehalt: 1.54% w/w; Viskosität: 3220 mPas (25°C); Dichte: 0,954 g/cm³ (25°C),
Temperaturabhängigkeit der Dichte: $\ln \rho = -0,655T + 0,1482$

Zersetzungstemperatur: 270 °C

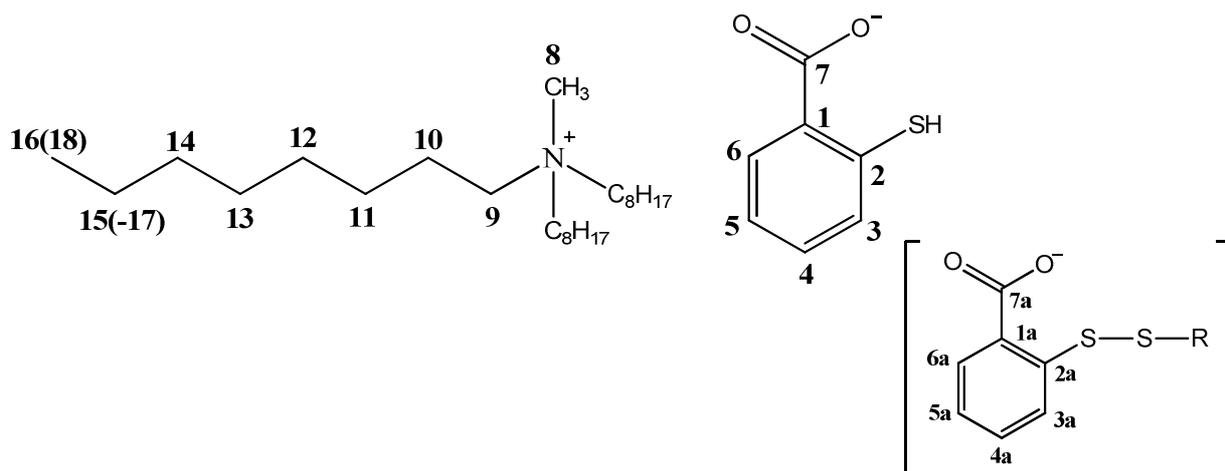
Chloridgehalt: < 0.1% w/w

ESI-MS: (ESI+) m/z (%) gemessen: 340.6 ((C₈H₁₇)₂(C₆H₁₃)CH₃N⁺), 368.6 ((C₈H₁₇)₃CH₃N⁺), 396.6 ((C₈H₁₇)₂(C₁₀H₂₁)CH₃N⁺), 424.6 ((C₈H₁₇)(C₁₀H₂₁)₂CH₃N⁺), 452.6 ((C₁₀H₂₁)₃CH₃N⁺); HRMS (ESI-) m/z (%) berechnet für [C₆H₄SHCOO]⁻: 153,2, gemessen: 153,2.

IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3045 (CH₃, ν_{as}), 2954 (CH₂, ν_{as}), 2855 (CH₂, ν_{s}), 1647 (C=O, ν), 1469-1370 (CH₃+CH₂, δ), 1269-629 (CH_{arom}+ C-O, δ).

Elementaranalyse: Gemessen: C: 72.65, H:11.24, N: 2.65, S: 6.10. Berechnet für C₃₂H₅₉NO₂S·0.45H₂O (529.96): C: 72.52, H:11.38, N:2.64, S:6.05.

NMR (1- und 2-dimensional):



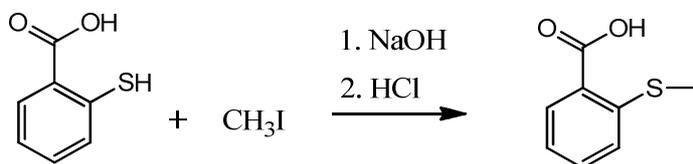
¹H-NMR (DMSO-d₆): δ_{H} 0.85-0.88 (m, 12H, CH₂-CH₃), 1.26-1.29 (m, 44H, -CH₂-), 1.54-1.62 (m, 6H, N-CH₂-CH₂-), 2.96 (s, 3H, N-CH₃), 3.19-3.22 (m, 6H, N-CH₂-), 6.68 (t, ³J=7.9, H_{arom.} (5)), 6.93 (t, ³J=7.9, H_{arom.} (4)), 7.02 (t, ³J=7.4, H_{arom.} (5a)), 7.12 (t, ³J=7.4,

H_{arom.} (4a)), 7.26 (d, ³J=7.9, H_{arom.} (3)), 7.46 (d, ³J=7.4, H_{arom.} (3a)), 7.82 (d, ³J=7.4, H_{arom.} (6a)), 7.88 (d, ³J=7.9, H_{arom.} (6)) ppm. ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ_C 14.5 (-CH₂-CH₃), 21.8 (-CH₂-CH₃), 22.5, 22.6, 26.2, 28.9, 29.1, 29.2, 29.4, 31.6, 31.8 (-CH₂-), 48.1 (N-CH₃), 61.0 (N-CH₂-), 124.3 (C_{arom.}(5a), C_{arom.}(4a)), 128.9 (C_{arom.}(2)), 130.0 (C_{arom.}(6a)), 131.5 (C_{arom.}(6)), 136.4 (C_{arom.}(3)), 138.6 (C_{arom.}(2a)), 158.6 (C_{arom.}(1)), 168.8 ((COO⁻)a), 170.7 (COO⁻) ppm.

Syn 02: Synthese von Tricaprylylmethylammonium 2-(Methylthio)benzoat

[A336][MTBA]

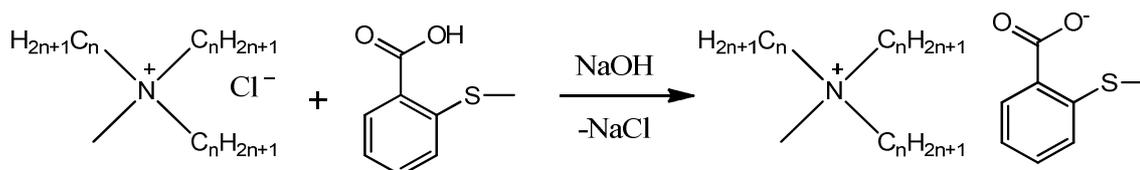
1. Schritt: Synthese von 2-(Methylthio)benzoesäure



Name Thiosalicylsäure Iodomethan 2-(Methylthio)benzoesäure

M (g/mol): 154,19 141,94 168,21

2. Schritt: Synthese der ionischen Flüssigkeit



Name Aliquat 336 2-(Methylthio)benzoesäure Tricaprylylmethylammonium 2-(methylthio)benzoat [A336][MTBA]

M (g/mol): 432 168,21 563,76

Benötigte Reagenzien:

- * Thiosalicylsäure purum (Fluka, CAS 89042)
- * Iodomethan purum (Sigma-Aldrich, CAS : 74-88-4)
- * Ethanol 96% (Riedel-de Haën, CAS:64-17-5)
- * Salzsäure p.a. (Merck, 7647-01-0)
- * Ethylacetat p.a. (Acros, 141-78-6)
- * Aliquat[®] 336 purum (Sigma- Aldrich, CAS 63393-96-4)
- * 2-(Methylthio)benzoesäure (synthetisiert)
- * Natriumhydroxid (Baker, CAS 1310-72-2)
- * Aceton puriss. p.a. (Merck, CAS 67-64-1)
- * Dichlormethan (Merck, CAS 75-09-2)

Synthese von 2-(Methylthio)benzoesäure (Huynh et al., 2006):

Unter Argonathmosphäre und Eiskühlung werden zu einer Suspension von Thiosalicylsäure in 40 mL Ethanol 250 mL 1,9 M NaOH zugetropft. Die Thiosalicylatlösung wird für 15 min bei 0°C gerührt. Anschließend wird das Methyljodid zugegeben und für weitere 2h unter Eiskühlung gerührt, es resultiert eine hellgelbe klare Suspension. Ein Großteil des Lösungsmittel wird bis zu 50 mbar abrotiert (EtOH/H₂O Mischung). Die Lösung wird mit 1 M HCl angesäuert (auf pH 1), das Produkt fällt sofort aus und bildet eine topfenähnliche weiße Masse. Das Produkt wird in Ethylacetat extrahiert (3 x 150 mL). Die organische Phase wird kurz mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die gelbe Lösung wird abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Am Rotavapor fällt das weiße Produkt aus und wird an der Vakuumline bei Raumtemperatur 24h getrocknet.

Synthese der ionischen Flüssigkeit:

Äquimolare Mengen an 2-(Methylthio)benzoesäure und Aliquat[®] 336 wurden in einem Rundkolben vermengt und in Aceton gelöst. Ein 2-fach molarer Überschuss an Natriumhydroxid wurde unter heftigem Rühren langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde unter Argonatmosphäre 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Die ionische Flüssigkeit (IF) wurde in Dichlormethan gelöst, mehrmals mit kaltem Reinstwasser (4°C) gewaschen und am Rotavapor getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt und das Produkt an der Vakuumline bei 40°C (0,01 mbar) 24h getrocknet.

Ausbeute: 96%

Aspekt: leicht gelbliche, viskose Flüssigkeit, löslich in Ethylacetat, Ethanol, Methanol, Aceton, Toluol, Ether, Hexan, Acetonitril, Dichlormethan und Chloroform, in Wasser unlöslich.

Charakterisierung:

Physikalisch-chemische Eigenschaften:

Wassergehalt: 0,23% w/w; Viskosität: 5242 mPas (25°C); Dichte: 0,937 g/cm³ (25°C),
Temperaturabhängigkeit der Dichte: $\ln \rho = -0,886T + 0,1994$

Zersetzungstemperatur: 260 °C

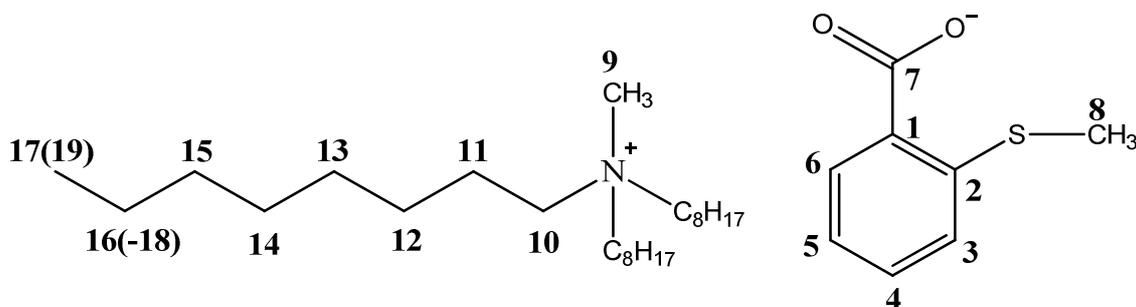
Chloridgehalt: 0.39% w/w

ESI-MS: (ESI+) m/z (%) gemessen: 340.8 ((C₈H₁₇)₂(C₆H₁₃)CH₃N⁺), 368.9 ((C₈H₁₇)₃CH₃N⁺), 396.6 ((C₈H₁₇)₂(C₁₀H₂₁)CH₃N⁺), 424.6 ((C₈H₁₇)(C₁₀H₂₁)₂CH₃N⁺), 452.6 ((C₁₀H₂₁)₃CH₃N⁺); HRMS (ESI-) m/z (%) berechnet für [C₆H₄S(CH₃)COO]⁻: 167,2, gemessen: 167,2.

IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3053 (CH₃, ν_{as}), 2925 (CH₂, ν_{as}), 2855 (CH₂, ν_{s}), 1598 (C=O, ν), 1544 (C=C, δ) 1464 (CH₃+CH₂, δ), 1364 (C-S, ν), 1063-652 (CH_{arom}+ C-O, δ).

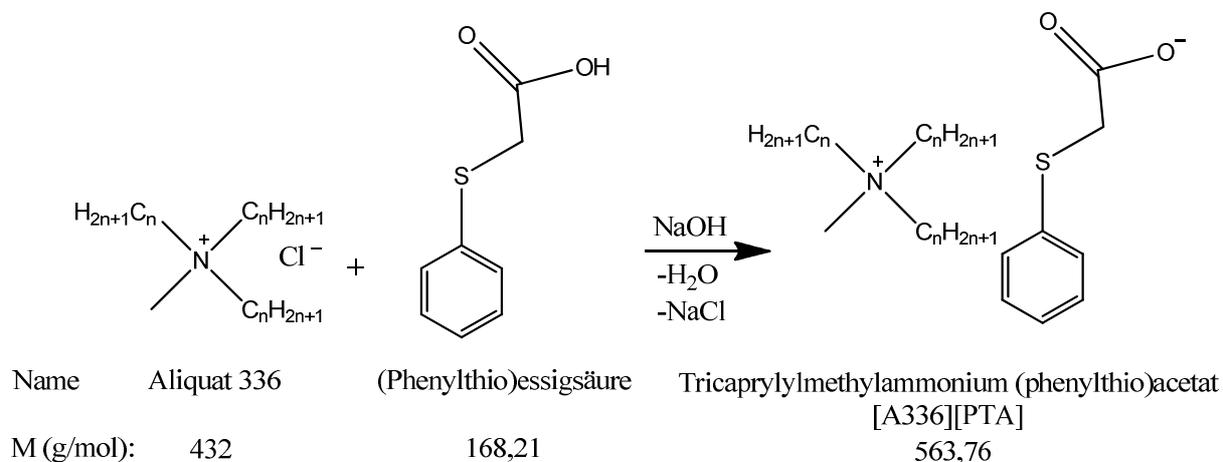
Elementaranalyse: Gemessen: C: 70.16; H: 11.81; N: 2.48, S: 5.66. Berechnet für C₃₃H₆₁NO₂S·0.07H₂O (565.08): C: 70.14, H: 10.83, N: 2.48, S: 5.67.

NMR (1- und 2-dimensional):



¹H-NMR (DMSO-d₆): δ_{H} 0.85-0.88 (m, 12H, CH₂-CH₃), 1.26-1.29 (m, 44H, -CH₂-), 1.54-1.60 (m, 6H, N-CH₂-CH₂-), 2.2 (s, 3H, -S-CH₃), 2.95 (s, 3H, N-CH₃), 3.18-3.22 (m, 6H, N-CH₂-), 6.94 (t, ³J=7.4, H_{arom.} (5)), 7.05 (d, ³J=7.4, H_{arom.} (3)), 7.15 (t, ³J=7.4, H_{arom.} (4)), 7.65 (d, ³J=7.4, H_{arom.} (6)) ppm. ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ_{C} 14.5 (-CH₂-CH₃), 15.7 (-S-CH₃), 21.8 (-CH₂-CH₃), 22.5, 22.6, 26.2, 28.9, 29.1, 29.2, 29.4, 31.6, 31.8 (-CH₂-), 47.9 (N-CH₃), 60.9 (N-CH₂-), 122.7 (C_{arom.}(5)), 123.3 (C_{arom.}(3)), 128.0 (C_{arom.}(4)), 128.7 (C_{arom.}(6)), 139.3 (C_{arom.}(2)), 140.7 (C_{arom.}(1)), 162.2 (COO⁻) ppm.

Syn 03: Synthese von Tricaprylmethylammonium (Phenylthio)acetat [A336][PTA]



○

Benötigte Reagenzien:

- * Aliquat[®] 336, purum (Sigma- Aldrich, CAS 63393-96-4)
- * 2-(Phenylthio)essigsäure 96% purum (Aldrich, CAS 103-04-8)
- * Natriumhydroxid (Baker, CAS 1310-72-2)
- * Acetonitril HPLC grade (Fluka, CAS 75-05-8)
- * Aceton puriss. p.a. (Merck, CAS 67-64-1)
- * Dichlormethan (Merck, CAS 75-09-2)

Die (Phenylthio)essigsäure wurde in ACN/H₂O (50:50 vol.%) Mischung gelöst und die 2-fache molare Menge an Natronlauge zugegeben. Anschließend wurde die in ACN gelöste, äquimolare Menge an Aliquat[®] 336 zugetropft und die Reaktionsmischung wurde unter Argonatmosphäre bei 60 °C über Nacht rühren gelassen. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde die wässrige Phase von der gebildeten hydrophoben ionischen Flüssigkeit abgetrennt, die IF in Dichlormethan gelöst und mehrmals mit kaltem Reinstwasser (4 °C) gewaschen. Der Chloridgehalt in der wässrigen Waschphase wurde mittels IC gemessen. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor abgezogen und das Produkt an der Vakuumline bei 40 °C (0,01 mbar) 24h getrocknet.

Ausbeute: 95%

Aspekte: hellgelbliches Gel, löslich in Ethylacetat, Ethanol, Methanol, Aceton, Toluol, Ether, Hexan, Acetonitril, Dichlormethan und Chloroform, in Wasser unlöslich.

Charakterisierung:

Physikalisch-chemische Eigenschaften:

Wassergehalt: 1,24% w/w; Zersetzungstemperatur: 250 °C

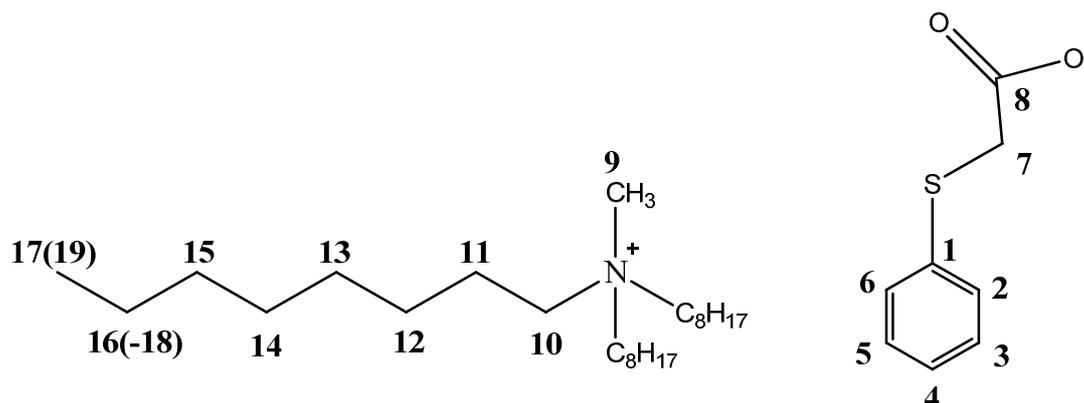
Chloridgehalt: 0.90% w/w

ESI-MS: (ESI+) m/z (%) gemessen: 340.6 ((C₈H₁₇)₂(C₆H₁₃)CH₃N⁺), 368.7 ((C₈H₁₇)₃CH₃N⁺), 396.6 ((C₈H₁₇)₂(C₁₀H₂₁)CH₃N⁺), 424.7 ((C₈H₁₇)(C₁₀H₂₁)₂CH₃N⁺), 452.7 ((C₁₀H₂₁)₃CH₃N⁺); HRMS (ESI-) m/z (%) berechnet für [C₆H₅SCH₂COO]⁻: 167,1, gemessen: 167,2.

IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3050 (CH₃, ν_{as}), 2925 (CH₂, ν_{as}), 2855 (CH₂, ν_{s}), 1609 (C=O, ν), 1466 (CH₃+CH₂, δ), 1352 (C-S, ν), 1206-474 (CH_{arom}+ C-O, δ).

Elementaranalyse: Gemessen: C: 70.12; H: 11.81; N: 2.49, S: 5.67. Berechnet für C₃₃H₆₁NO₂S·0.09H₂O (565.37): C: 70.11, H: 10.83, N: 2.48, S: 5.67.

NMR (1- und 2-dimensional):



¹H-NMR (DMSO-d₆): δ_{H} 0.85-0.88 (m, 12H, -CH₂-CH₃), 1.26-1.29 (m, 44H, -CH₂-), 1.59-1.62 (m, 6H, N-CH₂-CH₂-), 2.94 (s, 3H, N-CH₃), 3.18-3.21 (m, 6H, N-CH₂-), 3.37 (s, 2H, -S-CH₂-), 7.04 (d, H_{arom.} (6)), 7.21 (m, H_{arom.} (4,5)), 7.65 (d, ³J=7.4, H_{arom.} (3)) ppm. ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ_{C} 14.4 (-CH₂-CH₃), 21.8 (-CH₂-CH₃), 22.5, 22.6, 26.2, 26.3, 28.9, 29.1, 29.2, 29.4, 31.6, 31.8 (-CH₂-), 32.9 (-S-CH₂-), 47.9 (N-CH₃), 60.9 (N-CH₂-), 124.4 (C_{arom.}(6)), 126.8 (C_{arom.}(5)), 128.9 (C_{arom.}(4)), 140.3 (C_{arom.}(1)), 168.8 (COO⁻) ppm.

Charakterisierung:

Physikalisch-chemische Eigenschaften:

Wassergehalt: 0,59% w/w; Viskosität: 3860 mPas (25°C); Dichte: 0,938 g/cm³ (25°C),

Temperaturabhängigkeit der Dichte: $\ln \rho = -0,587T + 0,0994$

Zersetzungstemperatur: 240 °C

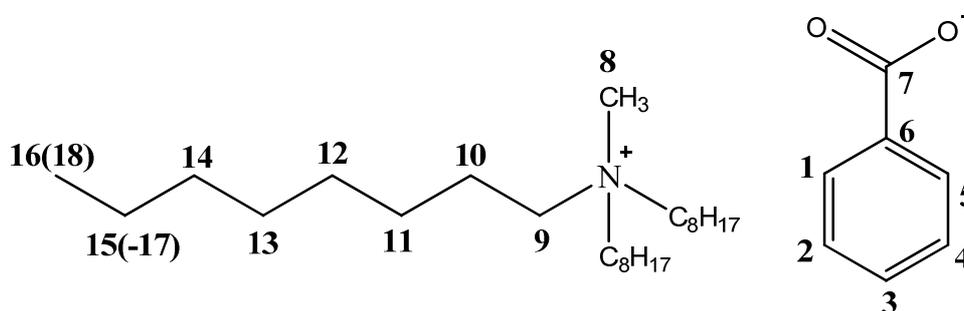
Chloridgehalt: 0.59% w/w

ESI-MS: (ESI+) m/z (%) gemessen: 340.6 ((C₈H₁₇)₂(C₆H₁₃)CH₃N⁺), 368.7 ((C₈H₁₇)₃CH₃N⁺), 396.7 ((C₈H₁₇)₂(C₁₀H₂₁)CH₃N⁺), 424.7 ((C₈H₁₇)(C₁₀H₂₁)₂CH₃N⁺), 452.8 ((C₁₀H₂₁)₃CH₃N⁺); HRMS (ESI-) m/z (%) berechnet für [C₆H₅COO]⁻: 121,1, gemessen: 121,1.

IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3059 (CH₃, ν_{as}), 2925 (CH₂, ν_{as}), 2855 (CH₂, ν_{s}), 1605 (C=O, ν), 1564 (C=C, δ) 1469-1370 (CH₃+CH₂, δ), 1060-670 (CH_{arom}+ C-O, δ).

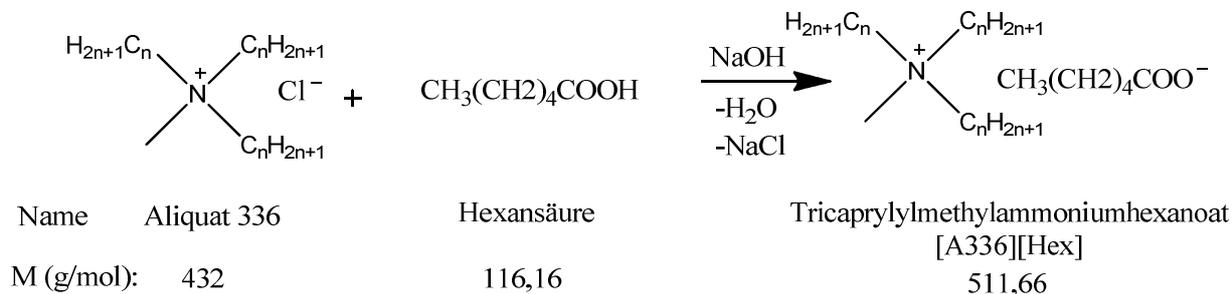
Elementaranalyse: Gemessen: C: 74.84; H: 11.45; N: 2.70. Berechnet für C₃₂H₅₉NO₂·0.10H₂O (519.54): C: 73.98, H: 11.40, N: 2.70.

NMR (1- und 2-dimensional):



¹H-NMR (DMSO-d₆): δ_{H} 0.85-0.88 (m, 12H, CH₂-CH₃), 1.26-1.29 (m, 44H, -CH₂-), 1.59-1.63 (m, 6H, N-CH₂-CH₂-), 2.95 (s, 3H, N-CH₃), 3.18-3.22 (m, 6H, N-CH₂-), 7.21 (m, ³J=7.9, H_{arom.} (5, 4)), 7.18 (m, ³J=7.9, H_{arom.} (3, 6)) ppm. ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ_{C} 14.5 (-CH₂-CH₃), 21.8 (-CH₂-CH₃), 22.5, 22.6, 26.2, 26.3, 28.9, 29.1, 29.2, 29.4, 31.6, 31.8 (-CH₂-), 48.0 (N-CH₃), 60.9 (N-CH₂-), 127.2 (C_{arom.}(6)), 128.2 (C_{arom.}(4)), 139.3 (C_{arom.}(5)), 142.5 (C_{arom.}(1)), 168.4 (COO⁻) ppm.

Syn 05: Synthese von Tricaprylmethylammoniumhexanoat [A336][Hex]



Benötigte Reagenzien:

- * Aliquat[®] 336, purum (Sigma- Aldrich, CAS 63393-96-4)
- * n-Hexansäure purum (Fluka, CAS 142-62-1)
- * Natriumhydroxid (Baker, CAS 1310-72-2)

Äquimolare Mengen an n-Hexansäure und Aliquat[®] 336 wurden in einem Rundkolben vorgelegt und unter Argonatmosphäre die 2-fache molare Menge an Natronlauge zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde unter Argonatmosphäre bei 70 °C über Nacht rühren gelassen. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde die wässrige Phase von der entstandenen ionischen Flüssigkeit abgetrennt und das Produkt mehrmals mit Reinstwasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor abgezogen und das Produkt an der Vakuumline bei 80 °C (0,01 mbar) 24h getrocknet.

Ausbeute: 97%

Aspekte: klare, gelbliche, viskose Flüssigkeit, löslich in Aceton, Ethylacetat, in Wasser unlöslich.

Charakterisierung:

Physikalisch-chemische Eigenschaften:

Dichte: 0,882 g/cm³ (25 °C), Temperaturabhängigkeit der Dichte: $\ln \rho = -0,5923T + 1,0922$

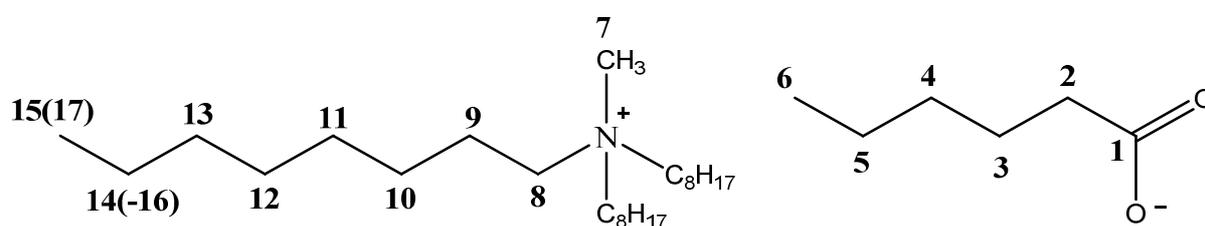
Zersetzungstemperatur: 148 °C

Chloridgehalt: 0,59% w/w

ESI-MS: HRMS (ESI+) m/z (%) gemessen: 340.6 ((C₈H₁₇)₂(C₆H₁₃)CH₃N⁺), 368.5 ((C₈H₁₇)₃CH₃N⁺), 396.5 ((C₈H₁₇)₂(C₁₀H₂₁)CH₃N⁺), 424.6 ((C₈H₁₇)(C₁₀H₂₁)₂CH₃N⁺), 452.6 ((C₁₀H₂₁)₃CH₃N⁺); HRMS (ESI-) m/z (%) berechnet für [CH₃(CH₂)₄COO]⁻: 115,2, gemessen: 115,4.

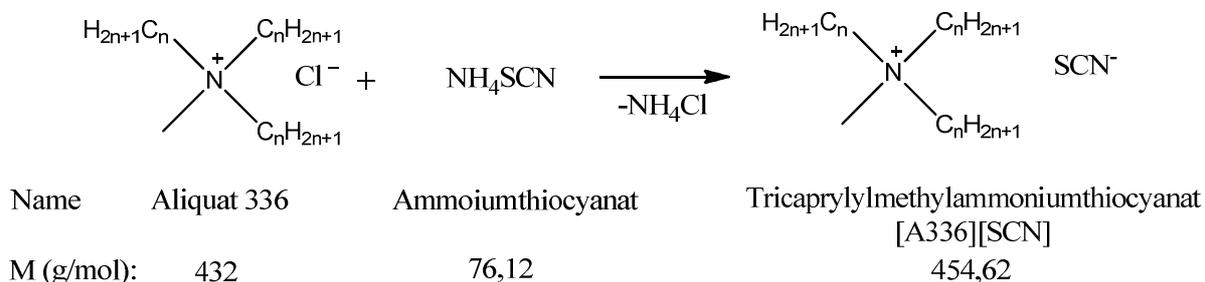
IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2926 (CH₂, ν_{as}), 2858 (CH₃, ν_{s}), 1571 (C=O, ν), 1467 (CH₂, ν_{as}), 1392 (CH₂, ν_{s}), 1063 (C-O, ν), 723 (C=O, δ).

NMR (1- und 2-dimensional):



¹H-NMR (DMSO-d₆): δ_{H} 0.93-0.77 (m, 12H, CH₂-CH₃, C(6)), 1.45-1.08 (m, 44H, -CH₂-, C(3-5)), 1.61 (m, 6H, N-CH₂-CH₂-), 1.74 (t, 2H, C(2)), 2.95 (s, 3H, N-CH₃), 3.20 (m, 6H, N-CH₂-) ppm. ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ_{C} 14.4 (C(6)), 14.6 (-CH₂-CH₃), 21.77, 21.80, 22.5, 22.6, 22.8, 26.2, 26.3, 27.0, 28.87, 28.92, 29.2, 29.3, 29.4, 31.6, 31.8, 32.4, 33.1 (-CH₂-), 39.7 (C (2)), 48.0 (N-CH₃), 61.1 (N-CH₂-), 175.3 (C(1)) ppm. Einige ¹³C Resonanzen sind überlagert.

Syn 06: Synthese von Tricaprylylmethylammoniumthiocyanat [A336][SCN]



Benötigte Reagenzien:

- * Aliquat[®] 336, purum (Sigma- Aldrich, CAS 63393-96-4)
- * Ammoniumthiocyanat purum (Fluka, CAS 1762-95-4)
- * Dichlormethan (Merck, CAS 75-09-2)
- * Aceton puriss. p.a. (Merck, CAS 67-64-1)

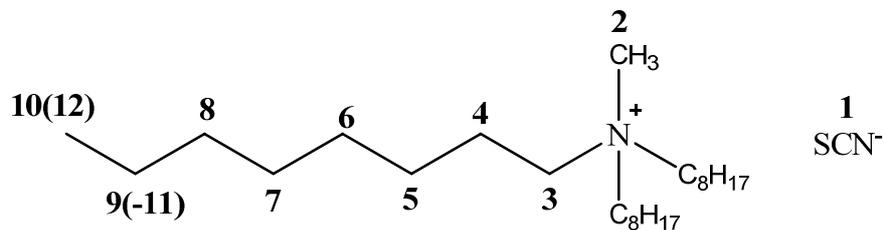
Aliquat[®] 336 wurde in Dichlormethan gelöst und in einem Rundkolben mit Argon gespült. Die äquimolare Menge an Ammoniumthiocyanat wurde als Salz unter heftigem Rühren zugegeben. Die in dieser Weise erhaltene Suspension wurde unter Argonatmosphäre für 72h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildet sich die ionische Flüssigkeit und Ammoniumchlorid fällt als Nebenprodukt aus. Die organische Phase wurde fünfmal mit Reinstwasser gewaschen und anschließend das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Um Restspuren von Ammoniumchlorid zu entfernen wurde die ionische Flüssigkeit in Aceton gelöst und der Niederschlag abfiltriert. Danach wurde das Lösungsmittel wieder am Rotavapor entfernt und die so erhaltene Flüssigkeit an der Vakuumline bei 80 °C (0,01 mbar) 24h getrocknet.

Ausbeute: 80%

Aspekt: hell gelbe, viskose Flüssigkeit, in Aceton und Acetonitril löslich, in Wasser unlöslich.

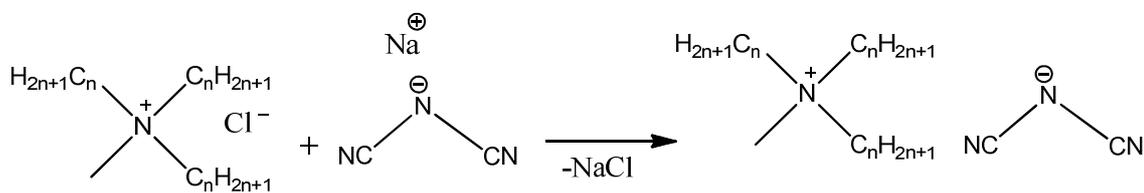
Charakterisierung:

NMR:



¹H-NMR (DMSO-d₆): δ_H 0,92-0,82 (m, 12H, CH₂-CH₃), 1,32-1,18 (m, 44H, -CH₂-), 1,61 (m, 6H, N-CH₂-CH₂-), 2,94 (s, 3H, N-CH₃), 3,19 (m, 6H, N-CH₂-) ppm. ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ_C 14,5 (-CH₂-CH₃), 21,8 (-CH₂-), 22,5, 22,6, 26,2, 26,3, 28,9, 29,1, 29,2, 29,3, 31,6, 31,7 (-CH₂-), 48,0 (N-CH₃), 61,0 (-N-CH₂-), 130,0 (C(1)) ppm.

Syn 07: Synthese von Tricaprylmethylammoniumdicyanamid [A336][DCA]



Name	Aliquat 336	Natriumdicyanamid	Tricaprylmethylammoniumdicyanamid [A336][DCA]
M (g/mol):	432	89,03	462,59

Benötigte Reagenzien:

- * Aliquat[®] 336, purum (Sigma- Aldrich, CAS 63393-96-4)
- * Natriumdicyanamid purum (Fluka, CAS 1934-75-4)
- * Dichlormethan (Merck, CAS 75-09-2)
- * Aceton puriss. p.a. (Merck, CAS 67-64-1)

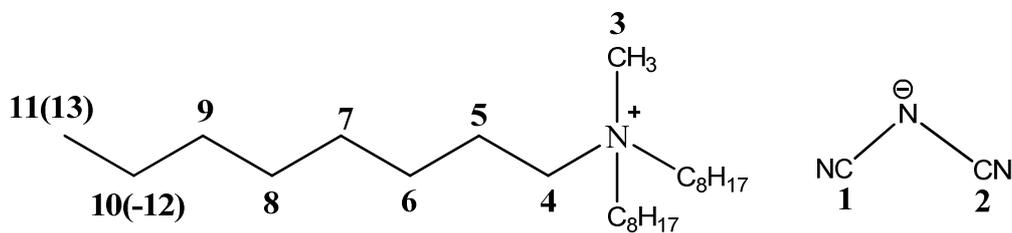
Aliquat[®] 336 wurde in Dichlormethan gelöst und in einem Rundkolben mit Argon gespült. Die äquimolare Menge an Natriumdicyanamid wurde unter heftigem Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Argonatmosphäre für 72h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildet sich die ionische Flüssigkeit und Natriumchlorid fällt als Nebenprodukt aus. Die organische Phase wurde dreimal mit Reinstwasser gewaschen und anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde an der Vakuumline bei 80 °C (0,01 mbar) 72h getrocknet.

Ausbeute: 86%

Aspekt: hell gelbe, viskose Flüssigkeit, in Aceton und Acetonitril löslich, in Wasser unlöslich (Hydrolyse des getrockneten Produkts?)

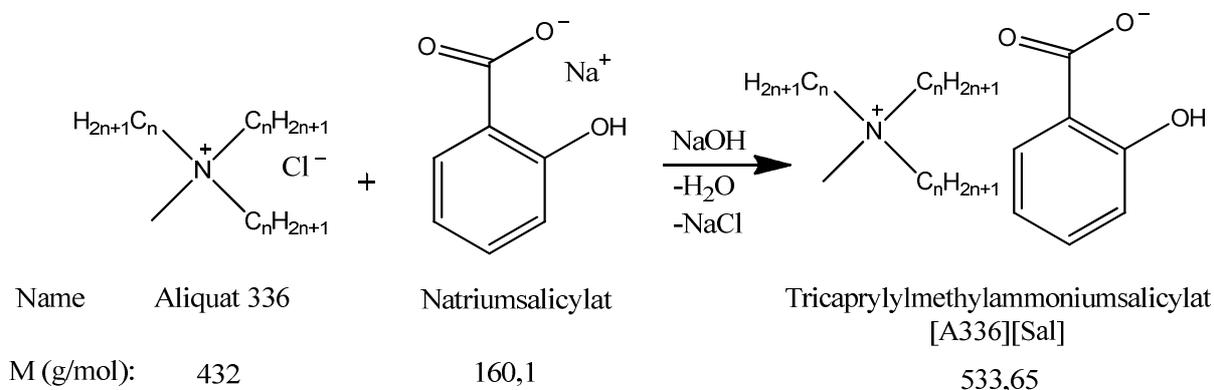
Charakterisierung:

NMR:



¹H-NMR (DMSO-d₆): δ_H 0,91-0,84 (m, 12H, CH₂-CH₃), 1,35-1,20 (m, 44H, -CH₂-), 1,61 (m, 6H, N-CH₂-CH₂-), 2,94 (s, 3H, N-CH₃), 3,18 (m, 6H, N-CH₂-) ppm. ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ_C 14,4 (-CH₂-CH₃), 21,8 (-CH₂-), 22,5, 22,6, 26,0, 26,3, 28,9, 29,1, 29,2, 29,3, 31,6, 31,8 (-CH₂-), 47,8 (N-CH₃), 61,0 (-N-CH₂-), 119,5 (C(1) oder C(2)) ppm.

Syn 08: Synthese von Tricaprylmethylammoniumsalicylat [A336][Sal]



Benötigte Reagenzien:

- * Aliquat[®] 336, purum (Sigma- Aldrich, CAS 63393-96-4)
- * Natriumsalicylat, ReagentPlus (Sigma, CAS 54-21-7)
- * Dichlormethan (Merck, CAS 75-09-2)
- * Aceton puriss. p.a. (Merck, CAS 67-64-1)

Natriumsalicylat wurde in einem Rundkolben im Reinstwasser gelöst und mit Argon durchgeblubbert. Die äquimolare Menge an Aliquat[®] 336 gelöst in Aceton wurde langsam zugetropft und die Reaktionsmischung unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur 24 h rühren gelassen. Trotz der Mischbarkeit des Acetons mit Wasser bildete sich eine zweite ionische Flüssigkeit - Phase, die in einem Scheidetrichter abgetrennt wurde. Die IF wurde in Dichlormethan gelöst und mehrmals mit kaltem Reinstwasser (4°C) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden gesammelt und für 2h bei 20 mbar und 40°C abgedampft. Der erhaltene Niederschlag wurde drei Mal mit Ethanol gewaschen und im Trockenschrank für 48h bei 40°C getrocknet. Der Niederschlag wurde mittels Ionenchromatographie als Natriumchlorid identifiziert. Das Dichlormethan wurde am Rotavapor bei 20 mbar und 40°C entfernt und die hergestellte ionische Flüssigkeit an der Vakuumline bei 40°C (0,01 mbar) 24h getrocknet.

Ausbeute: 91%

Aspekte: weiß-gelblicher Feststoff, löslich in Ethylacetat, Ethanol, Methanol, Aceton, Toluol, Ether, Hexan, Acetonitril, Dichlormethan und Chloroform, in Wasser unlöslich.

Charakterisierung:

Physikalisch-chemische Eigenschaften:

Wassergehalt: 0,18% w/w; Zersetzungstemperatur: 240 °C

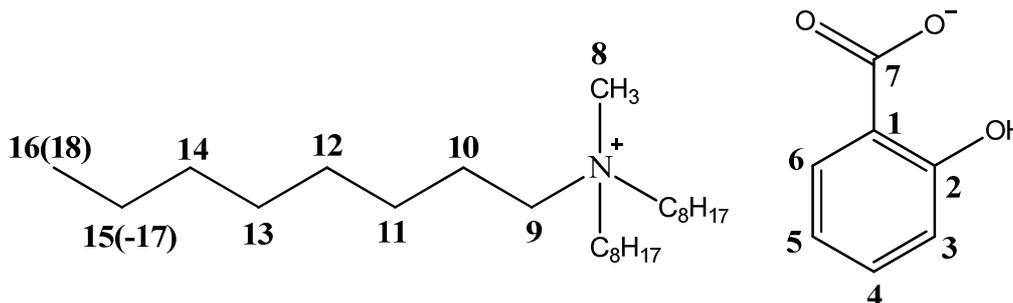
Chloridgehalt: 0.16% w/w

ESI-MS: (ESI+) m/z (%) gemessen: 340.6 ((C₈H₁₇)₂(C₆H₁₃)CH₃N⁺), 368.5 ((C₈H₁₇)₃CH₃N⁺), 396.8 ((C₈H₁₇)₂(C₁₀H₂₁)CH₃N⁺), 424.7 ((C₈H₁₇)(C₁₀H₂₁)₂CH₃N⁺), 452.7 ((C₁₀H₂₁)₃CH₃N⁺); HRMS (ESI-) m/z (%) berechnet für [C₆H₄OHCOO]⁻: 137,1, gemessen: 137,1.

IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3053 (CH₃, ν_{as}), 2924 (CH₂, ν_{as}), 2855 (CH₂, ν_{s}), 1588 (C=O, ν), 1544 (C=C, δ) 1486 (CH₃+CH₂, δ), 1378 (O-H, ν), 1288-536 (C_{arom}+ C-O, δ).

Elementaranalyse: Gemessen: C: 76.15; H: 11.71; N: 2.76. Berechnet für C₃₂H₅₉NO₃·0.05H₂O (506.72): C: 75.85, H: 11.67, N: 2.76.

NMR (1- und 2-dimensional):



¹H-NMR (DMSO-d₆): δ_{H} 0.85-0.88 (m, 12H, -CH₂-CH₃), 1.26-1.29 (m, 44H, -CH₂-), 1.59-1.61 (m, 6H, N-CH₂-CH₂-), 2.95 (s, 3H, N-CH₃), 3.19-3.22 (m, 6H, N-CH₂-), 6.55 (m, H_{arom.} (3,5)), 7.09 (t, ³J=7.5, H_{arom.} (4)), 7.64 (d, ³J=7.5, H_{arom.} (6)). ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ_{C} 14.4 (-CH₂-CH₃), 21.8 (-CH₂-CH₃), 22.5, 22.6, 26.2, 28.9, 29.1, 29.2, 29.4, 31.6, 31.8 (-CH₂-), 48.0 (N-CH₃), 61.0 (N-CH₂-), 116.1 (C_{arom.}(3)), 116.4 (C_{arom.}(5)), 121.3 (C_{arom.}(2)), 130.3 (C_{arom.}(6)), 131.7 (C_{arom.}(4)), 163.7 (C_{arom.}(1)), 171.5 (COO⁻) ppm.

Aspekte: dunkelbraune, hochviskose Flüssigkeit, gelartig, löslich in Ethylacetat, Ethanol, Methanol, Aceton, Toluol, Acetonitril, Dichlormethan und Chloroform, in Wasser, Ether und Hexan unlöslich.

Charakterisierung:

Physikalisch-chemische Eigenschaften:

Wassergehalt: 0,47% w/w; Zersetzungstemperatur: 240 °C

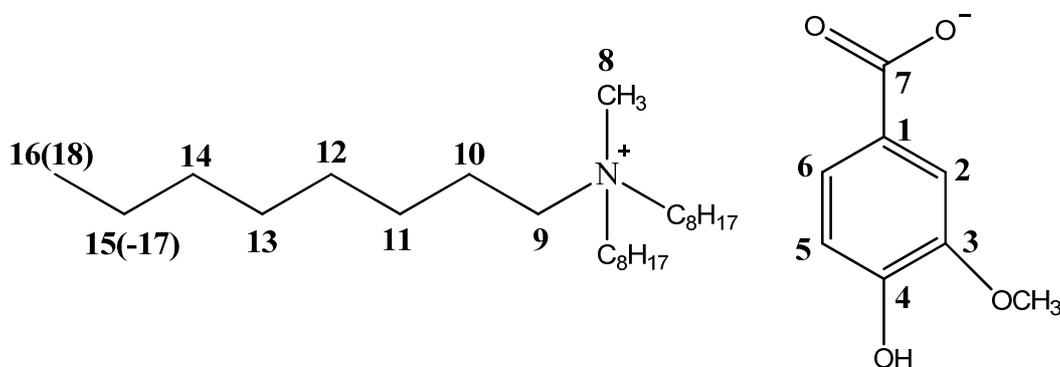
Chloridgehalt: 0.86% w/w

ESI-MS: (ESI+) m/z (%) gemessen: 340.5 ((C₈H₁₇)₂(C₆H₁₃)CH₃N⁺), 368.5 ((C₈H₁₇)₃CH₃N⁺), 396.7 ((C₈H₁₇)₂(C₁₀H₂₁)CH₃N⁺), 424.7 ((C₈H₁₇)(C₁₀H₂₁)₂CH₃N⁺), 452.7 ((C₁₀H₂₁)₃CH₃N⁺); HRMS (ESI-) m/z (%) berechnet für [C₆H₃OHOCH₃COO]⁻: 167.0, gemessen: 167.2.

IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3053 (CH₃, ν_{as}), 2925 (CH₂, ν_{as}), 2855 (CH₂, ν_{s}), 1557 (C=O, ν), 1464 (C=C, δ) 1351 (CH₃+CH₂, δ), 1277 (O-H, ν), 1179-636 (CH_{arom}+ C-O, δ).

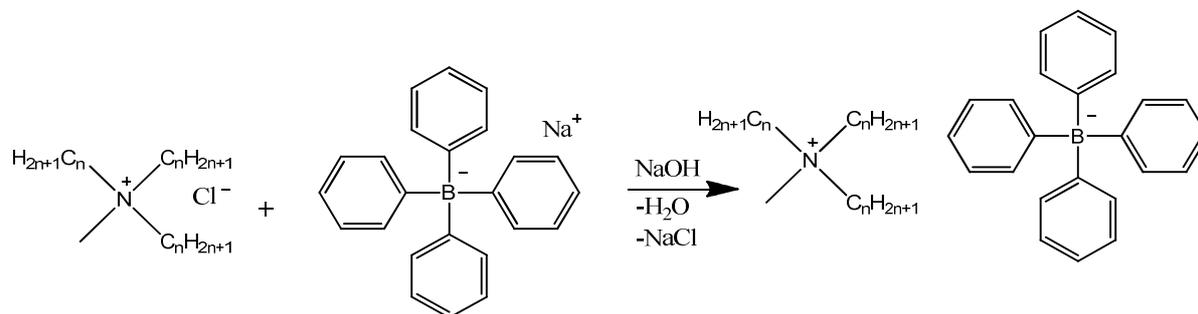
Elementaranalyse: Gemessen: C: 74.86; H: 11.41; N: 2.59. Berechnet für C₃₃H₆₁NO₄·0.14H₂O (538.31): C: 73.63, H: 11.37, N: 2.60.

NMR (1- und 2-dimensional):



¹H-NMR (DMSO-d₆): δ_{H} 0.85-0.88 (m, 12H, -CH₂-CH₃), 1.25-1.27 (m, 44H, -CH₂-), 1.59-1.60 (m, 6H, CH₂-CH₂-), 2.94 (s, 3H, N-CH₃), 3.18-3.35 (m, 6H, N-CH₂-), 6.68 (d, ³J=8, H_{arom.} (5)), 7.25 (d, ³J=8, H_{arom.} (6)), 7.40 (s, H_{arom.} (2)) ppm. ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ_{C} 14.4 (-CH₂-CH₃), 21.8 (-CH₂-CH₃), 22.5, 22.6, 26.2, 28.9, 29.1, 29.2, 29.4, 31.6, 31.8 (-CH₂-), 48.0 (N-CH₃), 55.19 (-O-CH₃), 61.0 (N-CH₂-), 113.8 (C_{arom.}(2)), 114.4 (C_{arom.}(5)), 122.5 (C_{arom.}(6)), 133.8 (C_{arom.}(1)), 146.5 (C_{arom.}(3)), 147.7 (C_{arom.}(4)), 168.8 (COO⁻) ppm.

Syn 10: Synthese von Tricaprylmethylammoniumtetraphenylborat [A336][BPh₄]



Name	Aliquat 336	Natriumtetraphenylborat	Tricaprylmethylammoniumtetraphenylborat [A336][BPh ₄]
M (g/mol):	432	342,22	715,77

Benötigte Reagenzien:

- * Aliquat[®] 336, purum (Sigma- Aldrich, CAS 63393-96-4)
- * Natriumtetraphenylborat purum (Acros, CAS 143-66-8)
- * Dichlormethan (Merck, CAS 75-09-2)
- * Aceton puriss. p.a. (Merck, CAS 67-64-1)

Natriumtetraphenylborat wurde in einem Rundkolben im Aceton gelöst und mit Argon durchgeblubbert. Die äquimolare Menge an Aliquat[®] 336 gelöst in Aceton wurde langsam zugetropft und die Reaktionsmischung wurde unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur 12h rühren gelassen. Trotz der Mischbarkeit des Acetons mit Wasser bildete sich eine zweite ionische Flüssigkeit - Phase, die in einem Scheidetrichter abgetrennt wurde. Die IF wurde in Dichlormethan gelöst und mehrmals mit kaltem Reinstwasser (4°C) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden gesammelt und für 2h bei 20 mbar und 40°C abgedampft. Der erhaltene Niederschlag wurde drei Mal mit Ethanol gewaschen und im Trockenschrank für 48h bei 40°C getrocknet. Der Niederschlag wurde mittels Ionenchromatographie als Natriumchlorid identifiziert. Das Dichlormethan wurde am Rotavapor bei 20 mbar und 40°C entfernt und die hergestellte ionische Flüssigkeit an der Vakuumline bei 40°C (0,01 mbar) 24h getrocknet.

Ausbeute: 90%

Aspekte: gelbliches Gel, löslich in Aceton, Toluol, Dichlormethan und Chloroform, in Wasser, Ethylacetat, Ethanol, Methanol, Ether und Hexan unlöslich.

Charakterisierung:

Physikalisch-chemische Eigenschaften:

Wassergehalt: 0,14% w/w; Schmelzpunkt: 45-55 °C

Zersetzungstemperatur: 360 °C

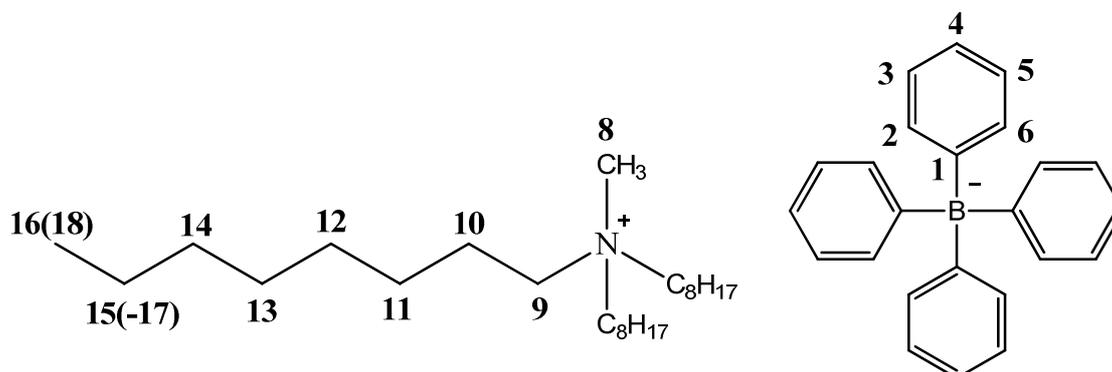
Chloridgehalt: 0.15% w/w

ESI-MS: (ESI+) m/z (%) gemessen: 340.6 ((C₈H₁₇)₂(C₆H₁₃)CH₃N⁺), 368.7 ((C₈H₁₇)₃CH₃N⁺), 396.8 ((C₈H₁₇)₂(C₁₀H₂₁)CH₃N⁺), 424.7 ((C₈H₁₇)(C₁₀H₂₁)₂CH₃N⁺), 452.7 ((C₁₀H₂₁)₃CH₃N⁺); HRMS (ESI-) m/z (%) berechnet für [Ph₄B]: 319, 0, gemessen: 319,2.

IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3051 (CH₃, ν_{as}), 2925 (CH₂, ν_{as}), 2854 (CH₂, ν_{s}), 1472-1377 (CH₃+CH₂, δ), 1266-475 (CH_{arom}).

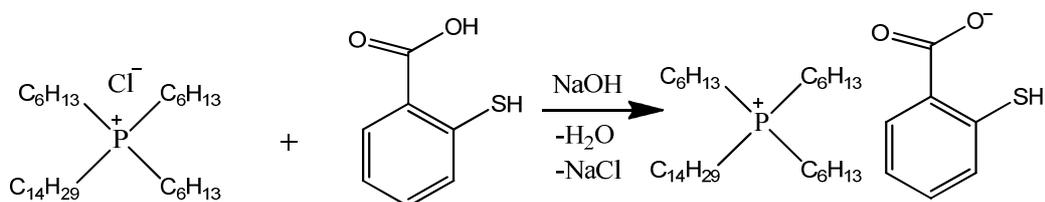
Elementaranalyse: Gemessen: C: 85.87; H: 11.02; N: 1.95. Berechnet für C₄₉H₇₄NB·0.05H₂O (688.29): C: 85.51, H: 10.77, N: 2.04.

NMR (1- und 2-dimensional):



¹H-NMR (DMSO-d₆): δ_{H} 0.86-0.89 (m, 12H, -CH₂-CH₃), 1.27-1.29 (m, 44H, -CH₂-), 1.59-1.60 (m, 6H, N-CH₂-CH₂-), 2.90 (s, 3H, N-CH₃), 3.15-3.25 (m, 6H, N-CH₂-), 6.80 (t, ³J=7.4, H_{arom.} (3)), 6.94 (t, ³J=8, H_{arom.} (2,4)), 7.18 (m, H_{arom.} (1,5)) ppm. ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ_{C} 14.4 (-CH₂-CH₃), 21.8 (-CH₂-CH₃), 22.3, 22.6, 26.2, 28.9, 29.1, 29.2, 29.4, 31.6, 31.8 (-CH₂-), 47.9 (N-CH₃), 61.0 (N-CH₂-), 121.9 (C_{arom.}(3)), 125.7 (C_{arom.}(2,4)), 136.0 (C_{arom.}(1,5)), 163.3 (C_{arom.}(6)), 163.7 (C_{arom.}(6)), 164.0 (C_{arom.}(6)), 164.4 (C_{arom.}(6)) ppm.

Syn 11: Synthese von Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumthiosalicylat [PR₄][TS]



Name	Tetradecyltriethylphosphoniumchlorid [PR ₄][Cl]	Thiosalicylsäure	Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumthiosalicylat [PR ₄][TS]
M (g/mol):	519,31	154,19	637,04

Benötigte Reagenzien:

- * Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid, Cyphos[®] IL 101 purum (Fluka, CAS 25886-54-9)
- * Thiosalicylsäure purum (Fluka, CAS 89042)
- * Natriumhydroxid (Baker, CAS 1310-72-2)
- * Aceton puriss. p.a. (Merck, CAS 67-64-1)

Thiosalicylsäure wurde in Reinstwasser dispergiert und mit dem 2-fachen molaren Überschuss an Natronlauge versetzt. Danach wurde langsam die in Aceton gelöste äquimolare Menge an Cyphos[®] IL 101 zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Argonatmosphäre für 48h bei Raumtemperatur gerührt. Die gebildete ionische Flüssigkeitsphase wurde in einem Scheidetrichter abgetrennt und die IL in Dichlormethan gelöst. Die organische Phase wurde mehrmals mit kaltem Reinstwasser (4°C) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden gesammelt und für 2h bei 20 mbar und 40°C abgedampft. Der erhaltene Niederschlag wurde drei Mal mit Ethanol gewaschen und im Trockenschrank für 48h bei 40°C getrocknet. Der Niederschlag wurde mittels Ionenchromatographie als Natriumchlorid identifiziert. Das Dichlormethan wurde am Rotavapor bei 20 mbar und 40°C entfernt und die hergestellte ionische Flüssigkeit an der Vakuumline bei 40°C (0,01 mbar) 24h getrocknet.

Ausbeute: 93%

Aspekt: gelb-braune, viskose Flüssigkeit, in Ethylacetat, Ethanol, Methanol, Aceton, Toluol, Acetonitril, Dichlormethan und Chloroform, in Wasser, Ether und Hexan unlöslich.

Charakterisierung:

Physikalisch-chemische Eigenschaften:

Wassergehalt: 0.40% w/w; Viskosität: 3875 mPas (25°C); Dichte: 0,934 g/cm³ (25°C),
Temperaturabhängigkeit der Dichte: $\ln \rho = -0,818T + 0,1760$

Zersetzungstemperatur: 390°C

Chloridgehalt: 0.56% w/w

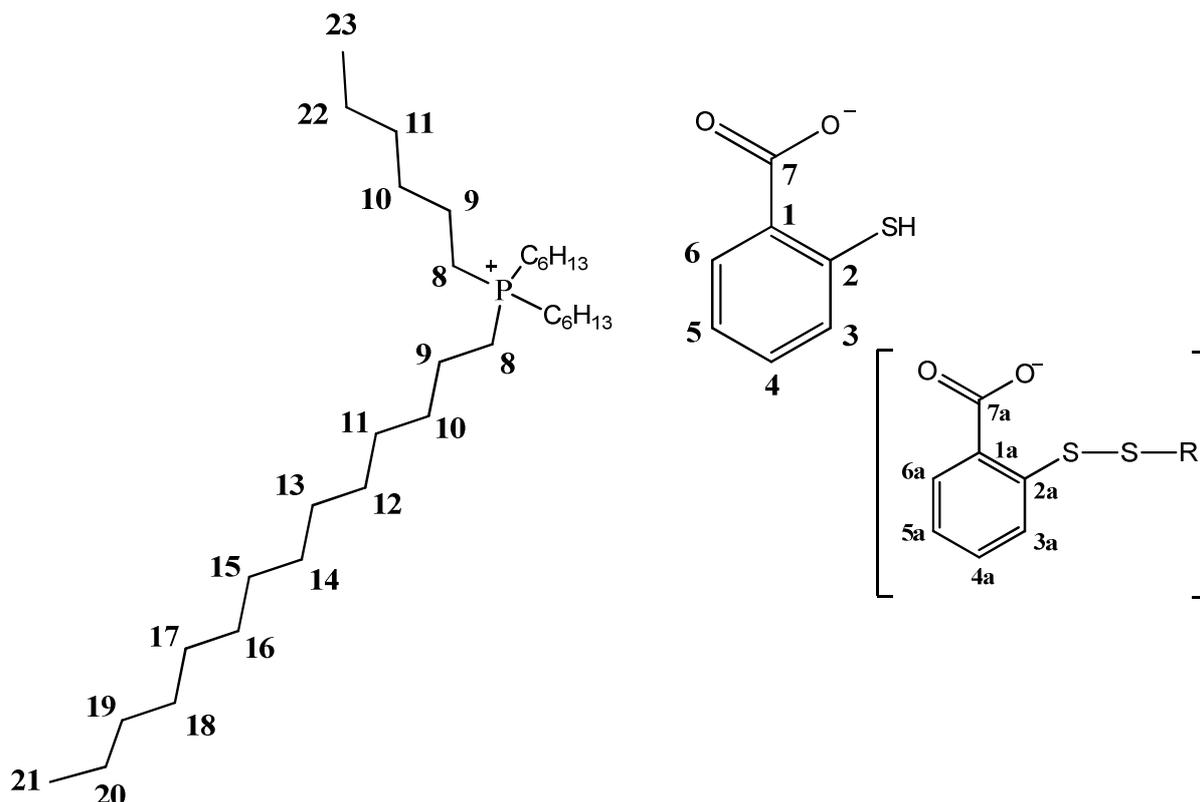
ESI-MS: (ESI+) m/z (%) berechnet für [C₁₄H₂₉(C₆H₁₃)₃P]⁺: 483.9, gemessen: 483.9;

HRMS (ESI-) m/z (%) berechnet für [C₆H₄SHCOO]⁻: 153, 181, gemessen: 152,9.

IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3045 (CH₃, ν_{as}), 2925 (CH₂, ν_{as}), 2855 (CH₂, ν_{s}), 2545 (S-H, ν), 1688 (C=O, ν), 1462-1378 (CH₃+CH₂, δ), 1221-645 (CH_{arom}+ C-O, δ).

Elementaranalyse: Gemessen: C: 73.23; H: 11.50; S: 5.00. Berechnet für C₃₉H₇₃PO₂S·0.14H₂O (639.54): C: 73.24, H: 11.44, S: 5.01.

NMR (1- und 2-dimensional):

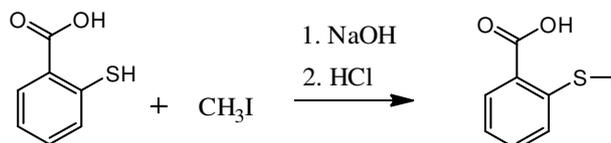


¹H-NMR (DMSO-d₆): δ_{H} 0.84-0.89 (m, 12H, -CH₂-CH₃), 1.24-1.29 (m, 24H, -CH₂-), 1.36-1.38 (m, 6H, -CH₂-CH₃), 1.4 (m, 6H, P-CH₂-CH₂-CH₂-), 1.46-1.48 (m, 6H, P-CH₂-CH₂-), 2.17-2.20 (m, 6H, P-CH₂-), 6.68 (t, ³J=7.9, H_{arom.} (5)), 6.63 (t, ³J=7.9, H_{arom.} (4)), 7.12 (t, ³J=7.5, H_{arom.} (5a)), 7.26 (m, H_{arom.} (3, 4a)), 7.53 (d, ³J=7.5, H_{arom.} (3a)), 7.88

(m, H_{arom.} (6, 6a) ppm. ¹³C-NMR (DMSO-d₆): 14.4 (-CH₂-CH₃), 18.2 (P-CH₂-), 21.0 (P-CH₂-CH₂-), 22.3 (-CH₂-CH₃), 22.5 (-CH₂-CH₃), 22.6, 28.6, 29.1, 29.2, 29.4, 29.5, 30.1, 30.3, 31.6, 30.9, 31.8 (restlichen CH₂), 118.8 (C_{arom.}(4)), 124.5 (C_{arom.}(3a)), 124.7 (C_{arom.}(5a)), 128.9 (C_{arom.}(2)), 129.4 (C_{arom.}(5)), 131.1 (C_{arom.}(4a, 6a)), 131.8 (C_{arom.}(6)), 136.3 (C_{arom.}(3)), 139.1 (C_{arom.}(2a)), 158.6 (C_{arom.}(1)), 168.6 ((COO⁻)a), 170.7 (COO⁻) ppm. ³¹P-NMR (DMSO-d₆): δ_P 33.7 (1P) ppm.

Syn 12: Synthese von Trihexyl(tetradecyl)phosphonium 2-(Methylthio)benzoat [PR₄][MTBA]

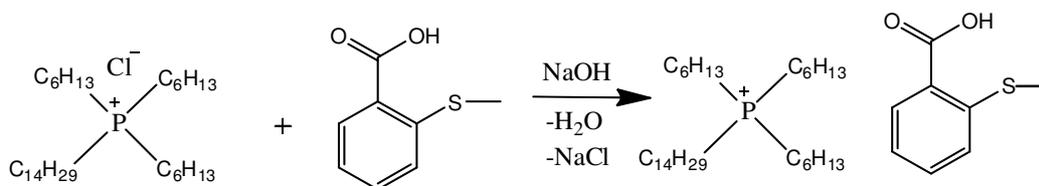
1. Schritt: Synthese von 2-(Methylthio)benzoesäure



Name Thiosalicylsäure Iodomethan 2-(Methylthio)benzoesäure

M (g/mol): 154,19 141,94 168,21

2. Schritt: Synthese der ionischen Flüssigkeit



Name Tetradecyltriethylphosphonium 2-(methylthio)benzoesäure Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-
chlorid [PR₄][Cl] 2-(methylthio)benzoat
[PR₄][MTBA]

M (g/mol): 519,31 168,21 633,06

Benötigte Reagenzien:

- * Thiosalicylsäure purum (Fluka, CAS 89042)
- * Iodomethan purum (Sigma-Aldrich, CAS : 74-88-4)
- * Ethanol 96% (Riedel-de Haën, CAS:64-17-5)
- * Salzsäure p.a. (Merck, 7647-01-0)
- * Ethylacetat p.a. (Acros, 141-78-6)
- * Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid, Cyphos[®] IL 101 purum (Fluka, CAS 25886-54-9)
- * 2-(Methylthio)benzoesäure (synthetisiert)
- * Natriumhydroxid (Baker, CAS 1310-72-2)
- * Aceton puriss. p.a. (Merck, CAS 67-64-1)
- * Dichlormethan (Merck, CAS 75-09-2)

Synthese von 2-(Methylthio)benzoesäure (Huynh et al., 2006):

Unter Argonatmosphäre und Eiskühlung wurden zu einer Suspension von Thiosalicylsäure in 40 mL Ethanol 250 mL 1,9 M NaOH zugetropft. Die Thiosalicylatlösung wurde für 15 min bei 0°C gerührt. Anschließend wurde Methyljodid zugegeben und für weitere 2h unter Eiskühlung gerührt, es resultierte eine hellgelbe klare Suspension. Ein Großteil des Lösungsmittel wurde bis zu 50 mbar abrotiert (EtOH/H₂O Mischung). Die Lösung wurde mit 1 M HCl angesäuert (auf pH 1), wobei sofort das Produkt ausfiel und eine topfenähnliche weiße Masse bildete. Das Produkt wurde in Ethylacetat extrahiert (3 x 150 mL). Die organische Phase wurde kurz mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die gelbe Lösung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt, wobei sofort das weiße Produkt ausfiel, welches an der Vakuumline bei Raumtemperatur 24h getrocknet wurde.

Synthese der ionischen Flüssigkeit:

Äquimolare Mengen an 2-(Methylthio)benzoesäure und Cyphos[®] IL 101 wurden in einem Rundkolben vermengt und in Aceton gelöst. Ein 2-facher molarer Überschuss an Natriumhydroxid wurde unter heftigem Rühren langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde unter Argonatmosphäre 48h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Die ionische Flüssigkeit (IF) wurde in Dichlormethan gelöst, mehrmals mit kaltem Reinstwasser (4°C) gewaschen und am Rotavapor getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt und das Produkt an der Vakuumline bei 40°C (0,01 mbar) 24h getrocknet.

Ausbeute: 90%

Aspekt: gelbliche, viskose Flüssigkeit, in Ethylacetat, Ethanol, Methanol, Aceton, Toluol, Acetonitril, Ether, Hexan, Dichlormethan und Chloroform, in Wasser unlöslich.

Charakterisierung:

Physikalisch-chemische Eigenschaften:

Wassergehalt: 0.22% w/w; Viskosität: 875 mPas (25°C); Dichte: 0,940 g/cm³ (25°C),
Temperaturabhängigkeit der Dichte: $\ln \rho = -0,865T + 0,1964$

Zersetzungstemperatur: 350°C

Chloridgehalt: 0.26% w/w

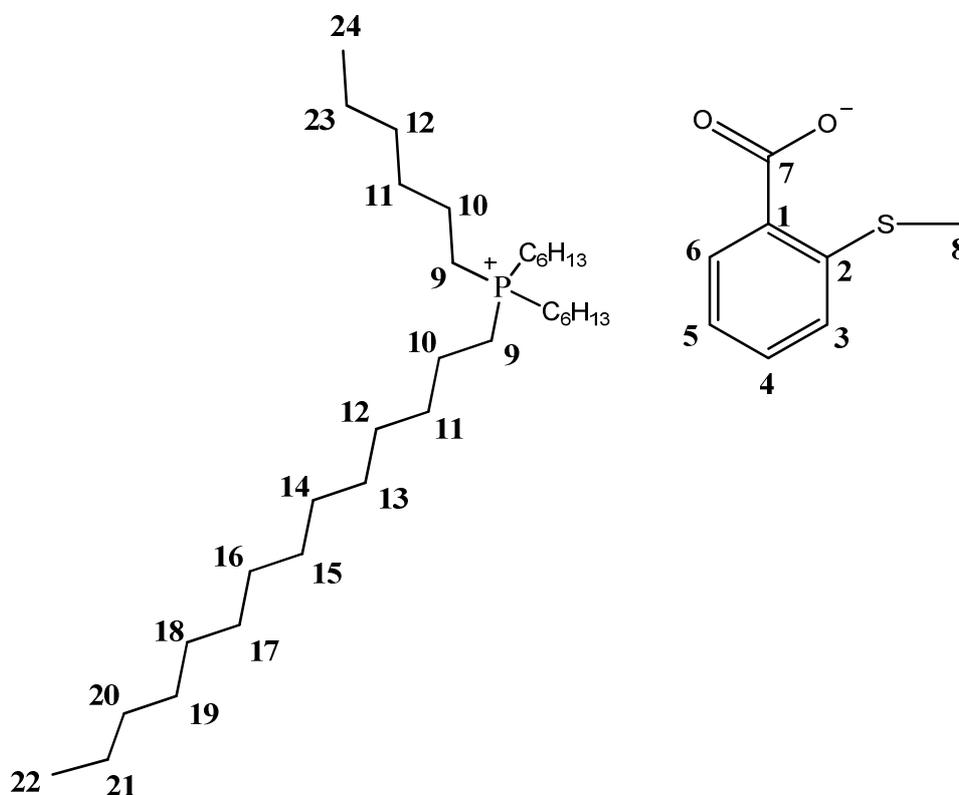
ESI-MS: (ESI+) m/z (%) berechnet für $[C_{14}H_{29}(C_6H_{13})_3P]^+$: 483.9, gemessen: 483.8;

HRMS (ESI-) m/z (%) berechnet für $[C_6H_4S(CH_3)COO]^-$: 167.2, gemessen: 167.2.

IR: ν_{max}/cm^{-1} : 3045 (CH_3 , ν_{as}), 2925 (CH_2 , ν_{as}), 2855 (CH_2 , ν_s), 1601 (C=O, ν), 1462 (CH_3+CH_2 , δ), 1355 (C-S, ν), 1109-651 ($CH_{arom}+C-O$, δ).

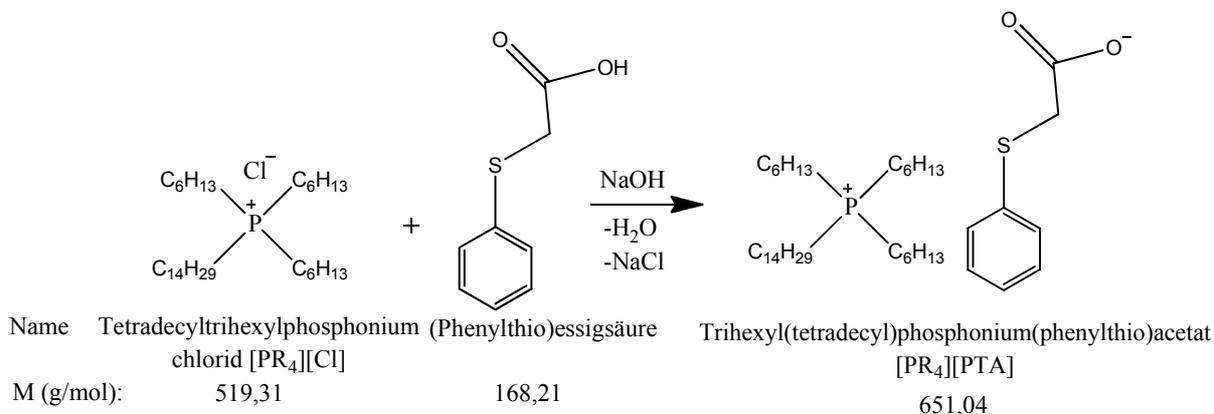
Elementaranalyse: Gemessen: C: 73.62; H: 11.60; S: 4.92. Berechnet für $C_{40}H_{75}PO_2S \cdot 0.08H_2O$ (652.46): C: 73.64, H: 11.53, S: 4.91.

NMR (1- und 2-dimensional):



1H -NMR (DMSO- d_6): δ_H 0.84-0.89 (m, 12H, $-CH_2-CH_3$), 1.24-1.29 (m, 24H, $-CH_2-$), 1.36-1.38 (m, 6H, $-CH_2-CH_3$), 1.4 (m, 6H, P- $CH_2-CH_2-CH_2-$), 1.47-1.49 (m, 6H, P- CH_2-CH_2-), 2.17-2.20 (m, 6H, P- CH_2-), 2.22 (s, 3H, $-S-CH_3$), 6.96 (t, $^3J=7.5$, $H_{arom.}$ (5)), 7.08 (d, $^3J=7.5$, $H_{arom.}$ (3)), 7.18 (t, $^3J=7.5$, $H_{arom.}$ (4)), 7.68 (d, $^3J=7.5$, $H_{arom.}$ (6)) ppm. ^{13}C -NMR (DMSO- d_6): δ_C 14.3 ($-CH_2-CH_3$), 15.7 ($-S-CH_3$), 18.2 (P- CH_2-), 21.0 (P- CH_2-CH_2-), 22.3 ($-CH_2-CH_3$), 22.6 ($-CH_2-CH_3$), 28.6, 29.1, 29.2, 29.4, 29.5, 30.1, 30.3, 31.6, 30.9, 31.8 (restliche CH_2), 122.7 ($C_{arom.}$ (5)), 123.5 ($C_{arom.}$ (3)), 128.6 ($C_{arom.}$ (4)), 129.9 ($C_{arom.}$ (6)), 139.6 ($C_{arom.}$ (2)), 169.1 (COO^-) ppm. ^{31}P -NMR (DMSO- d_6): δ_P 33.7 (1P) ppm.

Syn 13: Synthese von Trihexyl(tetradecyl)phosphonium (Phenylthio)acetat [PR₄][PTA]



Benötigte Reagenzien:

- * Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid, Cyphos[®] IL 101 purum (Fluka, CAS 25886-54-9)
- * 2-(Phenylthio)essigsäure 96% purum (Aldrich, CAS 103-04-8)
- * Natriumhydroxid (Baker, CAS 1310-72-2)
- * Acetonitril HPLC grade (Fluka, CAS 75-05-8)
- * Aceton puriss. p.a. (Merck, CAS 67-64-1)
- * Dichlormethan (Merck, CAS 75-09-2)

Die (Phenylthio)essigsäure wurde in ACN/H₂O (1:1,5 vol.%) Mischung gelöst und die 2-fache molare Menge an Natronlauge zugegeben. Anschließend wurde die in ACN gelöste, äquimolare Menge an Cyphos[®] IL 101 zugetropft und die Reaktionsmischung wurde unter Argonatmosphäre bei 60 °C über Nacht rühren gelassen. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde die wässrige Phase von der gebildeten hydrophoben ionischen Flüssigkeit abgetrennt, die IF in Dichlormethan gelöst und mehrmals mit kaltem Reinstwasser (4 °C) gewaschen. Der Chloridgehalt in der wässrigen Waschphase wurde mittels IC gemessen. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor abgezogen und das Produkt an der Vakuumline bei 40 °C (0,01 mbar) 24h getrocknet.

Ausbeute: 98%

Aspekt: gelb-bräunliche Flüssigkeit, in Ethylacetat, Ethanol, Methanol, Aceton, Toluol, Acetonitril, Ether, Hexan, Dichlormethan und Chloroform löslich, in Wasser unlöslich.

Charakterisierung:

Physikalisch-chemische Eigenschaften:

Wassergehalt: 0.29% w/w; Viskosität: 530 mPas (25 °C); Dichte: 0,931 g/cm³ (25 °C),

Temperaturabhängigkeit der Dichte: $\ln \rho = -0,647T + 0,1305$

Zersetzungstemperatur: 320 °C

Chloridgehalt: 0.79% w/w

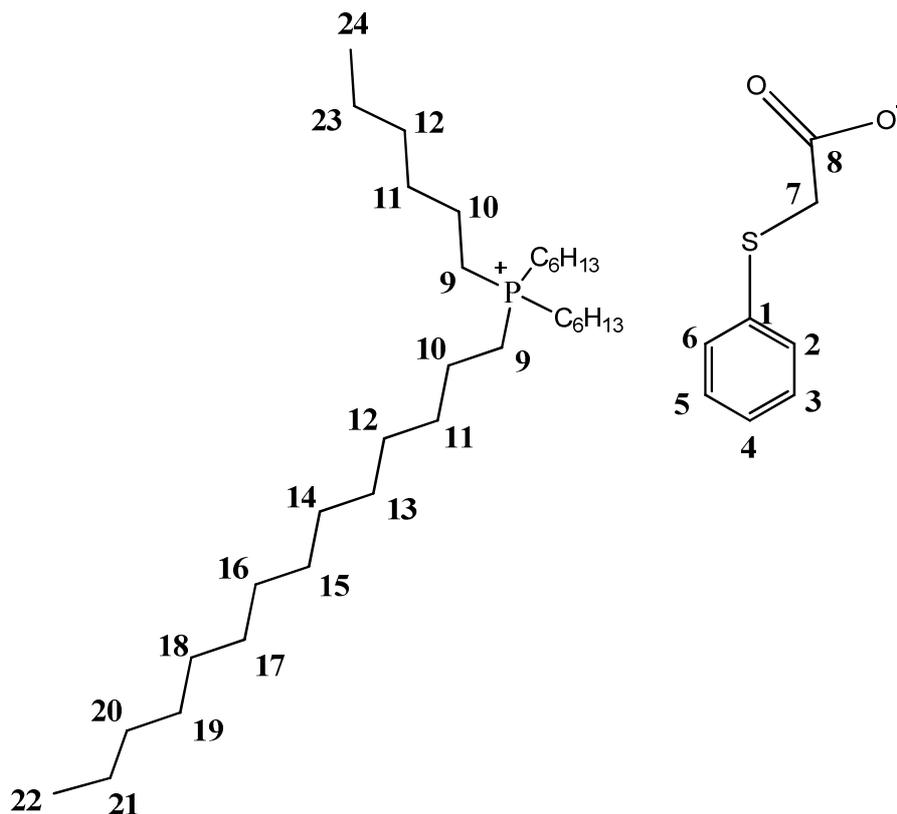
ESI-MS: (ESI+) m/z (%) berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{P}]^+$: 483.9, gemessen: 483.6;

HRMS (ESI-) m/z (%) berechnet für $[\text{C}_6\text{H}_5\text{S CH}_2\text{COO}]^-$: 167,2, gemessen: 167,0.

IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3045 (CH₃, ν_{as}), 2925 (CH₂, ν_{as}), 2855 (CH₂, ν_{s}), 1611 (C=O, ν), 1462 (CH₃+CH₂, δ), 1347 (C-S, ν), 1267-475 (CH_{arom}+ C-O, δ).

Elementaranalyse: Gemessen: C: 73.58; H: 11.57; S: 4.92. Berechnet für C₄₀H₇₅PO₂S·0.10H₂O (652.88): C: 73.59, H: 11.53, S: 4.91.

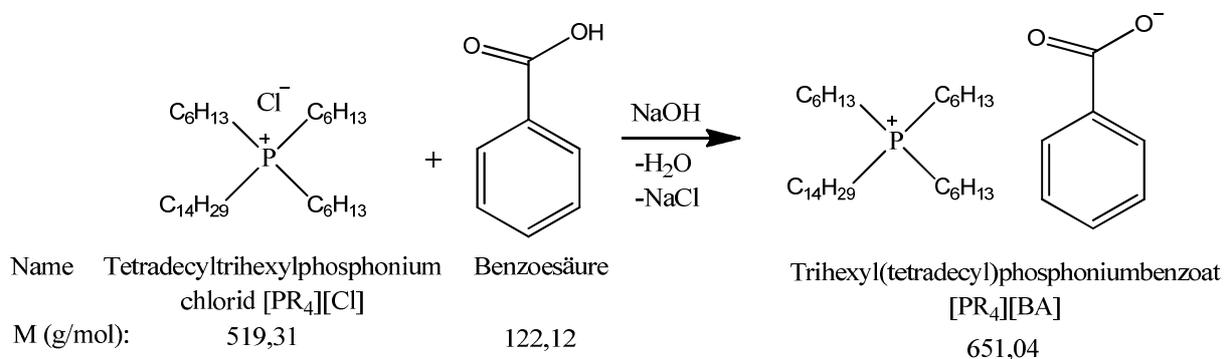
NMR (1- und 2-dimensional):



¹H-NMR (DMSO-d₆): δ_{H} 0.86-0.89 (m, 12H, -CH₂-CH₃), 1.24-1.30 (m, 24H, -CH₂-), 1.38-1.39 (m, 6H, -CH₂-CH₃), 1.44 (m, 6H, P-CH₂-CH₂-CH₂-), 1.47-1.49 (m, 6H, P-CH₂-CH₂-), 2.18-2.22 (m, 6H, P-CH₂-), 3.35 (s, 2H, -S-CH₂-), 7.04 (m, H_{arom.} (4)), 7.21 (m,

H_{arom.} (6, 5) ppm. ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ_C 14.3 (-CH₂-CH₃), 18.2 (P-CH₂-), 21.0 (P-CH₂-CH₂-), 22.3 (-CH₂-CH₃), 22.6 (-CH₂-CH₃), 28.6, 29.1, 29.2, 29.4, 29.5, 30.1, 30.3, 31.6, 30.9, 31.8 (restliche CH₂), 124.2 (C_{arom.}(4)), 126.6 (C_{arom.}(5)), 128.9 (C_{arom.}(6)), 140.7 (C_{arom.}(1)), 168.5 (COO⁻) ppm. ³¹P-NMR (DMSO-d₆): δ_P 33.7 (1P) ppm.

Syn 14: Synthese von Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumbenzoat [PR₄][BA]



Benötigte Reagenzien:

- * Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid, Cyphos[®] IL 101 purum (Fluka, CAS 25886-54-9)
- * Benzoessäure purum (Fluka, CAS 65-85-0)
- * Natriumhydroxid (Baker, CAS 1310-72-2)
- * Dichlormethan (Merck, CAS 75-09-2)

Benzoessäure wurde in einer Mischung von Wasser/Ethanol (50:50% v/v) gelöst und in einem Rundkolben mit 12 M Natriumhydroxidlösung versetzt (2-facher molarer Überschuss). Anschließend wurde die äquimolare Menge an Cyphos[®] IL 101 gelöst in Ethanol zugegeben und die Reaktionsmischung wurde unter Argonatmosphäre 5h bei 60 °C gerührt. Nach dem Entfernen vom Lösungsmittel am Rotavapor wurde die ionische Flüssigkeit (IF) in Dichlormethan gelöst und mehrmals mit kaltem Reinstwasser gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden gesammelt und für 2h bei 20 mbar und 40 °C abgedampft. Der erhaltene Niederschlag wurde drei Mal mit Ethanol gewaschen und im Trockenschrank für 48h bei 40 °C getrocknet. Der Niederschlag wurde mittels Ionenchromatographie als Natriumchlorid identifiziert. Das Dichlormethan wurde am Rotavapor bei 20 mbar und 40 °C entfernt und die hergestellte ionische Flüssigkeit an der Vakuumline bei 40 °C (0,01 mbar) 24h getrocknet.

Ausbeute: 98%

Aspekt: klare gelbliche Flüssigkeit, in Ethylacetat, Ethanol, Methanol, Aceton, Toluol, Acetonitril, Dichlormethan und Chloroform löslich, in Wasser, Ether und Hexan unlöslich.

Charakterisierung:

Physikalisch-chemische Eigenschaften:

Wassergehalt: 0.36% w/w; Viskosität: 674 mPas (25 °C); Dichte: 0,920 g/cm³ (25 °C),

Temperaturabhängigkeit der Dichte: $\ln \rho = -0,753T + 0,1411$

Zersetzungstemperatur: 360 °C

Chloridgehalt: 0.84% w/w

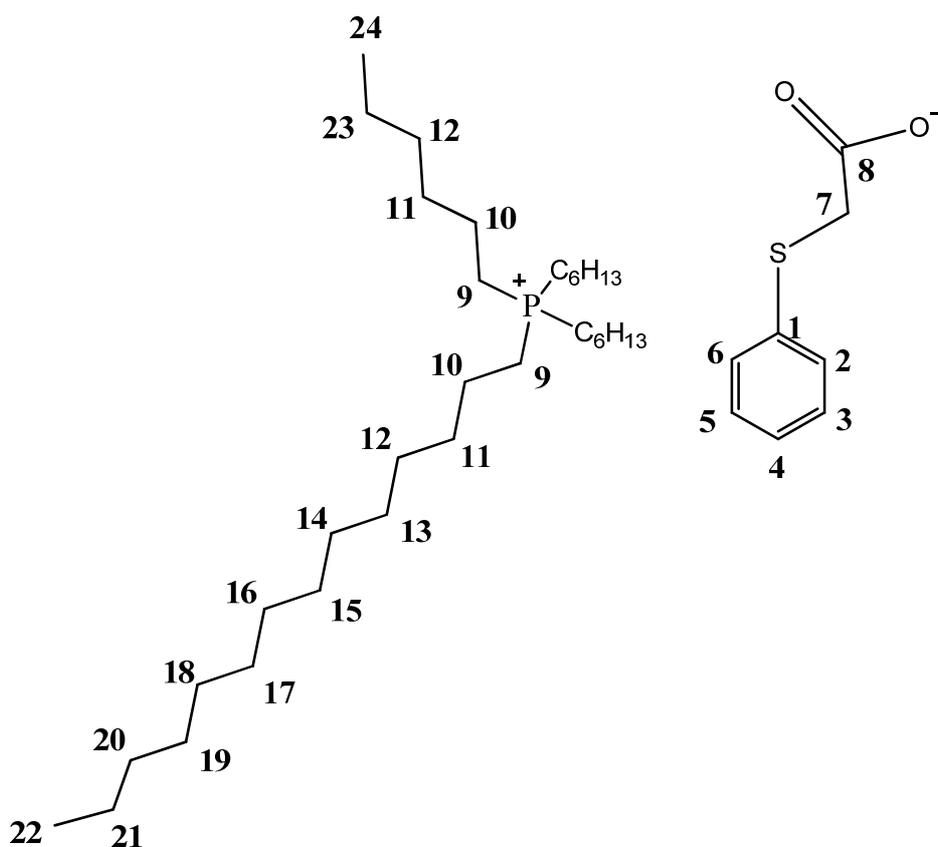
ESI-MS: (ESI+) m/z (%) berechnet für [C₁₄H₂₉(C₆H₁₃)₃P]⁺: 483.9, gemessen: 483.9;

HRMS (ESI-) m/z (%) berechnet für [C₆H₅COO]⁻: 121,1, gemessen: 121,2.

IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3049 (CH₃, ν_{as}), 2925 (CH₂, ν_{s}), 1606 (C=O, ν), 1564 (CH₃+CH₂, δ), 1462 (CH₃+CH₂, δ), 1355-669 (CH_{arom}+ C-O, δ).

Elementaranalyse: Gemessen: C: 77.14; H: 12.12. Berechnet für C₃₉H₇₃PO₂·0.12H₂O (607.13): C: 77.16, H: 12.05.

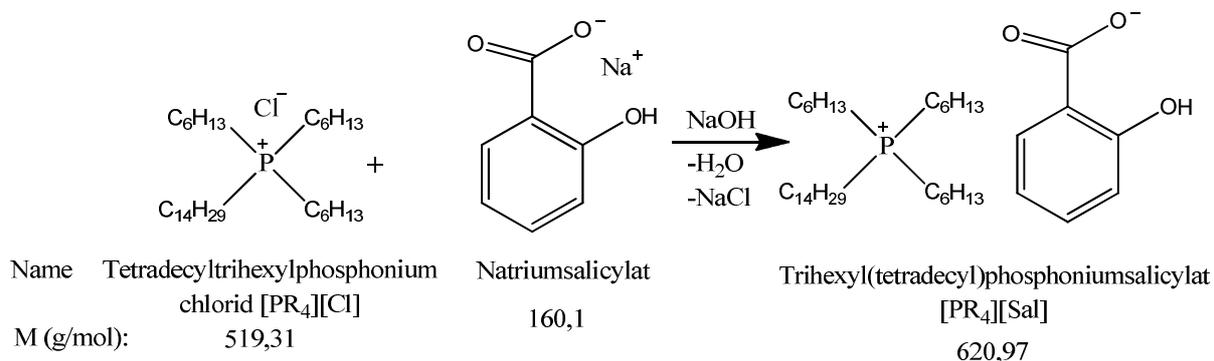
NMR (1- und 2-dimensional):



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ_{H} 0.86-0.89 (m, 12H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.25-1.30 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 1.36-1.39 (m, 6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.4 (m, 6H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.47-1.49 (m, 6H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.16-2.22 (m, 6H, $\text{P}-\text{CH}_2-$), 7.21 (m, $\text{H}_{\text{arom.}}$ (5,3)), 7.80 (m, $\text{H}_{\text{arom.}}$ (6,2,4)) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ_{C} 14.4 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 18.2 ($\text{P}-\text{CH}_2-$), 21.0 ($\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 22.1 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 22.5 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 22.6, 28.6, 29.1, 29.2, 29.4, 29.5, 30.1, 30.3, 31.6, 30.9, 31.8 (restliche CH_2), 127.1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$ (3)), 128.1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$ (4)), 129.3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$ (6)), 142.9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$ (1)), 168.4 (COO^-) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO- d_6): δ_{P} 33.7 (1P) ppm.

Syn 15: Synthese von Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumsalicylat [PR₄][Sal]



Benötigte Reagenzien:

- * Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid, Cyphos[®] IL 101 purum (Fluka, CAS 25886-54-9)
- * Natriumsalicylat ReagentPlus (Sigma, CAS 54-21-7)
- * Dichlormethan (Merck, CAS 75-09-2)
- * Aceton puriss. p.a. (Merck, CAS 67-64-1)

Natriumsalicylat wurde in einem Rundkolben in Reinstwasser gelöst und mit Argon durchgeblubbert. Die äquimolare Menge an Cyphos[®] IL 101 gelöst in Aceton wurde langsam zugegeben und die Reaktionsmischung wurde unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur 24h rühren gelassen. Trotz der Mischbarkeit des Acetons mit Wasser bildete sich eine zweite ionische Flüssigkeit - Phase, die in einem Scheidetrichter abgetrennt wurde. Die IF wurde in Dichlormethan gelöst und mehrmals mit kaltem Reinstwasser (4°C) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden gesammelt und für 2h bei 20 mbar und 40°C abgedampft. Der erhaltene Niederschlag wurde drei Mal mit Ethanol gewaschen und im Trockenschrank für 48h bei 40°C getrocknet. Der Niederschlag wurde mittels Ionenchromatographie als Natriumchlorid identifiziert. Das Dichlormethan wurde am Rotavapor bei 20 mbar und 40°C entfernt und die hergestellte ionische Flüssigkeit an der Vakuumline bei 40°C (0,01 mbar) 24h getrocknet.

Ausbeute: 95%

Aspekt: gelbliche viskose Flüssigkeit, in Ethylacetat, Ethanol, Methanol, Aceton, Toluol, Acetonitril, Ether, Hexan, Dichlormethan und Chloroform löslich, in Wasser unlöslich.

Charakterisierung:

Physikalisch-chemische Eigenschaften:

Wassergehalt: 0.80% w/w; Viskosität: 567 mPas (25 °C); Dichte: 0,920 g/cm³ (25 °C),

Temperaturabhängigkeit der Dichte: $\ln \rho = -0,746T + 0,1410$

Zersetzungstemperatur: 340 °C

Chloridgehalt: 0.66% w/w

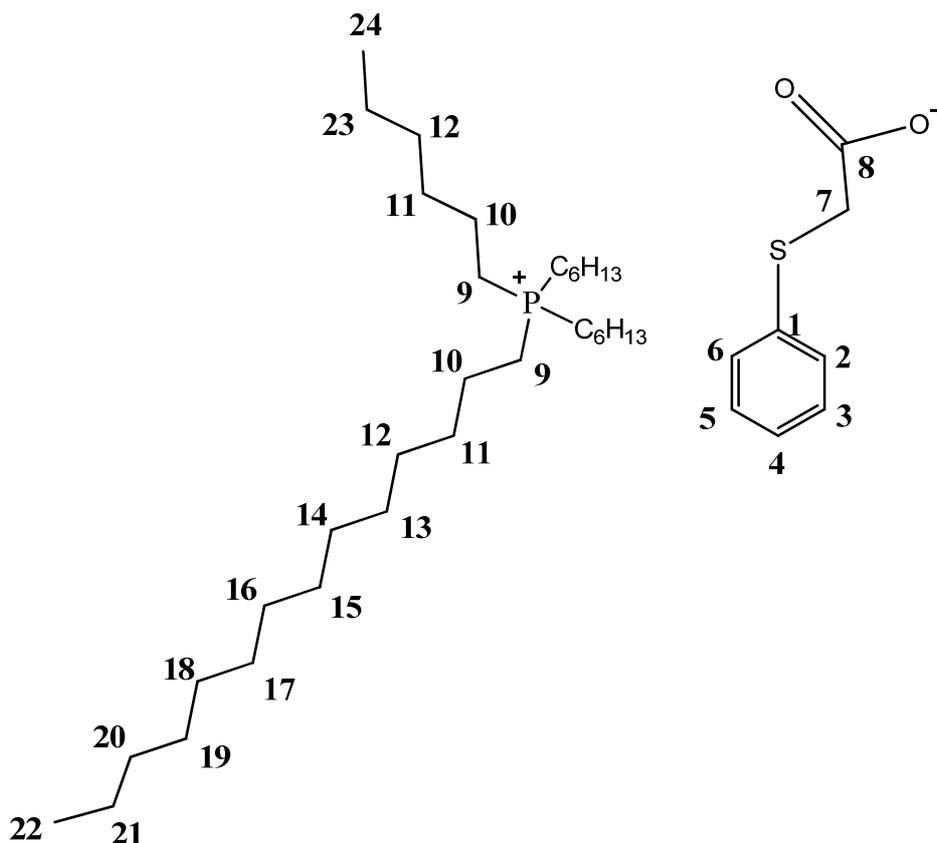
ESI-MS: (ESI+) m/z (%) berechnet für [C₁₄H₂₉(C₆H₁₃)₃P]⁺: 483.9, gemessen: 483.8;

HRMS (ESI-) m/z (%) berechnet für [C₆H₄OHCOO]⁻: 137,1, gemessen: 137,1.

IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3045 (CH₃, ν_{as}), 2925 (CH₂, ν_{as}), 2856 (CH₂, ν_{s}), 1589 (C=O, ν), 1485 (CH₃+CH₂, δ), 1379 (O-H, ν), 1292-537 (CH_{arom}+ C-O, δ).

Elementaranalyse: Gemessen: C: 74.62; H: 11.90. Berechnet für C₃₉H₇₃PO₃·0.28H₂O (625.91): C: 74.84, H: 12.23.

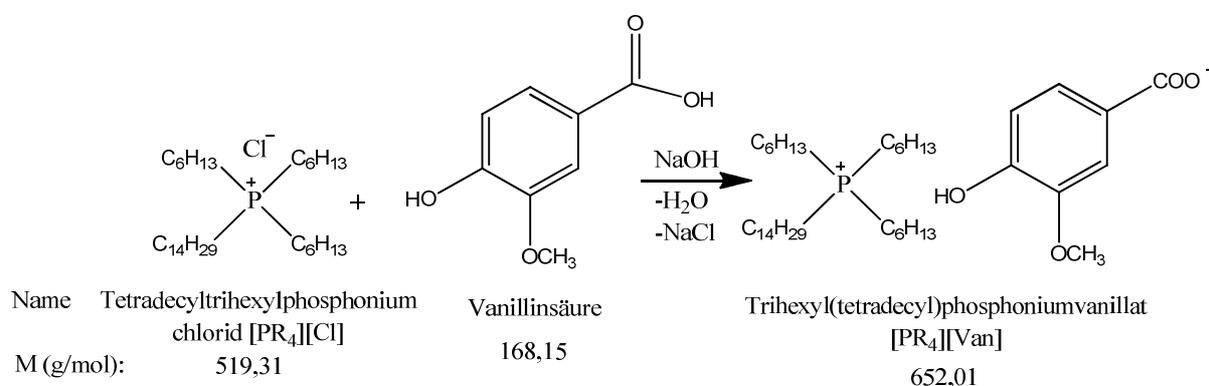
NMR (1- und 2-dimensional):



¹H-NMR (DMSO-d₆): δ_{H} 0.86-0.89 (m, 12H, -CH₂-CH₃), 1.25-1.30 (m, 24H, -CH₂-), 1.36-1.39 (m, 6H, -CH₂-CH₃), 1.42 (m, 6H, P-CH₂-CH₂-CH₂-), 1.47-1.49 (m, 6H, P-CH₂-

CH₂-), 2.18-2.22 (m, 6H, P-CH₂-), 6.62 (m, H_{arom.} (3, 5)), 7.15 (t, ³J=7.9, H_{arom.} (4)), 7.66 (d, ³J=8, H_{arom.} (6)) ppm. ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ_C 14.3 (-CH₂-CH₃), 18.1 (P-CH₂-), 20.9 (P-CH₂-CH₂-), 22.0 (-CH₂-CH₃), 22.6 (-CH₂-CH₃), 28.6, 29.1, 29.2, 29.4, 29.5, 30.1, 30.3, 31.6, 30.9, 31.8 (restliche CH₂), 116.35 (C_{arom.}(3, 5)), 120.3 (C_{arom.}(2)), 130.4 (C_{arom.}(6)), 132.0 (C_{arom.}(4)), 163.4 (C_{arom.}(1)), 171.7 (COO⁻) ppm. ³¹P-NMR (DMSO-d₆): δ_P 33.7 (1P) ppm.

Syn 16: Synthese von Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumvanillat [PR₄][Van]



Benötigte Reagenzien:

- * Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid, Cyphos[®] IL 101 purum (Fluka, CAS 25886-54-9)
- * Vanillinsäure purum (Acros, CAS 121-34-6)
- * Natriumhydroxid (Baker, CAS 1310-72-2)
- * Aceton puriss. p.a. (Merck, CAS 67-64-1)
- * Dichlormethan (Merck, CAS 75-09-2)

Vanillinsäure wurde in Reinstwasser suspendiert und in einem Rundkolben mit 12 M Natriumhydroxidlösung versetzt (2-facher molarer Überschuss). Anschließend wurde die äquimolare Menge an Cyphos[®] IL 101 gelöst in Aceton zugegeben und die Reaktionsmischung unter Argonatmosphäre 24h bei 40 °C gerührt. Nach dem Entfernen vom Lösungsmittel am Rotavapor wurde die ionische Flüssigkeit (IF) in Dichlormethan gelöst und mehrmals mit kaltem Reinstwasser gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden gesammelt und für 2h bei 20 mbar und 40 °C abgedampft. Der erhaltene Niederschlag wurde drei Mal mit Ethanol gewaschen und im Trockenschrank für 48h bei 40 °C getrocknet. Der Niederschlag wurde mittels Ionenchromatographie als Natriumchlorid identifiziert. Das Dichlormethan wurde am Rotavapor bei 20 mbar und 40 °C entfernt und die hergestellte ionische Flüssigkeit an der Vakuumline bei 40 °C (0,01 mbar) 24h getrocknet.

Ausbeute: 96%

Aspekt: dunkel-brauner Halbfeststoff, in Ethylacetat, Ethanol, Methanol, Aceton, Toluol, Acetonitril, Dichlormethan und Chloroform löslich, in Wasser, Ether und Hexan unlöslich.

Charakterisierung:

Physikalisch-chemische Eigenschaften:

Wassergehalt: 0.24% w/w; Dichte: 0,929 g/cm³ (25 °C), Temperaturabhängigkeit der Dichte: $\ln \rho = -0,765T + 0,1544$

Zersetzungstemperatur: 355 °C

Chloridgehalt: 0.89% w/w

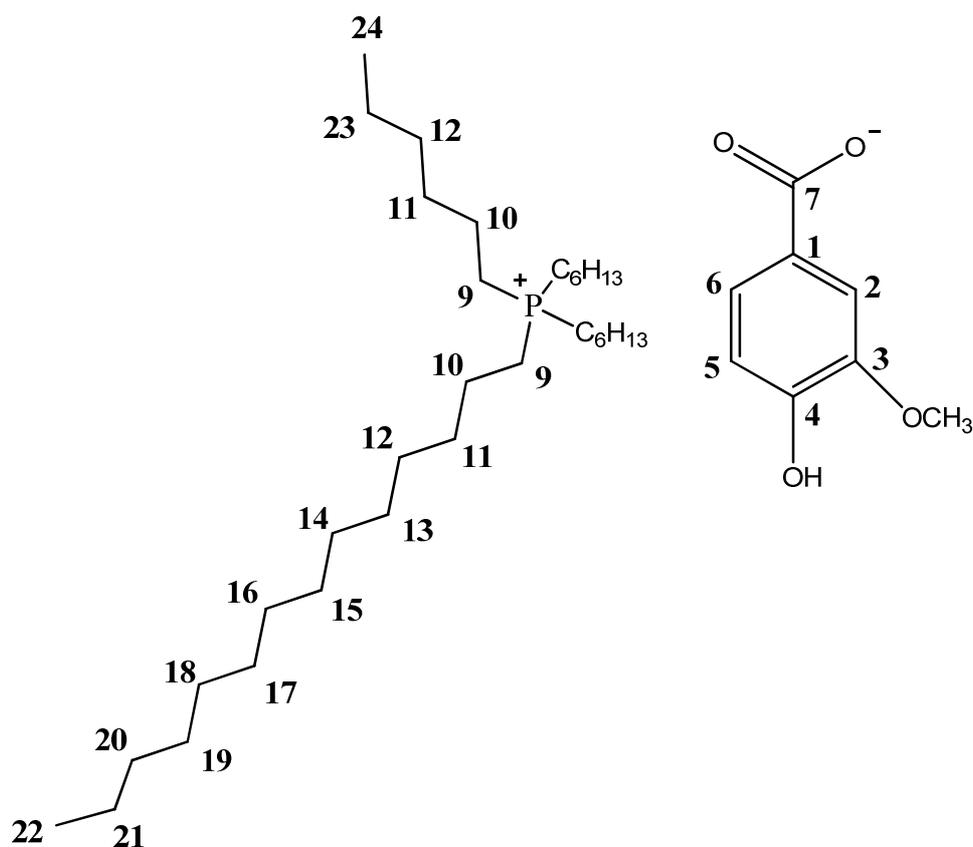
ESI-MS: (ESI+) m/z (%) berechnet für [C₁₄H₂₉(C₆H₁₃)₃P]⁺: 483.9, gemessen: 483.9;

HRMS (ESI-) m/z (%) berechnet für [C₆H₃(OCH₃)(OH)COO]⁻: 167,2, gemessen: 166,9.

IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3045 (CH₃, ν_{as}), 2925 (CH₂, ν_{as}), 2855 (CH₂, ν_{s}), 1555 (C=O, ν), 1462 (CH₃+CH₂, δ), 1337 (C-S, ν), 1270-635 (CH_{arom}+ C-O, δ).

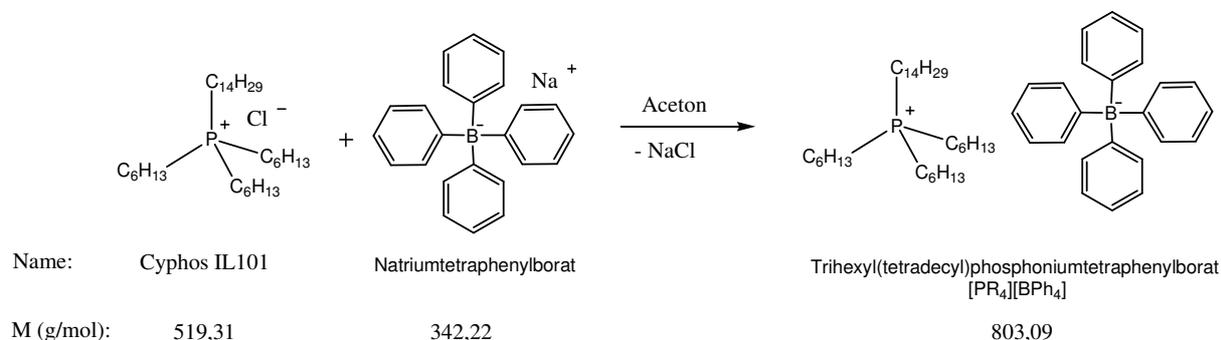
Elementaranalyse: Gemessen: C: 73.88; H: 11.64. Berechnet für C₄₀H₇₅PO₄·0.08H₂O (650.44): C: 73.86, H: 11.70.

NMR (1- und 2-dimensional):



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ_{H} 0.86-0.89 (m, 12H, , $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.25-1.30 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 1.36-1.39 (m, 6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.42 (m, 6H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.47-1.49 (m, 6H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.16-2.21 (m, 6H, $\text{P}-\text{CH}_2-$), 6.65 (d, $^3\text{J}=8$, $\text{H}_{\text{arom.}}$ (5)), 7.19 (d, $^3\text{J}=8$, $\text{H}_{\text{arom.}}$ (6)), 7.40 (s, $\text{H}_{\text{arom.}}$ (2)) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ_{C} 14.3 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 18.1 ($\text{P}-\text{CH}_2-$), 20.9 ($\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 22.3 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 22.9 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 28.6, 29.1, 29.2, 29.4, 29.5, 30.1, 30.3, 31.6, 30.9, 31.8 (restliche CH_2), 55.8 ($-\text{O}-\text{CH}_3$), 113.5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$ (2)), 114.0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$ (5)), 122.3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$ (6)), 156.5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$ (4)), 168.6 (COO^-) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO- d_6): δ_{P} 33.7 (1P) ppm.

Syn 17: Synthese von Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumtetraphenylborat [PR₄][BPh₄]



Benötigte Reagenzien:

- * Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid, Cyphos[®] IL 101 purum (Fluka, CAS 25886-54-9)
- * Natriumtetraphenylborat purum (Acros, CAS 143-66-8)
- * Dichlormethan (Merck, CAS 75-09-2)
- * Aceton puriss. p.a. (Merck, CAS 67-64-1)

Natriumtetraphenylborat wurde in einem Rundkolben in Aceton gelöst und mit Argon durchgeblubbert. Die äquimolare Menge an Cyphos[®] IL 101 gelöst in Aceton wurde langsam zugetropft und die Reaktionsmischung unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur 12h rühren gelassen. Trotz der Mischbarkeit des Acetons mit Wasser bildete sich eine zweite ionische Flüssigkeit - Phase, die in einem Scheidetrichter abgetrennt wurde. Die IF wurde in Dichlormethan gelöst und mehrmals mit kaltem Reinstwasser (4°C) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden gesammelt und für 2h bei 20 mbar und 40°C abgedampft. Der erhaltene Niederschlag wurde drei Mal mit Ethanol gewaschen und im Trockenschrank für 48h bei 40°C getrocknet. Der Niederschlag wurde mittels Ionenchromatographie als Natriumchlorid identifiziert. Das Dichlormethan wurde am Rotavapor bei 20 mbar und 40°C entfernt und die hergestellte ionische Flüssigkeit an der Vakuumline bei 40°C (0,01 mbar) 24h getrocknet.

Ausbeute: 98%

Aspekt: weißer Feststoff, in Aceton, Toluol, Dichlormethan und Chloroform löslich, in Wasser, Ether, Ethylacetat, Ethanol, Methanol und Hexan unlöslich.

Charakterisierung:

Physikalisch-chemische Eigenschaften:

Wassergehalt: 0.24% w/w; Schmelzpunkt: 96-98 °C

Zersetzungstemperatur: 370 °C

Chloridgehalt: 0.45% w/w

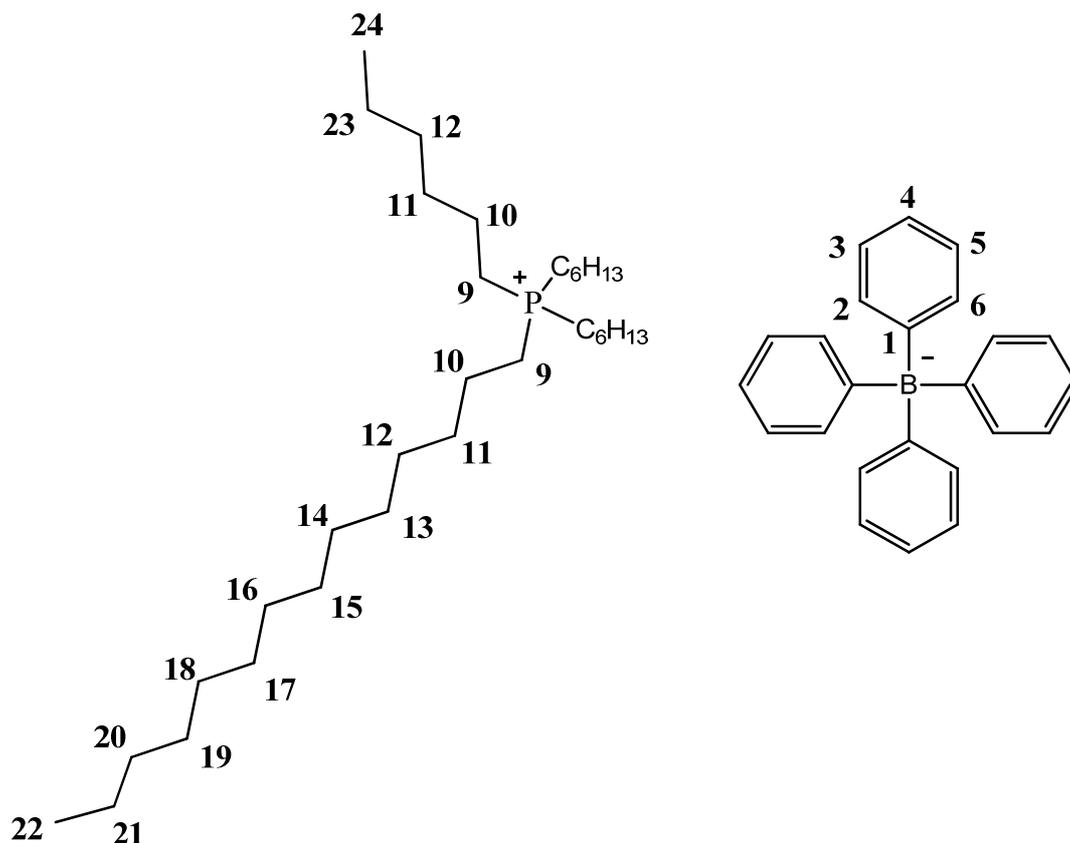
ESI-MS: (ESI+) m/z (%) berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{P}]^+$: 483.8, gemessen: 483.9;

HRMS (ESI-) m/z (%) berechnet für $[\text{Ph}_4\text{B}]^-$: 319.2, gemessen: 319.0.

IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3048 (CH_3 , ν_{as}), 2925 (CH_2 , ν_{as}), 2855 (CH_2 , ν_{s}), 1465 (CH_3+CH_2 , δ), 1377-478 ($\text{CH}_{\text{arom}}+\text{C-O}$, δ).

Elementaranalyse: Gemessen: C: 82.79; H: 11.60. Berechnet für $\text{C}_{56}\text{H}_{88}\text{PB}\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ (805.02): C: 83.55, H: 10.97.

NMR (1- und 2-dimensional):

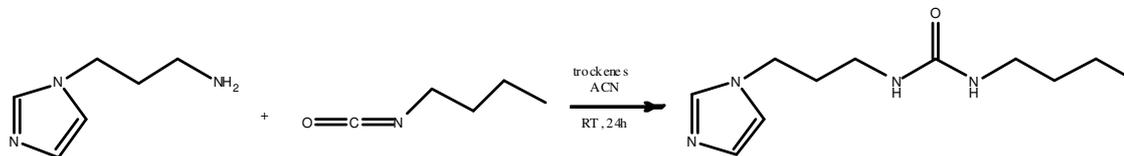


$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ_{H} 0.86-0.89 (m, 12H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.25-1.30 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 1.36-1.39 (m, 6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.42 (m, 6H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.47-1.49 (m, 6H, $\text{P}-\text{CH}_2-$

CH₂-), 2.18-2.22 (m, 6H, P-CH₂-), 6.80 (t, ³J=7.4, H_{arom.} (3)), 6.92 (t, ³J=7.4, H_{arom.} (2, 4)), 7.19 (m, H_{arom.} (1, 5)) ppm. ¹³C-NMR (DMSO-d6): δ_C 14.3 (-CH₂-CH₃), 18.1 (P-CH₂-), 20.9 (P-CH₂-CH₂-), 22.2 (-CH₂-CH₃), 22.6 (-CH₂-CH₃), 28.6, 29.1, 29.2, 29.4, 29.5, 30.1, 30.3, 31.6, 30.9, 31.8 (restliche CH₂), 121.9 (C_{arom.}(4)), 125.8 (C_{arom.}(2, 4)), 136.0 (C_{arom.}(1, 5)), 163.3 (C_{arom.}(6)), 163.7 (C_{arom.}(6)), 164.0 (C_{arom.}(6)), 164.4 (C_{arom.}(6)) ppm. ³¹P-NMR (DMSO-d6): δ_P 33.7 (1P) ppm.

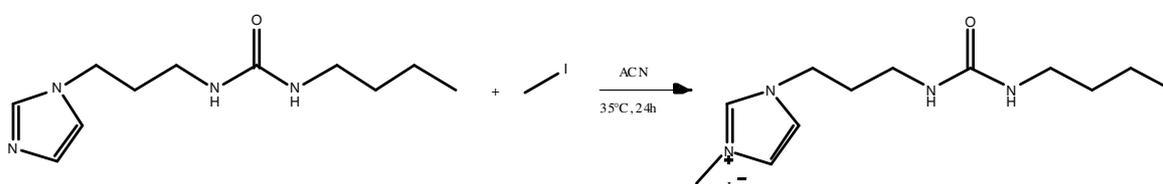
Syn 18: Synthese von N-butyl-N'-(1-methylimidazolium-3-propyl)ureaiodid

1. Schritt: Synthese von N-butyl-N'-propylimidazol urea



Name	1-(3-Aminopropyl)imidazol	N-Butyl Isocyanat	N-butyl-N'-propylimidazol urea
M (g/mol):	125,17	99,13	224,30

2. Schritt: Methylierung von N-butyl-N'-propylimidazol urea



Name	N-butyl-N'-propylimidazol urea	Iodomethan	N-butyl-N'-(1-methylimidazolium-3-propyl)urea Iodid
M (g/mol):	224,30	141,94	366,24

Benötigte Reagenzien:

- * 1-(3-Aminopropyl)imidazol 98% (Aldrich, CAS 5036-48-6)
- * N-Butylisocyanat \geq 98% (Fluka, CAS 111-36-4)
- * Acetonitril HPLC grade (Fluka, CAS 75-05-8), absolutiert über Calciumhydrid
- * N-butyl-N'-propylimidazolurea
- * Methyljodid \geq 99% (Fluka, CAS 74-88-4)
- * Acetonitril HPLC grade (Fluka, CAS 75-05-8)

Synthese der Vorstufe:

1-(3-Aminopropyl)imidazol wurde in trockenem Acetonitril vorgelegt und unter Argonatmosphäre gerührt. Dann wurde langsam N-Butylisocyanat (1,1-faches Moläquivalent) unter Eiskühlung zugetropft und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt und das Produkt im Vakuum bis 10^{-3} mbar getrocknet.

Charakterisierung:

ESI-MS: (ESI+) m/z (%) gemessen: 225.1, berechnet für $[C_{11}H_{21}N_4O]^+$: 225.3, (ESI-) m/z (%) gemessen: 223.2, berechnet für $[C_{11}H_{19}N_4O]^-$: 223.3

IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3319 (N-H, ν_{as}), 3108 (N-H, ν_{s}), 2932 (CH_3+CH_2 , ν_{as}), 2870 (CH_2 , ν_{s}), 1646 (C=O, ν), 1569 (C=N, C=C, δ), 1511 (N-H δ ; C-H_{arom}); 1458 (C-H, δ), 1236 (C-O, δ); 1081 (C-O, δ), 1000-550 (C-H_{arom}).

Elementaranalyse: Gemessen: C: 58.62; H: 8.63; N: 24.82. Berechnet für $C_{11}H_{20}N_4O$: C: 58.90; H: 8.99; N: 24.98.

NMR:

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ_{H} 0.87 (tr, $^3J=7.3$, 3H), 1.30 (m, 4H), 1.79 (qui, $^3J=6.8$, 2H), 2.96 (m, 4H), 3.94 (t, $^3J=7.0$, 2H), 5.80 (t, $^3J=5.6$, 1H), 5.89 (t, $^3J=5.6$, 1H), 6.89 (s, 1H), 7.17 (s, 1H), 7.63 (s, 1H) ppm.

Synthese der ionischen Flüssigkeit:

N-butyl-N'-propylimidazolurea wurde in Acetonitril vorgelegt und unter Argonatmosphäre gerührt. Dann wurde langsam Methyljodid (doppeltes Moläquivalent) zugetropft und die Mischung bei 35 °C über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor abgezogen und das Produkt im Vakuum bei 40 °C bis 10^{-3} mbar getrocknet.

Ausbeute: 99%

Aspekt: rote Flüssigkeit

Charakterisierung:

Physikalisch-chemische Eigenschaften:

Dichte: 1,414 g/cm³ (25 °C), Temperaturabhängigkeit der Dichte: $\rho = -0,0009T + 1,4365$

Zersetzungstemperatur: 215 °C

ESI-MS: (ESI+) m/z (%) gemessen: 239.2, berechnet für $[C_{12}H_{23}N_4O]^+$: 239.3, (ESI-) m/z (%) gemessen: 127.1, berechnet: 126.9

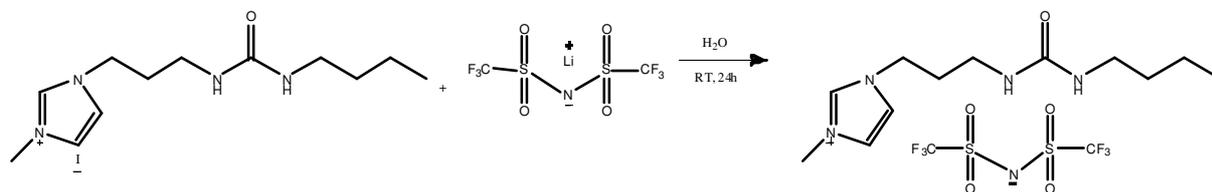
IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3316 (N-H, ν_{as}), 3083 (N-H, ν_{s}), 2957 (CH_3+CH_2 , ν_{as}), 2869 (CH_2 , ν_{s}), 1663 (C=O, ν), 1565 (C=N, C=C, δ), 1460 (C-H, δ), 1167 (C-O, δ), 1000-550 (C-H_{arom}).

Elementaranalyse: Gemessen: C: 37.28; H: 6.45; N: 14.61. Berechnet für $C_{12}H_{23}N_4OI$ (366.24): C: 39.35; H: 6.33; N: 15.30.

NMR:

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ_{H} 0.87 (t, $^3\text{J}= 7.2$, 3H), 1.30 (m, 4H), 1.88 (qui, $^3\text{J}= 6.8$, 2H), 2.99 (m, 4H), 3.86 (s, 3H), 4.16 (t, $^3\text{J}= 6.9$, 2H), 5.92 (m, 2H), 7.72 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 9.14 (s, 1H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ_{C} 14.2, 20.0, 31.2, 32.6, 36.3, 36.5, 39.5, 122.8, 124.0, 137.1, 158.7 ppm.

Syn 19: Synthese von N-butyl-N'-(1-methylimidazolium-3-propyl)urea Bis(trifluormethansulfon)imid



Name	N-butyl-N'-(1-methylimidazolium-3-propyl)urea Iodid	Lithium Bis(trifluormethansulfon)imid	N-butyl-N'-(1-methylimidazolium-3-propyl)urea Bis(trifluormethansulfon)imid
M (g/mol):	365,23	287,09	519,48

Benötigte Reagenzien:

- * N-butyl-N'-(1-methylimidazolium-3-propyl)ureaiodid
- * Lithium Bis(trifluormethansulfon)imid $\geq 99\%$ (Aldrich, CAS 90076-65-6)
- * Dichlormethan $> 98\%$ (Merck, CAS 75-09-2)

N-butyl-N'-(1-methylimidazolium-3-propyl)ureaiodid wurde in einer geeigneten Menge Wasser gelöst und langsam das Bis(trifluormethansulfon)imid Lithiumsalz (in äquimolarem Verhältnis) zugegeben. Die resultierende Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre rühren gelassen. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde die wässrige Phase von der gebildeten hydrophoben ionischen Flüssigkeit abgetrennt und das Produkt (in etwas Dichlormethan gelöst) mehrmals mit wenig eiskaltem Reinstwasser gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotavapor wurde das Produkt bei 40 °C im Vakuum bis 10^{-3} mbar getrocknet.

Ausbeute: 69%

Aspekt: rote Flüssigkeit

Charakterisierung:

Physikalisch-chemische Eigenschaften:

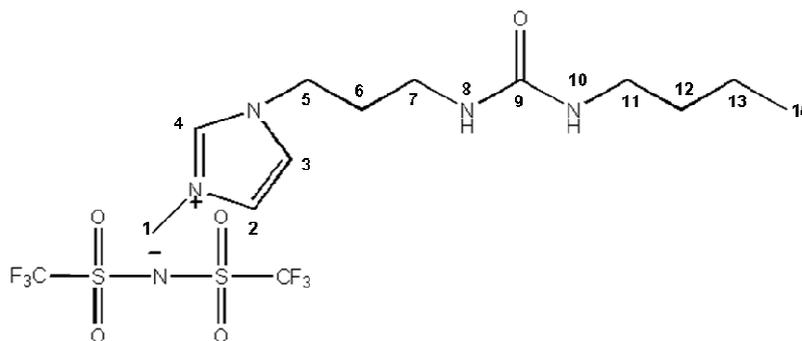
Zersetzungstemperatur: 205 °C

ESI-MS: (ESI+) m/z (%) gemessen: 239.3, berechnet für $[C_{12}H_{23}N_4O]^+$: 239.3, (ESI-) m/z (%) gemessen: 279.8, berechnet für $[C_2NO_4S_2F_6]^-$: 280.2.

IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3416 (N-H, ν_{as}), 3158 (N-H, ν_{s}), 2963 (CH_3+CH_2 , ν_{as}), 2875 (CH_2 , ν_{s}), 1646 ($\text{C}=\text{O}$, ν), 1566 ($\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, δ), 1458 (C-H, δ), 1353 ($-\text{SO}_2\text{-N}$ ν_{as}), 1196 ($-\text{SO}_2\text{-N}$ ν_{s}), 1165 (C-O, δ), 1058 (S=O, ν), 742 (C-F, ν), 620-500 (C-H_{arom}).

Elementaranalyse: Gemessen: C: 32.27; H: 4.44; N: 13.30; S: 12.21. Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}_2\text{F}_6$: C: 32.37; H: 4.46; N: 13.48; S: 12.35.

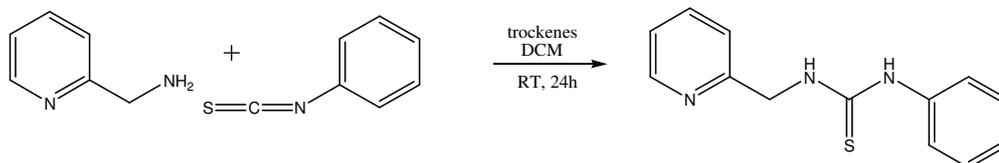
NMR (1- und 2-dimensional):



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ_{H} 0.87 (t, $^3J=7.2$, 3H, 14), 1.31 (m, 4H, 12, 13), 1.89 (qui, $^3J=6.8$, 2H, 6), 2.99 (m, 4H, 7, 11), 3.85 (s, 3H, 1), 4.15 (t, $^3J=6.9$, 2H, 5), 5.88 (m, 2H, 8, 10), 7.70 (s, 1H, 2), 7.78 (s, 1H, 3), 9.11 (s, 1H, 4) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): Kation: δ_{C} 14.2 (14), 20.0 (13), 31.2 (6), 32.6 (12), 36.2 (1), 36.5 (7), 39.5 (11), 47.2 (5), 122.8 (3), 124.0 (2), 137.2 (4), 158.7 (9) ppm. Anion: δ_{C} 118.7, 121.2 ppm.

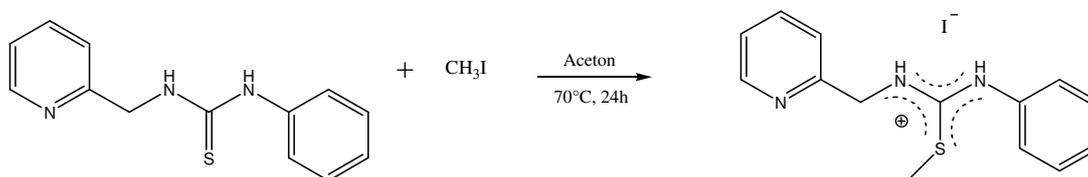
Syn 20: Synthese von N-phenyl-N'-(pyridin-2-ylmethyl)-S-methyl-thiuroniumiodid

1. Schritt: Synthese von N-phenyl-N'-(pyridin-2-ylmethyl)thiourea



Name	2-Aminomethylpyridin	Phenylisocyanat	N-phenyl-N'-(pyridin-2-ylmethyl)thiourea
M (g/mol):	108,14	135,19	243,33

2. Schritt: Methylierung von N-phenyl-N'-(pyridin-2-ylmethyl)thiourea



Name	N-phenyl-N'-(pyridin-2-ylmethyl)thiourea	Iodomethan	N-phenyl-N'-(pyridin-2-ylmethyl)-S-methyl-thiuronium Iodid
M (g/mol):	243,33	141,94	385,26

Benötigte Reagenzien:

- * 2-Aminomethylpyridin 99% (Aldrich, CAS 3731-51-9)
- * Phenylisothiocyanat \geq 98% (Fluka, CAS 103-72-0)
- * Dichlormethan $>$ 98% (Merck, CAS 75-09-2), absolutiert über Phosphor(V)oxid
- * N-phenyl-N'-(pyridin-2-ylmethyl)thiourea
- * Methyljodid \geq 99% (Fluka, CAS 74-88-4)
- * Aceton, puriss. p.a. (Merck, CAS 67-64-1)

Synthese der Vorstufe:

(2-Aminomethyl)pyridin wurde in trockenem Dichlormethan vorgelegt und unter Argonatmosphäre gerührt. Dann wurde langsam unter Eiskühlung Phenylisothiocyanat (1,1-faches Moläquivalent) zugetropft und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt und das Produkt im Vakuum bis 10^{-3} mbar getrocknet.

Ausbeute: 98%

Aspekt: weißer Feststoff

Charakterisierung:

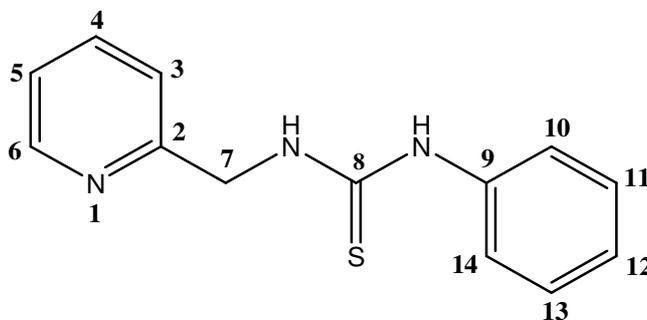
Schmelzpunkt: 110-111 °C

ESI-MS: (ESI+) m/z (%) gemessen: 244.2, berechnet für $[C_{13}H_{14}N_3S]^+$: 244.33, (ESI-) m/z (%) gemessen: 242.1, berechnet für $[C_{13}H_{12}N_3S]^-$: 242.33.

IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3172 (N-H, $\nu_{\text{as}}+\nu_{\text{s}}$), 2994-2800 (CH_3 , $\nu_{\text{as}} + \text{CH}_2$, $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}$), 1591 (C-H_{arom}), 1518 (C=N, C=C , δ), 1422; 1239 (N-H-C=S, δ), 840-500 (C-H_{arom}).

Elementaranalyse: Gemessen: C, 64.21; H, 5.59; N, 17.36; S, 12.97. Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3S$: C, 64.16; H, 5.39; N, 17.27; S, 13.18.

NMR (1- und 2-dimensional):



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ_{H} 4.85 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H), 7.14 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.30 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.37 (m, 3H), 7.51 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.79 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.54 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H), 9.88 (s, 1H) ppm.

Synthese des Iodidsalzes:

N-phenyl-N'-(pyridin-2-ylmethyl)thiourea wurde in Aceton bei 50 °C unter Argonatmosphäre gelöst und langsam Methyljodid (doppeltes Moläquivalent) zugetropft. Die resultierende Lösung wurde 24h unter Rückfluss bei 70 °C gerührt und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Das Produkt wurde im Vakuum bis 10^{-3} mbar getrocknet.

Ausbeute: 80%

Aspekt: weißer Feststoff

Charakterisierung:

Schmelzpunkt: 133-135 °C

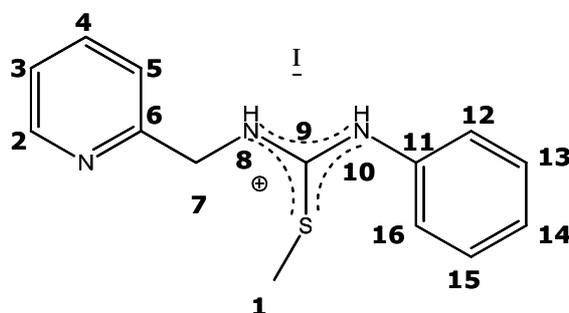
Zersetzungstemperatur: 150 °C

ESI-MS: (ESI+) m/z (%) gemessen: 258.1, berechnet für $[C_{14}H_{16}N_3S]^+$: 258.4, (ESI-) m/z (%) gemessen: 126.8, berechnet: 126.9.

IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3105 (N-H, $\nu_{\text{as}}+\nu_{\text{s}}$), 2977-2800 (CH_3 , ν_{as} + CH_2 , $\nu_{\text{as}}+\nu_{\text{s}}$), 1630; 1590 (C-H_{arom}), 1490 (C=N,C=C , δ), 1424; 1287 (N-H-C=S, δ), 760-570 (C-H_{arom}).

Elementaranalyse: Gemessen: C, 43.64; H, 4.32; N, 10.82; S, 8.09. Berechnet für $C_{14}H_{16}N_3S$: C, 43.64; H, 4.19; N, 10.91; S, 8.32.

NMR (1- und 2-dimensional):



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ_{H} 2,66 (s, 3H); 4,88 (s; 2H); 7,43 (m; 8H); 7,94 (s, 1H); 8,65 (s, 1H); 9,44 (s, 1H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ_{C} 14,9; 48,9; 122,7; 123,7; 126,8; 128,7; 130,2; 138,6; 149,2; 155,2 ppm.

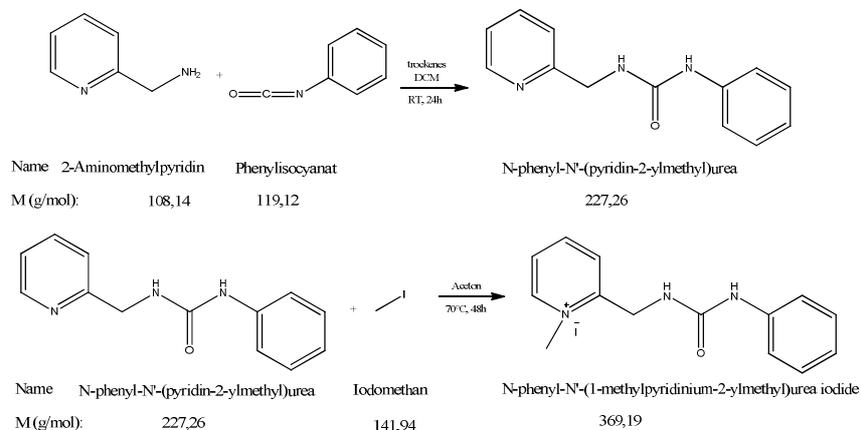
Aufgrund der breiten NMR-Signale durch die Methylierung am Schwefel konnte hier auch in 2D-NMR Aufnahmen keine genauere Zuordnung getroffen werden.

ESI-MS: (ESI+) m/z (%) gemessen: 258.2, berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{S}]^+$: 258.4, (ESI-) m/z (%) gemessen: 279.7, berechnet für $[\text{C}_2\text{NO}_4\text{S}_2\text{F}_6]^-$: 280.2.

IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3348 (N-H, $\nu_{\text{as}}+\nu_{\text{s}}$), 3070-2900 (CH_3 , ν_{as} + CH_2 , $\nu_{\text{as}}+\nu_{\text{s}}$), 1595 (C-H_{arom}), 1495, (N-H-C=S, δ C-H_{arom}), 1348 (-SO₂-N ν_{as}), 1196 (-SO₂-N ν_{as}), 1137 (C=S, δ), 1059 (S=O, ν), 739 (C-F, ν), 780-500 (C-H_{arom})

Elementaranalyse: Gemessen: C, 36.00; H, 3.07; N, 10.34, S, 17.82. Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3\text{F}_6$: C, 35.68; H, 3.00; N, 10.41, S, 17.86.

Syn 22: Synthese von N-phenyl-N'-(1-methylpyridinium-2-ylmethyl)ureaiodid



Benötigte Reagenzien:

- * 2-Aminomethylpyridin 99% (Aldrich, CAS 3731-51-9)
- * Phenylisocyanat $\geq 98\%$ (Aldrich, CAS 103-71-9)
- * Dichlormethan $> 98\%$ (Merck, CAS 75-09-2), absolutiert über Phosphor(V)oxid
- * N-phenyl-N'-(pyridin-2-ylmethyl)urea
- * Methyljodid $\geq 99\%$ (Fluka, CAS 74-88-4)
- * Aceton, puriss. p.a. (Merck, CAS 67-64-1)

Synthese der Vorstufe:

(2-Aminomethyl)pyridin wurde in trockenem Dichlormethan vorgelegt und unter Argonatmosphäre gerührt. Dann wurde langsam unter Eiskühlung Phenylisocyanat (1,1-faches Moläquivalent) zugetropft und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt und das Produkt im Vakuum bis 10^{-3} mbar getrocknet.

Ausbeute: 98%

Aspekt: weißer Feststoff

Charakterisierung:

Schmelzpunkt: 142-143 °C

ESI-MS: (ESI+) m/z (%) gemessen: 228.1, berechnet für $[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}]^+$: 228.3, (ESI-) m/z (%) gemessen: 226.2, berechnet für $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}]^-$: 226.3.

IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3331 (N-H, $\nu_{\text{as}}+\nu_{\text{s}}$), 3020-2900 (CH_3 ν_{as} , CH_2 , $\nu_{\text{as}}+\nu_{\text{s}}$), 1631 (C=O, ν), 1624; 1594 (C-H_{arom}), 1568 (C=N, C=C, δ), 1440 (C-H, δ), 1239 (C-O, δ), 790-500 (C-H_{arom}).

Elementaranalyse: Gemessen: C, 68.66; H, 5.57; N, 18.55. Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$: C, 68.70; H, 5.77; N, 18.49.

NMR:

^1H -NMR (DMSO- d_6): δ_{H} 4,41 (d, 2H); 6,76 (m, 1H); 6,90 (t, 1H); 7,23 (m, 2H); 7,28 (m, 2H); 7,35 (d, 1H); 7,41 (d, 2H); 7,78 (m, 3H); 8,53 (m, 1H); 8,77 (s, 1H) ppm.

Synthese des Iodidsalzes:

N-phenyl-N'-(pyridin-2-ylmethyl)urea wurde in Aceton bei 50 °C unter Argonatmosphäre gelöst und langsam Methyljodid (doppeltes Moläquivalent) zugetropft. Die resultierende Lösung wurde 24h unter Rückfluss bei 70 °C gerührt und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Das Produkt wurde im Vakuum bis 10^{-3} mbar getrocknet.

Ausbeute: 83%

Aspekt: weißer Feststoff

Charakterisierung:

Schmelzpunkt: 155-156 °C

Zersetzungstemperatur: 270 °C

ESI-MS: (ESI+) m/z (%) gemessen: 242.1, berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}]^+$: 242.3, (ESI-) m/z (%) gemessen: 126.8, berechnet: 126.9.

IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3302; 3181 (N-H, ν_{as}), 3120 (N-H, ν_{s}), 3060-2900 (CH_3 ν_{as} , CH_2 , $\nu_{\text{as}}+\nu_{\text{s}}$), 1689 (C=O, ν), 1624; 1597 (C-H_{arom}), 1542 (C=N, C=C, δ), 1441 (C-H, δ), 1235 (C-O, δ), 790-500 (C-H_{arom}).

Elementaranalyse: Gemessen: C, 45.59; H, 4.19; N, 11.32. Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{OI}$: C, 45.54; H, 4.37; N, 11.38.

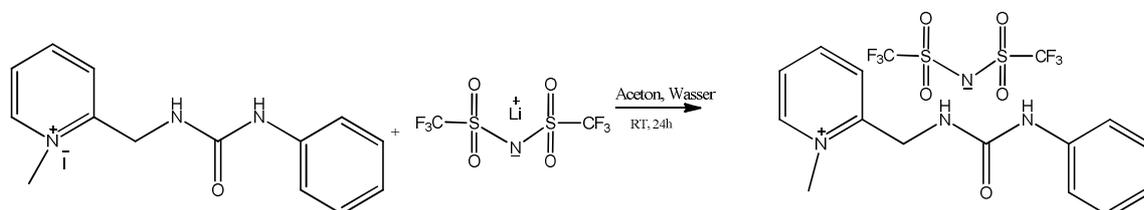
NMR:

^1H -NMR (DMSO- d_6): δ_{H} 4,35 (s, 3H); 4,75 (d, 2H); 6,95 (t, 1H); 7,02 (t, 1H); 7,26 (t, 2H); 7,42 (m, 2H); 7,99 (m, 2H); 8,56 (t, 1H); 9,00 (s, 1H) ppm.

^{13}C -NMR (in d_6 -DMSO):

δ_{C} 41,1; 45,6; 118,5; 122,2; 126,1; 126,6; 129,2; 140,3; 145,7; 147,0; 155,6; 157,4 ppm.

Syn 23 Synthese von N-phenyl-N'-(1-methylpyridinium-2-ylmethyl)urea Bis(trifluormethansulfon)imid



Name	N-phenyl-N'-(1-methylpyridinium-2-ylmethyl)urea iodid	Lithium Bis(trifluormethansulfon)imid	N-phenyl-N'-(1-methylpyridinium-2-ylmethyl)urea Bis(trifluormethansulfon)imid
M (g/mol):	369,19	287,09	522,40

Benötigte Reagenzien:

- * N-phenyl-N'-(1-methylpyridinium-2-ylmethyl)ureaiodid
- * Lithium Bis(trifluormethansulfon)imid $\geq 99\%$ (Aldrich, CAS 90076-65-6)
- * Aceton, puriss. p.a. (Merck, CAS 67-64-1)
- * Dichlormethan $> 98\%$ (Merck, CAS 75-09-2)

N-phenyl-N'-(1-methylpyridinium-2-ylmethyl)ureaiodid wurde in Wasser und Aceton gelöst und in wenig Wasser gelöstes Bis(trifluormethansulfonyl)imid Lithiumsalz (äquimolar) zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht unter Argonatmosphäre rühren gelassen; die gebildete, hydrophobe zweite Phase wird abgetrennt und mehrmals mit eiskaltem Wasser gewaschen, danach am Rotavapor bis 20 mbar eingengt und im Vakuum bis 10^{-3} mbar getrocknet.

Ausbeute: 92%

Aspekt: weißer Feststoff

Charakterisierung:

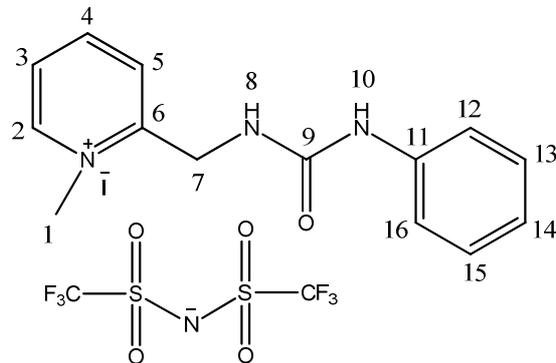
Schmelzpunkt: 104-105 °C

Zersetzungstemperatur: 225 °C

ESI-MS: (ESI+) m/z (%) gemessen: 242.1, berechnet für $[C_{14}H_{16}N_3O]^+$: 242.3, (ESI-) m/z (%) gemessen: 279.7, berechnet für $[C_2NO_4S_2F_6]^-$: 280.2.

IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3320 (N-H, $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}$), 3102-2950 (CH_3 , ν_{as} , CH_2 , $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}$), 1650 (C=O, ν), 1567 (C=N, C=C, δ), 1597; 1517 (C-H_{arom}), 1447 (C-H, δ), 1348 ($-\text{SO}_2\text{-N}$ ν_{as}), 1188 ($-\text{SO}_2\text{-N}$ ν_{as}), 1135 (C-O, δ), 1057 (S=O, ν), 739 (C-F, ν), 780-500 (C-H_{arom}).

NMR (1- und 2-dimensional):



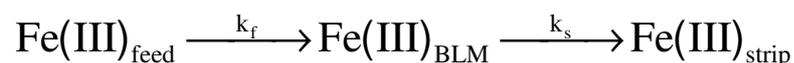
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ_{H} 4,34 (s, 3H, 1); 4,74 (d, $^3J= 5,7$; 2H, 7); 6,95 (t, $^3J= 7,6$; 1H, 14); 7,01 (t, $^3J= 5,6$; 1H, 8); 7,25 (t, 2H, 13,15); 7,42 (d, 2H, 12,16); 7,99 (t, 2H; 3,5); 8,55 (t; $^3J= 7,9$; 1H, 4); 8,98 (d, 2H, 2,10) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ_{C} 41,0 (7); 45,5 (1); 118,5 (12,16); 122,2 (14); 126,1 (5); 126,6 (3); 129,2 (13,15); 140,3 (11); 145,7 (4); 147,0 (2); 155,7 (9); 157,4 (6), Anion δ 118,7; 121,3 ppm.

Elementaranalyse: Gemessen: C, 36.83; H, 3.06; N, 10.71, S, 12.26. Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{F}_6$: C, 36.78; H, 3.09; N, 10.73, S, 12.28.

12.2. Modellberechnungen für die Eisen (III) Transportstudien der Flüssigmembrane (engl.: bulk liquid membrane, BLM)

Im Allgemeinen wurde angenommen, dass der Transport von Fe(III) aus der 6 M HCl Anfangslösung durch die Cyphos[®] IL 101 enthaltende Flüssigmembran (engl.: bulk liquid membrane, BLM) in die 0.5 M HCl Empfängerlösung dem kinetische Gesetz von zwei aufeinanderfolgenden und irreversiblen Reaktionen erster Ordnung folgt:



wobei k_f und k_s die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten für den Extraktions- bzw. Stripingprozess sind. Um die Gleichungen zu vereinfachen, wurden reduzierte, dimensionslose Konzentrationen R_{feed} , R_{LM} and R_{strip} für die Fe(III) Konzentration in der Anfangslösung (feed), Membran (BLM) und Empfängerphase (strip) verwendet:

$$R_{\text{feed}} = \frac{C_{\text{feed}}}{C_0} \quad (3)$$

$$R_{\text{BLM}} = \frac{C_{\text{BLM}}}{C_0} \quad (4)$$

$$R_{\text{strip}} = \frac{C_{\text{strip}}}{C_0} \quad (5)$$

wobei C_0 die Anfangskonzentration von Fe(III) in der Anfangslösung darstellt.

Die mathematische Beschreibung dieser Transportprozesse ist durch die folgenden Differentialgleichungen gegeben (Szpakowska, 1996):

$$\frac{dR_{\text{feed}}}{dt} = -k_f R_{\text{feed}} \quad (6)$$

$$\frac{dR_{\text{BLM}}}{dt} = k_f R_{\text{feed}} - k_s R_{\text{BLM}} \quad (7)$$

$$\frac{dR_{\text{strip}}}{dt} = k_s R_{\text{strip}} \quad (8)$$

wobei sich aus der anschließenden Integration der Gleichungen (6)-(8) folgende Gleichungen ergeben, die für die Transportberechnungen angewendet wurden:

$$R_{\text{feed}} = \exp(-k_f t) \quad (9)$$

$$R_{\text{BLM}} = \frac{k_f}{k_s - k_f} [\exp(-k_f t) - \exp(-k_s t)] \quad (10)$$

$$R_{\text{strip}} = 1 - \frac{1}{k_s - k_f} [k_s \exp(-k_f t) - k_f \exp(-k_s t)] \quad (11)$$

13. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1. Relativer Anteil der 4 größten Branchen an den Zink-Gesamtemissionen (Fürhacker et al., 1999).	7
Abbildung 2. Relativer Anteil der 4 größten Branchen an den Kupfer-Gesamtemissionen (Fürhacker et al., 1999).	7
Abbildung 3. Relativer Anteil der 4 größten Branchen an den Cadmium-Gesamtemissionen (Fürhacker et al., 1999).	8
Abbildung 4. Relativer Anteil der 4 größten Branchen an den Blei-Gesamtemissionen (Fürhacker et al., 1999).	8
Abbildung 5. Relativer Anteil der 4 größten Branchen an den Chrom-Gesamtemissionen (Fürhacker et al., 1999).	9
Abbildung 6. Relativer Anteil der 4 größten Branchen an den Nickel-Gesamtemissionen (Fürhacker et al., 1999).	9
Abbildung 7. Relativer Anteil der 4 größten Branchen an den Quecksilber-Gesamtemissionen (Fürhacker et al., 1999).	10
Abbildung 8. Zunehmendes Interesse an ionischen Flüssigkeiten: Anzahl der erschienenen Publikationen pro Jahr (1990-2010, links) und Art der Publikation (rechts). Ermittelt mit SciFinder® mit dem Suchbegriff "ionic liquids".	15
Abbildung 9. Gängige Kationen und Anionen und ihre relative Hydrophobizität (Wasserscheid und Welton, 2008).	16
Abbildung 10. Ausgewählte funktionalisierte ionische Flüssigkeiten und deren Anwendung (Fei et al., 2006).	17
Abbildung 11. Geläufige Syntheserouten (X- Halogenidanion, Y- ausgewähltes Anion).	18
Abbildung 12. Herstellung der kostengünstigen ionischen Flüssigkeit Tricaprylylmethylammoniumhexafluorophosphat, [A336][PF ₆], mit Aliquat® 336 als Vorstufe (Mikkola et al., 2006).	20
Abbildung 13. Herstellung der paramagnetischen ionischen Flüssigkeit Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumtetrachloroferrat (Del Sesto et al., 2008).	21
Abbildung 14. TSILs zur Schwermetallextraktion (Visser et al., 2002).	24

Abbildung 15. Chromatogramm einer gealterten Mischung (24 Stunden) von Cisplatin ($R_t = 1.7$ min), Carboplatin ($R_t = 2.7$ min) und Oxaliplatin ($R_t = 4.3$ min) in wässriger 10 mM CaCl_2 -Lösung. Trennung mittels Pentafluorophenylpropyl-funktionalisiertem Silica als stationäre Phase.	32
Abbildung 16. Instrumentelles set-up zur Organozinn-Speziierung.	33
Abbildung 17. Chromatogramm eines Mischstandards von Monobutylzinn (MBT) ($R_t = 4.6$ min), Dibutylzinn (DBT) ($R_t = 5.7$ min), Tributylzinn ($R_t = 6.6$ min) und Tetrabutylzinn (TeBT) ($R_t = 7.5$ min) nach Alkylierung mittels Natriumtetraethylborat. Trennung mittels 5% Diphenyl/95% Dimethyl Polysiloxane funktionalisiertem Silica als stationäre Phase.	35
Abbildung 18. ESI-MS Spektrum von Aliquat [®] 336.	39
Abbildung 19. Chromatogramm von Aliquat [®] 336: Peak 1: $((\text{C}_8\text{H}_{17})_2(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{CH}_3\text{N}^+)$, Peak 2: $((\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{CH}_3\text{N}^+)$, Peak 3: $((\text{C}_8\text{H}_{17})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{21})\text{CH}_3\text{N}^+)$, Peak 4: $((\text{C}_8\text{H}_{17})(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{CH}_3\text{N}^+)$, Peak 5: $((\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3\text{CH}_3\text{N}^+)$ (Stojanovic et al., 2008).	40
Abbildung 20. Ionenchromatogramm einiger ausgewählter Anionen.	41
Abbildung 21. Gammaskpektrum der Eisen (^{59}Fe), Zinn (^{113}Sn) und Quecksilber (^{203}Hg) Tracer.	43
Abbildung 22. Skizze der IF-Versuchsanlage.	48
Abbildung 23. Foto der IF [A336] [TS] und [A336][MTBA] in der Versuchsanlage.	49
Abbildung 24. Foto der Abläufe der Versuchsanlage (Ablauf 1 [A336][TS] und Ablauf 2 [A336][MTBA]).	50
Abbildung 25. Synthetisierte Platinverbindungen als Modellmetallkomplexe.	51
Abbildung 26. Verwendete Syntheserouten zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten.	53
Abbildung 27. Hergestellte Ammonium-basierende ionische Flüssigkeiten.	55
Abbildung 28. Hergestellte Phosphonium-basierende ionische Flüssigkeiten.	55
Abbildung 29. Tricaprylylmethylammoniumthiosalicylat, [A336][TS].	57
Abbildung 30. ^1H -NMR Spektrum von [A336][TS].	58
Abbildung 31. FT-IR Spektrum von Aliquat [®] 336 (A336), Thiosalicylsäure (TS-acid) und IF [A336][TS].	59

Abbildung 32. Chromatogramme von der Thiosalicylsäure A) vor der Reduktion: Peak 1: Thiosalicylat, Peak 2: 2,2'-Dicarboxyphenyldisulfid. B) nach der Reduktion (Stojanovic, et al., 2008).....	60
Abbildung 33: ^1H , ^1H - COSY NMR Spektrum von [A336][TS]: aromatische Signale.	62
Abbildung 34: ^1H , ^{13}C - long-range HMBC aromatische Signale von [A336][TS].....	63
Abbildung 35. Herstellung von Trihexyl(tetradecyl)phosphonium 2-(Methylthio)benzoat, [PR ₄][MTBA].	64
Abbildung 36. Trihexyl(tetradecyl)phosphonium 2-(Methylthio)benzoat, [PR ₄][MTBA]. .	65
Abbildung 37. ^1H , ^1H COSY NMR Spektrum von [PR ₄][MTBA].	66
Abbildung 38. ^1H , ^{13}C NMBC NMR Spektrum von [PR ₄][MTBA].....	67
Abbildung 39. Chromatogramm von [PR ₄][MTBA]: Peak 1. 2-(Methylthio)benzoat UV-Spur; Peak 1a: 2-(Methylthio)benzoat CAD-Spur, Peak 2: Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumkation.	68
Abbildung 40. Mehrstufige Synthese zur Herstellung von N-butyl-N'-(1-methylimidazolium-3-propyl)urea Bis(trifluormethansulfon)imid.	69
Abbildung 41. Synthese von Pyridin-basierenden Verbindungen. i : 1 Moläquivalent Ph-NCO/ Ph-NCS, CH ₂ Cl, RT, 12h; ii : 2 Moläquiv. CH ₃ I, Aceton, Rückfluss bei 70 °C, 24h, Argonatmosphäre; 1 Moläquivalent Bis(trifluormethansulfon)imid Lithiumsalz (Stojanovic et al., 2010b).....	70
Abbildung 42. ^1H -NMR Spektren: a) Vorstufen b) nach der Methylierung (Stojanovic et al., 2010b).....	71
Abbildung 43. ^1H , ^{13}C HMBC NMR Spektrum der Ureaverbindung.	71
Abbildung 44. Kristallstruktur von N-phenyl-N'-(pyridin-2-ylmethyl)-S-methylthiuroniumiodid.....	72
Abbildung 45. Herstellung einer IF-PVC Membran.....	75
Abbildung 46. Versuchsrelevante Temperaturschwankungen (Zeitraum: 26.10.2009-15.11.2009, Raumtemperatur: 25 ± 2°C; Inkubator: 32 ± 2°C; Trockenschrank: 40 ± 2°C).	76
Abbildung 47. Gewichtsverlust der Membranen bei 40 ± 2°C (bezogen auf Anteil IF; bei 0% IF bezogen auf Gesamtgewicht Membran).....	77
Abbildung 48. Verfärbung , 40°C, 27.10.2009.	78
Abbildung 49. Verfärbung, 40°C, 5.11.2009.	78

Abbildung 50. Gewichtsverlust der Membran bei $25 \pm 2^\circ\text{C}$ (bezogen auf Anteil IF; bei 0% IF bezogen auf Gesamtgewicht Membran).....	79
Abbildung 51. Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Messgenauigkeit (negative Werte sind als Gewichtszunahme der Membran anzusehen).	80
Abbildung 52. Gewichtsverlust durch Leaching bei $32 \pm 2^\circ\text{C}$ in Wasser (bezogen auf Anteil IF; bei 0% IF bezogen auf Gesamtgewicht Membran).....	81
Abbildung 53. Gewichtsverlust durch Leaching bei $25 \pm 2^\circ\text{C}$ in Wasser (bezogen auf Anteil IF; bei 0% IF bezogen auf Gesamtgewicht Membran).....	82
Abbildung 54. Gewichtsverlust durch Leaching bei $25 \pm 2^\circ\text{C}$ in 5 M Salzsäure (bezogen auf Anteil IF; bei 0% IF bezogen auf Gesamtgewicht Membran; Schwankungen der IF-hältigen Membran durch Aufnahme/Entweichen von Salzsäure).	83
Abbildung 55. Gewichtsverlust durch Leaching bei $25 \pm 2^\circ\text{C}$ in 1 M Schwefelsäure (bezogen auf Anteil IF; bei 0% IF bezogen auf Gesamtgewicht Membran).	84
Abbildung 56. Vergleich der Leaching-Versuche in Schwefelsäure und in Wasser.	86
Abbildung 57. Copolymerisierte ionische Flüssigkeiten, die sich durch gewählte Reaktionsbedingungen in Form, Art und Farbe unterscheiden.....	87
Abbildung 58. Extraktionsisotherme für Fe(III) mit Cyphos [®] IL 101 (6 M HCl; 0.001 - ...	89
Abbildung 59. Gammaskopmetrische Untersuchungen der Eisenextraktion mittels Cyphos [®] IL 101.....	90
Abbildung 60. Schematische Darstellung der Liquid Phase Micro Extraction (LPME)...	92
Abbildung 61. Abhängigkeit der Kontaktzeit auf die Extraktion von Metall(oid)en mit Ammonium- und Phosphonium- Kation basierenden IF aus Modelllösungen verglichen mit einer Referenzprobe (n=3). Wässrige Phase: 0.01 M CaCl_2 (pH 7.5) mit $c_0 = 7.5 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ag, Cd, Hg, Pb, Pt, Sn) und $c_0 = 75 \mu\text{g L}^{-1}$ (Cu, Zn). $V_{\text{aq}}/V_{\text{IL}}$ 2000:1. Die Gesamtmessunsicherheit beträgt 7% (Erweiterungsfaktor 2).....	108
Abbildung 62. HPLC-ICP-MS Chromatogramm eines inkubierten Cisplatinstandards (c_0 $50 \mu\text{g L}^{-1}$, Inkubationsdauer 48 h). Die durchgehende Linie zeigt die Signale von Cisplatin und deren Abbauprodukte Monoaquacisplatin and Diaquacisplatin und die gebrochene Linie den Effekt der LPME mit $[\text{PR}_4][\text{TS}]$ mit einer Extraktionszeit von 120 min.....	110
Abbildung 63. Extraktionseffizienz von $[\text{PR}_4]$ - Kation basierenden IF für die Extraktion von anorganischen Pt, Cisplatin und deren Abbauprodukte Mono- und Diaquacisplatin	

(nach einer Inkubationszeit von 48 h bei 20°C) aus Modelllösungen mit einer Extraktionszeit von 120 min. Wässrige Phase 0.01 M CaCl₂ (pH 7.5) mit anorganischem Pt (c₀ 7.5 µg L⁻¹) und intaktem Cisplatin (c₀ 50 µg L⁻¹). Die kleine Abbildung zeigt den Effekt der Kontaktzeit auf die Extraktion von Monoaquacisplatin (durchgehende Linie) und Diaquacisplatin (gebrochene Linie).....111

Abbildung 64. Entfernungsraten (%) über fünf Konzentrationsstufen bei der geringeren Dosierung von [PR₄][TS].....114

Abbildung 65. Entfernungsraten (%) über fünf Konzentrationsstufen bei der höheren Dosierung von [PR₄][TS].....114

Abbildung 66. Graphische Darstellung der Entfernungsraten für [PR₄][MTBA].117

Abbildung 67. Graphische Darstellung der Entfernungsraten für [A336][MTBA].117

Abbildung 68. Schema der Extraktionsapparatur für Transportuntersuchungen (Kogelnig et al., 2010).....118

Abbildung 69. Reduzierte Konzentrationen von Fe(III) in der Ausgangslösung (R_f), Membran (R_{BLM}) and der Empfängerlösung (R_{strip}) für den zeitabhängigen Transport von Fe(III) durch die Cyphos[®] IL 101 enthaltende “bulk liquid membrane” (Symbole: experimentellen Daten, Linien: Modelldaten; Metallträger: 0.01 M Cyphos IL 101; Ausgangslösung: 0.1 M Fe(III) in 6 M HCl; Empfängerlösung: 0.5 M HCl; Rührgeschwindigkeit: 200 rpm) (Kogelnig et al., 2010).119

Abbildung 70: Schematische Darstellung der dynamischen Extraktionsversuche.....121

Abbildung 71. Durchbruchkurven von Ag, Cd und Hg im Effluent von mit IF funktionalisierten Polystyrolpolymeren (Poly Ref ist nicht funktionalisiert). Ag, Cd und Hg c₀ 100 µg L⁻¹, Injektionsvolumen 25 µL, Flussrate 250 µL min⁻¹.123

Abbildung 72. BSB₅ Oxitop Messung von Abwasserproben ohne und mit Dotation von immobilisierten ionischen Flüssigkeiten, Versuch vom 03.12.2009.129

Abbildung 73. Extraktion von Zink in Reinstwasser.137

Abbildung 74. Extraktion von Zink in 5 M und 2,5 M HCl.....138

Abbildung 75. Extraktion von Zn aus unterschiedlichen Lösungen nach 26 Stunden_Vergleich (0 bedeutet 0% IF, 30 bedeutet 30% IF).....139

Abbildung 76. Schema der Vorgangsweise bei der Probenvorbereitung.....144

Abbildung 77. Entfernungsraten für Cr, Cu, Ni und Zn aus Schlamm für verschiedene Konzentrationen an IF [A336][TS].....145

Abbildung 78. Entfernungsraten für Cr, Cu, Ni und Zn aus Schlamm für verschiedene Konzentrationen an IF [A336][MTBA].	146
Abbildung 79. Schwermetalle, die aus dem Schlamm mittels IF [A336][TS] entfernt wurden (in %).	147
Abbildung 80. Schwermetalle, die aus dem Schlamm mittels IF [A336][MTBA] entfernt wurden (in %).	147
Abbildung 81. TOC-Konzentration (mg L^{-1}) im Zulaufbecken.	154
Abbildung 82. DOC-Konzentration (mg L^{-1}) in den Ablaufbehältern.	154
Abbildung 83. Entfernungsraten des TOCs in den jeweiligen AB 1 – 3.	156
Abbildung 84. Probe aus dem BB2 nach dem Trockenvorgang.	157
Abbildung 85. Trockensubstanz in den Belebungsbecken.	158
Abbildung 86. $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentration in den AB 1- 3.	159
Abbildung 87. $\text{NH}_4\text{-N}$ Frachten in den Abläufen 1-3.	159
Abbildung 88. $\text{NH}_4\text{-N}$ Abbau.	160
Abbildung 89. $\text{NO}_3\text{-N}$ Konzentration in den Abläufen 1 – 3.	161
Abbildung 90. Wirkungsgrad des Abbaus: gelöster Stickstoff.....	162
Abbildung 91. Vergleich der Beladung der Abläufe der AB 1 – 3.	164
Abbildung 92. Beladungskurve für die Extraktion von Cd^{2+} mittels [A336][TS].	166
Abbildung 93. Leaching des Thiosalicylatanions in die wässrige Phase.....	167
Abbildung 94. Rückextraktion von Cadmium von der IF [A336][TS].	169

14. TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1. Berechnung und Zusammenstellung von Schwermetallflüssen durch die kommunale Abwasserentsorgung Österreichs (UBA, 2005).....	11
Tabelle 2. Gewässeremissionen aus der kommunalen Abwasserentsorgung (UBA, 2005).	11
Tabelle 3. Umweltqualitätsziele für prioritäre Metalle und ihre Verbindungen in Binnenoberflächenwasser als zulässiger Jahresdurchschnittswert (JD-UQZW) und gemäß Richtlinien vorschlag nach Artikel 16 der Richtlinie 2000/60/EG (Wasserrahmenrichtlinie) abgeleitete Qualitätsziele für ausgewählte Metalle in Oberflächenwasser (UQZW) (Proposal for a Directive of the European Parliament, Annex 1).	28
Tabelle 4. Durchschnittliche instrumentelle Nachweisgrenzen (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für ICP-SFMS mittels Leerwertmethode (DIN 32645) [$\mu\text{g L}^{-1}$].	30
Tabelle 5. ICP-SF-MS Parameter zur Multielementanalytik.....	30
Tabelle 6. Chromatographische Bedingungen und ICP-MS Parameter zur elementspezifischen Detektion von Cisplatin, Carboplatin und Oxaliplatin.....	31
Tabelle 7. Chromatographische Bedingungen und ICP-MS Parameter zur elementspezifischen Detektion von Monobutylzinn, Dibutylzinn und Tributylzinn nach Ethylierung mittels Natriumtetraethylborat.	34
Tabelle 8. Retentionszeiten und Nachweisgrenzen für die untersuchten Anionen.	41
Tabelle 9. Verwendeter Stockstandard in mg L^{-1}	46
Tabelle 10. Konzentrationsstufen.	46
Tabelle 11. Molverhältnisse der ionischen Flüssigkeit [A336][TS] (Probenkonzentration = $100 \mu\text{g mL}^{-1}$).	61
Tabelle 12. Zur Immobilisierung von IF verwendete Kohletypen.	73
Tabelle 13: Molmassen der am Austausch beteiligten Spezies.....	84
Tabelle 14. Ionenaustausch mit HSO_4^- bzw. SO_4^{2-}	85
Tabelle 15: Berechnung des Ionenaustauschs und des Leachings.....	85
Tabelle 16. Extraktion von Sn(II) und Hg(II) aus 2 M HCl Lösung mit der ionischen Flüssigkeit [A336][Cl].	91

Tabelle 17. Physikalisch/chemische Eigenschaften der getesteten ionischen Flüssigkeiten.....	95
Tabelle 18. Reinheit ionischer Flüssigkeiten.....	97
Tabelle 19. Extraktionseffizienz [%] (n=3) ionischer Flüssigkeiten zur Extraktion von Metall(oid)en aus Modelllösungen mit einer Extraktionszeit von 120 min.....	99
Tabelle 20. Ergebnisse der Adsorptionsversuche bei 0,5 g/25mL und 0,05 g/25 mL [PR ₄][TS].....	113
Tabelle 21. Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit [PR ₄][MTBA] (IF1) und [A336][MTBA] (IF2).....	116
Tabelle 22. Durchschnittliche Beladungskapazität der Polymere pro Injektion in μmol bezogen auf 1 mg Feststoff. (Injektionsvolumen 25 μL , n = 10, c_0 100 $\mu\text{g L}^{-1}$).	124
Tabelle 23. Metall(oid)-Gesamtkonzentration auf dem Polymer im Vergleich zur Beladungskapazität als Summe von 10 Injektionen (entspricht 250 μL Probenvolumen mit 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ Metall(oid)konzentration absolut) in μmol bezogen auf 1 mg Polymer.	125
Tabelle 24. Adsorptionsversuch mit immobilisierten IF ($\mu\text{g/L}$).	127
Tabelle 25. Untersuchte unbeladene Aktivkohlen und mit IF immobilisierte Aktivkohlen.	130
Tabelle 26: Metall(oid)hintergrundwerte: Aus unbeladenen Kohlen nach Schüttelversuchen in der wässrigen Phase gefundene extrahierte Metallfraktionen [$\mu\text{g L}^{-1}$]. Die Zahlenwerte stellen Mittelwerte von Dreifachbestimmungen (n=3) dar. Die erweiterte Messunsicherheit der Methode beträgt 8 % (Erweiterungsfaktor 2).....	131
Tabelle 27: Metall(oid)hintergrundwerte [$\mu\text{g L}^{-1}$] der mit unbeladenen und. mit TOMATS (poionic GmbH) [A366][TS] und [A336][BA] immobilisierten Aktivkohlen. Die Zahlenwerte stellen Mittelwerte von Dreifachbestimmungen (n=3) dar. Die erweiterte Messunsicherheit der Methode beträgt 8 % (Erweiterungsfaktor 2).	133
Tabelle 28. Extraktionseffizienz [%] von mit ionischen Flüssigkeiten immobilisierten Aktivkohlen für Metall(oid)e aus Modelllösungen nach einer Extraktionszeit von 24h (n=3).	135
Tabelle 29. Chemische und physikalische Eigenschaften von den für die Extraktionsversuche verwendeten Abwasserproben.	140

Tabelle 30. Extraktionseffizienz [%] von ionischen Flüssigkeiten für Metall(oid)e aus Abwasser nach einer Extraktionszeit von 120 min (n=3).	143
Tabelle 31. Adsorptionsversuch mit verschiedenen Massen an IF [A336][TS] und [A336][MTBA].	145
Tabelle 32. Belüftungszeiten.	148
Tabelle 33. Zugabe von Glukose und RGWW in den Zulaufbehälter.	149
Tabelle 34. Fließrate vom Zulauf in die BB ab Zeitpunkt.	151
Tabelle 35. DOC Frachten in den Abläufen.	155
Tabelle 36. TOC Frachten im Zulauf.	155
Tabelle 37. Trockensubstanz-Bestimmung des aufschwimmenden IF-Schlamm Gemischs.	157
Tabelle 38. Ergebnisse der AFS aus den AB.	162
Tabelle 39. Menge den Schwermetallen an IF in Flüssige- Phase, Schlamm- und Schlamm Vorversuch ($\mu\text{g kg}^{-1}$ und $\mu\text{g L}^{-1}$).	163
Tabelle 40. Zusammenstellung verschiedener Messergebnisse der IF.	164
Tabelle 41. Leaching ausgewählter ionischer Flüssigkeiten.	168