

# Die Ionenchromatographie – eine wichtige Methode für die Analytik Ionischer Flüssigkeiten

A. Bösmann, S. Geng, T. Schubert  
Ionic Liquids Technologies GmbH & Co KG



In Zusammenarbeit mit:



Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG, Filderstadt.

## Einleitung

**Ionische Flüssigkeiten** ist der Oberbegriff für eine innovative Materialklasse, die in den vergangenen Jahren in verschiedenen Anwendungsgebieten erhebliches Interesse auf sich gezogen hat. Sie bestehen in der Regel aus einer Kombination positiv geladener organischer Kationen mit organischen oder anorganischen Anionen (**Abb. 1**).

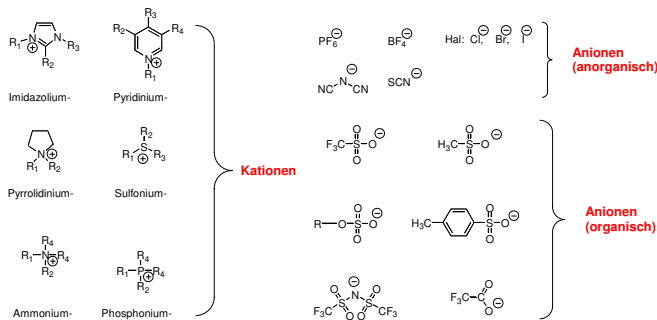


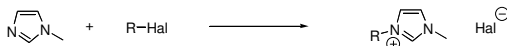
Abb. 1: Typische Kationen- und Anionen.

Von „normalen“ ionischen Verbindungen unterscheiden sich ionische Flüssigkeiten durch überraschend niedrige Schmelzpunkte: In den vergangenen Jahren hat sich die (willkürliche) Definition „Schmelzpunkt von unterhalb 100°C“ in der Literatur durchgesetzt.

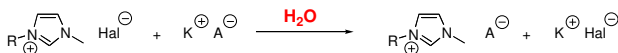
Aufgrund der Kombinationsmöglichkeiten ist eine nahezu unerschöpfliche Anzahl von Verbindungen mit interessanten und einstellbaren Eigenschaften möglich. Ihr Einsatz als Prozesschemikalie oder als Spezialchemikalie steht in verschiedenen Gebieten unmittelbar bevor. Einen Meilenstein markiert in diesem Zusammenhang die Einführung des so genannten „BASIL-Prozesses“ durch die BASF.

Mit der großen Nachfrage nach ionischen Flüssigkeiten stiegen auch die Anforderungen an Reinheit und an reproduzierbare Qualität dieser Verbindungen. IoLiTec hat in Kooperation mit der Deutschen Metrohm die Ionenchromatographie (IC) bzw. die Ionenaarchromatographie als Methode der Wahl identifiziert. Mit dieser können sowohl anorganische kationische (Na, K etc.) und insbesondere anorganische anionische Verunreinigungen (Cl, Br), die aus den Syntheseprozessen (**Abb. 2**) verschleppt werden können, als auch die für die ionischen Flüssigkeiten typischen organischen Kationen (Imidazolium, Ammonium, Phosphonium etc.) oder komplexe Anionen (Toluolsulfonat, Hexafluorophosphat etc.) nachgewiesen und quantifiziert werden.

### 1. Alkylierung



### 2. Anionenaustausch (Metathese)



**Problem:** Alkalimetallhalogenide als Verunreinigungen.

Abb. 2: Typische Synthese ionischer Flüssigkeiten.

## Beispiel Kationen

### 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-Kation ([BMIM]-Kation)

Das 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-Kation ist seit einigen Jahren das im Zusammenhang mit ionischen Flüssigkeiten am häufigsten zitierte Kation. Es lässt sich in Kombination mit vielen Anionen problemlos nachweisen (**Abb. 3 + 4**), zeigt aber eine ausgeprägte Tendenz zur Ionenpaarbildung. Diese kann aber auch nicht ganz durch die Zugabe organischer Modifier (z.B. Aceton) unterdrückt werden.

Typische Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess, vor allem Alkalimetalle, können ohne Probleme nachgewiesen werden (**Abb. 3, Na<sup>+</sup>**).

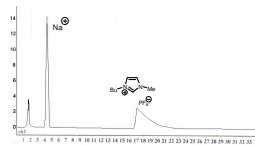


Abb. 3: [BMIM] PF<sub>6</sub>  
Eluent: 6,00 mM Weinsäure, 0,75 mM 2,6-Pyridindicarbonsäure in 750 ml Wasser u. 250 ml Aceton. PF<sub>6</sub><sup>-</sup> Hexafluorphosphat-Anion.  
Skala: Metrohm Metrosep IC 150.

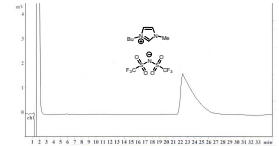


Abb. 4: [BMIM] NTf<sub>2</sub>  
Eluent: 6,00 mM Weinsäure, 0,75 mM 2,6-Pyridindicarbonsäure in 750 ml Wasser u. 250 ml Aceton. NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> (auch BTf<sub>4</sub><sup>-</sup>) Bis(trifluoromethyl)sulfonimid.  
Skala: Metrohm Metrosep IC 150.

## Beispiele Anionen

### 1. Rhodanid (Thiocyanat)

Ionische Flüssigkeiten, die auf dem Rhodanid-Anion basieren, zeichnen sich oft durch hohe Leitfähigkeiten und niedrige Viskositäten aus. Sie werden derzeit u.a. als Elektrolyt für den Einsatz in Farbstoffsolarzellen erprobt und müssen hierfür hohen Qualitätsansprüche hinsichtlich Farbe und dem Resthalogen-Gehalt genügen.

Vergleicht man die unter gleichen Bedingungen gemessenen Retentionszeiten von Kaliumrhodanid (**Abb. 5**) und 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium rhodanid ([EMIM] SCN, **Abb. 6**), so läßt sich hier eine starke Tendenz zur Ausbildung von Ionenpaaren erkennen.

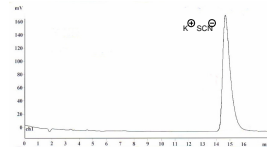


Abb. 5: Kaliumrhodanid.  
Eluent: 2,00 mM NaHCO<sub>3</sub>, 2,40 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 950 ml Wasser u. 50 ml Aceton.  
Skala: Metrohm Metrosep A, Supp. 4, gemessen mit chem. Suppression.

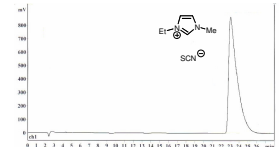


Abb. 6: [EMIM] SCN.  
Eluent: 2,00 mM NaHCO<sub>3</sub>, 2,40 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 950 ml Wasser u. 50 ml Aceton.  
Skala: Metrohm Metrosep A, Supp. 4, gemessen mit chem. Suppression.

### 2. Dicyanamid

Natriumdicyanamid ist eine großtechnisch verfügbare, kostengünstige Anionenquelle für ionische Flüssigkeiten. Die abgeleiteten ionische Flüssigkeiten weisen wie das Rhodanid hohe elektrische Leitfähigkeiten auf. Im Beispiel (**Abb. 7**) wurde die angegebene Herstellerspezifikation des Natrium dicyanamids zunächst per IC überprüft. Es konnte anschließend gezeigt werden, dass die aus diesem Material hergestellte Substanz nach der Aufreinigung mit einem Chloridgehalt von < 10.000 ppm unseren Spezifikationen genügt.

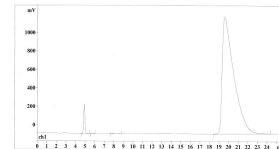


Abb. 7: Natriumdicyanamid.  
Eluent: 2,00 mM NaHCO<sub>3</sub>, 2,40 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 950 ml Wasser u. 50 ml Aceton.  
Skala: Metrohm Metrosep A, Supp. 4, gemessen mit chem. Suppression.



Abb. 8: [EMIM] N(CN)<sub>2</sub>.  
Eluent: 2,00 mM NaHCO<sub>3</sub>, 2,40 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 950 ml Wasser u. 50 ml Aceton.  
Skala: Metrohm Metrosep A, Supp. 4, gemessen mit chem. Suppression.

## Zusammenfassung und Ausblick

- Wir konnten zeigen, dass die Ionenchromatographie eine geeignete, wichtige und effiziente Methode für die Kationen- und Anionen-Analytik ionischer Flüssigkeiten darstellt.
- Es gilt die bestehenden Methoden weiter zu entwickeln, um kürzere Retentionszeiten zu erzielen.
- Ein weiteres Entwicklungsziel sind neue IC-Säulen, die auf große Kationen und Anion maßgeschneidert werden sollten, um die Retentionszeiten zu verkürzen.

## Dank

- Wir danken Herrn Schäfer, Herrn Bogenschütz und Herrn Dr. Huth von der Deutschen Metrohm für die freundliche Unterstützung.
- Wir danken Frau Geng von IOLITEC für die Durchführung der Messungen.