Untersuchung der Flüssig-Flüssig Phasenübergänge von Lösungen flüssiger Salze mit Imidazolium Kationen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

dem Fachbereich 2 (Chemie/Biologie) der Universität Bremen
vorgelegt von

Erika Monika Wagner

Bremen
Februar 2004

1 Gutachter: Prof. Dr. Wolffram Schröer PhD

2 Gutachter: Prof. Dr. Wolf-Dieter Stohrer

Tag des Promotionskolloquiums: 08. April, 2004

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

1.1 Ionische Flüssigkeiten mit Imidazolium Kationen 1

1.1.1 Kurze Geschichte der Ionischen Flüssigkeiten 1

1.1.2 Allgemeine Eigenschaften und Anwendung der ionischen Flüssigkeiten 1

1.1.3 Bekannte physikalisch-chemische Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten mit Imidazolium Kationen 2

1.2 Kritisches Verhalten 4

1.2.1 Theorien zur Beschreibung der kritischen Phänomene 4

1.2.2 Kritisches Verhalten bei Systemen mit ionischen Flüssigkeiten 5

1.3 Motivation und Ziel der Arbeit 7

2 Lokalisierung der Entmischungstemperaturen und Phasendiagramme binärer Systeme ionischer Flüssigkeiten mit verschiedenen Lösungsmitteln 8

2.1 Theorie der Phasenübergänge 8

2.2 Probenherstellung und Methode 9

2.3 Experimentelle Ergebnisse, Auswertung und Diskussion 10

3 Modell geladener harter Kugeln 17

3.1 Theoretischer Hintergrund 17

3.2 Analyse der korrespondierenden Zustände 18

3.3 Diskussion 25

4 Viskosität 26

4.1 Theoretischer Hintergrund 26

4.2 Probenherstellung und Methode 27

4.3 Experimentelle Ergebnisse und Auswertung 28

4.4 Diskussion 34

5 **Brechungsindex 35**

5.1 Theoretischer Hintergrund 35

5.1.1 Bestimmung der Ordnungsparametern aus Brechungsindexdaten 35
5.1.2 Potenzgesetze und deren Wegner-Korrekturen 36
5.2 Probenherstellung und Methode 37
5.3 Experimentelle Ergebnisse und Auswertung 40
5.3.1 Primäre Brechungsindexdaten 40
5.3.2 Analyse der Lorenz-Lorentz Funktion 43
5.3.3 Abschätzung der Zusammensetzung 46
5.3.4 Analyse der Koexistenzkurven mit dem Volumen-, Massen- und Molenbruch als Ordnungsparameter 52
5.4 Diskussion der Ergebnisse 55

6 Lichtstreuung 57
6.1 Theoretischer Hintergrund 57
6.1.1 Statische Lichtstreuung 57
6.1.2 Dynamische Lichtstreuung 59
6.2 Experimentelle Methodik und Beschreibung der Apparatur 60
6.2.1 Probenherstellung 60
6.2.2 Optischer Aufbau und Temperaturregelung 61
6.2.3 Durchführung der Messungen 63
6.2.3.1 Messungen zur Ermittlung des kritischen Verhaltens 63
6.2.3.2 Messungen zur Abschätzung der Laseraufheizung 65
6.3 Experimentelle Ergebnisse und Auswertung 65
6.3.1 Statische Lichtstreuexperimente 65
6.3.2 Abschätzung der Aufheizung der Proben im Laserstrahl 69
6.3.3 Analyse des kritischen Verhaltens unter Berücksichtigung der Probenaufhetzung 74
6.3.4 Auswertung der dynamischen Lichtstreuung 77
6.3.5 Ermittlung der Background-Intensität 81
6.3.6 Analyse des kritischen Verhaltens unter Berücksichtigung der Probenaufheizung und der Background-Intensität 83
6.4 Diskussion der Ergebnisse 88

7 Zusammenfassung 89

8 Literaturverzeichnis 91

Lebenslauf 98

Wissenschaftliche Veröffentlichungen 99

Beiträge zur Tagungen und Konferenzen 100

Danksagung 101

1 Einleitung

1.1 Ionische Flüssigkeiten mit Imidazolium Kationen

1.1.1 Kurze Geschichte der ionischen Flüssigkeiten

Unter ionischen Flüssigkeiten versteht man Salze, die bei niedrigen Temperaturen (< 100 °C) schmelzen (room temperature ionic liquids - RTIL). Sie stellen eine neuartige Klasse von Lösungsmitteln mit ionischem Charakter dar.

Die ersten Berichte über Salze, die bei Raumtemperatur geschmolzen sind, stammen aus dem Jahre 1914 von Walden,[1,2] der die Herstellung und die physikalischen Eigenschaften von Ethylammoniumnitrat beschrieb (Schmelzpunkt: 12 - 14 °C). Bis in die 60er Jahre erschienen dann einige Arbeiten über die Anwendung der ionische Flüssigkeiten in der Elektrochemie.[3,4] Im Jahre 1967 wurde von Swain *et al.* eine Arbeit veröffentlicht, in der Tetra-*n*-hexylammoniumbenzoat als Lösungsmittel für kinetische und elektrochemische Untersuchungen beschrieben wurde.[5] Anfang der achtziger Jahre hatten die Gruppen von Seddon und Hussey die Idee, Chloroaluminat-Schmelzen als polare, nicht-wässrige Lösungsmittel bei der Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen zu nutzen.[6-11] Über die Anwendung der ionischen Flüssigkeiten als neue Reaktionsmedien und als Katalysatoren für die organische Synthese wurde erst Ende der achtziger Jahre erstmals berichtet.[12,13] Das Konzept der ionischen Flüssigkeiten erweiterte sich im Jahre 1992, als von der Gruppe von Wilkes deutlich hydrostabilere RTILs (mit Tetrafluoroborat BF_4^- oder Hexafluorophosphat PF_6^- Ionen) synthetisiert wurden.[14] Neueste Arbeiten aus dem Bereich der RTILs beschäftigen sich mit der Synthese neuer ionischen Flüssigkeiten,[15-20] mit deren Anwendungen als Lösungsmittel und als Katalysatoren[21-31] und mit der systematischen Untersuchung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften.[32-35]

1.1.2 Allgemeine Eigenschaften und Anwendung der ionischen Flüssigkeiten

Die niedrig schmelzenden Salze haben eine große Beachtung gefunden, da durch die Wahl des Anions und des Kations (siehe Abb. 1.1) die Eigenschaften, wie z.B. der Schmelzpunkt, die Viskosität oder die Löslichkeit verändert werden können. Die Vielzahl der möglichen organischen Anionen und Kationen weckt die Erwartung, dass für spezielle Anwendungen

optimierte ionische Flüssigkeiten hergestellt werden können. Sie werden daher auch als „Designer Flüssigkeiten“ („tailor-made solvents“) bezeichnet.

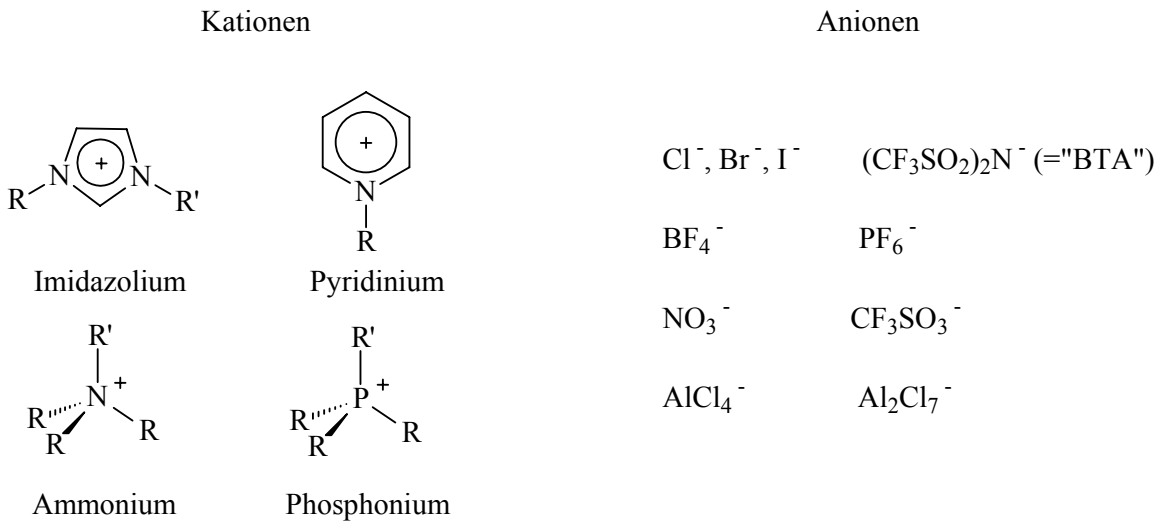

Abb. 1.1 Die für die Herstellung der flüssigen Salze meist verwendeten Kationen und Anionen.

Diese neuen ionischen Flüssigkeiten haben einen niedrigen, vernachlässigbaren Dampfdruck, weshalb sie ein geringes Gefährdungspotential für die im Labor Arbeitenden darstellen. Weiterhin ist deren Recycling sehr effizient, so dass deren Einsatz unter dem Schlagwort „Green Chemistry“ propagiert wird.

Die RTILs sind in einem großen Temperaturbereich stabil und dadurch in der chemischen Technik weit anwendbar. Wie schon zuvor erwähnt wurde, können sie in Synthesen als Reaktionsmedium, als Ersatz für herkömmliche, flüchtige Lösungsmittel verwendet werden. Durch deren Gebrauch erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit, und es wird eine höhere Selektivität und Ausbeute erhalten. Die Verbindungen, die in Wasser oder Kohlenwasserstoffen unlöslich sind, werden vor allem bei Anreicherungsverfahren, wie Extraktion oder Chromatographie, genutzt.

1.1.3 Bekannte physikalisch-chemische Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten mit Imidazolium Kationen

Obwohl die ionischen Flüssigkeiten mit Imidazolium Kationen in der präparativen Chemie zahlreiche Anwendungen finden, sind deren physikalische Eigenschaften bis zum heutigen Tage nur wenig untersucht worden.[35,36]

Von Holbrey *et al.*[35] wurde eine Untersuchung über den Schmelzpunkt der 1-Alkyl-3-methyl-imidazolium-tetrafluoroborat ($C_n mim^+ BF_4^-$) durchgeführt. Dabei wurde durch die Variation

der Alkyl-Seitenkette des Kations eine Änderung des Schmelzpunktes beobachtet. Er sinkt von 100 °C bei der Methylverbindung ($C_1mim^+BF_4^-$) auf - 80 °C bei $C_4mim^+BF_4^-$, bleibt dann anschließend bis zum C_9-Derivat ($C_9mim^+BF_4^-$) konstant und steigt dann kontinuierlich bis auf 30 °C bei $C_{16}mim^+BF_4^-$. Oberhalb des Schmelzpunktes zeigen die C_{10} und höheren Verbindungen ein flüssig-kristallines Verhalten. Die Übergangstemperatur aus dem isotropen in den flüssig-kristallinen Bereich verschiebt sich mit der Länge der Alkylseitenkette von 30 °C bei der C_{11}-Verbindung auf 200 °C beim C_{18}-Derivat.

Das Mischungsverhalten dieser neuen Klasse von ionischen Flüssigkeiten wird vom Ionenabstand der Ionenpaare und dem Solvatationsverhalten der Ionen bestimmt. Während die Halogenide des C_4mim^+ Kations mit Wasser vollständig mischbar sind,[36] gilt $C_4mim^+PF_6^-$ als wasserunlöslich. Aus Simulationsrechnungen, die bei den C_1mim^+-Derivaten durchgeführt wurden, ergab sich aber kein Unterschied zwischen dem Solvatationsverhalten von $C_1mim^+Cl^-$ und dem von $C_1mim^+PF_6^-$.[37] $C_4mim^+PF_6^-$ ist bei Zimmertemperatur auch mit Alkoholen nicht mischbar. Mit größer werdender Temperatur nimmt aber dessen Löslichkeit im Alkohol zu, so dass ein Flüssig-Flüssig Phasenübergang beobachtet wird. Der obere Entmischungspunkt der binären kritischen Mischung $C_4mim^+PF_6^-$/Ethanol wurde bei 52 °C gefunden. Durch Zugabe von Wasser sinkt aber die kritische Temperatur bis zu einem Minimum (bei einem equimolarem Verhältnis H_2O/Ethanol) und steigt dann wieder an.[38,39]

Es hat sich herausgestellt, dass die Wasserlöslichkeit mit der Länge der Seitenkette des Kations abnimmt. Für die Lösung $C_4mim^+BF_4^-$/Wasser wird eine Entmischung bei 5 °C berichtet,[35] wogegen für $C_6mim^+BF_4^-$/Wasser in der Literatur keine Entmischung zu finden ist.

Über die Viskosität des $C_4mim^+BF_4^-$-Salzes wurde von Seddon *et al.*[36] berichtet, dass sie mit dem Molenbruch einer zweiten Komponente nach einem Exponentialgesetz abnimmt. Erstaunlich ist aber, dass keine Unterschiede bei der Verwendung von verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser und Toluol) festgestellt wurden. In derselben Arbeit wird auch eine lineare Zunahme der Dichte (bei der Lösung $C_4mim^+BF_4^-$/Wasser) mit dem Gewichtsbruch des Salzes und ein vernachlässigbares Exzessvolumen gefunden.

Von Marsh *et al.* wurden Koexistenzkurven der Flüssig-Flüssig Entmischung von $C_{4\text{-}8}mim^+PF_6^-$ Salzen in Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol bestimmt.[40] Dabei wurde beobachtet, dass sich der obere kritische Entmischungspunkt mit der Länge der Seitenkette des Kations zu kleineren Temperaturen verschiebt. Die Zunahme der Kettenlänge des Alkohols bewirkt dagegen einen Anstieg der Entmischungstemperatur.

1.2 Kritisches Verhalten

1.2.1 Theorien zur Beschreibung der kritischen Phänomene

Eine theoretische Beschreibung der Phasenübergänge wurde zum ersten Mal von van der Waals im 19. Jahrhundert entwickelt. Es ist unter dem Begriff Mean-Field-Theorie bekannt, da die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen durch ein mittleres Potential beschrieben werden. Dabei wird die Anordnung der Teilchen nicht berücksichtigt.[51]
Mit Hilfe dieser Theorie konnten die damals vorhandenen experimentellen Phasendiagramme ziemlich gut beschrieben werden. Bei einer genaueren Analyse wurden jedoch systematische Abweichungen zwischen der Theorie und dem Experiment festgestellt. Die Unterschiede wurden zunächst durch die Ungenauigkeit der Messungen erklärt.
Die kontinuierliche Verbesserung der physikalischen Messmethoden führte zur Bestimmung von zuverlässigeren Koexistenzkurven. Dennoch zeigten sich Abweichungen von der van der Waals Theorie.[42,43]
In einem universellen „Masterplot“ zeigte Gugenheim im Jahre 1940, dass in reduzierten Variablen die Koexistenzkurven aller Stoffe übereinstimmen. Diese Beobachtung ist die erste Andeutung eines universellen Verhaltens in der Nähe der kritischen Temperatur T_c. Einen anderen zusätzlichen Beweis für die Systemunabhängigkeit des kritischen Verhalten brachte die Analyse der isothermen Kompresibilität κ_T. Bei einer doppeltlogarithmischen Auftragung von κ_T gegen die reduzierte Temperatur $\varepsilon = |T - T_c|/T_c$ haben alle Kurven die gleiche Steigung von $\gamma = 1.24$ ($\kappa_T \sim \varepsilon^{-\gamma}$). Aus der Mean-Field-Theorie dagegen resultiert $\gamma = 1.00$.
Diese Beobachtungen sind ein Beweis dafür, dass die Annahme eines mittleren Potentials in der Theorie von van der Waals zumindest in der Nähe des kritischen Punktes nicht zutreffend ist. In der Nähe der kritischen Temperatur treten Dichtefluktuationen auf. Die Anwendung eines gemittelten Potentials ist nicht geeignet zur Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens.
Eine exakte Beschreibung der kritischen Fluktuationen liefert das sogenannte Ising-Modell, das für Zweizustandsspinsysteme entwickelt wurde. Dabei wird in einem Gittermodell nur die Wechselwirkung zwischen unmittelbar benachbarten Spins berücksichtigt. Für die kritischen Exponenten (siehe Tabelle 1.1) ergeben sich Werte, die den experimentellen sehr ähnlich sind.[44]

Tabelle 1.1 Zusammenstellung der Werte der kritischen Exponenten für das Mean-Field- und das Ising-Modell

Eigenschaft	Gleichung	Werte der kritischen Exponenten	
		van der Waals Mean-Field-Modell	Ising-Modell
Viskosität	$\eta = \eta_b \cdot C\varepsilon^{-z_\eta \nu}$	0	0.065
Phasendiagramm	$\Delta X = B \cdot \varepsilon^{\beta}$	0.5	0.326
Suszeptibilität	$\chi = \chi_0 \cdot \varepsilon^{-\gamma}$	1	1.239
Korrelationslänge	$\xi = \xi_0 \cdot \varepsilon^{-\nu}$	0.5	0.63

In ionischen Systemen sind die Wechselwirkungskräfte zwischen den Ionen von großer Reichweite. Aus diesem Grund wäre zu erwarten, dass die kritischen Fluktuationen stark gedämpft werden und in Folge dessen Mean-Field kritisches Verhalten auftritt. Tatsächlich sind die elektrostatischen Wechselwirkungen (Coulomb-Kräfte) wegen der Debye-Abschirmung von kurzer Reichweite. Je nachdem, wie stark sich die Abschirmung auswirkt kann Mean-Field, Ising oder Crossover kritisches Verhalten beobachtet werden.

1.2.2 Kritisches Verhalten bei Systemen mit ionischen Flüssigkeiten

Das kritische Verhalten und die Natur der Phasenübergänge in Mischungen mit ionischen Flüssigkeiten wurde seit Ende der 80er Jahre von einigen Forschergruppen intensiv untersucht. Die verwendeten Salze enthielten substituierte Ammonium Kationen.
Das System Triethyl-hexyl-ammonium-triethyl-hexyl-borat/Biphenylether gilt im Bereich der kritischen Phänomene als ein „heißes Diskussionsthema“, da durch Messungen unterschiedlicher Arbeitsgruppen sowohl Mean-Field als auch Ising kritisches Verhalten gefunden wurde. Zum ersten Mal wurde es von Pitzer *et al.* untersucht.[45] Es stellte sich heraus, dass die Lage des kritischen Punktes mit den Vorhersagen des RPM-Modells (restricted primitive model) übereinstimmt. In diesem Modell werden die Ionen als harte geladene Kugeln in einem dielektrischen Kontinuum betrachtet. Diese Übereinstimmung führte zu der Schlussfolgerung, dass der Phasenübergang von Coulomb-Kräften geleitet wird, so dass Mean-Field kritisches Verhalten erwartet wurde. Die Analyse der Koexistenzkurve ergab tatsächlich den klassischen Mean-Field-Exponenten β = 0.5.[46] Im Jahre 1994 haben Zhang *et al.* Turbiditätsmessungen an demselben System durchgeführt.[47] Für den kritischen Exponenten der Suszeptibilität γ wurde dabei der Mean-Field Wert von 1.0 erhalten, was mit den Ergebnissen von Pitzer *et al.* übereinstimmte. Wiegand *et al.* haben das System erneut untersucht.[48] An einer frisch zubereiteten Probe wurden erneut Turbiditätsmessungen durchgeführt, wobei aber erhebliche Unterschiede zu den vorherigen Messungen von Zhang

et al. festgestellt werden konnten. Anschließend wurden von Wiegand *et al.*[49,50] auch Viskositäts-, Brechungsindex- und Lichtstreumessungen durchgeführt, in denen eindeutig Ising-Verhalten nachgewiesen werden konnte.

Eine andere Kontroverse bezüglich des kritischen Verhaltens betrifft das System Tetrabutyl-ammonium-pikrat/1-Tridecanol. Die von Wiegand *et al.* durchgeführten Lichtstreuuntersuchungen[51] ergaben zunächst klassisches Verhalten. Später, im Jahre 1994 - 1995 haben Pitzer *et al.*[52-54] mehrere Zweikomponentensysteme mit derselben ionischen Flüssigkeit (N_{4444}Pic) und einer Reihe von Alkoholen (1-Alkohole und Dialkohole) untersucht. Pitzer's Turbiditätsmessungen zeigten einen Crossover, der mit steigender Dielektrizitätskonstante (*DK*) des Lösungsmittels zu größeren Entfernungen von der kritischen Temperatur verschoben wird. Nachfolgende Untersuchungen mit unterschiedlichen Methoden konnten die Ergebnisse von Pitzer *et al.* nicht widerlegen. Die Viskositätsmessungen von Kleemeier *et al.*[55] am System N_{4444}Pic/1-Tridecanol ergaben einen Ising kritischen Exponenten, wobei aber weit weg von T_c ein Crossover zum Mean-Field-Verhalten festgestellt werden konnte. Die Brechungsindex- und Lichtstreuuntersuchungen von Kleemeier *et al.* an Systemen des N_{4444}Pic-Salzes in unterschiedlichen Alkoholen deuteten ebenfalls auf Ising kritisches Verhalten mit einem möglichen Crossover zu Mean-Field-Verhalten bei größeren reduzierten Temperaturen hin.[56,57]

Die von Pitzer *et al.* gefundene Verschiebung des Crossover-Bereiches mit der *DK* des Lösungsmittels war in den 90er Jahren ein wichtiges Thema in der Arbeitsgruppe Schröer. Ziel war es, die Gültigkeit dieser Hypothese in Lösungen ionischer Flüssigkeiten in aprotischen nichtpolaren Lösungsmitteln zu testen. Es wurden die Systeme Trimethyl-ethyl-ammonium-bromid/Chloroform, Tetrabutyl-ammonium-naphtylsulfonat/Toluol und Tributyl-heptyl-ammonium-dodecylsulfat/Cyclohexan analysiert.[56,58,59] Zu diesem Zeitpunkt erwartete man, dass sich das kritische Verhalten mit unpolaren Lösungsmitteln durch Mean-Field-Exponenten beschreiben lässt. Viskositäts-, Brechungsindex- und Lichtstreumessungen zeigten aber konsistentes, eindeutiges Ising-Verhalten. Dadurch wurde die von Pitzer *et al.* aufgestellte Hypothese falsifiziert.

In einem Lösungsmittel mit hoher *DK* sollte das kritische Verhalten dem Ising-Verhalten entsprechen. Um das zu überprüfen wurden von Wiegand und Kleemeier die Systeme Ethyl-ammonium-nitrat/Octanol[60] und Tributyl-propyl-ammonium-iodid/Wasser[61] untersucht. Dem Erwartungen entsprechend wurde Ising kritisches Verhalten gefunden.

1.3 Motivation und Ziel der Arbeit

Wie schon im Kapitel 1.2.2 erläutert wurde, ist die Untersuchung des kritischen Verhaltens von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten ein aktuelles Thema des Forschungsbereiches. Die neue Klasse von ionischen Flüssigkeiten, die in letzter Zeit erhältlich sind (siehe Kapitel 1.1.3), bietet vielfältige Möglichkeiten, um Zusammenhänge zwischen molekularer Struktur und Kritikalität zu untersuchen. Die Struktur des Imidazolium Kations unterscheidet sich sehr stark von dem des Ammoniums. Dieses kann sich auf das kritische Verhalten in Lösungen auswirken. Außerdem sind diese neuen flüssigen Salze für experimentelle Zwecke geeigneter als die bisher verwendeten (Kapitel 1.2.2), da sie eine viel höhere Temperaturstabilität haben.
Da aus der Literatur nur wenige Informationen über die Löslichkeit der Salze mit Imidazolium Kationen vorliegen (Kapitel 1.1.3), war das erste Ziel dieser Arbeit, eine systematische Studie dazu durchzuführen. Zu diesem Zweck wurden die ionischen Flüssigkeiten $C_nmim^+PF_6^-$ und $C_nmim^+BF_4^-$ (n = 4, 6, 8) ausgesucht. Da erste Berichte über die Entmischungen dieser flüssigen Salze in Alkoholen existierten (Kapitel 1.1.3), wurden Wasser, n-Alkohole, Dialkohole und verzweigte Alkohole als Lösungsmittel verwendet. Dabei sollte die Änderung des Löslichkeitsverhaltens der flüssigen Salze mit der Änderung der Kettenlänge des Kations (C_nmim^+, wo n = 4, 6, 8) bzw. des Alkohols untersucht werden. Außerdem sollten, wenn möglich, Entmischungen auch in anderen nichtalkoholischen, organischen Lösungsmitteln gefunden werden. Diese Übersichtsuntersuchungen sollten auch dem Zweck dienen, neue Zweikomponentensysteme zu finden, die für Untersuchungen des kritischen Verhaltens geeignet sind.
Ein zweites Ziel war die Analyse der Natur der Phasenübergänge bei den gefundenen Systemen. Dabei sollte durch einen Vergleich mit der RPM-Theorie bestimmt werden, ob die gefundenen Entmischungen durch solvophobe oder Coulomb-Wechselwirkungen bestimmt werden.
Der dritte und wichtigste Ziel der Arbeit war die Analyse der Kritikalität an Lösungen der flüssigen Salze mit Imidazolium Kationen. Zu diesem Zwecke sollten die Phasendiagramme und die kritischen Konzentration bei einer Reihe von Zweikomponentensystemen eines bestimmten Salzes in n-Alkoholen und Wasser bestimmt werden. Die kritischen Proben sollten anschließend durch Viskositäts-, Brechungsindex- und statische bzw. dynamische Lichtstreumessungen untersucht werden, da durch unterschiedliche Messmethoden verschiedene Aspekte des Phasenverhaltens analysiert werden können.

2 Lokalisierung der Entmischungstemperaturen und Phasendiagramme binärer Systeme ionischer Flüssigkeiten mit verschiedenen Lösungsmitteln

2.1 Theorie der Phasenübergänge

Unter einem Phasenübergang versteht man eine sprunghafte (unstetige) Änderung einer oder mehrerer thermodynamischer Größen, wenn sich die Rahmenbedingungen ändern. Da die physikalischen Größen als partielle Ableitung eines thermodynamischen Potentials erhalten werden, muss dieses an der Stelle eine Singularität aufweisen.

Die Phasenübergänge können in Übergänge erster Ordnung und kontinuierliche Übergänge zweiter oder höherer Ordnung eingeteilt werden.[62] Wenn die erste Ableitung des thermodynamischen Potentials nach dem Ordnungsparameter und der Temperatur, beim Übergang aus der einen in die andere Phase, unstetig ist, handelt es sich um einen Übergang erster Ordnung. Bei einem Phasenübergang n-ter Ordnung ist die erste Ableitung stetig und eine der n-ten Ableitungen unstetig oder sogar singulär.

Bei einer binären Mischung von Flüssigkeiten wird das Mischungsverhalten von dem Molenbruch und der Temperatur bestimmt. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass sich die Flüssigkeiten in jedem beliebigen, nur in einem bestimmten oder in gar keinem Verhältnis miteinander mischen.

Wenn zwei Flüssigkeiten nicht in jedem beliebigen Verhältnis miteinander mischbar sind, kann man zwischen mehreren isobaren Zustandsdiagrammtypen der Mischung unterscheiden. Diese sind in Abb. 2.1 dargestellt. Die Linie stellt jeweils die Grenze zwischen dem Ein- und Zweiphasenbereich dar. Im Einphasenbereich sind die Flüssigkeiten vollständig mischbar. Der Scheitelpunkt der Koexistenzkurve ist als „kritischer Punkt“ bekannt und wird von der „kritischen Temperatur“ und der „kritischen Zusammensetzung“ bestimmt. Abb. 2.1a zeigt die Form des Phasendiagramms mit einer unteren kritischen Entmischungstemperatur (T_{uk}). Unterhalb dieser Temperatur sind die Komponenten in jedem Verhältnis mischbar, während sich oberhalb zwei Phasen bilden. Bei tiefen Temperaturen ($< T_{uk}$) bilden zwei unterschiedliche Moleküle einen schwachen Komplex, der dann die gegenseitige Löslichkeit erhöht. Bei höheren Temperaturen ($> T_{uk}$) brechen diese Komplexe dann auf. Die beiden Molekülarten bilden Cluster mit gleichartigen Molekülen, so dass sich zwei Phasen ausbilden. In Abb. 2.1b ist das Phasendiagramm mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur

(T_{ok}) dargestellt. Hier erfolgt oberhalb der Entmischungstemperatur bei keiner Zusammensetzung eine Phasentrennung. Eine bei hohen Temperatur (> T_{ok}) starke Wärmebewegung wirkt dem Bestreben, gleichartiger Moleküle Schwärme zu bilden, entgegen. Dadurch wird in diesem Temperaturbereich die Bildung von zwei Phasen verhindert. Der exotischste isobare Zustandsdiagrammtyp ist der mit einer sogenannten geschlossenen Mischungslücke (Abb. 2.1c). Hier ist sowohl eine untere (T_{uk}) als auch ein obere (T_{ok}) Entmischungstemperatur vorhanden. Die Wärmebewegung führt, nach dem Zerfall der schwachen Komplexe ($T_{uk} < T < T_{ok}$) bei höheren Temperaturen (> T_{ok}), zu einer Homogenisierung der Mischung.

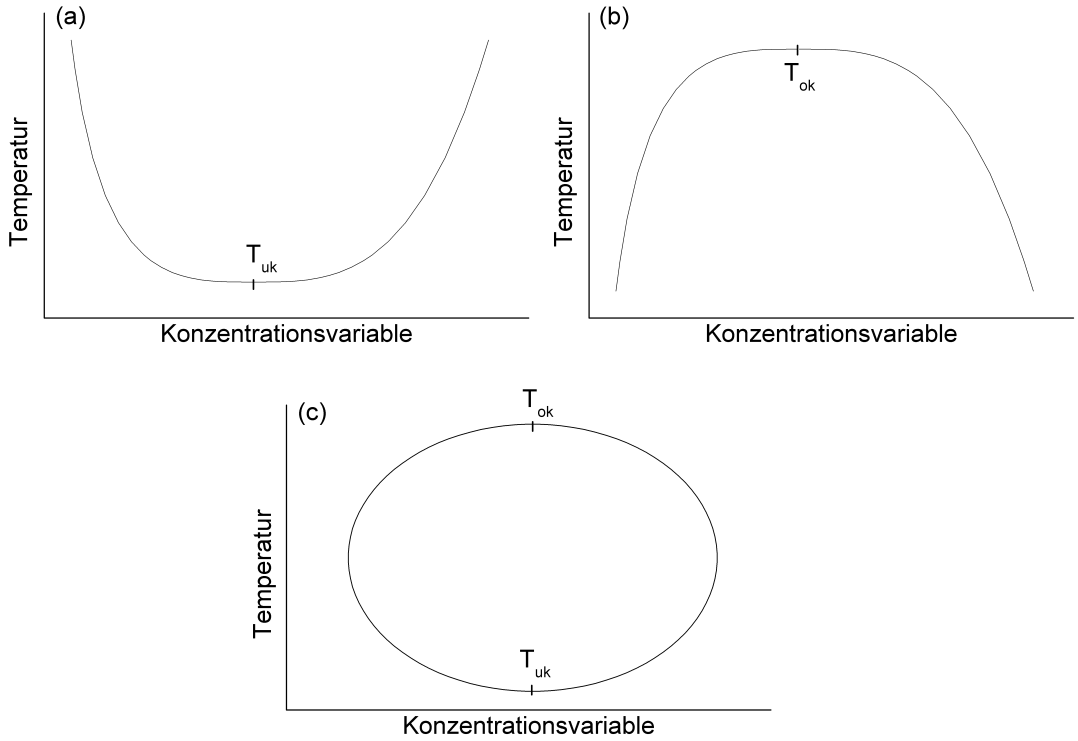

Abb. 2.1 Isobare Zustandsdiagramme binärer flüssiger Mischungen: (a) untere Entmischung, (b) obere Entmischung bzw. (c) geschlossene Mischungslücke.

2.2 Probenherstellung und Methode

Die ionischen Flüssigkeiten stammen von der Firma Solvent Innovation. Mit NMR- und MS-Untersuchungen und in chromatographische Analysen konnten keine Verunreinigung festgestellt werden. Um kleine Wasserreste zu entfernen, wurden die Salze 3 Tage bei 60° unter dem Vakuum einer Ölpumpe gehalten. Später wurden sie dann in einem Exsikkator

aufbewahrt. Die verwendeten Lösungsmittel hatten die höchste kommerziell erhältliche Qualität und wurden ohne weitere Reinigungsmaßnahmen verwendet.

Alle Lösungen, bei denen eine Entmischung beobachtet wurde, hatten einen oberen Entmischungspunkt. Die Entmischungstemperaturen wurden visuell, durch Abkühlung der homogenen Lösung bestimmt. Die Temperaturgenauigkeit betrug dabei ± 0.01 °C und wurde mit Hilfe eines Quarz Thermometers (Hereus QUAT200) gemessen. Um die Temperaturbereiche von $-70 < t < 15$, $15 < t < 80$ und $80 < t < 170$ °C zu erfassen, wurden drei verschieden Thermostate, die mit Ethanol, Wasser und Silikonöl gefüllt wurden, benutzt.

Im ersten Durchlauf der Experimente wurden die Entmischungstemperaturen einer Reihe binärer Lösungen bestimmt. Dafür wurden Proben mit einem Volumenbruch von $\phi \approx 0.3$ hergestellt. Diese wurden in ein Reagenzglas gefüllt und mit „Parafilm“ abgedichtet. Es ist zu erwarten, dass die so ermittelten Entmischungstemperaturen mit einer Abweichung von ≈ 2 K mit den kritischen Temperaturen übereinstimmen.

Im zweiten Durchlauf wurden für sieben ausgewählte kritische Systeme des Salzes $C_6mim^+BF_4^-$ die Phasendiagramme erstellt. Dafür wurde zuerst für jedes System, mit Hilfe von je fünf Proben unterschiedlicher Massenbrüche, ein grobes Phasendiagramm erhalten. Dieses enthielt aber noch nicht den kritischen Punkt. Um den kritischen Punkt zu bestimmen, wurde je System noch eine zusätzliche Serie von Proben angefertigt. Die Konzentrationen, die dabei gewählt wurden, lagen im Bereich des Wertes, der für den kritischen Punkt durch Interpolation der Daten des bereits bestehenden Phasendiagramms abgeschätzt wurde. Die Lösungen wurden durch Einwaage der Komponenten mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mg hergestellt und dann anschließend in zylindrische Glasküvetten gefüllt. Anschließend wurden sie dann durch eine „pump and freeze“ Prozedur im flüssigen Stickstoff entgast und abgeschmolzen. Auf dieser Weise wurde verhindert, dass Feuchtigkeit eindringt.

2.3 Experimentelle Ergebnisse, Auswertung und Diskussion

Die Phasendiagramme der Flüssig-Flüssig Entmischung der Lösungen ionischer Flüssigkeiten zeigen einen breiten Zweiphasenbereich. Daher erschien es sinnvoll, in Übersichtsmessungen die kritischeen Entmischungstemperaturen von Lösungen bei einem Volumenbruch von ≈ 30 % zu bestimmen. Es wurde erwartet, dass die Entmischungstemperaturen mit bis zu ≈ 2 K von der kritischen Temperatur abweichen. Diese Genauigkeit wäre für eine anschließende

„corresponding state“ Analyse der Daten in den reduzierten RPM- (restricted primitive model) Variablen ausreichend (Kapitel 3).

Tabelle 2.1 Entmischungstemperaturen (in °C) für Lösungen ionischer Flüssigkeiten mit Wasser, verschiedenen linearen Alkoholen, sekundären Alkoholen und Dialkoholen. Der Volumenbruch des Salzes wurde auf ≈ 30 % festgelegt.

Lösungsmittel	$C_4mim^+BF_4^-$	$C_4mim^+PF_6^-$	$C_6mim^+BF_4^-$	$C_6mim^+PF_6^-$	$C_8mim^+BF_4^-$	$C_8mim^+PF_6^-$
H_2O	3.7	> Sp. [a]	53.9	> Sp. [a]	59.1	> Sp. [a]
Methanol	-49.4	-28.7	-63.7	-62.6	< Schmp. [a]	< Schmp. [a]
Ethanol	8.5	50.0	-16.0	17.9	-29.5	-9.1
1-Propanol	42.0	87.6	14.1	56.0	-8.7	25.4
iso-Propanol	40.7	85.4	17.4	54.5	-0.7	28.0
1-Butanol	58.3	112.0	31.0	73.2	7.6	44.8
2-Butanol	57.6	115.9	29.7	73.5	10.5	43.0
iso-Butanol	42.1	98.8	-4.9	50.7	< Schmp. [a]	5.9
tert-Butanol	45.8	> Sp. [a]	< Schmp. [a]	64.5		31.5
1-Pentanol	70.6	139.7	42.4	89.0	16.3	56.7
2-Pentanol	79.5	155.7	44.3	106.5	16.6	58.2
1-Hexanol	90.5	171.3	52.3	108.8	25.4	69.6
1-Heptanol	103.3		62.5	126.2	33.0	79.3
1-Octanol	132.8		71.5	144.9	40.5	90.3
1-Nonanol			81.0	167.9	44.4	99.1
1-Decanol			88.0		50.5	109.9
1-Undecanol			98.9		54.5	123.9
1-Dodecanol			106.3		58.5	132.9
1-Tridecanol			113.5		63.1	144.8
1-Tetradecanol					66.3	177.5
1-Pentadecanol					67.6	
1-Hexadecanol					68.4	
1-Octadecanol					74.4	
Ethylenglykol	-1.9	67.3	10.6	72.5	19.5	83.8
1,2-Propandiol		59.8		52.2		51.8
1,3-Propandiol	23.4	83.8	26.6	83.6	36.6	91.2
1,4-Butandiol	34.7	88.0	29.7	88.9	35.8	85.0

[a] Sp. = Siedepunkt; Schmp. = Schmelzpunkt

Für die Übersichtsuntersuchungen wurden Salze bestehend aus dem BF_4^- bzw. PF_6^- Anion, gepaart mit den Kationen C_4mim^+, C_6mim^+ und C_8mim^+, verwendet. Die Alkohole, die als Lösungsmittel dienten, waren die homologen n-Alkohole sowie verzweigte Alkohole oder Dialkohole (wie z.B. Glykol). Außerdem wurden die Salze auch in Wasser gelöst. In Tabelle 2.1 sind die Entmischungstemperaturen der gefundenen Systeme angegeben. Die Entmischungstemperaturen der Lösungen von $C_4mim^+PF_6^-$ stimmen mit denen aus der Literatur[38,63] gut überein, wobei die Literaturmessungen einen Satz von drei Alkoholen betreffen. Man findet außerdem eine gute Übereinstimmung mit den Daten, die für Lösungen von $C_nmim^+PF_6^-$ (n = 4 - 8) in Butanol[40] gefunden wurden. In Abb. 2.2 kann man sehen, dass die Entmischungstemperaturen mit größer werdender Alkoholkette zunehmen. Dieser Anstieg hat einen regulären, aber nichtlinearen Verlauf. Wenn man aber nur die

Entmischungstemperatur der höheren Alkohole betracht, kann man beobachten, dass die Entmischungstemperaturen fast linear mit der Kettenlänge des Alkohols variieren. Dieses Verhalten wurde bereits bei Alkohollösungen von Tetrabutylammonium-pikrat beobachtet.[54] Zwischen Wasser und den Alkoholen kann man für alle Salze einen Sprung der Entmischungstemperatur beobachten. Im Falle der in Wasser gelösten PF_6^--Salze konnten die Entmischungstemperaturen nicht bestimmt werden, da sie oberhalb der Siedetemperatur der Lösung bei normalem Druck lagen.

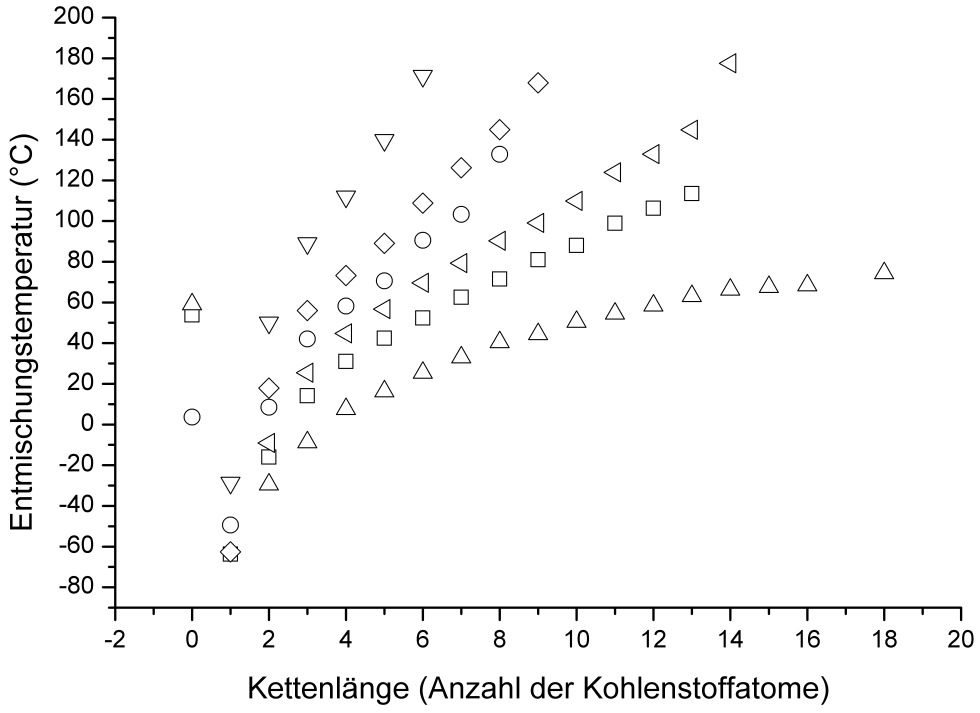

Abb. 2.2 Entmischungstemperaturen der Lösungen von $C_4mim^+BF_4^-$ (○), $C_6mim^+BF_4^-$ (□), $C_8mim^+BF_4^-$ (△), $C_4mim^+PF_6^-$ (▽), $C_6mim^+PF_6^-$ (◇) und $C_8mim^+PF_6^-$ (◁) in n-Alkoholen und Wasser als Funktion der Kettenlänge des Alkohols.

Die Entmischungstemperaturen der Lösungen eines bestimmten Alkohols nehmen mit größer werdenden Seitenkette des Kations ab. Das gilt für alle untersuchten n-Alkohole und wurde bereits für die Lösungen der $C_nmim^+PF_6^-$-Salze in Butanol[40] berichtet. Offensichtlich verbessert sich die Löslichkeit der Ionen mit steigender Kettenlänge des Kations. Im Falle des Wassers und der Dialkohole (bei BF_4^--Lösungen) ist dieser Trend umgekehrt. Wie man für hydrophobe Entmischungen erwarten kann, steigen die Entmischungstemperaturen mit steigender Kettenlänge des Kations. Vergleicht man das Verhalten der Salze mit verschiedenen Anionen, so wird beobachtet, dass die Entmischungstemperaturen aller Salze mit dem PF_6^- Anion größer sind als die der Salze mit dem BF_4^- Anion. Dies gilt für alle

Alkohole. Sogar die langkettigen Alkohole scheinen die BF_4^- Anionen besser als die PF_6^- Anionen zu lösen, obwohl das größere PF_6^- Anion hydrophober als das BF_4^- Anion ist.

Es wurde noch versucht, zusätzlich zu den zuvor besprochenen Entmischungen in Alkoholen, eine Phasentrennung in nichtalkoholischen Lösungsmitteln zu finden. Diese Versuche waren erfolglos. Der Grund dafür ist, dass entweder das Lösungsmittel aus der homogenen Lösung auskristallisierte oder das zweiphasensystem bei einer Temperatur unter der Mischungstemperatur siedete. Lösungen von $C_6mim^+BF_4^-$ in polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Nitrobenzol (DK_{298} = 34.8), Acetylaceton (DK_{298} = 25.7), 1,2 Dichlorbenzol (DK_{298} = 9.93), Benzoesäurebenzylester (DK_{298} = 4.9), Phtalsäuredimethylester (DK_{298} = 8.5), Essigsäureethylester (DK_{298} = 6.02) und Diethylenglykoldimethylether (DK_{298} = 5.7), blieben bis –70 °C homogen oder wurden fest, bevor diese Temperatur erreicht wurde. Sogar mit 1,4-Dioxan (DK_{298} = 2.21) blieb die Lösung bis zum Gefrieren des Lösungsmittels bei -9 °C homogen. Bei der Verwendung anderer nichtpolarer Lösungsmittel, wie z.B. Benzol (DK_{298} = 2.27) oder Toluol (DK_{298} = 2.38), konnte keine vollständige Mischung der Lösung unter dessen Siedepunkt gefunden werden. Erstaunlich ist das unterschiedliche Verhalten der Lösungen in Diethylcarbonat (DK_{298} = 2.82) und Dimethylcarbonat (DK_{298} = 3.08). Die Lösung von $C_6mim^+BF_4^-$ in Dimethylcarbonat blieb bis zum Gefrieren bei –24 °C homogen. Im Gegensatz dazu konnte bei der Lösung mit Diethylcarbonat keine homogene Phase unterhalb der Siedetemperatur der Lösung gefunden werden.

In Tabelle 2.2 sind die Entmischungstemperaturen der Lösungen von 3-Hexyl-1-methyl-imidazolium-tetrafluoroborat ($C_6mim^+BF_4^-$) in verschiedenen Alkoholen und Wasser angegeben. Die Phasenübergangstemperaturen wurden visuell, durch Abkühlen der homogenen Lösung, bestimmt. In der letzten Tabellenreihe werden die kritischen Daten angegeben. Diese wurden durch die Methode der gleichen Volumenverhältnisse erhalten. Man muss dazu sagen, dass wegen der ziemlich flachen Form der Phasendiagramme in der Nähe der kritischen Zusammensetzung die Entmischungstemperaturen der nichtkritischen Konzentrationen sehr dicht beieinander liegen. Aus diesem Grund wurden für einige Proben, deren Konzentration nur wenig von der kritischen verschieden war, die selben Entmischungstemperaturen erhalten. Daher ist die Bestimmung der kritischen Zusammensetzung allein durch die Suche nach der maximalen Entmischungstemperatur nicht möglich. Die Nebendingung, dass bei der kritischen Probe die Volumenverhältnisse der zwei Phasen gleich sein sollen, muss erfüllt sein. Es ist noch zu erwähnen, dass das Maximum der Entmischungstemperaturen und die kritische Temperatur übereinstimmen müssen. Dies ist ein empfindlicher Test um festzustellen, ob die verwendeten Chemikalien die benötigte Reinheit

haben.[64] Abweichungen zwischen den beiden Temperaturen würden auf Verunreinigungen in der Probe deuten (z.B. wenn die Salze nicht trocken sind). Im Gegensatz zu Versuchen mit ungetrockneten Salzen stimmen in diesen Experimenten die Zusammensetzungen der maximalen und der kritischen Temperatur überein.

Tabelle 2.2 Daten der Phasendiagramme der Lösungen von 3-Hexyl-1-methyl-imidazolium-tetrafluoroborat mit verschiedenen Alkoholen. Die Zusammensetzung ist als Massenbruch (100*w*) des Salzes angegeben. t_s sind die Entmischungstemperaturen.

H_2O		1-Propanol		1-Butanol		2-Butanol		1-Pentanol		2-Pentanol		1-Hexanol	
100*w*	t_s/°C	100*w*	t_s/°C	100*w*	t_s/°C	100*w*	t_s/°C	100*w*	t_s/°C	100*w*	t_s/°C	100*w*	t_s/°C
9.609	44.07	9.987	11.30	11.08	27.67	10.00	28.24	10.00	39.31	9.992	42.24	10.01	50.51
19.83	55.99	19.98	14.18	20.00	30.24	19.98	30.10	20.02	41.83	20.05	44.32	20.27	53.02
28.28	57.85	29.99	14.52	31.57	30.55	28.56	30.22	31.20	42.05	27.01	44.51	29.99	53.23
39.70	58.14	32.17	14.55	31.62	30.55	30.67	30.22	31.44	42.05	28.06	44.51	39.93	53.00
60.08	55.62	40.02	14.46	31.64	30.55	45.01	29.15	32.04	42.05	29.10	44.51	60.08	47.41
		59.97	10.68	32.10	30.55	59.95	23.89	44.92	41.41	30.10	44.51		
				45.10	29.98			60.02	36.62	45.04	43.20		
				60.04	25.51					60.07	37.80		
kritische Daten													
(40.97)	(58.16)	33.51	14.56	31.71	30.55	29.26	30.22	31.03	42.05	27.90	44.51	30.31	53.23

Alle Entmischungstemperaturen wurden mehrfach überprüft. Im Fall des Wassers ergab sich jedoch, dass sich die Entmischungstemperaturen mit der Zeit verschieben (bei 60 °C etwa 1°C/Tag). Außerdem wurde noch festgestellt, dass sich zusätzlich dazu auch die relativen Volumenverhältnisse der Proben änderten. Offensichtlich bewirkt Hydrolyse eine Veränderung in der Zusammensetzung der Lösungen. Daher werden nur die Werte, die im ersten Durchlauf der Experimente bestimmt wurden, angegeben. Die kritischen Punkte der Lösungen mit Wasser wurden auch mit Hilfe der Methode der gleichen Volumenverhältnisse bestimmt, sind aber wegen der chemischen Instabilität der Probe nicht so genau. Sie wurden deshalb in Klammern gesetzt.

Die kritischen Massenbrüche der verschiedenen Systeme sind ähnlich. Mit steigender Polarität des Lösungsmittels nehmen die kritischen Massenbrüche leicht zu. Die kritischen Konzentrationen der n-Alkoholmischungen sind gegenüber den Lösungen der sekundären Alkoholen verschoben.

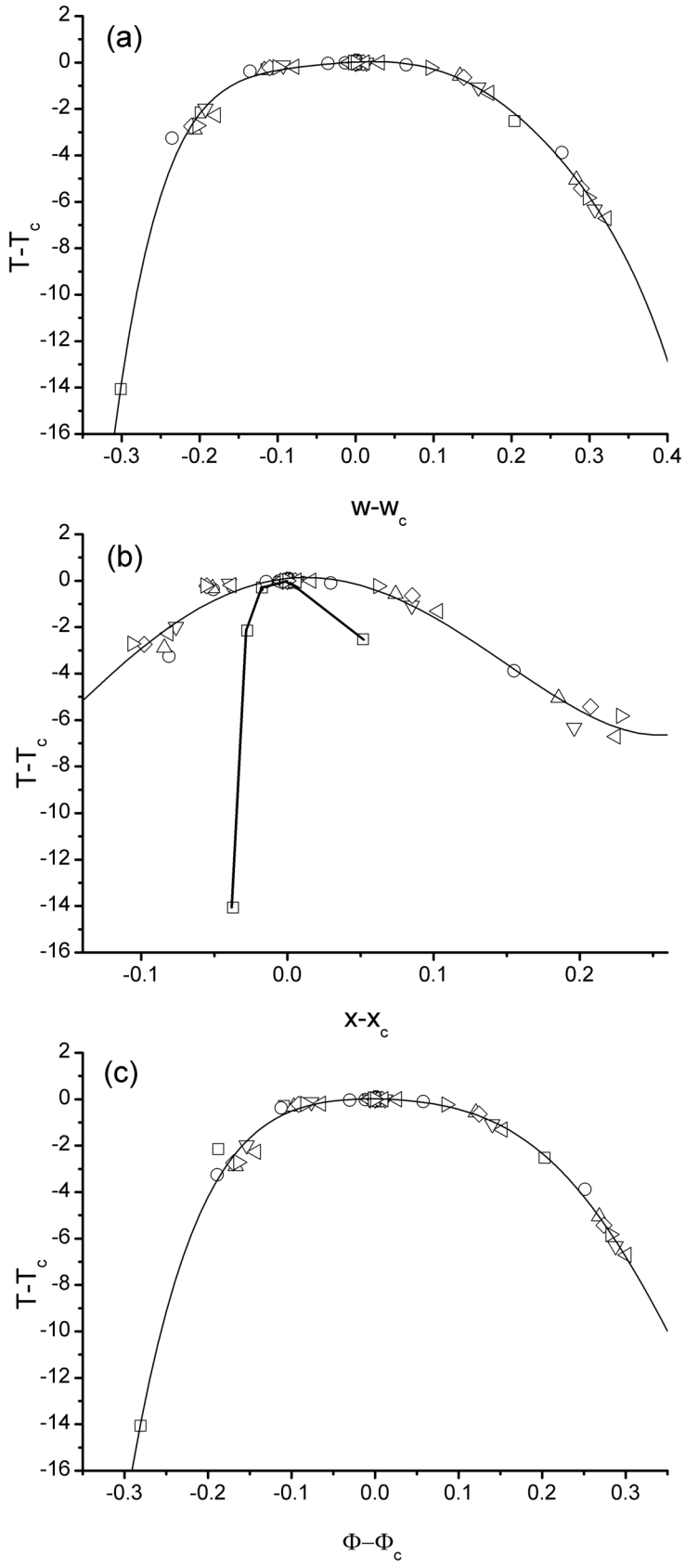

Abb. 2.3 Phasendiagramme der Lösungen von $C_6mim^+BF_4^-$ in Wasser (□), 1-Propanol (○), 1-Butanol (△), 2-Butanol (▽), 1-Pentanol (◇), 2-Pentanol (◁) und 1-Hexanol (▷). Die Variablen sind der Massenbruch (a), der Molenbruch (b) und der Volumenbruch (c). Die kritischen Punkte wurden auf den Nullpunkt gelegt.

Die kritischen Temperaturen nehmen mit abnehmender Polarität der Alkohole zu. Solch ein Verhalten wurde bereits in Lösungen von $C_2mim^+BTA^-$ [BTA = $(CF_3SO_2)_2N^-$ = Bis-trifluormethylsulfonyl-imid] in Propanol, Butanol und Pentanol[65] und außerdem bei Lösungen von $C_4mim^+PF_6^-$ in Ethanol, Propanol, und Butanol[63] gefunden und ist bei Phasenübergängen, die durch Coulomb-Wechselwirkungen bestimmt werden, zu erwarten. Die RPM-Theorie sagt nämlich eine Proportionalität zwischen der kritischen Temperatur und $1/DK$ vorher. Die Entmischungstemperatur der Lösung mit Wasser gehorcht diesem Trend aber nicht. Hier liegt die kritische Temperatur, wegen der hydrophoben Wechselwirkungen, höher als bei der Lösung mit Propanol. Die Entmischungstemperatur in Wasser ist nahe der der Hexanol-Lösung.

In Abb. 2.3 sind die Phasendiagramme verschiedener Lösungen von $C_6mim^+BF_4^-$ in unterschiedlichen Alkoholen und Wasser zu sehen. Die Qualität der Daten ist aber nicht hinreichend, um den Exponenten β zu bestimmen. Abb. 2.3a zeigt die Temperaturdifferenz $\Delta T = (T - T_c)$ als Funktion des Massenbruches vom Salz $\Delta w = w - w_c$. In dieser Darstellung sind die Diagramme der Systeme mit den Alkoholen und die des wässrigen Systems im gesamten Bereich fast identisch. Bemerkenswert ist die geringe Krümmung in der Umgebung des kritischen Punktes. In der Region von $20 < w_s < 40$ ändern sich die Entmischungstemperaturen nur geringfügig. In den Abb. 2.3b und 2.3c sind die Phasendiagramme als Funktion der Molenbrüche und der Volumenbrüche angegeben. Wie man auch bei anderen Systemen beobachten kann,[57] sind die Phasendiagramme, die als Funktion der Massenbrüche und Volumenbrüche erstellt wurden, sehr ähnlich. Die Phasendiagramme werden unsymmetrischer, wenn der Molenbruch als Variable gewählt wird. Ein gravierender Unterschied besteht im Fall des wässrigen Systems, dessen Phasendiagramm als Funktion des Molenbruches deutlich schmaler als bei den anderen Systemen ist. Dieses Verhalten ist in der hohen Teilchendichte des Wassers begründet. Die im Gebiet der kritischen Phänomene übliche Auftragung in den Variablen $\Delta T/T_c$ und $\Delta w/w_c$ würde größere Unterschiede zwischen den verschiedenen Lösungen ergeben, da die Breite der Kurven in Abb. 2.3 mit dem Faktor T_c^{β}/w_c skaliert würde. Die Kurven des Phasendiagramms würden dann mit ansteigender Polarität des Lösungsmittels immer schmaler werden.

3 Modell geladener harter Kugeln

3.1 Theoretischer Hintergrund

Bei Systemen, die durch ein Potential mit zwei Parametern beschrieben werden und bei denen die Form des Potentials gleich ist, das heißt sich nur in den Parametern unterscheiden, kann das Theorem der übereinstimmenden Zustände angewandt werden. Die Phasendiagramme stimmen dann in den reduzierten Variablen überein. Die Grundlage für die Diskussion korrespondierenden Zustände bei ionischen Lösungen ist das RPM (restricted primitive model). Unter RPM versteht man ein einfaches Modell, das zur Beschreibung von Elektrolytlösungen entwickelt wurde. Es ist eine Einschränkung des sogenannten „Primitive Model“, in dem die Ionen als geladene harte Kugeln in einem homogenen Medium mit der Dielektrizitätszahl *DK* betrachtet werden. Im RPM sind die Durchmesser sowie die Ladungen der Anionen und Kationen gleich groß. Die Wechselwirkungen zwischen den Ladungen sind allein durch Coulomb-Wechselwirkungen und durch die Abstoßung der harten Kugeln bestimmt. Das Potential ist damit:

$$\phi_{ik}(r) = \begin{cases} q_i q_k / DK \cdot r & r > \sigma \\ \infty & r \le \sigma \end{cases}. \tag{3.1}$$

Für dieses Modell sind die reduzierte Temperatur T^* und die reduzierte Ionendichte ρ^* die geeigneten reduzierten Variablen. Die Energie, die in der Definition von T^* erscheint, ist die Coulomb-Energie beim Stossabstand, so dass:

$$T^* = \frac{kT \cdot DK \cdot \sigma}{|q_+ q_-|}. \tag{3.2}$$

Die reduzierte Dichte wird durch die Gesamtteilchendichte der Ionen $\rho=(N^+ + N^-)/V$ und das Volumen σ^3 definiert. Daraus ergibt sich:

$$\rho^* = \rho\sigma^3. \tag{3.3}$$

Die reduzierten Variablen des RPMs erlauben eine Darstellung verschiedener ionischer Systeme nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände.[66,67] Wenn man die Werte der kritischen Temperatur T_c^* und die der reduzierten kritischen Dichte ρ_c^* mit denen für nichtionische Systeme vergleicht, stellt man fest, dass beide viel kleiner sind als für nichtionische Systeme. Die Werte von T_c^* und ρ_c^*, die durch Simulationen geliefert werden, sind sehr stark von der angewendeten Simulationstechnik abhängig.[68] Die neuesten Simulationen ergeben für $T_c^* = 0.049$ und für $\rho_c^* = 0.08$.[69-72]

Das RPM kann als Modell für ionische Lösungen angewendet werden, wenn die *DK* mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels identifiziert werden kann. Mit dieser Annahme haben Weingärtner *et al.*,[73] eine systematische Studie über die Lage des kritischen Punktes bei einem Flüssig-Flüssig Phasenübergang durchgeführt und die Ergebnisse dann mit den RPM-Vorhersagen verglichen. Es handelt sich dabei um Systeme mit Tetraalkylammonium-pikraten ($(NR_n)_4Pic$), gelöst in einer Serie von n-Alkoholen und anderen Lösungsmitteln.
Die auf die RPM-Variablen beruhende Beschreibung als korrespondierende Zustände erlaubt eine Rationalisierung der Ergebnisse und ist ein guter Leitfaden bei der Suche nach Phasenübergängen, die von Coulomb-Wechselwirkungen bestimmt werden. Bei der Analyse des Produktes $T_c \cdot DK$ zeigt sich ein Unterschied zwischen den Entmischungen, die auf Coulomb-Wechselwirkungen basieren und denen, die durch solvophobe Interaktionen verursacht werden. Die Phasenübergänge von Lösungen, in denen die Salze in einem Lösungsmittel mit einer $DK < 5$ gelöst sind, werden im Wesentlichen durch Coulomb-Wechselwirkungen bestimmt. Dagegen werden Phasenübergänge von Lösungen, die ein Lösungsmittel mit einer höheren *DK* (z.B. Wasser) enthalten, durch solvophobe Mechanismen, insbesondere durch hydrophobe Wechselwirkungen, bewirkt. In diesen Fällen haben die reduzierten kritischen Temperaturen größere Werte als man es aus dem RPM erwartet. Für das System $N(R_5)_4Br/H_2O$[74] werden für die reduzierten kritischen Variablen die Werte von $T_c^* = 0.73$ und $\rho_c^* = 0.15$ erhalten. Diese liegen im Bereich der nichtionischen Flüssigkeiten, also weit über denen, die durch das RPM vorhergesagt werden. Es ist zu erwarten, dass bei höheren Temperaturen, bei denen die Dielektrizitätskonstante hinreichend klein ist, sogar für die Flüssig-Flüssig Entmischungen von Lösungen typischer Salze in Wasser[67,75] die Coulomb-Wechselwirkungen verantwortlich sind. Aus dem Theorem der korrespondierenden Zustände folgt, dass die absolute kritische Temperatur abnimmt, wenn ein Lösungsmittel höherer *DK* verwendet wird. Dadurch werden die Phasenübergänge ionischer Systeme in einen experimentell zugänglichen Bereich (nahe der Raumtemperatur) verlagert.[73]

3.2 Analyse der korrespondierenden Zustände

Die Klassifizierung der Phasenübergänge ionischer Systeme anhand der Lokalisierung des kritischen Punktes im Phasendiagramm des RPM hat sich in letzter Zeit als hilfreich erwiesen.[67,76,77] Wenn der kritische Punkt durch die RPM-Variablen ausgedrückt wird und mit den Vorhersagen des RPMs übereinstimmt, kann man erwarten, dass die Phasenübergänge

von Coulomb-Kräften bewirkt werden. Im entgegengesetzten Fall, würden dann solvophobe und andere spezifische Wechselwirkungen die thermodynamischen Prozesse beherrschen. Um diese Diskussion der Phasenübergänge anhand der Entmischungstemperaturen durchführen zu können, benötigt man die Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur und die Durchmesser der harten Kugeln. Die Zusammensetzung der Lösung sollte als Funktion der Teilchendichte des Salzes ausgedrückt werden.

Die Dielektrizitätsdaten der Reinstoffe[78] wurden mit Hilfe einer, von T abhängigen Exponentialfunktion, gefittet. Anschließend wurde dann anhand der Fitparameter die DK bei der benötigten Temperatur ausgerechnet. Wenn mehrere Datensätze vorhanden waren, wurden für den Fit diejenigen ausgewählt, die den weitesten Temperaturbereich beschrieben.

Die Abschätzung der Teilchendichten erfolgte unter der Annahme der Additivität der Molekularvolumen. Die temperaturabhängigen Dichtedaten der Alkohole kann man in Lit. 79 finden. Die Molekularvolumina der Salze, die selbst eine Temperaturabhängigkeit haben, wurden durch Interpolation der Daten aus Lit. 80 erhalten.

Der Durchmesser σ ist eine nicht genau definierbare Größe, da die Ionen nicht harte Kugeln sind. Um dieses Problem zu umgehen, kann man bei der Analyse die Funktion $\rho_c^{1/3}/T_c$ (Lit. 57) verwenden. Diese ist unabhängig von σ. Eine andere Möglichkeit wäre die Betrachtung des Produktes $DK \cdot T_c$ (Lit. 67). Für den Vergleich der experimentellen Daten mit den Vorhersagen des RPMs muss sowohl T_c^* als auch ρ_c^* besprochen werden. Um ρ_c^* und T_c^* abschätzen zu können, benötigt man Abschätzungen vom σ.

Die Modellierung der Anionen BF_4^- and PF_6^- durch harte geladene Kugeln ist nicht sehr genau, jedoch vertretbar. Die $R_n mim^+$ Kationen dagegen können nur unter großem Vorbehalt als harte geladene Kugeln betrachtet werden, da sie aus einem flachen Grundkörper mit flexiblen Seitenketten bestehen. Jedoch ist bei der Darstellung von intermolekularen Potentialen und der Paarkorrelationsfunktion nichtsphärischer Moleküle durch Rotationsinvarianzentwicklungen[81] der führende Term immer der radiale. Allerdings nimmt der mittlere Radius für verschiedene Eigenschaften unterschiedliche Werte an.

Im Weiteren wird die Analyse realer ionischer Systeme mit Hilfe der reduzierten RPM-Variablen besprochen. Als sinnvollsten Wert für σ wählt man die kleinste Entfernung zwischen zwei Ladungszentren, da dieses der wahrscheinlichsten Konformation aus thermodynamischer Sicht entspricht.[64,76] Mit Hilfe dieser Annahme kann man die charakteristischen Entfernungen zwischen den Ionen abschätzen. Dazu wird die Dicke des aromatischen Kerns (1.85 Å) mit dem van der Waals-Radius des gebundenen Fluoratoms (1.35 Å) (Lit. 82) und der Bindungslänge der B-F-Bindung (1.4 Å) bzw. der P-F-Bindung

(1.73 Å) (Lit. 83) addiert. Damit erhält man 4.6 Å für die BF_4^--Salze und 4.93 Å für PF_6^--Verbindungen. Für das Ladungszentrum der Kationen nimmt man das Zentrum des Imidazoliumrings an. Man vernachlässigt dabei die Beiträge anderer Konformationen, z.B. die Kontakte zwischen den Anionen und den Alkylseitenketten.

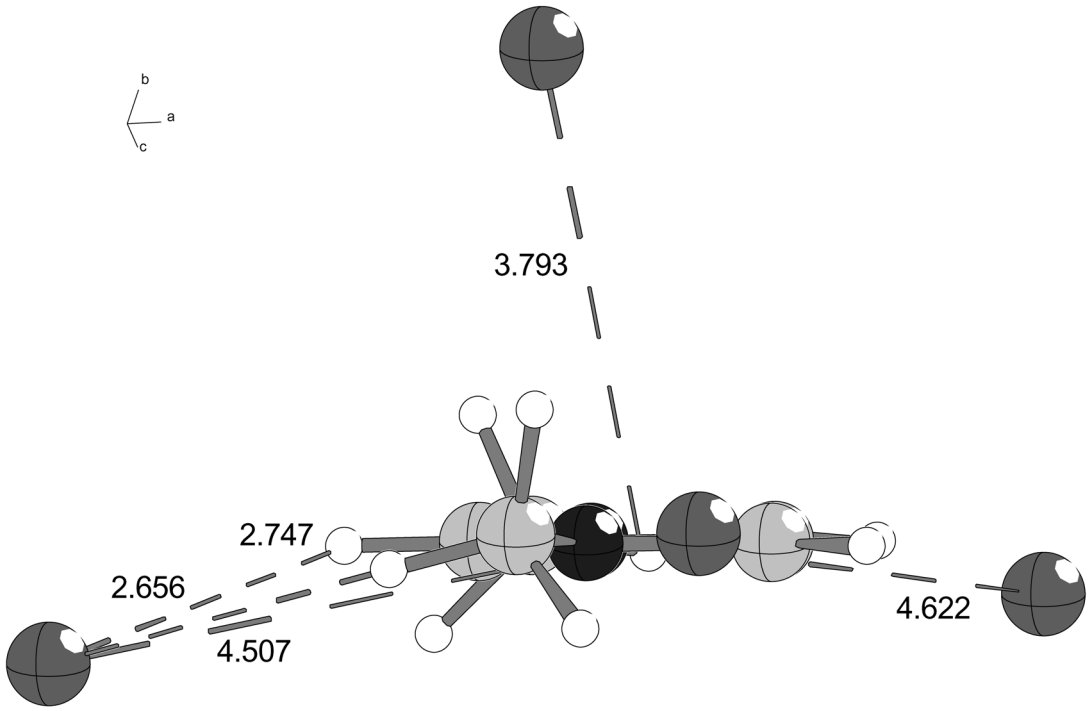

Abb. 3.1 Koordination des Dimethylimidazolium Kations durch die Chlor-Ionen im Kristall.

Diese grobe Abschätzung ist ähnlich zu den Werten, die für den Ionenabstand aus Simulationen oder Streuexperimenten von Kristallen bzw. Flüssigkeiten erhalten werden. Durch die Analyse der Röntgenbeugungsdaten des $C_1mim^+Cl^-$-Kristalls[84] erhält man für die kürzeste Entfernung zwischen einem Cl^- Anion und dem Zentrum des Kations einen Wert von 3.79 Å. In Abb. 3.1 kann man sehen, dass das Cl^- Anion das diesem Wert entspricht, oberhalb des aromatischen Ringes liegt. Die Entfernungen zwischen den anderen zwei Cl^--Ionen und dem Ringzentrum haben Werte von 4.51 und 4.62 Å. Diese Cl^--Ionen liegen nicht in der Ringebene und sind im Kontakt mit den Wasserstoffatomen der CH_3-Gruppen und des Ringes. Durch Ersetzen des van der Waals-Radiuses des Chlor-Ions (1.81 Å) durch die der BF_4^-- bzw. PF_6^--Ionen erhält man Werte nahe der mittleren Anion-Kation-Entfernung aus der zuvor erwähnten Abschätzung. Ein ähnlicher Wert wurde bei Simulation von $C_1mim^+Cl^-$ gefunden. Das Maximum der Anion-Kation-Paarkorrelationsfunktion liegt bei 3.7 Å (Lit. 85). Weiterhin ergaben Neutronenstreuexperimente des bei 425 K geschmolzenem $C_1mim^+Cl^-$ eine

Schulter im ersten Peak der Kation-Anion-Paarkorrelationsfunktion bei 3.5 Å. Das Maximum befand sich dabei bei ≈ 4.5 Å (Lit. 86). Aus Simulationen von $C_4mim^+PF_6^-$ resultierte ein Maximum der Anion-Kation-Paarkorrelationsfunktion in der Nähe von 4.7 Å (Lit. 87). Für $C_2mim^+BF_4^-$ und $C_4mim^+BF_4^-$ erhielt man 4.9 Å (Lit. 88).

Tabelle 3.1 Kritische RPM-Parameter der Lösungen von $C_6mim^+BF_4^-$ in verschiedenen Alkoholen. Die Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel sind für die kritische Temperatur abgeschätzt worden.

Lösungsmittel	ε	ρ_c*	T_c*
H_2O	(67.3)	(0.0983)	(0.62)
1-Propanol	21.7	0.0697	0.17
1-Butanol	16.6	0.0652	0.14
2-Butanol	15.2	0.0595	0.13
1-Pentanol	12.6	0.0632	0.11
2-Pentanol	10.2	0.0560	0.09
1-Hexanol	9.84	0.0613	0.09

In Tabelle 3.1 sind die kritischen RPM-Daten der $C_6mim^+BF_4^-$-Lösungen zusammen mit den Dielektrizitätskonstanten der Alkohole und des Wassers bei der kritischen Temperatur zu finden. Es werden dabei nur die Lösungen in Betracht gezogen, bei denen die kritische Temperatur bestimmt wurde. Hier muss man erneut erwähnen, dass die Daten für das System mit Wasser wegen der chemischen Instabilität nur unter Vorbehalt angegeben wurden. Abb. 3.2a zeigt die kritischen Punkte im RPM-Phasendiagramm. Im Falle der höheren Alkohole liegen die Werte der reduzierten kritischen Daten in der Region, die vom RPM vorhergesagt wird. Die primären bzw. die sekundären Alkohole bilden verschiedene Datengruppen. Abb. 3.2b und 3.2c zeigen die reduzierte kritische Temperatur bzw. Dichte als Funktion der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Wenn man sich das Verhalten der Temperatur ansieht, bemerkt man, dass sie sich fast linear mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels verändert. Aus dem linearen Fit erhält man: $T_c^* = (-0.011 \pm 0.006) + (0.0093 \pm 0.0002) \cdot DK$. Es ist erstaunlich, dass die Daten der n-Alkohole, der sekundären Alkohole und sogar die für Wasser auf einer fast geraden Linie liegen. Im Falle der Dichte ist das Verhalten unregelmäßiger. Die Werte der höheren Alkoholen befinden sich unterhalb des RPM-Wertes, während die des Wassers über dem RPM-Wert liegt. Man kann noch beobachten, dass die reduzierten Dichten der primären und sekundären Alkohole verschiedene Datengruppen bilden.

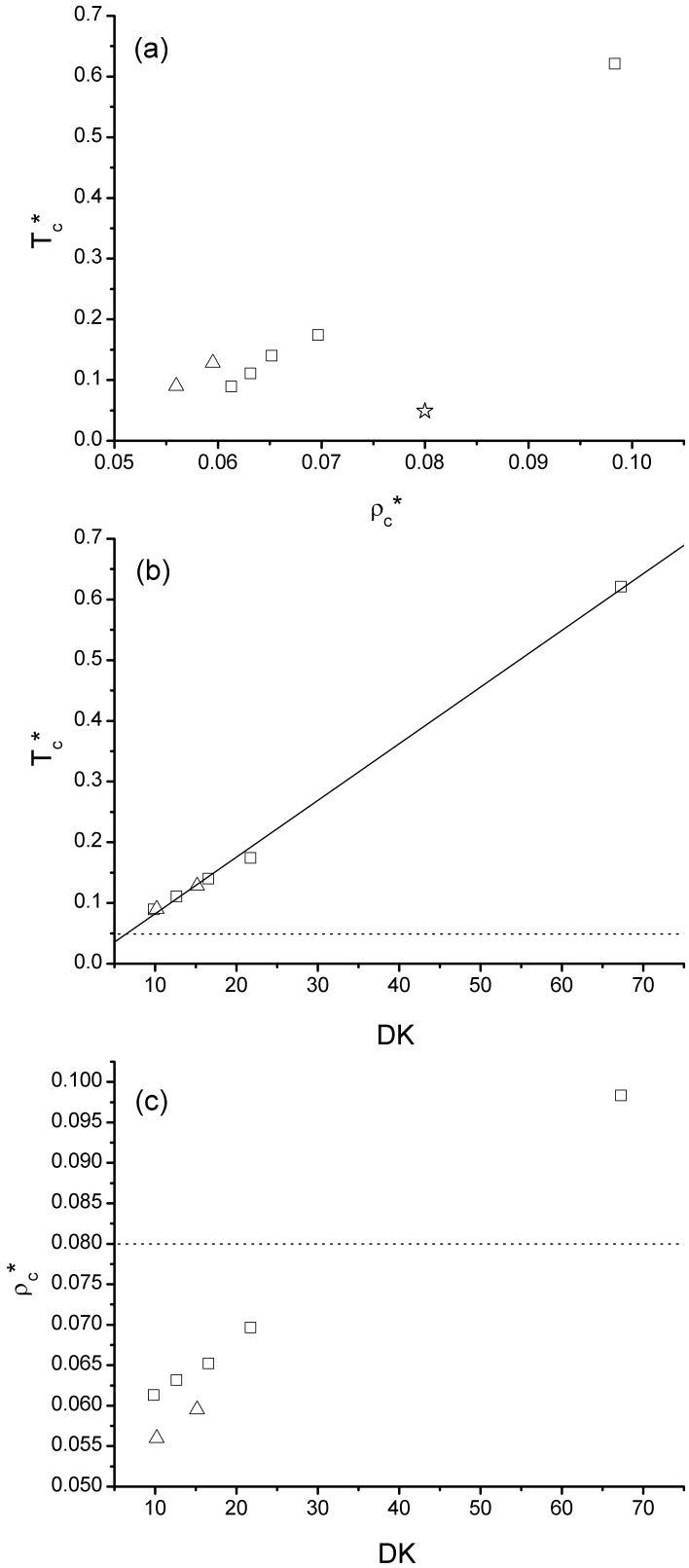

Abb. 3.2 Kritische RPM-Daten der Lösungen von $C_6mim^+BF_4^-$ in primären bzw. sekundären Alkoholen und Wasser (siehe Tabelle 3.1). (a) Die Lokalisierung der kritischen Punkte im RPM-Phasendiagramm, (b) die reduzierte kritische Temperatur und (c) die reduzierte kritische Dichte als Funktion der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Die Datenpunkte der primären Alkohole und die des Wasser sind als Quadrate dargestellt; die der sekundären Alkohole als Dreiecke. Der kritische Punkt des RPMs in (a) ist ein Stern. Die korrespondierende reduzierte kritische Temperatur und Dichte sind in (b) und (c) als gepunktete Linien zu sehen. Die durchgezogene Linie aus (b) ist der beste Fit, der die Daten beschreibt.

Tabelle 3.2 Reduzierte kritische RPM-Temperaturen und die dazugehörigen Dielektrizitätskonstanten unterschiedlicher Lösungen von RTILs in einer Reihe von Alkoholen und Wasser.

Lösungsmittel	$C_4mim^+BF_4^-$		$C_4mim^+PF_6^-$		$C_6mim^+BF_4^-$		$C_6mim^+PF_6^-$		$C_8mim^+BF_4^-$		$C_8mim^+PF_6^-$	
	ε	T_c*	ε	T_c*	ε	T_c*	ε	T_c*	ε	T_c*	ε	T_c*
H_2O	86.8	0.67			68.7	0.63			67.1	0.62		
Methanol	51.3	0.32	45.0	0.32	56.7	0.33	56.0	0.35				
Ethanol	26.5	0.21	20.7	0.20	30.6	0.22	25.1	0.21	33.2	0.22	29.4	0.23
1-Propanol	18.2	0.16	13.2	0.14	21.8	0.17	16.5	0.16	25.3	0.19	20.3	0.18
iso-Propanol	17.0	0.15	11.8	0.12	20.2	0.16	15.3	0.15	23.1	0.18	18.7	0.17
1-Butanol	13.6	0.13	9.14	0.10	16.5	0.14	12.2	0.12	19.5	0.15	15.0	0.14
2-Butanol	13.7	0.13	8.86	0.10	16.7	0.14	12.2	0.12	19.1	0.15	15.2	0.14
iso-Butanol	15.1	0.13	9.54	0.10	21.1	0.16	14.1	0.13			19.6	0.16
tert-Butanol	9.68	0.086					7.90	0.078			11.3	0.10
1-Pentanol	10.3	0.098	6.08	0.074	12.6	0.11	8.97	0.095	15.2	0.12	11.4	0.11
2-Pentanol	7.79	0.077	8.67	0.11	10.2	0.090	7.30	0.081	14.0	0.11	9.00	0.087
1-Hexanol	7.45	0.075	4.05	0.053	9.91	0.090	6.50	0.073	12.2	0.10	8.72	0.088
1-Heptanol	5.86	0.061			7.96	0.074	5.00	0.059	10.1	0.086	7.01	0.073
1-Octanol	4.69	0.053			7.28	0.070	4.27	0.052	8.97	0.078	6.39	0.068
1-Nonanol					4.95	0.049	2.59	0.033	7.03	0.062	4.20	0.046
1-Decanol					4.46	0.045			6.15	0.055	3.63	0.041
1-Undecanol					3.64	0.038			5.34	0.049	2.85	0.033
1-Dodecanol					2.92	0.031			4.78	0.044	2.80	0.025
1-Tridecanol					2.75	0.030			4.28	0.040	1.98	0.024
1-Tetradecanol									3.90	0.037	1.71	0.023
1-Pentadecanol									3.72	0.035		
1-Hexadecanol									3.56	0.034		
1-Octadecanol									3.21	0.031		
Ethylenglykol	44.7	0.34	32.8	0.33	42.3	0.33	32.0	0.32	40.7	0.33	30.3	0.32
1,2-Propandiol			23.6	0.23			24.8	0.24			24.8	0.24
1,3-Propandiol	34.6	0.29	26.0	0.27	34.0	0.28	26.0	0.27	32.4	0.28	25.1	0.27
1,4-Butandiol	29.9	0.26	20.7	0.22	30.8	0.26	20.6	0.22	29.7	0.26	21.2	0.22

Die im Kapitel 2 erwähnten Übersichtsuntersuchungen können im Sinne der reduzierten RPM-Variablen ausgewertet werden. In Tabelle 3.2 sind die reduzierten kritischen Temperaturen der gefundenen Systeme und die Dielektrizitätskonstanten der entsprechenden Lösungsmittel angegeben. In Abb 3.3a und 3.3b sind für die BF_4^-- bzw. PF_6^--Salze die reduzierten kritischen Temperaturen als Funktion der Dielektrizitätskonstanten des Mediums dargestellt. Dabei kann man sehen, dass die reduzierten kritischen Temperaturen für ein bestimmtes Anion auf derselben Kurve liegen. Bei den Systemen, bei denen die kritische Temperatur nachträglich auch mit der Methode der gleichen Volumenverhältnisse bestimmt wurde, könnte man in dieser Darstellung zwischen den zwei Temperaturen keinen Unterschied feststellen. Es ist bemerkenswert, dass die kritischen Temperaturen der Systeme mit Salzen unterschiedlicher Kationen auf derselben Kurve liegen. Auch die Struktur der Lösungsmittel bedingt keine Abweichung von der linearen Beziehung. Daraus kann man folgern, dass die Abschätzung von σ realistisch ist, obwohl die Konformation, bei der sich das Anion und die Seitenkette des Salzes berühren, vernachlässigt wurde. Aus der Darstellung (Abb. 3.3c) wird deutlich, dass die Abschätzung von σ sogar die Differenz zwischen den BF_4^-- und PF_6^--Salzen gut erfasst. Man kann sehen, dass die kritischen Temperaturen aller

untersuchten Systeme auf einer einzigen Kurve liegen. Wenn man die drei Datensätze der Abb. 3.3 mit je einem linearen Fit beschreibt, erhält man Fitparameter, die sehr ähnlich sind ($T_c^* = 0.0086 + 0.0077 \cdot DK$, $T_c^* = 0.0064 + 0.0096 \cdot DK$ und $T_c^* = 0.0019 + 0.0076 \cdot DK$). Die statistischen Ungenauigkeiten sind vergleichbar mit denen, die beim Anfitten der kritischen Daten der $C_6mim^+BF_4^-$-Lösungen erhalten wurde.

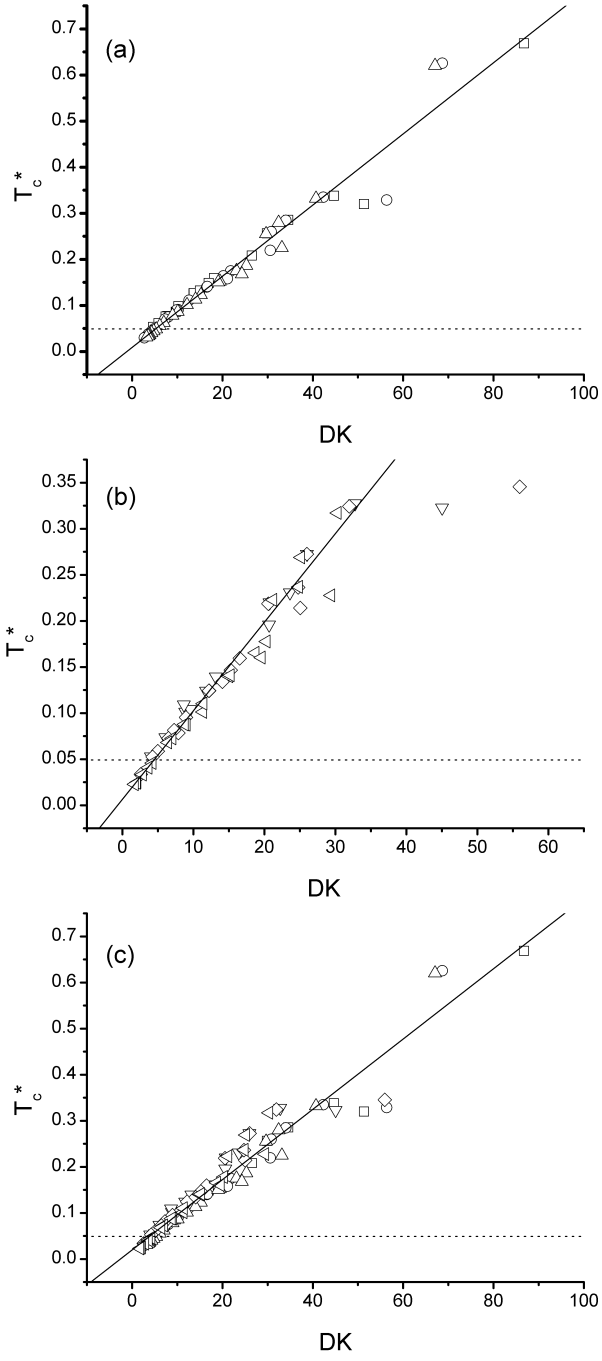

Abb. 3.3 Reduzierte RPM-Entmischungstemperaturen als Funktion der Dielektrizitätskonstanten des entsprechenden Lösungsmittels. In (a) sind die Daten der Tetrafluoroborate und in (b) die Daten der Hexafluorophosphate zu sehen. In (c) wurden dann beide Datenserien zusammengefasst. Die verschiedenen Salze werden in folgender Weise symbolisiert: $C_4mim^+BF_4^-$ (□), $C_6mim^+BF_4^-$ (○), $C_8mim^+BF_4^-$ (△), $C_4mim^+PF_6^-$ (▽), $C_6mim^+PF_6^-$ (◇), und $C_8mim^+PF_6^-$ (◁). Die gepunktete Linie ist die kritische Temperatur des RPMs. Die durchgezogenen Linien sind die besten Fits der Daten.

3.3 Diskussion

Die Parameter T_c^* und ρ_c^*, die aus der Analyse der korrespondierenden Zustände resultieren, haben im Falle des Systems $C_6mim^+BF_4^-$/1-Hexanol Werte, die denen aus der Vorhersage des RPMs am ähnlichsten sind. Bei allen untersuchten Systemen kann man, im Vergleich zum RPM, Abweichungen beobachten. Diese haben aber die selbe Richtung, die auch von kürzlich durchgeführten theoretischen[89] und Simulationsarbeiten[90-92] angedeutet werden. Laut dieser Arbeiten werden die kritische Temperatur und die kritische Dichte bei unterschiedlicher Größe der Ionen abgesenkt. Das Modell der harten, geladenen Kugeln unterschiedlicher Größe ist auf jeden Fall eine sehr grobe Vereinfachung. Eine genauere Theorie müsste auch die spezifischen und nichtspezifischen Ion-Ion-, Ion-Lösungsmittel- und Lösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungen in Betracht ziehen. Die Analyse der RTILs und deren Mischungen mit Hilfe nichtelektrolytischer Zustandsgleichungen scheint nicht angebracht zu sein, obwohl die Phasendiagramme[93,94] der geladenen Hanteln denen des RPMs sehr ähnlich sind. Der Grund dafür ist die Tatsache, dass diese Gleichungen die fundamentalen Aspekte ionischer Systeme nicht berücksichtigen. Sie beinhalten keine Terme, die für die Coulomb-Wechselwirkungen stehen.

Das außergewöhnlichste Ergebnis dieser Analyse ist in der Darstellung der kritischen Temperaturen in Abhängigkeit von den Dielektrizitätskonstanten des Mediums zu finden. Dabei können alle reduzierten kritischen Temperaturen mit Hilfe einer einzigen, fast linearen Funktion beschrieben werden. In dieser Darstellung scheint der Übergang von den Coulombschen zu den hydrophoben Systemen kontinuierlich zu sein. Eine Theorie, die diese zwei Mechanismen koppelt, wurde bisher nicht entwickelt.

Das RPM scheint ein guter Start für das Verständnis des Flüssig-Flüssig Phasenverhaltens binärer Lösungen von RTILs zu sein, da die RTILs geschmolzene Salze sind und die Ionen durch Coulomb-Kräfte wechselwirken. Die beobachtete Variation der kritischen Temperatur mit der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels könnte darin liegen, dass das RPM-Potential die mikroskopischen Details der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel nicht beschreibt. Die Korrektur des Coulomb-Potentials mit Hilfe der Dielektrizitätskonstanten ist lediglich eine Näherung bei der angenommen wird, dass die dielektrische Konstante im Inneren des Partikels gleich der des Mediums ist.[95] Diese Annahme ist zulässig für ein Gas geladener harten Kugeln. Für Ionen in einem dielektrischen Kontinuum sollten die sogenannte „Kavitätswechselwirkungen“ berücksichtigt werden.[96,97] Ein über das RPM hinausgehende Modell sollte die *DK* als zusätzlichen Parameter enthalten.

4 Viskosität

4.1 Theoretischer Hintergrund

Zur Beschreibung der Viskosität im kritischen Bereich und zur Beschreibung des Übergangs in den nichtkritischen wurde von Bhattacharjee *et al.*[98] eine Modenkopplungstheorie entwickelt. Das Ergebnis dieser Theorie ist eine Crossover-Funktion $H(\xi,q_D,q_c)$, die die Viskosität beschreibt. Für die Viskosität ergibt die Theorie:

$$\eta = \eta_b \exp\left[z_\eta \cdot H(\xi, q_D, q_c) \right]. \tag{4.1}$$

Dabei ist η_b die Background-Viskosität und z_η ein kritischer Exponent. q_D ist die obere Abbruchwellenzahl des Modenkopplungsintegrals der Viskositätserhöhung. q_c ist eine temperaturabhängige Wellenzahl, die den Beitrag des nichtkritischen und kritischen Anteils der thermischen Leitfähigkeit an der Relaxation der Konzentrationsfluktuationen darstellt. $H(\xi,q_D,q_c)$ hat die Form:

$$\begin{aligned} H\left(\xi, q_D, q_c\right) &= \left(q_c\xi\right) \int_0^{\Psi_D} d\Psi \frac{\sin^4 \Psi}{1+\left(q_c\xi\right)\cos\Psi} = \frac{1}{12}\sin\left(3\Psi_D\right) - \frac{1}{4q_c\xi}\sin\left(2\Psi_D\right) \\ &+ \frac{1}{\left(q_c\xi\right)^2}\left[1-\frac{5}{4}\left(q_c\xi\right)^2\right]\sin\Psi_D - \frac{1}{\left(q_c\xi\right)^3}\left\{\left[1-\frac{3}{2}\left(q_c\xi\right)^2\right]\Psi_D - \left|\left(q_c\xi\right)^2-1\right|^{3/2} L\right\}, \end{aligned} \tag{4.2}$$

wobei

$$L = \begin{cases} \ln\left(\dfrac{1+w}{1-w}\right) & q_c\xi > 0 \\ 2\arctan|w| & q_c\xi < 0 \end{cases}, \tag{4.3}$$

$$w = \left|\frac{q_c\xi - 1}{q_c\xi + 1}\right|^{1/2} \tan\frac{\Psi_D}{2}, \tag{4.4}$$

$$\Psi_D = \arccos\left\{\left[1+\left(q_D\xi\right)^2\right]^{-1/2}\right\} \tag{4.5}$$

und

$$\xi = \xi_0 \varepsilon^{-\nu}. \tag{4.6}$$

ξ_0 ist die Amplitude der Korrelationslänge.

Für die Grenzfälle $q_D/q_c \to 0$ und $q_D/q_c \to \infty$ ergeben sich folgende geschlossene Ausdrücke:

$$H = \ln \frac{\left[1+\left(q_D\xi\right)^2\right]^{1/2} + q_D\xi + 1}{\left[1+\left(q_D\xi\right)^2\right]^{1/2} - q_D\xi + 1} - \frac{q_D\xi}{\left[1+\left(q_D\xi\right)^2\right]^{1/2}} - \frac{\left(q_D\xi\right)^3}{3\left[1+\left(q_D\xi\right)^2\right]^{3/2}} \qquad \frac{q_D}{q_c} \to 0$$

$$H = -\frac{4}{3} + \frac{\left[1+\frac{3\pi}{4}\left(q_c\xi\right)\right]}{\left(q_c\xi\right)^2} - \frac{\left[\frac{\pi}{2} - \left|\left(q_c\xi\right)^2 - 1\right|^{3/2} L\right]}{\left(q_c\xi\right)^3} \qquad \frac{q_D}{q_c} \to \infty \qquad (4.7)$$

In der Nähe des kritischen Punktes vereinfacht sich die Skalenfunktion (4.1) zu einem asymptotischen Grenzgesetz. Modenkopplungs- und Renormierungsgruppentheorien ergeben in der Nähe des kritischen Punktes:

$$\eta = \eta_b \left(Q_0\xi\right)^{z_\eta} . \qquad (4.8)$$

Die Wellenzahl Q_0 ist durch q_D und q_c bestimmt:

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{e^{4/3}}{2}\left(\frac{1}{q_D} + \frac{1}{q_c}\right). \qquad (4.9)$$

Die Viskositätsmessungen sind eine empfindliche Methode, um zwischen Ising- oder Mean-Field-Verhalten kritischer Systeme zu unterscheiden. Während im Falle eines Mean-Field-Systems keine Anomalie der Viskosität zu erwarten ist, sagen die neuesten theoretischen Rechnungen im Falle einer Ising-Flüssigkeit für z_η einen Wert von 0.065 voraus. Sowohl für den Gas-Flüssig Phasenübergang als auch für den Flüssig-Flüssig Übergang wurde Ising-Verhalten beobachtet.

4.2 Probenherstellung und Methode

Die kinematische Viskosität wurde für die Lösungen mit 15.00, 20.03, 31.03 (kritische Zusammensetzung) und 43.68 Massen% Salz und für reines 1-Pentanol bestimmt. Das Lösungsmittel 1-Pentanol (Fluka) mit einer Reinheit von > 99 %, wurde ohne weitere Reinigungsmaßnahmen verwendet. Die ionische Flüssigkeit $C_6mim^+BF_4^-$ hatte die schon im Kapitel 2.2 erwähnten Eigenschaften. Die Komponenten wurden mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mg eingewogen. Die Messungen wurden mit einem Ubbelohde Kapillarviskosimeter durchgeführt. Das offene Ende der verwendeten Kapillaren (Schott 52 510/I und 52 513/Ic), mit einem Durchmesser von 0.58 bzw. 0.78 mm, wurde mit einem $CaCl_2$-Trockenröhrchen verbunden, um Feuchtigkeit auszuschließen. Die Lösungen wurden vor dem Einfüllen in die Kapillare im Thermostat auf 60 °C erwärmt und homogenisiert. Um Entmischung zu vermeiden erfolgte das Einfüllen in die Kapillare mit einer ebenfalls erwärmten Spritze. Das Viskosimeter mit der Kapillare befand sich dabei bereits im Thermostaten, der auf eine

höhere Temperatur als die der Entmischung eingestellt war. Die Temperaturgenauigkeit während der Messungen betrug ± 0.01 K. Der durch die Kapillare laufende Meniskus der Flüssigkeit wurde mit Hilfe einer optischen Vorrichtung (Schott AVS/N), der mit einer elektronischen Uhr verbunden war, beobachtet. Die Durchflusszeiten lagen zwischen 80 und 350 s. Für die Berechnung der kinematischen Viskosität wurden sie mit Hilfe der Hagenbach-Korrekturen korrigiert. Für jede Messtemperatur wurden mindestens drei Durchläufe durchgeführt. Um eine möglichst homogene Temperierung der Lösung zu erhalten, wurde nach jedem Temperaturschritt 20 Min. lang gewartet. Die für die Bestimmung der dynamischen Viskosität notwendigen Dichten wurden mit Hilfe eines 5 cm^3 Pyknometers gemessen.

4.3 Experimentelle Ergebnisse und Auswertung

Die kinematischen Viskosität ν wird durch Messung der Durchflusszeit t einer Flüssigkeit durch eine kalibrierte Kapillare bestimmt. Die so erhaltene Zeit wird üblicherweise mit der Hagenbach-Korrektur θ korrigiert und mit der Kapillarkonstante multipliziert:

$$\nu = K\left(t - \theta\right). \tag{4.10}$$

Die dynamische Viskosität η ist das Produkt der kinematischen Viskosität ν und der Massendichte ρ_m

$$\eta = \nu\rho_m. \tag{4.11}$$

Die ermittelten Massendichten ρ_m werden gut durch eine lineare Funktion beschrieben:

$$\rho_m = \rho_{298} + \rho_1 \cdot T. \tag{4.12}$$

Die Parameter ρ_{298} und ρ_1 sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Tabelle 4.1 Parameter der Dichte.

Massen% $C_6mim^+BF_4^-$	ρ_{298}/g cm^{-3}	ρ_1 10^{-4}/g cm^{-3} K^{-1}
0.000	0.8108 ± 0.0073	-7.56 ± 0.23
15.000	0.8520 ± 0.0095	-8.91 ± 0.29
20.028	0.8656 ± 0.0029	-8.84 ± 0.09
31.034 (kritisch)	0.8866 ± 0.0067	-4.84 ± 0.21
43.679	0.9343 ± 0.0020	-8.99 ± 0.06

Abb. 4.1 zeigt die dynamische Viskosität der kritischen Probe. Die dazugehörigen Daten befinden sich in Tabelle 4.2. Weit entfernt von der kritischen Temperatur sieht man eine normale Abnahme der Viskosität mit der Temperatur. Die darüber hinaus gehende Erhöhung

der Viskosität in der Nähe des kritischen Punktes deutet auf ein nichtklassisches Verhalten hin. In diesem Bereich ist die Viskosität viel größer als man es für ein klassisches System erwarten würde. Um den nichtklassischen Beitrag auswerten zu können, ist eine sorgfältige Bestimmung der normalen Background-Viskosität erforderlich. Die Background-Viskosität wird nur mit Hilfe zusätzlicher Viskositätsmessungen nichtkritischer Zusammensetzungen ermitteln. Die dafür benötigten Konzentrationen müssen genügend weit von der kritischen Konzentration entfernt sein, so dass das kritische Verhalten vernachlässigbar ist.

Tabelle 4.2 Dynamische Viskositäten für die kritische Probe (w_c = 0.31034) des Systems $C_6mim^+BF4^-$/1-Pentanol. η ist die experimentell ermittelte dynamische Viskosität und η_b die interpolierte Background-Viskosität. Die reduzierte Temperatur $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ wurde mit der kritischen Temperatur von 314.91 K berechnet.

T/K	η/cP	η_b/cP	$\varepsilon\, 10^{-4}$	η/η_b
328.15	3.0474	3.0600	420.44	0.9959
325.69	3.2616	3.2634	342.21	0.9995
323.16	3.5122	3.5062	261.87	1.0017
321.14	3.7440	3.7296	197.94	1.0039
319.34	3.9844	3.9577	140.52	1.0068
318.02	4.1937	4.1428	98.758	1.0122
317.23	4.3456	4.2629	73.672	1.0194
316.73	4.4596	4.3426	57.794	1.0269
316.42	4.5367	4.3931	48.055	1.0327
316.22	4.5953	4.4272	41.599	1.0380
316.07	4.6429	4.4521	36.941	1.0428
315.98	4.6694	4.4681	33.978	1.0451
315.94	4.6845	4.4750	32.708	1.0468
315.91	4.6931	4.4802	31.755	1.0475
315.88	4.7010	4.4848	30.907	1.0482
315.86	4.7090	4.4889	30.167	1.0490
315.84	4.7137	4.4923	29.532	1.0493
315.79	4.7264	4.5011	27.944	1.0501
315.75	4.7445	4.5087	26.566	1.0523
315.71	4.7624	4.5157	25.296	1.0546
315.63	4.7835	4.5292	22.864	1.0562
315.58	4.8038	4.5375	21.381	1.0587
315.54	4.8256	4.5452	20.006	1.0617
315.50	4.8487	4.5523	18.736	1.0651
315.44	4.8722	4.5631	16.830	1.0677
315.39	4.9010	4.5721	15.242	1.0719
315.35	4.9306	4.5799	13.864	1.0766
315.30	4.9631	4.5890	12.277	1.0815
315.24	4.9989	4.5993	10.479	1.0869
315.20	5.0379	4.6072	9.1010	1.0935
315.15	5.0915	4.6167	7.4624	1.1028
315.10	5.1411	4.6256	5.9255	1.1114
315.04	5.2162	4.6355	4.2330	1.1253
315.00	5.3054	4.6435	2.8580	1.1425
314.94	5.4676	4.6541	1.0574	1.1748

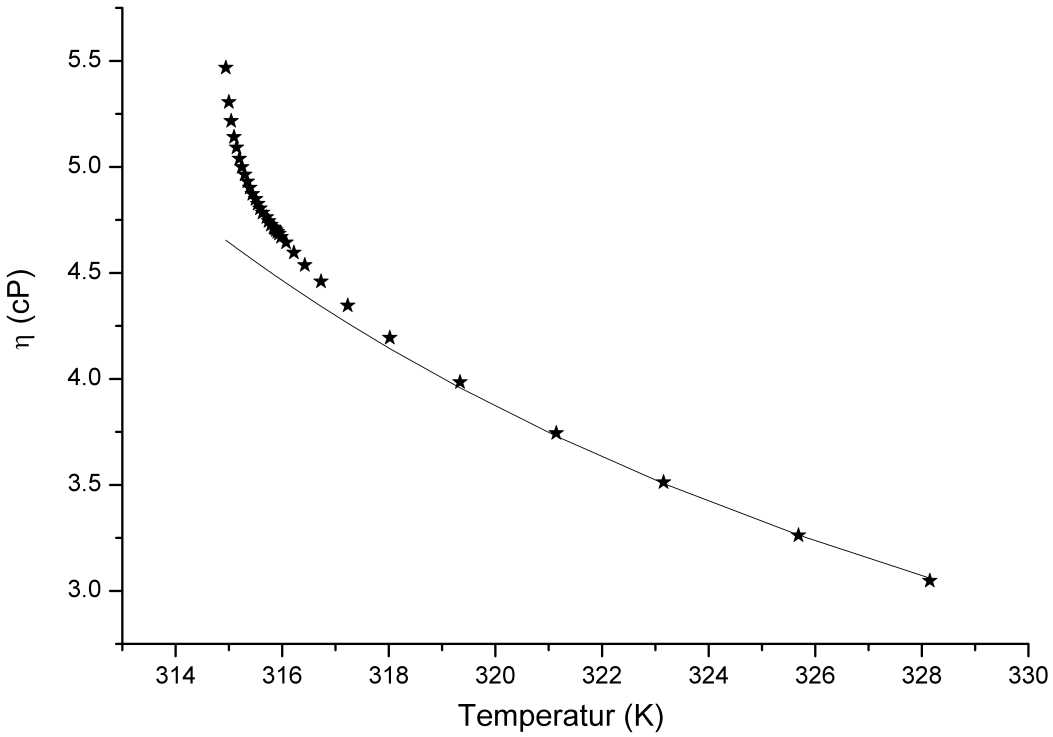

Abb. 4.1 Viskosität der kritischen Lösung von 1-Hexyl-3-methyl-imidazolium-tetrafluoroborat in 1-Pentanol (★) als Funktion der Temperatur. Die durchgezogene Linie zeigt den interpolierten Background.

Abb. 4.2 zeigt Arrhenius Plots der Viskositäten aller gemessenen Flüssigkeiten, das heißt der logarithmierten Viskositäten in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur. Bei einem idealen Arrhenius Verhalten ließen sich die nichtkritischen Viskositäten mit folgender Formel beschreiben:

$$\eta_b = A \cdot \exp\left[B/T\right]. \tag{4.13}$$

Daher würden in dieser Auftragung die Punkte perfekt auf einer Gerade liegen. Da aber nach einer genaueren Analyse der Daten eine kleine Krümmung in dem Verlauf zu beobachten ist, wurde für die Anpassung der Daten die Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung gewählt:

$$\eta_b = A \cdot \exp\left[B/\left(T - C\right)\right]. \tag{4.14}$$

Mit Hilfe der drei Anpassungsparameter *A*, *B* und *C*, die in Tabelle 4.3 zu finden sind, können die Daten sehr gut beschrieben werden.

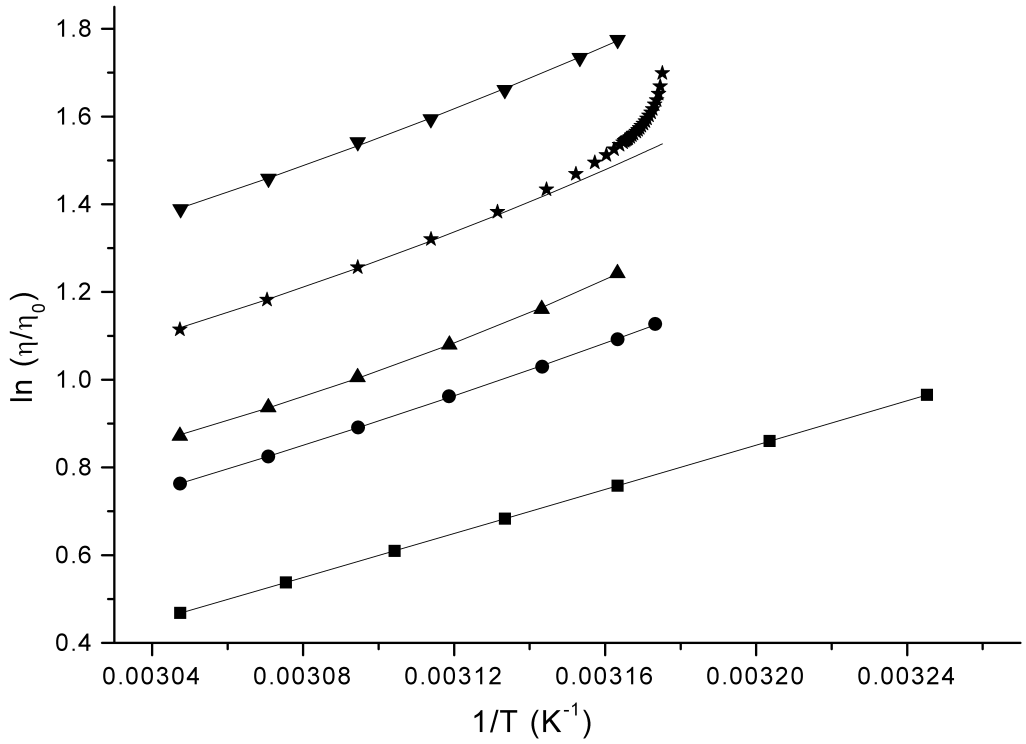

Abb. 4.2 Arrhenius Auftragung der Viskosität η/η_0 (η_0 = 1 cP) für die Reinsubstanz (■) und für Lösungen mit 15.000 (●), 20.028 (▲) und 43.679 (▼) Massen% Salz. Die Linien geben im Falle der nichtkritischen Konzentrationen den besten Fit, der mit der Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung erhalten wurde, an. Die zu diesem Fit gehörenden Parameter sind in Tabelle 4.3 angegeben. Für die kritischen Probe (31.034 Massen% $C_6mim^+BF_4^-$) werden die experimentellen Punkte (★) mit dem interpolierten Background verglichen.

Zur Bestimmung der kritischen Viskosität war es erforderlich, den Background für die Temperaturen zu bestimmen, bei denen die Viskositätsmessungen der kritischen Probe durchgeführt wurden. Dazu wurden die Viskositäten bei nichtkritischen Konzentrationen vermessen, mit Hilfe der Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichungsparameter angepasst und für die kritische Konzentration interpoliert. In Abb. 4.3 sind diese berechnete Viskositäten in Abhängigkeit von der Salzkonzentration dargestellt. Die Interpolation wurde wie folgt durchgeführt. Es wurde die Viskosität für eine Reihe von Temperaturen mit einem Polynom zweiten Grades gefittet. Anschließend wurde daraus die Background-Viskosität der kritischen Probe bei dem Satz der Temperaturen bestimmt. Die so erhaltenen Viskositäten wurden ebenfalls mit der Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung beschrieben. Die Anpassung ist in Abb. 4.1 und Abb. 4.2 als durchgezogene Linie eingezeichnet und die Parameter sind in Tabelle 4.3 angegeben.

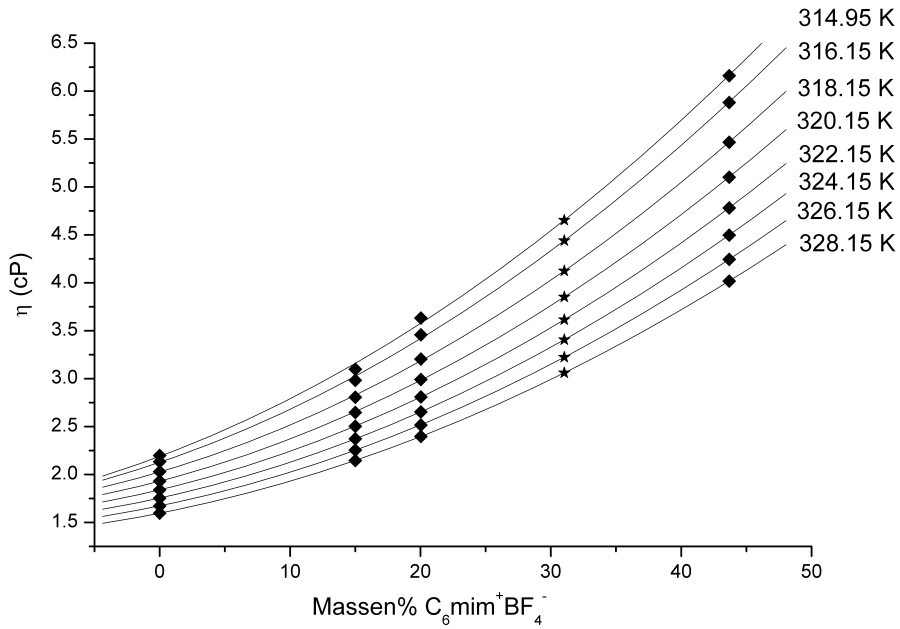

Abb. 4.3 Die Viskosität bei verschiedene Temperaturen als Funktion der Salzkonzentration. Die Datenpunkte des nichtkritischen Background-Anteils erhält man für die kritische Konzentration (★) durch die Interpolation mit einer Funktion zweiten Grades.

Tabelle 4.3 Parameter der Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung. Mit Hilfe dieser wird für das System $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol die dynamische Viskosität der nichtkritischen Lösungen und die nichtkritische Background-Viskosität der kritischen Konzentration beschrieben.

Massen% $C_6mim^+BF_4^-$	A/cP	B/K^{-1}	C/K
0.000	0.0021 ± 0.0004	1901 ± 101	41.503 ± 7.537
15.000	0.1993 ± 0.0980	234.2 ± 87.8	229.58 ± 16.41
20.028	0.7345 ± 0.1189	60.08 ± 13.68	277.36 ± 4.54
31.034 (kritisch)	0.6275 ± 0.0002	99.98 ± 0.04	265.05 ± 0.01
43.679	0.7518 ± 0.1119	107.9 ± 16.6	263.72 ± 4.13

Abb. 4.4 stellt den kritischen Anteil der Viskosität η/η_b in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur [$\varepsilon = (T_c - T)/T_c$] dar, wobei die Temperaturachse logarithmisch ist. In der Nähe der kritischen Temperatur liegen die Punkte auf einer Gerade, wobei sie sich bei größeren Entfernungen von T_c an 1 nähern, was darauf deutet, dass der nichtklassische Anteil verschwindet. In der Nähe des kritischen Punktes wird die Viskosität durch Scherung („shear thining“) erniedrigt.[99-104] Deshalb wurde der letzte Datenpunkt bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Im linearen, asymptotischen Bereich ergeben sich aus der Anpassung mit der Gleichung (4.8) die Parameter $Q_0\xi_0 = 0.05341$ und $z_\eta = 0.06031$, wobei für ν der Ising-Wert von 0.63 angenommen wurde. Zur Beschreibung des gesamten Temperaturbereiches benötigt man eine sogenannte Crossover-Funktion. Die von Bhattacharjee *et al.*[98] beschriebene Funktion ist in Kapitel 4.1 zu finden. Ein freier Fit für alle Parameter führt nicht zum Erfolg. Daher werden zunächst die Grenzfälle $q_D/q_c \to 0$ und $q_D/q_c \to \infty$ betrachtet. Da $Q_0\xi_0$ aus dem

asymptotischen Bereich bekannt ist und zwischen Q_0, q_D und q_c die Beziehung (4.9) besteht, kann die Funktion für die Grenzfälle ohne Anpassung berechnet werden. Die sich so ergebende Kurven sind ebenfalls in Abb. 4.4 dargestellt.

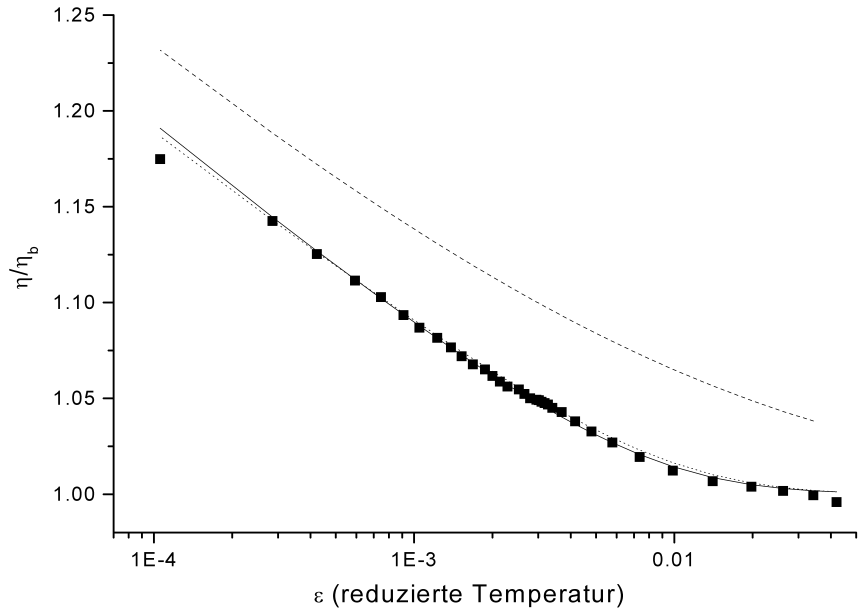

Abb. 4.4 Kritische Beiträge der Viskosität als Funktion der reduzierten Temperatur ε. Die durchgezogene Linie stellt den Fit dar, der mit der Crossover-Funktion erhalten wurde. Dabei wurde z_η als ein freier Exponent behandelt (siehe Tabelle 4.4). Die Extremfälle $q_D/q_c \to 0$ und $q_D/q_c \to \infty$ sind durch gepunktete bzw. gestrichelte Linien dargestellt.

Wie man sieht, beschreibt der Grenzfall $q_D/q_c \to \infty$ die Daten überhaupt nicht, während $q_D/q_c \to 0$ eine recht gute Darstellung ermöglicht. Dennoch sind Abweichungen zwischen der Funktion und den gemessenen Punkten, beim Übergang aus dem linearen in dem Crossoverbereich zu beobachten. Eine bessere Beschreibung wird durch die Verwendung der vollständigen Gleichung (4.1) möglich. Der Anpassungsparameter $q_c\xi_0$ kann nach Gleichung (4.9) durch $q_D\xi_0$ und $Q_0\xi_0$ ausgedrückt werden. Die sich so ergebenden Fitparameter z_η, $q_D\xi_0$ und $Q_0\xi_0$ und die berechneten Werte für $q_c\xi_0$ sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4 Parameter der Crossover-Funktion von Bhattacharjee *et al.*, die den kritischen Beitrag zu der dynamischen Viskosität beschreiben.

z_η	$q_D\xi_0$	$Q_0\xi_0$	χ^2	$q_c\xi_0$ berechnet
0.065 ± 0	0.09157 ± 0.00085	0.04827 ± 4.6031E-7	3.04E-6	853.3
0.06381 ± 0.00326	0.09192 ± 0.00228	0.04827 ± 3.6884E-6	1.99E-6	23.39

Im ersten Durchlauf wurde z_η auf den Ising-Wert[98,105] von 0.065 festgelegt, wobei er im zweiten freigelassen wurde, und man erhielt dadurch einen Wert, der dem des Ising Modells sehr nahe liegt. Der $Q_0\xi_0$ Wert ist für beide Fälle gleich, wobei für $q_D\xi_0$ ein kleiner

Unterschied zu beobachten ist. Unabhängig davon, ob man z_η frei lässt oder nicht, ist der Wert für $q_c\xi_0$ viel größer als der für $q_D\xi_0$, was wiederum darauf deutet, dass der Grenzfall $q_D/q_c \rightarrow 0$ die Daten besser beschreibt als $q_D/q_c \rightarrow \infty$. Um Q_0 bestimmen zu können, benötigt man die Größe der Amplitude der Korrelationslänge ξ_0, die man aus Lichtstreuuntersuchungen erhalten kann. Mit Hilfe des Mittelwertes von ξ_0 = 0.296 nm, den man aus dynamischen Lichtstreumessungen ermittelt hat (siehe Kapitel 6.3.4), erhält man für Q_0 einen Wert von 0.163 nm^{-1}. Ähnliche Werte kann man in der Literatur für reine Flüssigkeiten, binäre und ternäre Mischungen ionischer und nichtionischer Flüssigkeiten finden.[106-111]

4.4 Diskussion

Viskositätsmessungen an binären Mischungen mit ionischen Flüssigkeiten wurden in der Literatur schon mehrfach berichtet.[49,55,98,108,111,112-114] Bisher wurden aber keine Untersuchungen an Systemen, die diese neue Klasse von Salzen enthalten, durchgeführt.

Die bisherige Messungen des kritischen Verhaltens der Viskosität ionischer und nichtionischer Systeme zeigen ausnahmslos Ising-Verhalten. Viskositätsmessungen haben sich als entscheidendes Kriterium für die Universalitätsklasse erwiesen. So haben die von Wiegand *et al*. durchgeführten Viskositätsmessungen am System $N_{2226}B_{2226}$ (Triethyl-hexyl-amonium-triethyl-hexyl-borat) in Biphenylether[49] die mit zunächst anderen Methoden gewonnenen Ergebnisse, die Mean-Field-Verhalten ergaben,[45-47] in Frage gestellt. Eine ähnliche Situation bestand für das System 3-Methylpyridin/Wasser/NaBr, bei dem Lichtstreu- und Röntgenbeugungsexperimente[115-117] Mean-Field-Verhalten ergaben und auf die Existenz eines trikritischen Punktes hindeuteten. Hier wurde zunächst durch Viskositätsmessungen gezeigt, dass Ising-Verhalten vorliegt.[114]

Für das hier untersuchte System, das aus einer Salzschmelze und einem Lösungsmittel niedriger Dielektrizitätskonstante (*DK* = 12.6) besteht, wurde bestätigt, dass die sogenannte Coulomb-Entmischung, bei der die Phasentrennung auf Grund der weitreichenden Coulomb-Kräfte zu Stande kommt, ebenfalls zur Ising-Universalitätsklasse gehört. Dieses Ergebnis ist in sofern von Bedeutung, als das hier untersuchte System chemisch stabiler ist als die bisher untersuchten ionischen Systeme.[45-61] Dadurch ist das Ergebnis (Ising kritisches Verhalten) unzweifelhaft. Ising-Kritikalität wird nach neuesten theoretischen Berechnungen auch für Systeme, die Ionen enthalten, erwartet.

5 Brechungsindex

5.1 Theoretischer Hintergrund

5.1.1 Bestimmung der Ordnungsparametern aus Brechungsindexdaten

Bei der Bestimmung der Koexistenzkurve durch Brechungsindexmessungen kann als Ordnungsparameter direkt der Brechungsindex (n) oder die Lorenz-Lorentz Funktion

$$K = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \tag{5.1}$$

gewählt werden. Brechungsindex und Lorenz-Lorentz Funktion sind optische Größen. Da die Koexistenzkurvenmessungen thermodynamische Untersuchungen sind, ist es angemessen, als Ordnungsparameter thermodynamische Größen zu wählen (z.B. den Massen-, Molen- oder Volumenbruch). Natürlich besteht ein enger Zusammenhang zwischen den optischen und den thermodynamischen Größen, der im Folgenden erläutert wird.

K kann als Funktion der mittleren molekularen Polarisierbarkeiten $<\alpha_i>$ und der Teilchendichten

$$\rho_i = \frac{N_i}{V}, \tag{5.2}$$

der Systemkomponente ausgedrückt werden. ρ_i ist die Teilchenzahl der Komponente i im Volumen V. Die Funktion, die diesen Zusammenhang zwischen K und der Dichte ρ_i bestimmt, kann für ein Zweikomponentensystem in folgender Weise ausgedrückt werden:

$$K = \frac{4\pi}{3} \cdot \left(\langle \alpha_1 \rangle \rho_1 + \langle \alpha_2 \rangle \rho_2 \right). \tag{5.3}$$

Die mittleren Polarisierbarkeiten der zwei Komponenten $<\alpha_1>$ und $<\alpha_2>$ können in guter Näherung als temperatur- und konzentrationsunabhängig betrachtet werden und können mit den Polarisierbarkeiten der Reinstoffe (α_1^0 bzw. α_2^0) gleichgesetzt werden. α_1^0 und α_2^0 sind experimentell durch Brechungsindex- und Dichtemessungen der Reinstoffe zu bestimmen. Der Beitrag der Komponente i zur Molrefraktion ist damit:

$$K_i = \frac{4\pi}{3} \cdot \alpha_i^0 \cdot \rho_i. \tag{5.4}$$

In einer idealen Lösung ist das Gesamtvolumen durch die Summe der Einzelbeiträge der Komponenten bestimmt:

$$V = N_1 \cdot V_1 + N_2 \cdot V_2, \tag{5.5}$$

wobei V_i das Molekularvolumen der Komponente i ist. Für die Lorenz-Lorentz Funktion erhält man:

$$K = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\alpha_1^0 N_1 + \alpha_2^0 N_2}{N_1 V_1 + N_2 V_2}. \tag{5.6}$$

Bei Berücksichtigung der Massendichten der Komponente ergibt sich:

$$K = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\alpha_1^0 x_1 + \left(1 - x_1\right) \cdot \alpha_2^0}{x_1 \cdot \frac{M_1}{\rho_{m,1} N_A} + \left(1 - x_1\right) \cdot \frac{M_2}{\rho_{m,2} N_A}}. \tag{5.7}$$

Dabei ist x_i der Molenbruch einer Komponente und M_i bzw. $\rho_{m,i}$ sind die Molmassen und Massendichten der zwei Stoffe. N_A ist die Zahl von Avogadro. Da die anderen Größen aus Gl. (5.7) bekannt sind, kann nun der Molenbruch einer Komponente berechnet werden. Damit kann die Konzentration als Massenbruch

$$w_1 = \frac{x_1 M_1}{x_1 M_1 + \left(1 - x_1\right) M_2} \tag{5.8}$$

oder Volumenbruch

$$\Phi_1 = \frac{x_1 V_1}{x_1 V_1 + \left(1 - x_1\right) V_2} = \frac{x_1 \frac{M_1}{\rho_{m,1}}}{x_1 \frac{M_1}{\rho_{m,1}} + \left(1 - x_1\right) \frac{M_2}{\rho_{m,2}}} \tag{5.9}$$

dargestellt werden.

5.1.2 Potenzgesetze und deren Wegner-Korrekturen

Die klassische Beschreibung der Koexistenzkurven ergibt für den Ordnungsparameter (ΔX) eine Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε nach einem Potenzgesetz (mit dem klassischen Exponenten β = 0.5). Diese Abhängigkeit wurde bei der Auswertung von Koexistenzkurven in vielen Arbeiten vorausgesetzt. Es ist aber seit langer Zeit bekannt, dass der Exponent β etwa einen Wert von 1/3 hat und mit Vorhersagen des dreidimensionalen Ising-Modells übereinstimmt. Nach neuesten theoretischen Abschätzungen hat β den Wert 0.325. Dieser Exponent gilt aber nur in einem kleinen Bereich in der Umgebung des kritischen Punktes und sollte bei größerer Entfernung vom kritischen Punkt in den klassischen Exponenten β = 0.5 übergehen. Bei Untersuchungen der Flüssig-Flüssig Entmischung wird dieser Übergangsbereich im Allgemeinen nicht erreicht. In Folge dessen, wird der ermittelte Exponent nicht den asymptotisch „korrekten" Wert haben. Zur Beschreibung der

Abweichungen hat es sich bewährt, den Wert von β auf den Ising Wert festzulegen und die Differenz ΔX, wie folgt darzustellen:

$$\Delta X = \left| X_o - X_u \right| = B \cdot \varepsilon^{\beta} \cdot \left(1 + B_1 \cdot \varepsilon^{\Delta} + B_2 \cdot \varepsilon^{2\Delta} + \ldots \right). \tag{5.10}$$

Die in der Klammer auftretenden Terme werden als erste bzw. zweite Wegner-Korrektur bezeichnet. Die Amplituden B, B_1 und B_2 sind systemspezifisch und hängen vom gewählten Ordnungsparameter ab. Der Exponent $\Delta = 0.5$ ist universell gültig.

Die entsprechende Darstellung für den Durchmesser der Koexistenzkurve[118] lautet:

$$X_m = \frac{X_1 + X_2}{2} = X_c + A \cdot \varepsilon + C \cdot \varepsilon^{2\beta} + D \cdot \varepsilon^{1-\alpha} \cdot \left(1 + D_1 \cdot \varepsilon^{\Delta} + D_2 \cdot \varepsilon^{2\Delta} + \ldots \right). \tag{5.11}$$

Für klassisches Mean-Field-Verhalten ist der Durchmesser geradlinig und die 2β bzw. $1\text{-}\alpha$ Terme haben den Exponenten 1. Bei den Systemen die Ising kritisches Verhalten zeigen, entfällt bei perfekter Wahl des Ordnungsparameters der 2β Term. In diesem Fall beschreibt der $1\text{-}\alpha$ Term ($\alpha = 0.11$ ist der kritische Exponent der spezifischen Wärme) die Abweichung des Durchmessers vom klassisch-linearen Verhalten. Der 2β Term spielt nur dann eine Rolle, wenn für die Darstellung der Koexistenzkurve ein „falscher" Ordnungsparameter[119] gewählt wurde.

5.2 Probenherstellung und Methode

Die Proben für die Brechungsindexmessungen der kritischen Systeme der ionischen Flüssigkeit $C_6mim^+BF_4^-$ in 1-Butanol, 2-Butanol, 1-Pentanol und 2-Pentanol wurden wie in Kapitel 2.2 beschrieben, hergestellt. Der einzige Unterschied besteht darin, dass nun viereckige Küvetten (Hellma PY 221) mit einer Seitenlänge von 10 mm verwendet wurden. Die verwendeten Chemikalien hatten die in Kapitel 2.2 beschriebenen Eigenschaften.

Nach der Herstellung der Proben wurde die Kritikalität der Proben nach der Methode des gleichen Volumens geprüft. Anschließend wurden sie 4 Tage bei 60 °C im Thermostaten temperiert, um die Verschiebung der kritischen Temperatur während der Messung zu minimieren.

Vor dem Start der Brechungsindexmessungen wurde die Entmischungstemperatur der Lösungen bestimmt, so dass am Ende der Messung eine Abschätzung der tatsächlichen kritischen Temperatur für jeden Messpunkt möglich war.

Beim Einsetzten der Proben in die Brechungsindexapparatur musste darauf geachtet werden, dass sie nicht entmischen. Die Proben wurden zuerst im Thermostatbad erwärmt und gut

homogenisiert. Anschließend wurden sie in ein mit vorgeheiztem Wasser (60 °C) gefülltes Becherglas überführt, das als Transportmedium bis zur Apparatur diente.

Der Aufbau der Brechungsindexapparatur ist in Abb. 5.1 dargestellt. Die abgeschmolzene Küvette wurde in einem Durchsichtsthermostaten (T) temperiert. Als Thermostat diente ein Aquarium von 60 dm^3, das mit entsalztem Wasser gefüllt und mit Styropor isoliert war. Für die Thermostatisierung wurde ein Kühlthermostat (Haake F3) (K) und eine Heizvorrichtung (Tronac PTC-41) (H) benutzt. Der Tronac war mit einer gekoppelten Heiz- und Kühlspirale aus Kupfer (HKS) und einem PT 100 Temperaturfühler verbunden. Um eine homogene Temperierung des Bades zu erhalten, wurde die Wasserbadflüssigkeit ständig gerührt. Die Temperatur aus dem Inneren des Bades wurde mit Hilfe eines Quarz Thermometers (Hereus QUAT200) mit einer Genauigkeit von ± 0.01 °C gemessen.

Für die Erstellung der Koexistenzkurven der kritischen Systeme wurde der Brechungsindex in beiden Phasen gemessen. Dazu wurde der Laserstrahl eines He-Ne-Lasers (L) mit der Wellenlänge von 632.8 nm von einem, auf die Spitze gestelltem Strahlteilerprisma (ST) in zwei zueinander parallele Strahlen aufgeteilt. Die zwei Strahlen passierten die obere bzw. untere Phase der Probe.

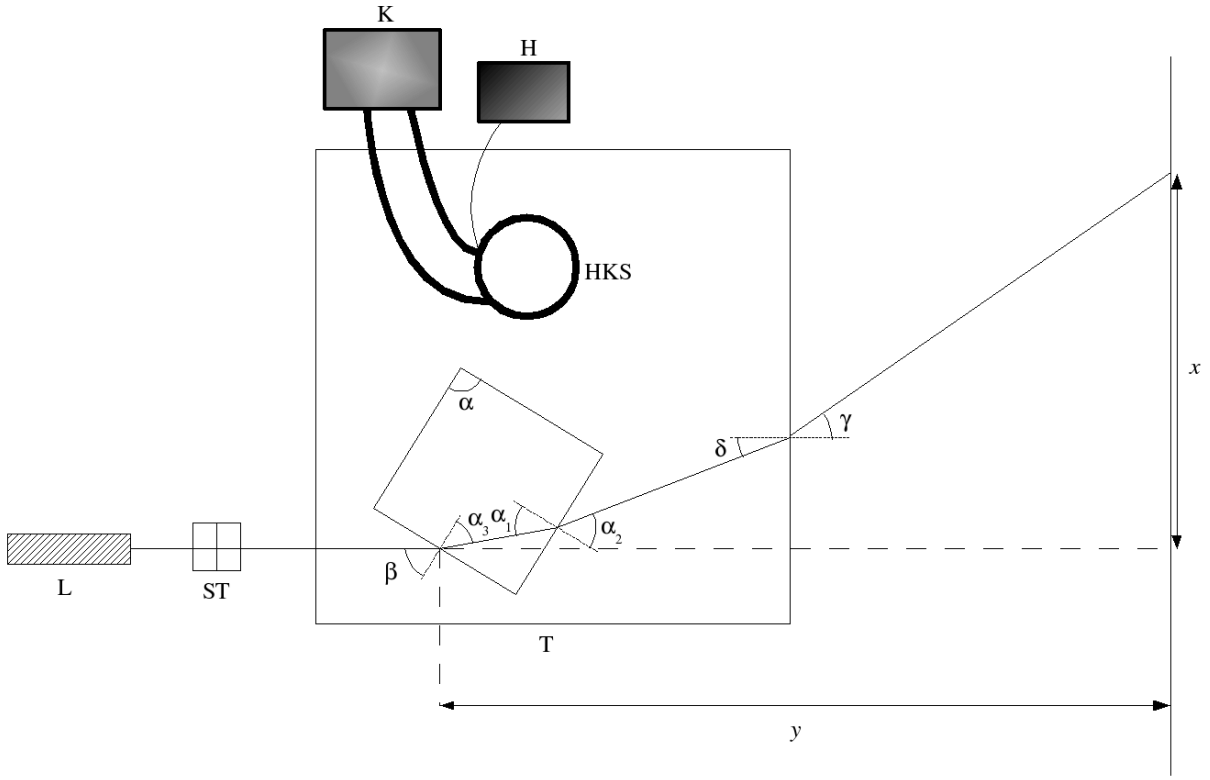

Abb. 5.1 Aufbau der Brechungsindexapparatur. L: Laser; ST: Strahlteilerprisma; K: Kühlthermostat; H: Heizvorrichtung; HKS: Heiz- und Kühlspirale; T: Durchsichtsthermostat.

Die Ablenkung x der Strahlen wurde in der Entfernung y von der Küvette auf einem Schirm, der mit einem Lineal versehen war, abgelesen.

Beim Start der Messung wurde bei der ersten eingestellten Temperatur der minimale Ablenkungswinkel γ^* der Probe bestimmt.[50,57,120] Dazu wurde die Halterung in der sich die Küvette befand so lange gedreht bis die Auslenkung des Laserstrahls, die man auf dem Schirm sehen konnte, minimiert wurde. Bei den nachfolgenden Temperaturen war eine erneute Einstellung dieses minimalen Ablenkungswinkels nicht mehr erforderlich, da die Küvette während der Messung nicht bewegt wurde und die Temperaturänderung während der Messung nur eine minimale vernachlässigbare Änderung dieses Winkels verursachte.

Für die Ermittlung von n_{Probe} erhält man im ersten Schritt anhand des Snellius-Gesetzes:

$$\frac{n_{Probe}}{n_{Wasser}} = \frac{\sin\beta^*}{\sin\alpha_3} = \frac{\sin\alpha_2}{\sin\alpha_1}, \tag{5.12}$$

wobei β^* der Eintrittswinkel des Laserstrahls in die Probe bei minimaler Ablenkung ist. α_1 und α_3 sind im Falle eines symmetrischen Strahlengangs in der Küvette, also wenn der Ablenkungswinkel minimal ist, gleich große Winkel von 45° ($\pi/4$) und $\alpha_2 = \delta^*/2 + \pi/4$. Durch Einsetzen in Gl. (5.12) ergibt sich:

$$\frac{n_{Probe}}{n_{Wasser}} = \sqrt{2}\cdot\sin\left(\frac{\delta^*}{2}+\frac{\pi}{4}\right). \tag{5.13}$$

Im zweiten Schritt muss die Brechung des Lichtes an der Grenzfläche Wasser-Luft betrachtet werden. Dabei hat der Brechungsindex der Luft praktisch den Wert 1, so dass:

$$\frac{n_{Wasser}}{n_{Luft}} \simeq n_{Wasser} = \frac{\sin\gamma^*}{\sin\delta^*}. \tag{5.14}$$

Nun kann δ^* ausgedrückt werden:

$$\delta^* = \arcsin\left(\frac{\sin\gamma^*}{n_{Wasser}}\right). \tag{5.15}$$

Es zeigt sich, dass die Wegdifferenz zwischen dem Aufpunkt des Laserstahls auf die Küvette und dem Austrittspunkt des Strahls aus dem Wasserbad vernachlässigbar klein ist. Dadurch ist:

$$\tan\gamma^* \simeq \frac{x}{y}. \tag{5.16}$$

Durch Einsetzen von γ^* aus Gl. (5.16) in Gl. (5.15) erhält man:

$$\delta^* = \arcsin\left(\frac{\sin\left(\arctan\frac{x}{y}\right)}{n_{Wasser}}\right). \tag{5.17}$$

Damit ist es möglich den Brechungsindex der Probe n_{Probe} zu berechnen, indem δ^* in Gl. (5.13) eingesetzt wird:

$$n_{Probe} = \sqrt{2}\cdot n_{Wasser}\cdot\sin\left(\frac{1}{2}\arcsin\left(\frac{\sin\left(\arctan\frac{x}{y}\right)}{n_{Wasser}}\right)+\frac{\pi}{4}\right). \tag{5.18}$$

Der Brechungsindex des Wassers muss bei der verwendeten Wellenlänge (λ_0 = 632.8 nm) für jede Messtemperatur bekannt sein. Daher wurde für n_{Wasser} folgender extrapolierte Ausdruck, der im Temperaturintervall von 14-100 °C gültig ist, verwendet: $n_{Wasser}(\lambda_0 = 632.8\text{ nm}) = 1.331904 - 9.083295\cdot10^{-5}\cdot(T - T_0)\cdot[1 + 1.49864\cdot10^{-2}\cdot(T - T_0) - 2.479132\cdot10^{-5}\cdot(T - T_0)^2]$ (Lit. 120).

Die Gleichgewichtseinstellung erforderte ~ 8 Stunden. Nur nach dieser Zeit waren zwei klar unterscheidbare Phasen zu beobachten und der Laserstrahl veränderte seine Position auf der Messwand nicht mehr. Um die Bildung von metastabilen Zustände zu vermeiden, wurden mit der Entfernung von der kritischen Temperatur zunehmende Temperaturschritte gewählt.

5.3 Experimentelle Ergebnisse und Auswertung

5.3.1 Primäre Brechungsindexdaten

Die Koexistenzkurven der binären kritischen Mischungen des $C_6mim^+BF_4^-$-Salzes in 1-Butanol, 2-Butanol, 1-Pentanol und 2-Pentanol wurden durch die Bestimmung des Brechungsindexes ermittelt. In Tabelle 5.1 sind die Brechungsindexdaten der vier kritischen Proben aus dem Ein- und Zweiphasenbereich, als Funktion der Temperatur dargestellt. In einer Reihe von Arbeiten wird der Brechungsindex als Ordnungsparameter für die graphische Darstellung der Koexistenzkurven und für die spätere Analyse der Daten verwenden. In dieser Arbeit wurde aber zunächst die Lorenz-Lorentz Funktion als Ordnungsparameter ausgesucht. Diese erlaubt eine leichte Berechnung der Zusammensetzung in den zwei koexistierenden Phasen, da sie in guter Näherung als lineare Kombination der Volumenbrüche dargestellt werden kann [siehe Gl. (5.3)].

Tabelle 5.1 Brechungsindexdaten der kritischen Lösungen der ionischen Flüssigkeit $C_6mim^+BF_4^-$ in verschiedenen Alkoholen. n ist der Brechungsindex der homogenen Lösung. n_o und n_u sind die Brechungsindizes der oberen (alkoholreichen) bzw. unteren (salzreichen) Phase.

1-Butanol			1-Pentanol			2-Butanol			2-Pentanol		
T/K	n		T/K	n		T/K	n		T/K	n	
314.92	1.39560		323.82	1.39983		314.64	1.39339		328.09	1.39449	
313.37	1.39605		321.65	1.40052		313.19	1.39404		325.48	1.39551	
311.72	1.39662		319.88	1.40125		311.38	1.39464		323.30	1.39643	
310.48	1.39712		318.11	1.40186		309.69	1.39520		320.96	1.39726	
309.00	1.39766		316.96	1.40215		308.85	1.39565		319.91	1.39755	
307.38	1.39820		316.45	1.40234		307.75	1.39602		319.23	1.39777	
305.98	1.39872		316.07	1.40251		307.17	1.39620		318.66	1.39797	
305.51	1.39889		315.77	1.40255		306.48	1.39652		318.13	1.39816	
304.92	1.39907		315.45	1.40282		305.72	1.39683		318.00	1.39829	
304.54	1.39923		315.41	1.40282		305.25	1.39700		317.83	1.39832	
304.15	1.39928		315.37	1.40283		304.88	1.39716		317.66	1.39845	
304.10	1.39928		315.30	1.40284		304.56	1.39720		317.51	1.39848	
304.28	1.39926		315.25	1.40285		304.17	1.39736		317.47	1.39848	
304.02	1.39929		315.20	1.40286		303.74	1.39752		317.39	1.39850	
303.98	1.39941		315.18	1.40297		303.30	1.39769		317.37	1.39861	
303.89	1.39942		315.16	1.40286		303.20	1.39770		317.325	1.39861	
303.85	1.39942		315.11	1.40298		303.15	1.39770		T/K	n_o	n_u
303.78	1.39943		T/K	n_o	n_u	303.13	1.39771		317.315	1.39774	1.39949
303.74	1.39944		315.09	1.40233	1.40363	303.11	1.39771		317.30	1.39753	1.39971
303.72	1.39944		315.08	1.40201	1.40396	303.09	1.39771		317.28	1.39731	1.40004
303.69	1.39944		315.07	1.40190	1.40418	303.06	1.39772		317.24	1.39710	1.40026
303.67	1.39945		315.02	1.40158	1.40440	T/K	n_o	n_u	317.20	1.39678	1.40059
303.65	1.39945		314.96	1.40137	1.40462	303.04	1.39635	1.39909	317.09	1.39658	1.40094
T/K	n_o	n_u	314.90	1.40117	1.40496	303.02	1.39591	1.39953	316.92	1.39627	1.40140
303.63	1.39879	1.40022	314.79	1.40097	1.40530	302.98	1.39569	1.39975	316.69	1.39620	1.40198
303.61	1.39814	1.40087	314.62	1.40077	1.40565	302.93	1.39548	1.40008	316.39	1.39603	1.40246
303.59	1.39771	1.40120	314.38	1.40059	1.40601	302.89	1.39527	1.40041	316.07	1.39586	1.40305
303.54	1.39738	1.40175	314.05	1.40042	1.40659	302.80	1.39495	1.40075	315.45	1.39574	1.40379
303.45	1.39695	1.40220	313.41	1.40030	1.40734	302.69	1.39474	1.40120	314.86	1.39572	1.40442
303.35	1.39664	1.40265	312.94	1.40037	1.40784	302.56	1.39454	1.40165	313.62	1.39590	1.40558
303.22	1.39632	1.40310	311.91	1.40041	1.40895	302.37	1.39434	1.40211	312.26	1.39610	1.40686
303.00	1.39602	1.40367	311.01	1.40065	1.40962	301.98	1.39394	1.40314	310.93	1.39651	1.40791
302.72	1.39573	1.40435	309.67	1.40084	1.41066	301.87	1.39385	1.40326	309.52	1.39693	1.40897
302.48	1.39554	1.40492	308.37	1.40123	1.41148	301.43	1.39368	1.40407	307.19	1.39768	1.41046
301.91	1.39527	1.40575	306.89	1.40165	1.41253	300.65	1.39355	1.40525	305.33	1.39836	1.41167
301.11	1.39515	1.40692	304.92	1.40212	1.41354	299.69	1.39355	1.40644			
299.95	1.39517	1.40813				298.20	1.39371	1.40790			
298.35	1.39524	1.40971				296.17	1.39404	1.40973			
296.43	1.39567	1.41121				293.58	1.39496	1.41182			
294.63	1.39607	1.41246									
293.37	1.39653	1.41344									

In Abb. 5.2 sind die so erhaltenen Koexistenzkurven zu sehen. Es wurde die reduzierte Temperatur ε als Funktion der Differenz K - K_c (K_c ist der Wert von K bei der kritischen Temperatur) dargestellt. Man kann beobachten, dass die erhaltenen Kurven eine „Bananen"-Form haben. Dies impliziert, dass zum gleichen K-Wert im Bereich negativer ΔK zwei reduzierte Temperaturen gehören. Im homogenen Bereich hängt K linear von der Temperatur ab, was auch verständlich ist, da K von der Dichte abhängt und zwischen der Dichte und der Temperatur eine lineare Beziehung besteht. Die Übereinstimmung der Ergebnisse für die vier

Konzentrationen ist in diesem Bereich fast perfekt. Die Temperaturabhängigkeit von K ist für die vier Lösungen im homogenen Bereich fast identisch.

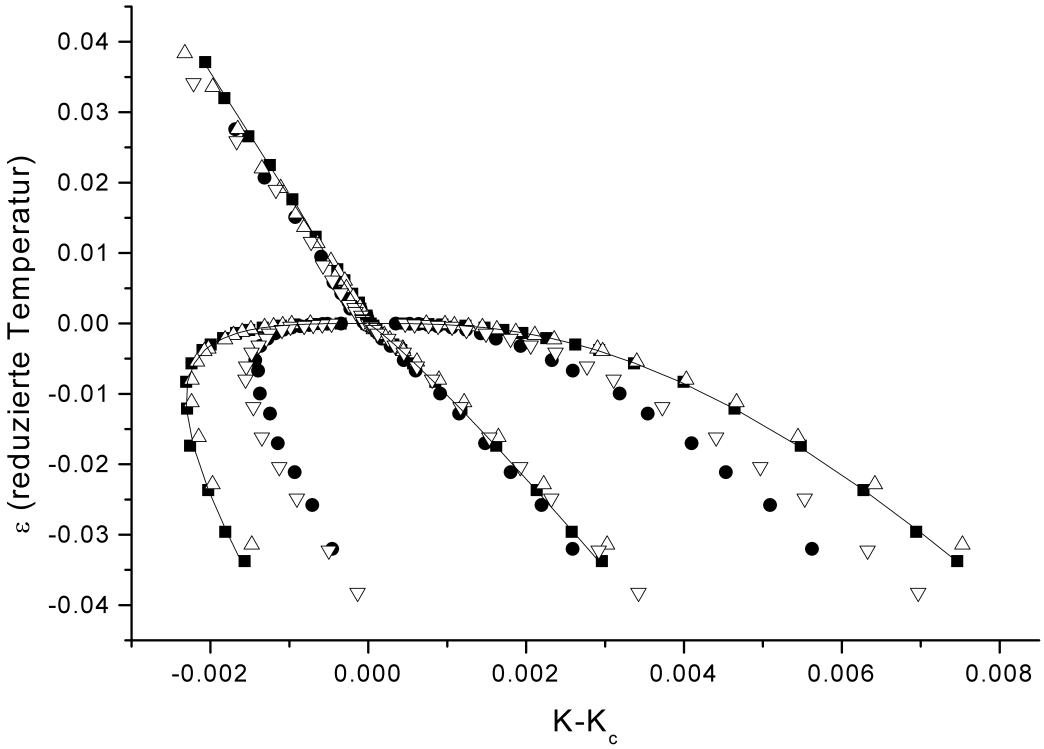

Abb. 5.2 Koexistenzkurven der kritischen Lösungen von $C_6mim^+BF_4^-$ in 1-Butanol (■), 2-Butanol (△), 1-Pentanol (●) und 2-Pentanol (▽). Es wird die reduzierte Temperatur ε als Funktion der Differenz der Lorenz-Lorentz Funktion bei einer bestimmten Temperatur und dem Wert der Funktion bei der kritischen Temperatur (K - K_c) dargestellt. Die durchgezogenen Linien für die 1-Butanol Lösung ergeben sich aus dem Fit des Durchmessers K_m mit Gl. (5.11), unter Berücksichtigung des linearen und des (1 - α) Terms und dem Fit der Differenz ΔK mit Gl. (5.10), wo $\beta = 0.325$ und eine Wegner-Korrektur berücksichtigt wird.

Eine ähnlich gute Übereinstimmung besteht auch bei dem Durchmesser der Koexistenzkurven. Bei großer Entfernung von der kritischen Temperatur ist allerdings eine kleine Abweichung zwischen den primären und sekundären Alkoholen festzustellen. Der Durchmesser ist leicht gekrümmt, so dass die Regel des geradlinigen Durchmessers in der Nähe des kritischen Punktes nicht perfekt erfüllt wird. Die Steigung des Durchmessers hat das selbe Vorzeichen wie im Einphasenbereich, ist aber absolut kleiner. Der Zweig der Koexistenzkurve bei positiven Werten von K - K_c kann der $C_6mim^+BF_4^-$-reichen Phase zugeordnet werden, da das Salz einen größeren Brechungsindex hat als die Alkohole. Bei allen untersuchten Systeme kann man feststellen, dass K in der ionischen (salzreichen) Phase mit der Entfernung zur kritischen Temperatur monoton zunimmt. Dagegen ändert die Steigung in der organischen (alkoholischen) Phase bei zunehmender reduzierten Temperatur ihr Vorzeichen. Nach dem Vorzeichenwechsel nimmt der Wert von K mit größer werdenden Entfernung zur kritischen Temperatur wieder zu. Dieses Phänomen kann wie folgt erklärt

werden: der Brechungsindexunterschied der beiden Komponenten ist ziemlich klein und die Konzentration des Salzes in der organischen Phase wird ab einem bestimmten Punkt so klein, dass der Verlauf der Koexistenzkurve in der organischen Phase im Prinzip durch die Zunahme der Dichte des Alkohols mit steigender Temperatur verursacht wird. Vergleicht man die verschiedenen Alkohole, so besteht ein Unterschied zwischen den Butanol- und Pentanol-Systemen. Die Kurven der Systeme mit analogen primären und sekundären Alkoholen stimmen ziemlich gut überein (vor allem bei den Systemen mit Butanol). Die Koexistenzkurven der Butanole sind breiter als die der Pentanollösungen. Unter den Butanolen bzw. Pentanolen sind kleine Abweichungen zu beobachten. Im Falle des Systems mit 2-Butanol sind beide Zweige der Koexistenzkurve, im Vergleich zum System mit 1-Butanol, zu höheren Werten von K - K_c verschoben. Bei den Systemen mit Pentanol sind die Kurven des Systems mit 2-Pentanol ein bisschen breiter als die des Systems mit 1-Pentanol. Dieses Verhalten ist besonders in der ionischen Phase ausgeprägt. Die letzten zwei Bemerkungen bedingen, dass die Durchmesser der Systeme mit den sekundären Alkoholen im Vergleich zu denen mit den primären Alkoholen leicht zu größeren K - K_c Werten verschoben sind.

5.3.2 Analyse der Lorenz-Lorentz Funktion

Um das kritische Verhalten eines Systems (Ising oder Mean-Field) bestimmen zu können, muss der Wert von β bestimmt werden. Für Ising-Systeme müsste man für β einen Wert von 0.326 erhalten. Für Mean-Field-Systeme würde man $\beta = 0.5$ erwarten. Wenn die Wegner-Korrekturen aus Gl. (5.10) nicht berücksichtigt werden, kann ΔK durch eine einfache Potenzfunktion (mit dem Exponenten β) beschrieben werden. Das bedeutet, dass die Punkte in einer doppeltlogarithmischen Auftragung durch eine Gerade mit der Steigung β beschrieben werden können. In Abb. 5.3a ist für die vier kritischen Systeme die Differenz der Werte der Lorenz-Lorentz Funktion ΔK aus den zwei koexistierenden Phasen in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε dargestellt. ΔK ist für beide Butanol-Systeme fast gleich, da die K - K_c Werte des 2-Butanol Systems bei beiden Zweigen der Koexistenzkurve zu höheren K - K_c Werten verschoben sind. Daher wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abb. 5.3a die Datensätze des 1-Butanol Systems zu höheren ΔK Werten verschoben. In dieser Darstellung kann man sehen, dass die Daten aller untersuchten kritischen Systeme sehr gut durch eine lineare Funktion beschrieben werden können. Man kann keine Abweichungen der Punkte von den Geraden bei höheren ε-Werten beobachten. Das bedeutet, dass kein

Anzeichen eines „scharfen Crossovers" vorhanden ist. Die geringe Streuung der Punkte in der Nähe der kritischen Temperatur ist vermutlich auf die Ungenauigkeit der Abschätzung der kritischen Temperatur zurückzuführen. Es wurde angenommen, dass sich die kritische Temperatur während der Messung linear mit der Zeit verschiebt.

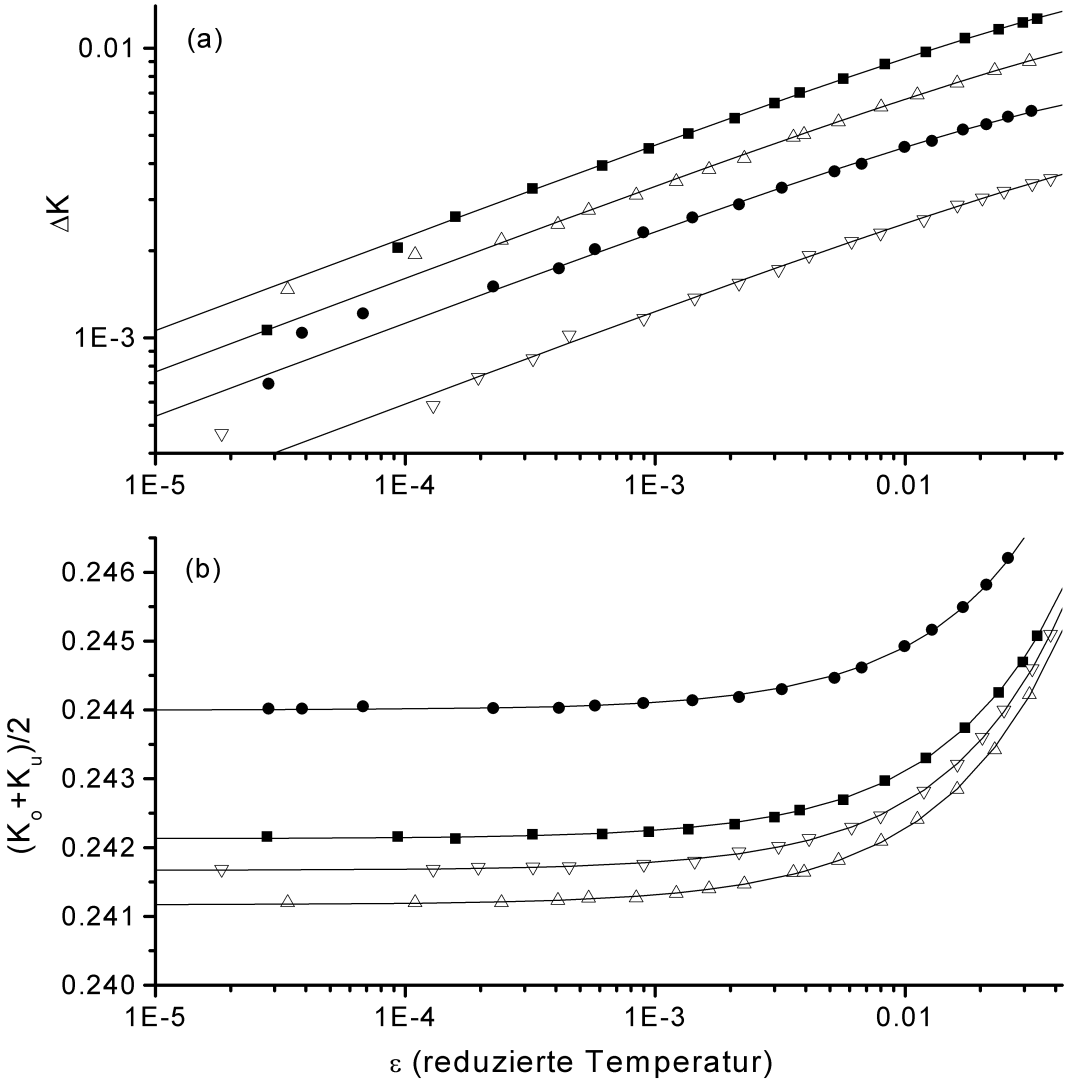

Abb. 5.3 Die Differenz ΔK (a) und der Durchmesser (b) der Koexistenzkurven als Funktion der reduzierten Temperatur ε, in einer logarithmischen Darstellung. Zur besseren Darstellung wurden die Daten relativ zueinander verschoben. Für die Bedeutung der Symbole siehe Abb. 5.2. Die Kurven sind die besten Fits, die (a) für ΔK mit $\beta = 0.325$ und einer Wegner-Korrektur und (b) für den Durchmesser mit dem linearen und dem $(1 - \alpha)$ Term erhalten wurden.

In Tabelle 5.2 sind die Parameter der Fits, durch welche die Daten in Abb. 5.3a beschrieben wurden, dargestellt. Es wurden mehrere Fits durchgeführt. Zunächst wurde der Exponent β als ein freier Parameter behandelt. In diesem Fall erhielt man für β Werte, die kleiner sind als 0.325. Da β im Falle eines klassischen Systems den Wert von 0.5 hat, kann man bei den

vorliegenden Systemen, bei denen β sogar kleiner ist als der Ising-Wert, behaupten, dass deren Verhalten grundsätzlich dem Ising-Typ entspricht. Bei den weiteren Fits wurde β festgehalten und mit dem Ising-Wert identifiziert. Zunächst wurden keine Wegner-Korrekturen berücksichtigt. Anschließend wurden Fits mit einer oder zwei Wegner-Korrekturen durchgeführt [siehe Gl. (5.10)]. Wenn β auf den Ising-Wert festgehalten wird, ist die Beschreibung der Punkte durch den Fit nicht gut. Um die Qualität der Fits zu verbessern, muss zusätzlich eine Wegner-Korrektur berücksichtigt werden. In Abb. 5.3a sind die Fits mit einer Wegner-Korrektur dargestellt. Die Werte von B_1 sind im Falle aller untersuchten Systeme negativ. Diesem Verhalten entsprechen die Ergebnisse der Fits mit freien Exponenten, die kleinere Werte für β ergaben, als nach dem Ising-Modell erwartet wurde. Die Qualität der Fits verbessert sich nicht, wenn eine zweite Wegner-Korrektur berücksichtigt wird. Im Falle der sekundären Alkohole wird er sogar schlechter. Außerdem ist der Fehler in der Abschätzung von B_2 in einigen Fällen größer als dessen tatsächlicher Wert. Man kann also behaupten, dass bei der Beschreibung der Daten eine Wegner-Korrektur ausreichend ist.

Tabelle 5.2 Aus Gl. (5.10) resultierende Fitparameter der Koexistenzkurven. Der Ordnungsparameter ist die Differenz der Lorenz-Lorentz Funktion ΔK aus den koexistierenden Phasen.

Lösungsmittel	β	B	B_1	B_2	$\chi^2\ 10^{-9}$
1-Butanol	0.2930 ± 0.0056	0.0250 ± 0.0006			24.1
	0.325	0.0287 ± 0.0003			72.3
	0.325	0.0320 ± 0.0003	-0.798 ±0 .062		7.67
	0.325	0.0312 ± 0.0006	-0.260 ± 0.344	-2.49 ± 1.56	6.91
1-Pentanol	0.2773 ± 0.0038	0.0160 ± 0.0003			5.72
	0.325	0.0198 ± 0.0003			53.4
	0.325	0.0227 ± 0.0003	-1.051 ± 0.096		8.45
	0.325	0.0237 ± 0.0005	-1.953 ± 0.414	4.38 ± 1.98	6.93
2-Butanol	0.2901 ± 0.0042	0.0250 ± 0.0005			12.7
	0.325	0.0295 ± 0.0004			65.8
	0.325	0.0323 ± 0.0004	-0.776 ± 0.099		15.7
	0.325	0.0325 ± 0.0008	-0.975 ± 0.519	0.97 ± 2.47	16.7
2-Pentanol	0.2935 ± 0.0045	0.0094 ± 0.0002			2.45
	0.325	0.0108 ± 0.0001			9.05
	0.325	0.0119 ± 0.0001	-0.678 ± 0.076		1.89
	0.325	0.0118 ± 0.0003	-0.587 ± 0.412	-0.40 ± 1.76	2.01

Die in Abb. 5.3b dargestellten Durchmesser der Koexistenzkurven wurden mit Hilfe von Gl. (5.11) beschrieben. Auch in diesem Fall wurden mehrere Fits durchgeführt. Ein Teil der so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Wie man in Abb. 5.2 sehen kann, sind die Durchmesser nicht perfekt geradlinig. Diese Beobachtung wird auch von den Ergebnissen der Fits bestätigt, die nur eine lineare Temperaturabhängigkeit berücksichtigen. Eine noch schlechtere Beschreibung der Punkte wird durch den Fit mit Gl. (5.11), die nur den

2β Term beinhaltet, erreicht. Dieser 2β Term ist viel diskutiert[121-123] und wird im Allgemeinen mit der Wahl eines falschen Ordnungsparameters[119] für die Darstellung der Koexistenzkurven in Verbindung gebracht. Die Fits mit Gl. (5.11), unter alleiniger Berücksichtigung des (1 - α) Terms, scheinen die besten zu sein. Eine vergleichbar gute Beschreibung der Punkte erreicht man, wenn zusätzlich dazu der lineare Term eingeführt wird. Die in Abb. 5.2 und 5.3b eingezeichneten Kurven wurden mit den Parametern der Fits aus Gl. (5.11), unter Berücksichtigung des linearen und des (1 - α) Terms, erhalten.

Tabelle 5.3 Parameter aus den Fits der Durchmesser der Koexistenzkurven. Der Ordnungsparameter ist die Lorenz-Lorentz Funktion.

Lösungsmittel	K_c	$A\ 10^{-2}$	$C\ 10^{-2}$	$D\ 10^{-2}$	$\chi^2\ 10^{-10}$
	0.24217 ± 0.00001	8.718 ± 0.097			18.6
	0.24212 ± 0.00001			5.977 ± 0.033	4.54
1-Butanol	0.24194 ± 0.00004		2.633 ± 0.087		160
	0.24213 ± 0.00001	1.307 ± 1.053		5.082 ± 0.722	4.38
	0.24212 ± 0.00001	6.754 ± 0.329	0.606 ± 0.100		5.50
	0.24403 ± 0.00001	8.349 ± 0.098			16.2
	0.24399 ± 0.00001			5.648 ± 0.046	7.80
1-Pentanol	0.24385 ± 0.00004		2.406 ± 0.086		147
	0.24400 ± 0.00001	2.116 ± 1.355		4.219 ± 0.916	7.16
	0.24399 ± 0.00001	6.759 ± 0.427	0.469 ± 0.124		8.86
	0.24124 ± 0.00002	9.730 ± 0.143			26.9
	0.24118 ± 0.00001			6.598 ± 0.033	3.20
2-Butanol	0.24099 ± 0.00004		2.829 ± 0.093		133
	0.24117 ± 0.00001	-0.652 ± 1.004		7.039 ± 0.680	3.33
	0.24116 ± 0.00001	6.858 ± 0.301	0.854 ± 0.088		3.73
	0.24171 ± 0.00001	9.036 ± 0.078			15.0
	0.24165 ± 0.00001			6.251 ± 0.035	6.18
2-Pentanol	0.24145 ± 0.00005		2.803 ± 0.098		239
	0.24167 ± 0.00001	3.099 ± 0.745		4.110 ± 0.515	3.06
	0.24166 ± 0.00001	7.409 ± 0.227	0.517 ± 0.071		3.54

5.3.3 Abschätzung der Zusammensetzung

Es ist üblich, dass die Brechungsindexdaten zur Berechnung von thermodynamischen Konzentrationen, wie z.B. der Molen-, Massen- oder Volumenbruch einer der Komponenten benutzt werden. In einem Zweikomponentensystem ist die Bestimmung der Zusammensetzung der zwei koexistierenden Phasen relativ einfach [siehe Gl. (5.7)]. Um den Molenbruch bestimmen zu können, werden die Temperaturabhängigkeiten der Massendichte der Komponenten[79] und die molekulare Polarisierbarkeiten α_i benötigt. Um die Letzteren bei der verwendeten Wellenlänge ermitteln zu können, wurde der Brechungsindex der Reinstoffe mit der im Kapitel 5.2 beschriebenen Apparatur bestimmt (Tabelle 5.4). Mit den im Kapitel 4.3 angegeben Dichtedaten erhält man die Polarisierbarkeiten (siehe Tabelle 5.4). Die

temperaturgemittelten Werte der Polarisierbarkeiten sind: $\alpha^0_{\text{1-Butanol}} = 8.7098 \cdot 10^{-24}$ cm^3, $\alpha^0_{\text{2-Butanol}} = 8.7175 \cdot 10^{-24}$ cm^3, $\alpha^0_{\text{1-Pentanol}} = 1.0549 \cdot 10^{-23}$ cm^3, $\alpha^0_{\text{2-Pentanol}} = 1.0553 \cdot 10^{-23}$ cm^3 und $\alpha^0_{\text{Salz}} = 2.2466 \cdot 10^{-23}$ cm^3.

Tabelle 5.4 Parameter des Brechungsindexes und der Polarisierbarkeit der Reinstoffe, erhalten aus Fits mit einer Gleichung der Form: $x(T) = x_{298} + x_1 \cdot \Delta T$, wobei $x = n$ bzw. α. Die Referenztemperatur ist 298.15 K.

Substanz	n_{298}	n_1 10^{-4}/K^{-1}	α_{298} 10^{-23}/cm^3	α_1 10^{-27}/cm^3 K^{-1}
1-Butanol	1.39313	-4.057	0.87038	0.4682
1-Pentanol	1.40443	-3.827	1.05422	0.9901
2-Butanol	1.39181	-4.540	0.87121	0.5278
2-Pentanol	1.40151	-4.337	1.05503	1.2724
$C_6mim^+BF_4^-$	1.42371	-2.555	2.24513	1.3576

Die Abweichungen zwischen den experimentellen Dichten und den aus den Reinstoffdaten berechneten sind sehr klein (bis zu + 0.4 %) und werden vernachlässigt. Die Existenz eines kleinen positiven Exzessvolumens ist normal bei Lösungen, die eine Phasentrennung aufweisen. Mit Hilfe der ermittelten Polarisierbarkeiten und der Annahme der perfekten Additivität der Molekularvolumen kann die Lorenz-Lorentz Funktion in der homogenen Phase berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen werden. In dem vorliegenden Fall sind die experimentellen Werte ein bisschen größer (bis < 0.4 %) als die berechneten (siehe Tabelle 5.5). Dieses Ergebnisse sind ziemlich schwierig zu erklären, da man auf Grund des positiven Exzessvolumens erwarten würde, dass die experimentellen Werte von K kleiner sein sollten als die theoretischen. Offensichtlich erklärt das Exzessvolumens die Konzentrationsabhängigkeit von K nicht. Benutzt man die K-Werte der kritischen Konzentration, um mit Hilfe der Reinstoffdaten die Molenbrüche zurückzurechnen, so ergeben sich bis zu 30 % (beim System mit 2-Pentanol) größere Werte als sie der Einwaagekonzentration entsprechen (Tabelle 5.5). Die Ursache der Abweichungen, die bei der Berechnung der Zusammensetzungen erscheinen, könnte die Abhängigkeit der Polarisierbarkeiten α_i von der Temperatur und vor allem von der Konzentration sein. Es ist möglich, dass sich die Polarisierbarkeit des Salzes stark ändert, wenn das Salz in Lösung mit einem Alkohol geht. Die Kationen des Salzes werden dabei besser gelöst als dessen Anionen. Dazu könnte zusätzlich die Präsenz der Ionen in der Lösung die Polarisierbarkeit des Alkohols verändern. Da die Abschätzungen der Konzentrationen aus dem Brechungsindex und den Reinstoffdaten keine sinnvolle Berechnung der Konzentrationen ermöglichen, muss Gl. (5.7) modifiziert werden.

Tabelle 5.5 Molenbrüche und *K* (Lorenz-Lorentz Funktion) Werte der kritischen Proben im homogenen Bereich. Die Tabelle enthält die experimentellen und die berechneten Daten (ohne bzw. mit Berücksichtigung eines Korrekturfaktors) sowie die relativen Fehler.

Lösungsmittel	$K_{exp.}$	ohne Korrekturfaktor		mit Korrekturfaktor	
		$K_{theoretisch}$	relativer Fehler	$K_{theoretisch}$	relativer Fehler
1-Butanol	0.24213	0.24175	-0.00155	0.24214	0.00007
1-Pentanol	0.24402	0.24387	-0.00061	0.24402	-0.00001
2-Butanol	0.24120	0.24085	-0.00143	0.24124	0.00018
2-Pentanol	0.24168	0.24128	-0.00166	0.24166	-0.00009
Lösungsmittel	$x_{exp.}$	ohne Korrekturfaktor		mit Korrekturfaktor	
		$x_{theoretisch}$	relativer Fehler	$x_{theoretisch}$	relativer Fehler
1-Butanol	0.1193	0.1322	0.1084	0.1188	-0.0045
1-Pentanol	0.1350	0.1433	0.0614	0.1352	0.0011
2-Butanol	0.1077	0.1187	0.1022	0.1063	-0.0129
2-Pentanol	0.1184	0.1364	0.1524	0.1193	0.0078

Bei den vorliegenden Systemen ist zu erwarten, dass das Verhältnis $K_{exp.}/K_{theoretisch}$ ein Maximum bei der kritischen Konzentration haben sollte. Je System sind nur drei dieser Verhältnisse bekannt: die der zwei Reinstoffe und die der kritischen Konzentration. Bei den Reinstoffen stimmen $K_{exp.}$ und $K_{theoretisch}$ überein, so dass ihr Verhältnis 1 ist. Um drei Punkte mit einer Funktion zweiten Grades beschreiben zu können, muss deren Maximum bei 0.5 liegen. Man muss daher mit Hilfe eines Symmetrisierungsfaktors p eine neue Konzentrationsvariable y_{Salz} definieren, so dass die kritische Konzentration mit dieser neuen Variablen bei 0.5 liegt. Die Molenbrüche werden in folgender Weise umgeformt:

$$y_{Salz} = \frac{x_{Salz}}{x_{Salz} + p \cdot \left(1 - x_{Salz}\right)}, \tag{5.19}$$

wobei

$$p = \frac{x^c_{Salz}}{1 - x^c_{Salz}}. \tag{5.20}$$

Nun ist es möglich eine Funktion $f(y_{\mathrm{Salz}})$ zu konstruieren:

$$f\left(y_{Salz}\right) = \frac{K_{\mathrm{exp.}}}{K_{theoretisch}} = 1 + 4 \cdot \frac{K^c_{\mathrm{exp.}} - K^c_{theoretisch}}{K^c_{theoretisch}} \cdot y_{Salz} \cdot \left(1 - y_{Salz}\right), \tag{5.21}$$

wobei $K^c_{exp.}$ und $K^c_{theoretisch}$ die Werte der kritischen Zusammensetzung sind. Dadurch kann das Verhältnis zwischen dem experimentellen und dem berechneten *K* bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt werden. Diese Funktion kann mit Hilfe von Gl. (5.19) und (5.20) in eine vom Molenbruch abhängige Funktion $f(x_{\mathrm{Salz}})$ umgewandelt werden. Diese Funktion stellt nun einen Faktor dar, mit dem die berechnete Lorenz-Lorentz Funktion korrigiert werden muss:

$$K_{\exp.} = f\left(x_{Salz}\right) \cdot \frac{4\pi \cdot \left(\alpha_{Salz} \cdot x_{Salz} + \alpha_{Alkohol} \cdot \left(1 - x_{Salz}\right)\right)}{3 \cdot \left(x_{Salz} \frac{M_{Salz}}{\rho_{m,Salz} \cdot N_A} + \left(1 - x_{Salz}\right) \frac{M_{Alkohol}}{\rho_{m,Alkohol} \cdot N_A}\right)}. \tag{5.22}$$

Dadurch erreicht man eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen Daten im homogenen Bereich. $f(x_{\mathrm{Salz}})$ ist temperaturunabhängig. Die Temperaturabhängigkeit von $K_{exp.}$ wird mit Hilfe dieser Korrektur im homogenen Bereich gut beschrieben (siehe Tabelle 5.5).

Gl. (5.22) wird zur Berechnung der Zusammensetzung der zwei koexistierenden Phasen nach der Entmischung benutzt. Aus den Molenbrüchen können anschließend die Massen- und Volumenbrüche berechnet werden [siehe Gl. (5.8) und (5.9)].

Die Ergebnisse dieser Abschätzungen sind für alle untersuchten Systeme in Abb. 5.4 dargestellt. Damit bei der Analyse der Daten die verschieden Systeme miteinander verglichen werden können, wurden nicht die üblichen Größen x, w und Φ sondern die entsprechenden reduzierten Größen verwendet. Der Wert der Konzentrationsvariablen im homogenen Bereich wurde mit Hilfe der Einwaagekonzentration berechnet. Die Koexistenzkurven, die den Molenbruch als Ordnungsparameter haben (Abb. 5.4a), sind am unsymmetrischsten und erinnern in gewisser Weise an die Asymmetrie, die in Abb. 5.2 zu sehen war. Wenn der Massenbruch als Ordnungsparameter gewählt wird (Abb. 5.4b), werden die Koexistenzkurven relativ symmetrisch. Man kann eine leichte Verlagerung des Durchmessers in die Richtung des lösungsmittelarmen Zweiges beobachten. Im Falle des Volumenbruchs als Ordnungsparameter (Abb. 5.4c) ist die Symmetrie der Kurven besser als beim Molenbruch aber schlechter als beim Massenbruch. Bei den Koexistenzkurven mit K als Ordnungsparameter konnte man einen starken Unterschied zwischen den Zweigen der Systeme mit Butanol und Pentanol beobachten. Dieser starke Unterschied besteht bei der Wahl der thermodynamischen Variablen nicht mehr. Nur bei der Darstellung mit den Molenbrüchen als Ordnungsparameter kann ein kleiner Unterschied zwischen den Lösungen mit den zwei Alkoholtypen beobachtet werden. Am deutlichsten ist dieser Unterschied in der ionischen Phase sichtbar und bewirkt auch den Unterschied, der bei dem Durchmesser zu sehen ist. In der organischen Phase kann man unabhängig vom gewählten Ordnungsparameter keine großen Unterschiede zwischen den vier untersuchten Systemen feststellen. Weit weg von T_c kann man aber sehen, dass die organischen Phasen der pentanolhaltigen Systeme salzärmer sind. Bei den Koexistenzkurven mit den Massen- bzw. Molenbrüchen als Ordnungsparameter kann man in der salzreichen Phase einen, mit der Temperatur steigenden,

Unterschied zwischen den Systemen mit primären und sekundären Alkoholen feststellen. Bei der Analyse von *K* konnte derartiges nicht beobachtet werden.

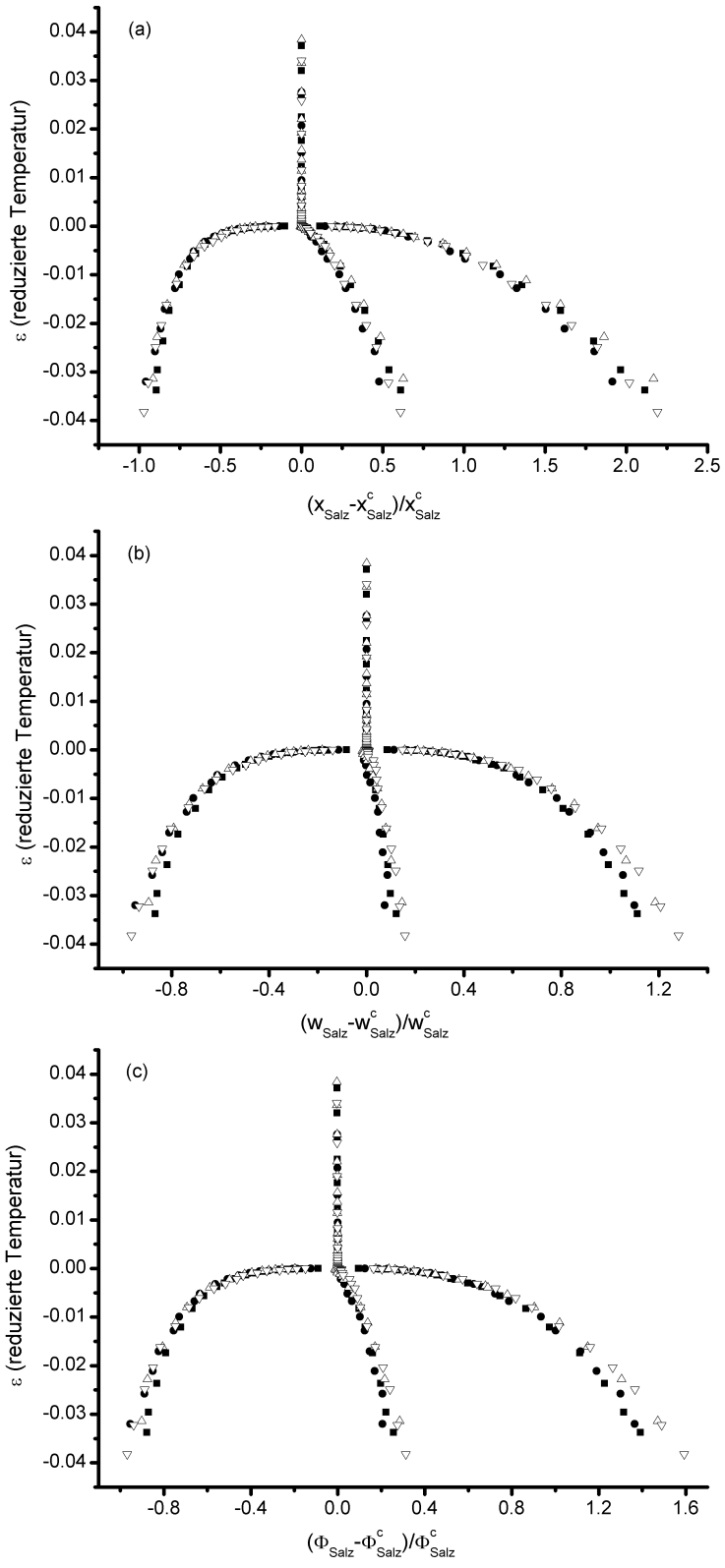

Abb. 5.4 Die Koexistenzkurven der untersuchten Lösungen mit dem Molen- (a), Massen- (b) und Volumenbruch (c) als Ordnungsparameter. Für die Darstellung wurden die „reduzierten" Größen verwendet. Die Bedeutung der Symbole ist dieselbe wie in Abb. 5.2.

Bei ~ 10 °C unter der Entmischungstemperatur ist der Salzgehalt der organischen Phase sehr niedrig (~ 1 %). Am deutlichsten ist dies bei den Koexistenzkurven mit dem Molenbruch als Ordnungsparameter. Der reduzierte Molenbruch nähert sich sehr stark dem Wert von -1, was einer Konzentration von 0 % Salz entspricht. Die salzreiche Phase enthält dagegen noch immer einen beträchtlichen Anteil an Alkohol.

Ein wichtiger Aspekt bei der oben erwähnten Abschätzung der Zusammensetzungen aus den zwei koexistierenden Phasen ist die Kontrolle der Richtigkeit der Ergebnisse. Für die Ermittlung der Zusammensetzung in den zwei Phasen sind aber keine unabhängigen, zugänglichen Methoden vorhanden. Zur Kontrolle können wir aber auf die im Kapitel 2 erwähnten und beschriebenen Phasendiagramme der Lösungen von $C_6mim^+BF_4^-$ in verschiedenen Lösungsmitteln zurückgreifen. Diese Phasendiagramme wurden durch die direkte Beobachtung der Phasentrennungen erstellt und die analysierten Proben hatten unterschiedliche, durch Einwaage bekannte Zusammensetzungen. Wenn die mit Hilfe des Brechungsindexes berechneten Konzentrationen richtig sind, dann sollten die Phasendiagramme, die aus den Brechungsindexmessungen erhalten wurden, mit denen, die mit der sogenannten visuellen Methode bestimmt wurden, übereinstimmen. Abb. 5.5 zeigt den Vergleich zwischen den Phasendiagrammen, die nach den beiden Methoden erhalten wurden.

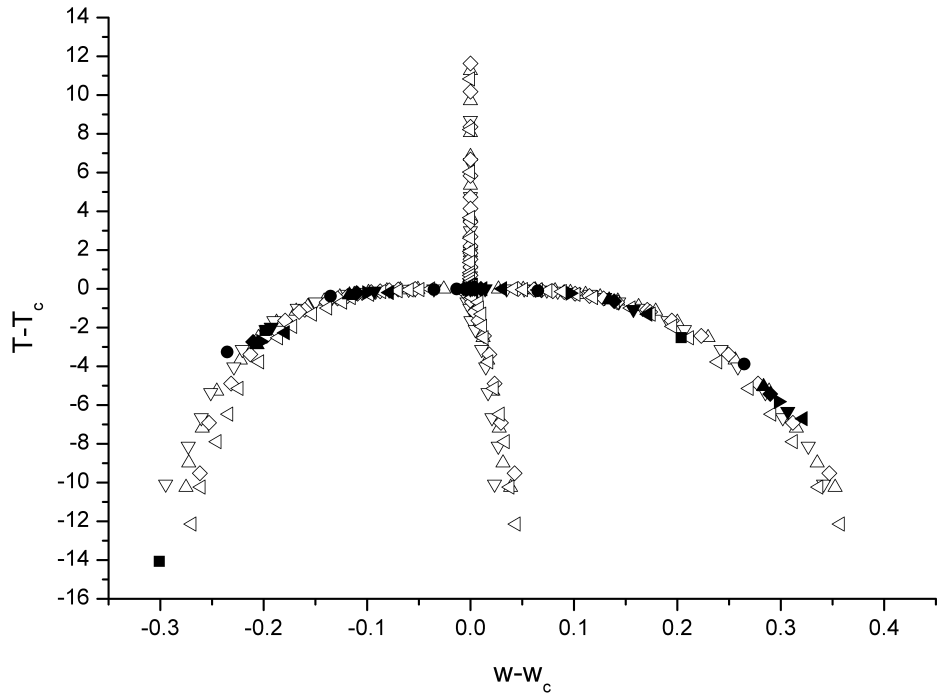

Abb. 5.5 Vergleich zwischen den Koexistenzkurven der kritischen Lösungen der ionischen Flüssigkeit $C_6mim^+BF_4^-$ in 1-Butanol (△), 1-Pentanol (▽), 2-Butanol (◇) und 2-Pentanol (◁) aus diesem Kapitel und den Phasendiagrammen von $C_6mim^+BF_4^-$ in Wasser (■), 1-Propanol (●), 1-Butanol (▲), 2-Butanol (▼), 1-Pentanol (◆), 2-Pentanol (◀) und 1-Hexanol (▶) aus Kapitel 2. Es wurde T - T_c als Funktion der Differenz des Massenbruches bei einer bestimmten Temperatur und dem Massenbruch bei der kritischen Temperatur (w - w_c) dargestellt.

Es ist befriedigend, dass die Daten übereinstimmen. Dies bestätigt die Richtigkeit der angewandten Abschätzungsmethode der Konzentrationen. Anderseits beweist es die Reinheit der Substanzen, da bei den mit der visuellen Methode bestimmten Phasendiagrammen in Dreistoffsystemen die Maxima nicht mit dem kritischen Punkt übereinstimmen.

5.3.4 Analyse der Koexistenzkurven mit dem Volumen-, Massen- und Molenbruch als Ordnungsparametern

Tabelle 5.6 enthält die Ergebnisse der Analyse der Koexistenzkurven für die verschiedenen Ordnungsparameter. Für die verschiedenen Variablen ergeben sich für β größere Werte als bei der Analyse von K (siehe Tabelle 5.2). Wenn der Molenbruch als Ordnungsparameter gewählt wird, erhält man für β Werte nahe dem Ising-Wert. Die Beschreibung der Daten mit einem freien Exponenten β ist besser als die mit einem festgehaltenen Ising-Wert von β und einer Wegner-Korrektur. Während man bei dem Molenbruch als Ordnungsparameter keine systematische Abweichung vom Ising-Wert feststellt, sind die Werte von β bei der Beschreibung mit dem Volumen- oder Massenbruch deutlich kleiner als der Ising-Wert, was sich auch in einem negativen Wert der Wegner-Korrektur wiederspiegelt. Die doppeltlogarithmischen Plots von Δx als Funktion der reduzierten Temperatur sind in Abb. 5.6a angegeben. Die eingezeichnete Linie ist der Fit mit freiem Exponenten.

Tabelle 5.6 Ergebnisse der Fits mit Gl. (5.10). Die Ordnungsparameter sind der Molen-, Volumen- und Massenbruch. β, B und B_1 sind die freien Parameter der Fits.

Ordnungsparameter	Alkohol	β	B	B_1	$\chi^2\ 10^{-6}$
Molenbruch $C_6mim^+BF_4^-$	1-Butanol	0.3319 ± 0.0028	1.099 ± 0.014		7.2
		0.325	1.047 ± 0.009	0.149 ± 0.067	7.6
	1-Pentanol	0.3122 ± 0.0049	1.125 ± 0.025		30
		0.325	1.218 ± 0.021	-0.180 ± 0.131	40
	2-Butanol	0.3299 ± 0.0054	1.025 ± 0.026		20
		0.325	0.976 ± 0.015	0.230 ± 0.125	20
	2-Pentanol	0.3349 ± 0.0046	1.104 ± 0.022		20
		0.325	1.019 ± 0.013	0.289 ± 0.093	20
Volumenbruch $C_6mim^+BF_4^-$	1-Butanol	0.3018 ± 0.0043	1.573 ± 0.031		50
		0.325	1.881 ± 0.017	-0.582 ± 0.060	20
	1-Pentanol	0.2911 ± 0.0036	1.519 ± 0.026		40
		0.325	1.932 ± 0.031	-0.701 ± 0.113	80
	2-Butanol	0.2998 ± 0.0039	1.511 ± 0.029		40
		0.325	1.808 ± 0.025	-0.528 ± 0.106	50
	2-Pentanol	0.3112 ± 0.0036	1.506 ± 0.024		30
		0.325	1.657 ± 0.020	-0.268 ± 0.080	40
Massenbruch $C_6mim^+BF_4^-$	1-Butanol	0.2930 ± 0.0052	1.727 ± 0.041		100
		0.325	2.209 ± 0.020	-0.784 ± 0.059	30
	1-Pentanol	0.2838 ± 0.0035	1.691 ± 0.027		50
		0.325	2.276 ± 0.036	-0.877 ± 0.107	100
	2-Butanol	0.2898 ± 0.0038	1.679 ± 0.032		50
		0.325	2.167 ± 0.029	-0.765 ± 0.101	70
	2-Pentanol	0.3013 ± 0.0037	1.690 ± 0.028		50
		0.325	2.002 ± 0.023	-0.493 ± 0.076	50

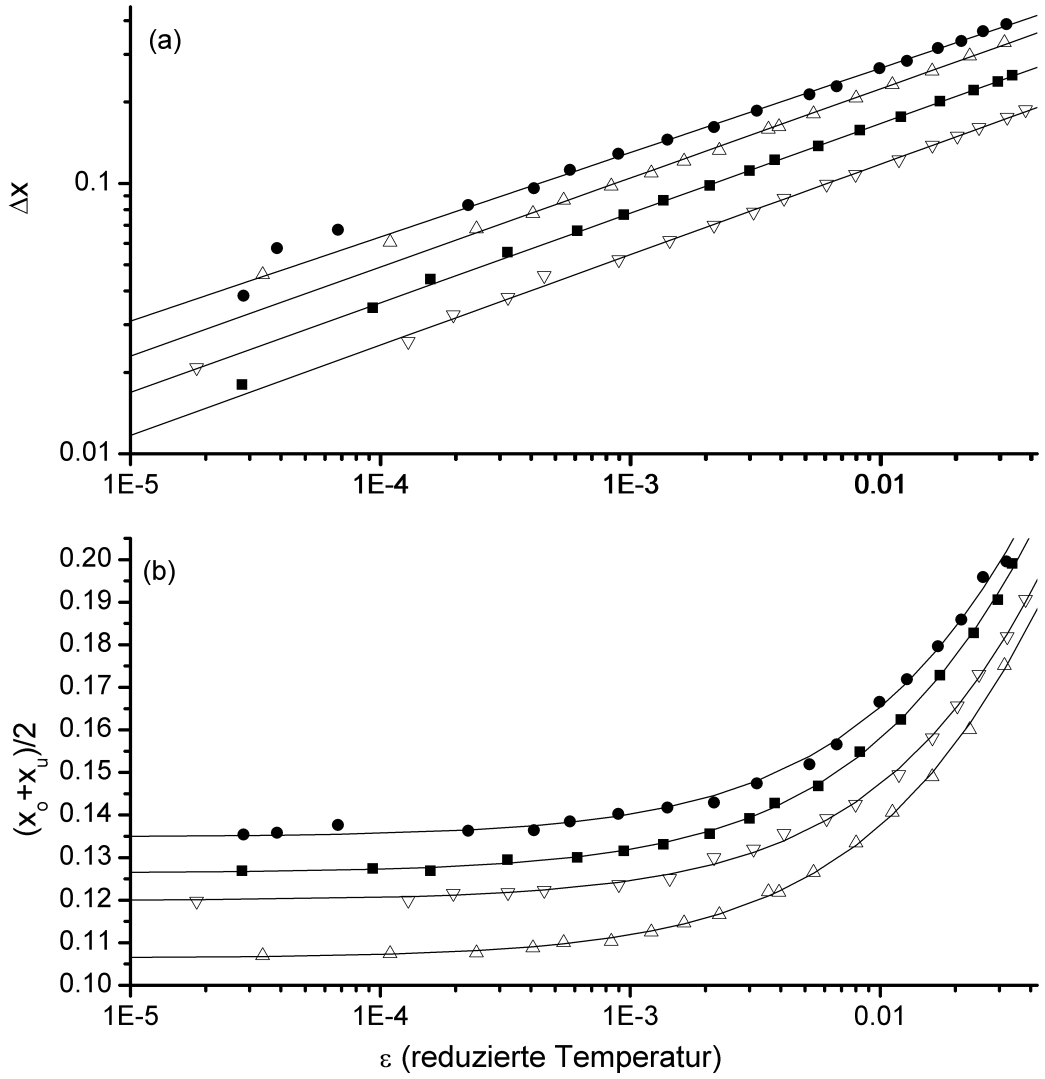

Abb. 5.6 (a) Differenz der $C_6mim^+BF_4^-$-Molenbrüche aus den zwei koexistierenden Phasen und (b) Durchmesser der Koexistenzkurve als Funktion der reduzierten Temperatur ε. Die Bedeutung der Symbole ist die selbe wie in Abb. 5.2. Die durchgezogenen Kurven erhielt man (a) auf Grund der Parameter der besten Fits mit Gl. (5.10), wo β als ein freier Exponent behandelt wurde und (b) anhand der Fits mit Gl. (5.11), wo die Parameter x_c, A und D berücksichtigt wurden.

Die Daten für die Analyse des Durchmessers sind in Tabelle 5.7 enthalten. Für die verschiedenen Variablen sind die Ergebnisse von drei Fits angegeben und zwar mit dem linearen Glied und zusätzlich mit jeweils dem 2β und $1\text{-}\alpha$ Term [siehe Gl. (5.11)]. Die besten Fits ergeben sich unter Berücksichtigung des linearen und des $1\text{-}\alpha$ Terms. Dies zeigt, dass die Variablen geeignete Ordnungsparameter sind.[119] Anderenfalls müsste der 2β Term in der Beschreibung des Durchmessers eine wichtige Rolle spielen. Der logarithmische Plot der Analyse des Durchmessers mit dem Molenbruch als Konzentrationsvariable ist in Abb. 5.6b dargestellt. Die Kurven sind mit den besten Fitparametern gezeichnet. Man muss hier

erwähnen, dass sich in dieser Darstellung einige Datensätze überlagern. Im Interesse der Übersichtlichkeit wurden die Kurven deshalb gegeneinander vertikal verschoben.

Tabelle 5.7 Parameter die aus den Fits der Durchmesser der Koexistenzkurven mit Hilfe von Gl. (5.11) erhalten wurden. Die Ordnungsparameter sind der Molen-, Volumen- und Massenbruch von $C_6mim^+BF_4^-$.

Ordnungsparameter	Alkohol	$X_c\ 10^{-2}$	A	C	D	$\chi^2\ 10^{-7}$
Molenbruch $C_6mim^+BF_4^-$	1-Butanol	12.39 ± 0.12	2.146 ± 0.086			100
		11.94 ± 0.03	-5.105 ± 0.384		4.972 ± 0.263	5.8
		11.83 ± 0.04	0.161 ± 0.121	0.612 ± 0.037		7.5
	1-Pentanol	13.87 ± 0.11	2.177 ± 0.091			100
		13.49 ± 0.06	-4.839 ± 0.719		4.749 ± 0.486	20
		13.41 ± 0.08	0.286 ± 0.246	0.558 ± 0.072		29
	2-Butanol	11.06 ± 0.10	2.214 ± 0.094			100
		10.64 ± 0.03	-4.940 ± 0.381		4.850 ± 0.258	4.8
		10.53 ± 0.04	0.220 ± 0.108	0.593 ± 0.032		4.9
	2-Pentanol	12.39 ± 0.11	1.884 ± 0.070			100
		12.00 ± 0.04	-3.792 ± 0.383		3.929 ± 0.265	8.1
		11.89 ± 0.04	0.290 ± 0.100	0.506 ± 0.031		6.8
Volumenbruch $C_6mim^+BF_4^-$	1-Butanol	24.89 ± 0.10	1.886 ± 0.074			100
		24.52 ± 0.05	-4.101 ± 0.600		4.105 ± 0.411	14
		24.44 ± 0.07	0.276 ± 0.193	0.496 ± 0.059		19
	1-Pentanol	24.22 ± 0.10	1.782 ± 0.084			100
		23.93 ± 0.09	-3.649 ± 1.144		3.676 ± 0.773	51
		23.88 ± 0.12	0.391 ± 0.361	0.410 ± 0.105		63
	2-Butanol	22.53 ± 0.11	2.168 ± 0.099			100
		22.09 ± 0.05	-5.191 ± 0.578		4.989 ± 0.391	11
		21.98 ± 0.06	0.124 ± 0.170	0.608 ± 0.050		12
	2-Pentanol	21.79 ± 0.10	1.735 ± 0.068			100
		21.41 ± 0.05	-3.618 ± 0.517		3.706 ± 0.357	15
		21.31 ± 0.06	0.236 ± 0.144	0.476 ± 0.045		14
Massenbruch $C_6mim^+BF_4^-$	1-Butanol	31.66 ± 0.05	1.176 ± 0.040			31
		31.54 ± 0.06	-0.801 ± 0.749		1.355 ± 0.513	22
		31.52 ± 0.08	0.686 ± 0.218	0.151 ± 0.066		24
	1-Pentanol	30.84 ± 0.08	0.991 ± 0.070			83
		30.75 ± 0.12	-0.684 ± 1.447		1.134 ± 0.978	82
		30.76 ± 0.13	0.687 ± 0.421	0.090 ± 0.122		86
	2-Butanol	28.99 ± 0.07	1.512 ± 0.063			52
		28.74 ± 0.05	-2.680 ± 0.664		2.842 ± 0.450	15
		28.68 ± 0.06	0.353 ± 0.192	0.345 ± 0.056		15
	2-Pentanol	28.20 ± 0.06	1.143 ± 0.042			44
		28.01 ± 0.06	-1.591 ± 0.589		1.892 ± 0.408	19
		27.96 ± 0.07	0.380 ± 0.167	0.242 ± 0.052		19

In Abb. 5.7 werden für die kritische Probe des 1-Butanol-Systems die Koexistenzkurven für die drei Konzentrationsordnungsparametern verglichen. Man kann sehen, dass die Kurven in der alkoholischen Phase weitgehend übereinstimmen, während in der salzreichen Phase größere Unterschiede bestehen. Die eingezeichneten Kurven wurden mit Hilfe der Parameter aus Tabelle 5.6 und 5.7 erstellt. Für die Koexistenzkurven wurden die Fits mit dem freien Exponenten β gewählt, während für den Durchmesser die Fits mit den Parametern A und D gewählt wurden. Die entsprechenden Fits wurden auch in Abb. 5.2 mit K als Ordnungsparameter gewählt.

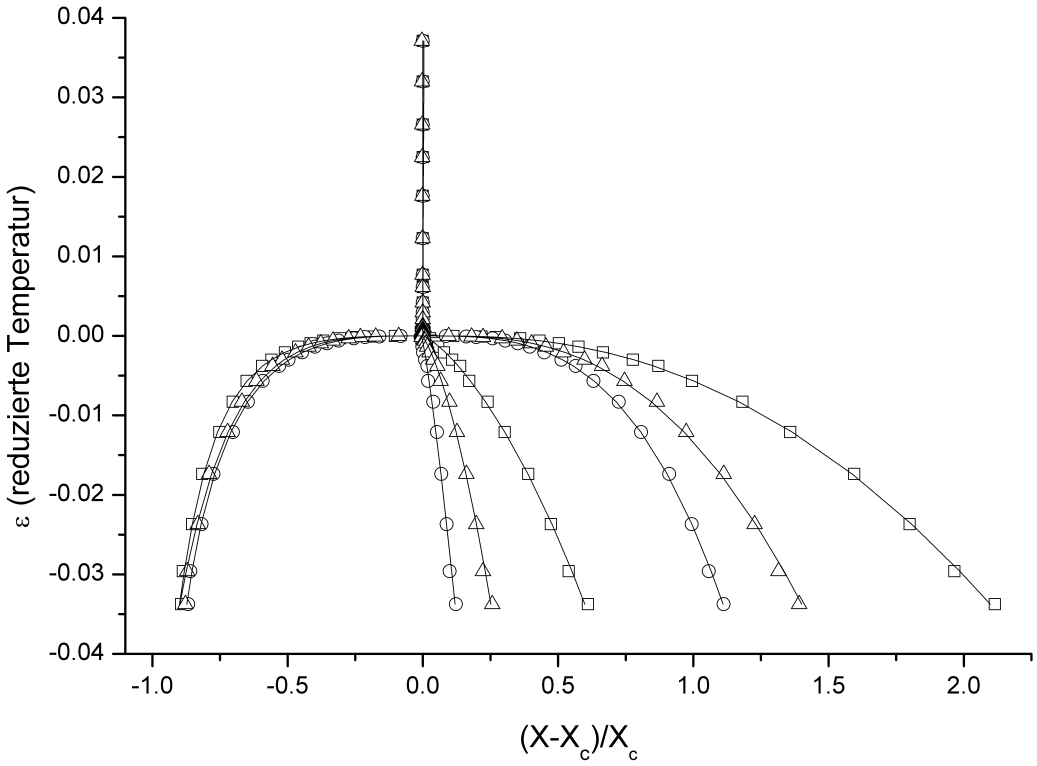

Abb. 5.7 Koexistenzkurven der kritischen Lösung des Systems $C_6mim^+BF_4^-$/1-Butanol mit verschiedenen Ordnungsparametern [der Molenbruch (□), der Massenbruch (○) und der Volumenbruch (△)]. Es wurde die reduzierte Temperatur in Abhängigkeit von den „reduzierten" Ordnungsparametern dargestellt.

5.4 Diskussion der Ergebnisse

Es wurden die Koexistenzkurven von vier kritischen Systemen der ionischen Flüssigkeit $C_6mim^+BF_4^-$ mit vier unterschiedlichen Alkoholen im homogenen als auch im heterogenen Bereich mit Hilfe von Brechungsindexmessungen bestimmt. Dies sind die ersten präzise vermessenen Koexistenzkurven von Systemen mit dieser neuen Klasse von flüssigen Salzen. Die Analyse der Koexistenzkurven anhand der Lorenz-Lorentz Funktion ergab Ising kritisches Verhalten. Dieses Ergebnis unterstützt die Resultate aus Kapitel 4, wo das kritische Verhalten der Viskosität im System $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol besprochen wurde. Der effektive Wert von β (0.2773 - 0.2935) ist etwas kleiner als der Ising-Wert von 0.325. Wenn man aber beim Anfitten der Daten Wegner-Korrekturen benützt und β auf den Ising-Wert festhält, erhält man dementsprechend negative Werte für die Wegner-Korrekturen.

Die Brechungsindexmessungen wurden zur Bestimmung der Molenbrüche benutzt, woraus sich dann die Volumen- und Massenbrüche ergaben. Die Messungen im homogenen Bereich zeigten geringe Abweichungen vom Lorenz-Lorentz Verhalten, weshalb eine Korrekturfunktion $f(x_{Salz})$ konstruiert wurde. Die so erhaltenen Koexistenzkurven stimmten

mit den Phasendiagrammen gut überein, die mit der visuellen Methode und bekannter Einwaagekonzentration bestimmt wurden. Dies zeigt einerseits, dass die Konzentration aus den Brechungsindexmessungen korrekt berechnet wurden und dass zum anderen die Salze hinreichend rein sind, so dass das Maximum der Koexistenzkurven mit dem kritischen Punkt übereinstimmt.

Die Analyse der Molen-, Massen- und Volumenbrüche, die durch die Abschätzung erhalten wurden, ergibt ebenfalls Ising kritisches Verhalten. Wenn der Molenbruch als Ordnungsparameter dient, erhält man für die Exponenten Werte, die nahe dem theoretischen liegen. Aus diesem Grund wurde der Molenbruch als „bester" Ordnungsparameter gewählt, obwohl Massenbruch und Volumenbruch symmetrischere Koexistenzkurven ergeben.

Die von Japas und Levelt Sengers[74] angegebenen Kriterien für die Güte eines Ordnungsparameters (Ising-Exponent, kritischer Wert des Ordnungsparameters gleich 0.5, symmetrische Koexistenzkurven, Beschreibung des Durchmessers durch 1-α Term) sind für die verschiedenen Parameter in unterschiedlicher Weise gut erfüllt. Während mit dem Molenbruch als Ordnungsparameter der kritische Exponent am besten mit dem Ising-Wert übereinstimmt, sind die Koexistenzkurven mit dem Massenbruch und dem Volumenbruch symmetrischer. Der kritische Massenbruch liegt bei ~ 0.30, der Molenbruch bei ~ 0.12 und der Volumenbruch bei ~ 0.23.

6 Lichtstreuung

6.1 Theoretischer Hintergrund

6.1.1 Statische Lichtstreuung

In einem Streuexperiment ändert sich das Streuvolumen mit dem Winkel. Aus diesem Grund erfordert die Pulsrate N_P, die vom Photomultiplier gemessen wird, eine Winkelkorrektur:

$$I = N_P \cdot \sin\theta, \tag{6.1}$$

wobei θ der Streuwinkel ist.

Bei kritischen Proben wird als Folge der kritischen Fluktuationen in der Nähe der kritischen Temperatur das Licht stark gestreut, da die Bereiche mit unterschiedlichen Brechungsindizes groß werden. Dadurch nimmt die Turbidität τ zu. Diese Größe ist definiert durch den Logarithmus des Verhältnisses der transmittierten zu der eingestrahlten Leistung:

$$\tau = -\frac{\ln\left(I/I_t\right)}{l}, \tag{6.2}$$

wobei l der vom Laserstrahl zurückgelegte Weg in der Probe ist.

Wegen der Intensitätsverluste auf dem Weg zwischen dem Streuvolumen und dem Küvettenrand, wird die vom Detektor gemessene Intensität I kleiner sein als die gestreute Intensität I_t. Aus diesem Grund müssen die experimentellen Intensitäten für Trübungsverluste korrigiert werden:

$$I_t = I \cdot e^{\tau l}. \tag{6.3}$$

Eine große Turbidität hat als Folge, dass beim Detektor auch mehrfach gestreute Photonen ankommen. Die klassische Lichtstreutheorie beschreibt aber nur das Verhalten des einfach gestreuten Lichtes I_s. Daher wurden eine Reihe von theoretischen und experimentellen Methoden entwickelt, durch die der Beitrag des einfach gestreuten Lichtes zur Gesamtstreuung bestimmt werden kann.

Die Einfachstreuintensität I_s ist für kritische Systeme weit entfernt von der Entmischungstemperatur winkelunabhängig, da die kritischen Fluktuationen nur eine kleine Ausdehnung haben. Bei Annäherung an den kritischen Punkt nimmt die Suszeptibilität χ zu, was zu der Steigerung der Intensität führt. Bei weiterer Annäherung wird der Einfluss der Korrelationslänge wesentlich, was zum Abflachen der Temperaturabhängigkeit der Intensität führt. Dieses Verhalten wird von der Ornstein-Zernike-Funktion beschrieben:[123,125]

$$I_s = A \cdot \frac{\chi}{1+q^2\xi^2}, \tag{6.4}$$

wobei χ die osmotische Suszeptibilität und q der Streuvektor ist. Der Vorfaktor A ist eine Apparatefunktion, die in guter Näherung temperaturunabhängig ist. Der Streuvektor $\vec{q}$ wird durch die Wellenvektorendifferenz des eintretenden ($\vec{k}_{ein}$) und des gestreuten ($\vec{k}_{aus}$) Lichtes definiert: $\vec{q} = \vec{k}_{ein} - \vec{k}_{aus}$. Dadurch ergibt sich für die Amplitude q:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta/2). \tag{6.5}$$

Dabei ist $\lambda = \lambda_0/n$ die Wellenlänge des Laserstrahls in der Probe.

Sowohl die Suszeptibilität χ als auch die Korrelationslänge divergieren bei Annäherung an den kritischen Punkt. Diese Divergenz kann man durch folgende zwei Skalengesetze beschreiben, die für kleine Werte der reduzierten Temperatur ε gültig sind:

$$\chi = \chi_0 \cdot \varepsilon^{-\gamma}. \tag{6.6}$$

$$\xi = \xi_0 \cdot \varepsilon^{-\nu}. \tag{6.7}$$

Die Größen χ_0 und ξ_0 werden als Amplituden bezeichnet. Die beiden Exponenten sind über folgende Skalenbeziehung miteinander verknüpft:

$$\gamma = \nu \cdot (2-\eta), \tag{6.8}$$

wobei der Fisher-Exponent η den universellen Wert 0.032 hat.

Weit entfernt von der kritischen Temperatur werden Skalenkorrekturen, die sogenannten Wegner-Korrekturen, benötigt:

$$\chi = \chi_0 \cdot \varepsilon^{-\gamma} \cdot (1 + \chi_1 \cdot \varepsilon^{\Delta} + \chi_2 \cdot \varepsilon^{2\Delta} + \ldots) \tag{6.9}$$

und

$$\xi = \xi_0 \cdot \varepsilon^{-\nu} \cdot (1 + \xi_1 \cdot \varepsilon^{\Delta} + \xi_2 \cdot \varepsilon^{2\Delta} + \ldots). \tag{6.10}$$

Dabei sind die universell gültigen Werte der Exponenten: γ = 1.24, ν = 0.63, und Δ = 0.51.[126,127]

Die winkelabhängige Analyse der Lichtstreumessungen erlaubt eine unabhängige Bestimmung der Suszeptibilität A·χ und der Korrelationslänge ξ. Für eine gegebene Temperatur hängt $1/I_s$ linear von q^2 ab. Dabei ist der Schnitt mit der y-Achse $1/A\cdot\chi$ und die Steigung $\xi^2/A\cdot\chi$. Diese Methode enthält keine Annahmen über die Temperaturabhängigkeit von χ und ξ.

6.1.2 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung behandelt die zeitlichen Fluktuationen der Streulichtintensität, die von der thermischen Bewegung der Streuelemente verursacht werden. Der Korrelator liefert die normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}(t)$ des Streulichtes:

$$g^{(2)}(t) = \frac{\langle I(0) \cdot I(t) \rangle}{\langle I(0) \rangle^2}, \tag{6.11}$$

wobei $I(0)$ und $I(t)$ die Streuintensitäten zum Zeitpunkt 0 bzw. t sind. Diese Funktion ist auf das Quadrat der mittleren Intensität $\langle I(0) \rangle^2$ normiert, so dass sie bei großen Zeiten zu 1 strebt. Üblicherweise wird aber die Feldautokorrelationsfunktion $g^{(1)}(t)$ benutzt, die aus $g^{(2)}(t)$ anhand der Siegert-Relation[128] ermittelt werden kann:

$$g^{(2)}(t) = 1 + \left[g^{(1)}(t) \right]^2. \tag{6.12}$$

Die Bewegung der Streuteilchen wird von einem normalen Diffusionsprozess verursacht. Unter der Annahme, dass in dem detektierten Streulicht keine Beiträge doppelt oder mehrfach gestreuten Lichtes enthalten sind, zeigt die Feldautokorrelationsfunktion die Eigenschaften einer einfachen abfallenden Exponentialfunktion:

$$g^{(1)}(t) = A \cdot e^{-\Gamma t}, \tag{6.13}$$

wobei A die Amplitude der Korrelationsfunktion und Γ die Abfallkonstante ist. Γ ist eine winkelabhängige Größe die die Bestimmung der Diffusionskonstante D ermöglicht:

$$\Gamma = q^2 D. \tag{6.14}$$

Die Diffusionskonstante D hängt auf Grund der Stokes-Einstein-Beziehung von der Temperatur T, der dynamischen Viskosität η und dem Teilchenradius r ab:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \tag{6.15}$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist.

Bei kritischen Systemen sind keine tatsächlichen Streupartikel mit einer bestimmten Größe in der Probe vorhanden. Die Streuung erfolgt an Dichtefluktuationen, die eine mittlere Korrelationslänge haben. Daher könnte die Diffusionskonstante durch Ersetzen des Teilchenradiuses r [Gl. (6.15)] mit der Korrelationslänge ξ beschrieben werden. Das Ergebnis erweist sich aber als nicht befriedigend in der Näher des kritschen Punktes. Bhattacharjee *et al.*[107] ist es gelungen, ausgehend von der Modenkopplungstheorie, eine Formel zu entwickeln,

die die experimentellen Daten gut beschreibt. Die Diffusionskonstante D ist dabei die Summe eines Background D_b und eines kritischen Beitrages ΔD:

$$D = D_b + \Delta D. \tag{6.16}$$

Die Background-Diffusionskonstante ist abhängig von dem Background-Anteil der kritischen Viskosität η_b und der Wellenzahl q_c, die das kritische Verhalten der Viskosität beschreibt:

$$D_b = \frac{k_B T}{16\eta_b}\left(\frac{1+q^2\xi^2}{q_c\xi}\right). \tag{6.17}$$

Die kritische Diffusionskonstante kann durch eine verallgemeinerte Stokes-Einstein-Beziehung dargestellt werden:

$$\Delta D = \frac{Rk_B T}{6\pi\eta\xi}\Omega_K(x)\cdot\left(1+b^2x^2\right)^{z_\eta/2}. \tag{6.18}$$

η ist die kritische, dynamische Viskosität, R bzw. b sind zwei Parameter die universell gültige Werte haben sollen und z_η ist der kritische Exponent der Viskosität. $\Omega_K(x)$ ist die Kawasaki-Funktion:[129]

$$\Omega_K(x) = \frac{3}{4x^2}\cdot\left[1+x^2+\left(x^3-\frac{1}{x}\right)\arctan x\right], \tag{6.19}$$

wobei $x = q\cdot\xi$.

6.2 Experimentelle Methodik und Beschreibung der Apparatur

6.2.1 Probenherstellung

Für die Lichtstreuuntersuchungen der kritischen Systeme von $C_6mim^+BF_4^-$ in 1-Butanol, 2-Butanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol und 1-Hexanol wurden Proben nach der gleichen Methode und mit den selben Chemikalien wie im Kapitel 2.2 beschrieben angefertigt. Wegen der Empfindlichkeit der Lichtstreuuntersuchungen mussten die verwendeten Glasküvetten eine möglichst perfekte Oberfläche ohne Kratzer haben und die Proben mussten staubfrei sein. Aus diesem Grund wurden zylindrische Präzisionsküvetten (Hellma) verwendet und die Komponenten wurden vor dem Einfüllen filtriert (Filtergröße: 0.45 μm). Das kritische Verhalten der Proben wurde auch in diesen Fällen anhand der Methode des gleichen Volumenverhältnisses überprüft. Um die Verschiebung der kritischen Temperatur während der Messung zu minimieren, wurden die Proben ~ 4 Tage lang bei 60 °C im Thermostat vortemperiert.

6.2.2 Optischer Aufbau und Temperaturregelung

Für die statischen und dynamischen Lichtstreumessungen wurde die in der Arbeitsgruppe vorhandene Lichtstreuapparatur benutzt. Der Aufbau ist in Abb. 6.1 dargestellt und wird im Weiteren beschrieben.

Für die Beleuchtung der Probe diente ein He-Ne Laser (L) (Firma Uniphase) mit der Wellenlänge von λ_0 = 632.8 nm und einer Leistung von 22 mW. Dieser wurde beim Aufbau der Apparatur so montiert, dass die Polarisationsebene des Laserstrahls senkrecht zur Tischebene ist.

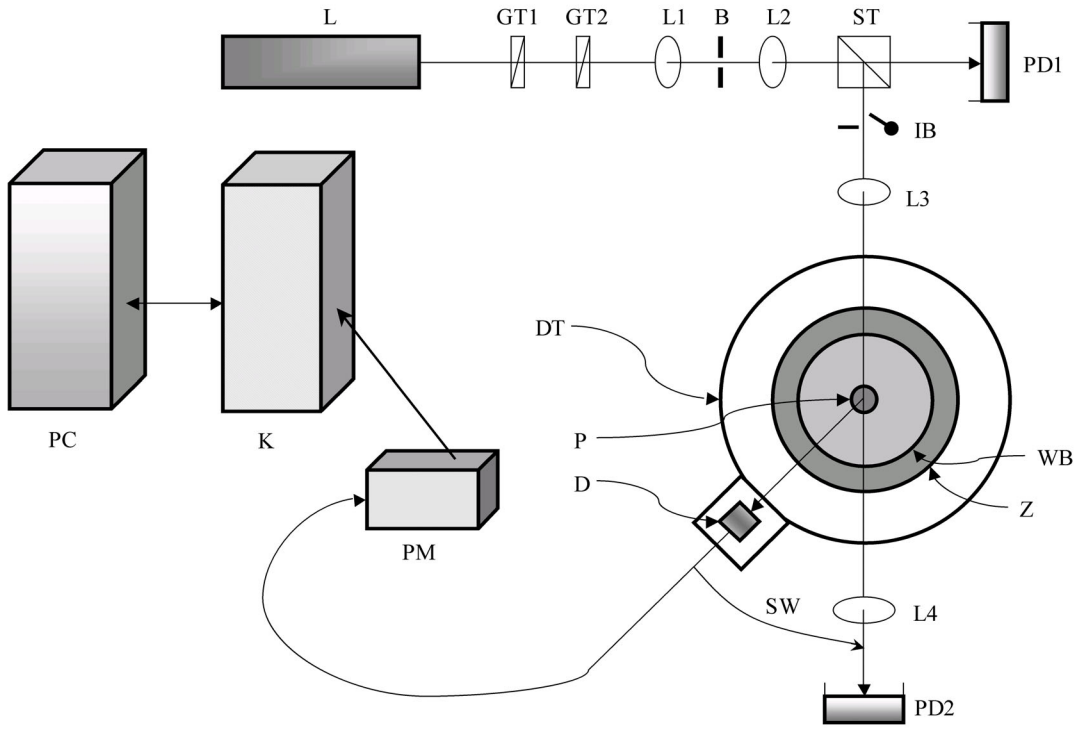

Abb. 6.1 Aufbau der Lichtstreuapparatur. L: Laser; GT1 und GT2: Glan-Thomson Prismen; L1, L2, L3 und L4: Linsen; B: Lochblende; ST: Strahlenteilerwürfel; PD1 und PD2: Photodioden; IB: Irisblendenverschluss (Shutter); DT: Drehtisch; D: Detektionsoptik; SW: Streuwinkel θ; Z: Zelle, die durch den Thermostaten vortemperiert wird; WB: Wasserbad; P: Probe; PM: Photomultiplier; K: Korrelatorrechner; PC: Steuercomputer.

Das erste optische Element nach dem Laser war ein Glan-Thomson Prisma (GT1), mit dessen Hilfe die Intensität des Strahles geregelt werden konnte. Es folgte ein zweites Glan-Thomson Prisma (GT2), das die Polarisationsrichtung des Strahles senkrecht zur Tischebene festsetzte und ein Raumfilter [50 mm Linse (L1), 0.2 mm Lochblende (B) und eine 50 mm Linse (L2)]. Der Raumfilter diente zur Beseitigung der Reflexe, die von dem Glan-Thomson Prisma verursacht wurden. Mit dem Strahlenteilerwürfel (ST) wurde der Laserstrahl im Verhältnis ~ 1:1500 geteilt. Der kleine Anteil des Laserlichtes wurde von einer Referenzphotodiode (PD1) detektiert. Über einen Verstärker gelangen dann die Daten an den Steuercomputer (PC). Der

größte Anteil des Lichtes wurde vom Strahlenteilerwürfel um 90° abgelenkt und passierte dann eine Irisblende (IB). Diese Blende diente als Strahlenblocker und konnte vom Steuercomputer geöffnet oder geschlossen werden. Anschließend wurde der Strahl mit Hilfe einer konvexen Linse (L3) (150 mm Brennweite) in die Mitte der Probe, die sich in der Mitte des Wasserbades befand, fokussiert.

Die äußere 20 mm dicke Hülle der Messzelle diente zur Wärmeisolierung und bestand aus Polyoxymethylen. An deren Innenseite befand sich eine Temperierwendel aus Kupfer, die mit einem Thermostaten (Lauda RE307/E300) verbunden war. Dadurch wurde der innere Teil der Zelle (Z) auf ca. 2 K unterhalb der eingestellten Temperatur vortemperiert. Die Kupferwendel war im Kontakt mit einem Kupferblech, das zur effizienten Abgabe der Wärme an das Wasserbad diente. Die äußere Umhüllung des Wasserbades hatte in der Höhe des Laserstrahls einen 15 mm Spalt, der den Ein- und Austritt des Strahles ermöglichte.

Als Wasserbad (WB) diente ein Glaszylinder mit einem Außendurchmesser von 99.3 - 99.4 mm und einer Glasdicke von 2.80 - 2.95 mm. Im Bereich der Streuebene wurde in den Zylinder ein speziell optisch polierter Glasring eingebaut, dessen Abweichungen von der Rundheit < 0.04 mm betrugen (Hellma Spezialanfertigung). Um unerwünschte, von Fremdkörpern verursachte, Streuung zu vermeiden, wurde der Glaszylinder mit durch Millipore-Filter gereinigtes Wasser gefüllt. Im Wasserbad befand sich eine Heizwendel mit einem Metallmantel, durch die das Wasser elektrisch geheizt werden konnte. Die Temperatur wurde mit einem kalibrierten Thermistor (Pewatron MBT 1.3) gemessen. Mit einem Multimeter (Hewlett Packard 34401A) wurde der Wiederstand des Thermistors ausgelesen und dann anschließend an den Steuercomputer weitergeleitet. Unter der Messzelle befand sich ein leistungsstarker Magnetrührer, der die Temperaturhomogenisierung im Inneren des Wasserbades ermöglichte. Die Temperaturstabilität, die anhand der zweistufigen Temperierung erhalten wurde, betrug ± 1 mK.

Mit diesem Aufbau waren Messung im Temperaturbereich von 15 bis 65 °C möglich. Bei Temperaturen unter diesem Bereich hätte sich Kondenswasser an den Glaswänden des Bades ausgebildet, während sich oberhalb dieses Bereiches bereits die Klebung des Glasrings aufgelöst hätte bzw. die Wasserverdampfungsmenge aus dem Bad zu groß gewesen wäre.

Am oberen Ende war das Wasserbad mit einem Deckel aus Polyoxymethylen isoliert. In diesen waren zwei Löcher geschnitten. Durch eines wurde der Thermistor ins Wasserbad geführt. Das andere diente der Durchführung der Küvettenhalterung samt Küvette in das Wasserbad. Auf dem Deckel war ein Linearversteller (Newport Actuator 850 A) montiert, der mit der Befestigung der Küvettenhalterung verbunden war und vom Steuercomputer aus

bedient werden konnte. Dadurch konnte die Probe im Bad auf der Vertikalten bewegt werden. Nach dem Verlassen der Messzelle traf der Laserstrahl auf eine 25 mm Linse (L4), die ihn auf eine Photodiode (PD2) fokussierte. Die Informationen von der Diode wurden dann über den, schon zuvor erwähnten Verstärker, an den Steuercomputer weitergeleitet.
Mit Hilfe der zwei eingebauten Dioden (PD1 und PD2) war es möglich, die Transmission der Probe zu ermitteln.
Die Detektion des Streulichtes erfolgte durch eine Mono-Mode-Glasfaser für λ_0 = 633 nm (Optilas GmbH). Die Eingangsoptik lag in Höhe der Streuebene und bestand aus einer vom Werk montierten Gradientenindexlinse (Brennweite 5 mm). Dieser Detektor (D) befand sich auf dem Arm eines Drehtisches (DT) (Newport 496), der vom Steuercomputer aus bedient wurde. Es war dadurch möglich, die Streuung bei verschieden Winkeln zu messen. Die Glasfaser war mit einem Photomultiplier (Sekundärelektronenvervielfacher) (Thorn EMI Elektron Tubes Ltd.) verbunden, der die gesammelten Streuinformationen an einem Korrelator (ALV 5000/E) (K) weitergab. Dieser berechnete dann die Pulszahlautokorrelationsfunktion. Bei jeder Messung wurde auch die momentane Pulsrate bestimmt (pro Messung 512 zeitgemittelte Werte).
Die Steuerung des gesamten Aufbaus erfolgte über den Steuercomputer. Auf diesem lief das in der Arbeitsgruppe geschriebene Software-Paket Kokos II unter dem Betriebssystem Linux.

6.2.3 Durchführung der Messungen

6.2.3.1 Messungen zur Ermittlung des kritischen Verhaltens

Vor Beginn der Messungen an den kritischen Systemen wurde die Justage des zuvor beschriebenen Aufbaus mit Hilfe einer Latex-Probe geprüft.
Wegen der oberen Entmischung der kritischen Proben musste beim Einführen der Proben in die Lichtstreuapparatur darauf geachtet werden, dass sich die Proben nicht entmischten. Zu diesem Zweck wurden die Proben zuerst im Thermostatbad erwärmt, gut homogenisiert und anschließend in einem Gefäß, das mit vorgeheiztem Wasser (60 °C) gefüllt war, schnell zur Lichtstreuapparatur gebracht. Um die Zeitabhängigkeit der kritischen Temperaturen berücksichtigen zu können, wurden diese vor und nach den Messungen bestimmt.
Die Intensität des einfallenden Strahles wurde so eingestellt, dass einerseits die beobachtete Streuintensität groß genug war, um für die Berechnung der Korrelationsfunktion ausreichende Pulszahlen zu erhalten und anderseits, wegen der Empfindlichkeit des Photomultipliers, eine

gewisse Schwelle nicht überschreiten wurde. So wurde mit Hilfe des Glan-Thomson-Prismas (GT1) die Intensität des Lasers auf 8.225 mW für das 1-Hexanol System und 6.900 mW für die anderen untersuchten Systeme abgedimmt. Zur Messung der Laserlichtleistung wurde ein mobiles Handgerät der Firma Coherent (Fieldmaster FM) verwendet.

Um bei den Messungen Ergebnisse guter Qualität zu erhalten, musste für jede Probe vor dem Messstart eine Wartezeit von ~ 8 Tagen eingehalten werden. Dabei war als Temperatur die erste Messtemperatur eingestellt. Durch zahlreiche Testmessungen während dieser Tage wurde das Verschwinden der anfänglich vorhandenen Inhomogenitäten verfolgt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Streuintensität bei einem bestimmten Winkel konstant war und die Autokorrelationsfunktion keinen zweiten Abfall aufwies.

Vor dem Start der Messungen war eine Justage der Proben in der Apparatur erforderlich. Die Mitte des Wasserbades musste mit dem Zentrum der Küvette übereinstimmen, und die Probe musste perfekt senkrecht zum einfallenden Laserstrahl und zu der Detektionsoptik stehen. Dieser Justageschritt erfolgte anhand der Rückreflexe, die von der Küvette und vom Bad verursacht wurden. Die Rückreflexe mussten bei einer guten Justage mit dem Laserstrahl koinzidieren und auf der Horizontalen und Vertikalen von diesem nicht verschoben sein. Zusätzlich zu der Achse des Laserstrahls musste diese Einstellung auch auf der Achse der Detektionoptik durchgeführt werden. Dazu wurde die optische Faser vom Photomultiplier entkoppelt und an einem zweiten Laser angekoppelt, so dass die Probe auch von dieser Richtung beleuchtet wurde. Am Ende der Justage wurde geprüft, ob diese tatsächlich gut gelungen war. Dazu wurde der Verlauf der Streuintensität über alle Winkel verfolgt. Wegen des kritischen Verhaltens der Proben musste diese Streuintensität bei Temperaturen, die von der kritischen entfernt waren, nach der Winkelkorrektur bei allen Winkeln einen konstanten Wert haben.

Es wurden Messungen bei den Streuwinkeln von θ = 60 - 130°, in 10° Schritten und bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Temperaturänderungen während der Messung erforderten ca. 30 Min., während die Messung bei einem Streuwinkel 10 Min. dauerte. Dadurch blieben die Proben ~ 2 Stunden bei derselben Temperatur. Es wurde keine Änderung der Transmission in dieser Zeit beobachtet. Die gesamte Messung einer kritischen Probe dauerte ca. 8 - 9 Tage. Am Ende der Messungen konnte eine Verschiebung der kritischen Temperaturen von durchschnittlich $4.56 \cdot 10^{-8}$ K/s zu niedrigeren Temperaturen ermittelt werden. Diese wurden dann bei der Auswertung der Daten berücksichtigt.

6.2.3.2 Messungen zur Abschätzung der Laseraufheizung

Für die Messungen der Laseraufheizung wurden die selben kritischen Proben verwendet. Das Steuerungsprogramm der Messung wurde so umgeschrieben, dass die Irisblende nur nach dem Messstart bei einem bestimmten Winkel geöffnet wurde. Dadurch konnte die Pulsrate vom ersten Augenblick an, wo der Laserstrahl auf die Probe traf, aufgezeichnet werden. Nach Beendigung einer Messung wurde die Irisblende wieder geschlossen. Auch in diesem Fall wurde vor dem Start der Messungen ~ 8 Tage lang gewartet. Es wurden Messungen bei dem Streuwinkel von 60 und 90° und mehreren Temperaturen durchgeführt. Die Dauer einer Messung betrug 1 Min., während die Gesamtdauer der Messung einer Probe ungefähr 32 Stunden betrug. Die Verschiebung der kritischen Temperaturen wurde in diesen Fällen nicht mehr berücksichtigt, da die gesamte Messdauer ziemlich gering war. Im Übrigen wurde die Justage wie zuvor im Kapitel 6.2.3.1 beschrieben, durchgeführt.

6.3 Experimentelle Ergebnisse und Auswertung

6.3.1 Statische Lichtstreuexperimente

Es wurden winkel- und temperaturabhängige Lichtstreumessungen an den kritischen Systemen des Salzes $C_6mim^+BF_4^-$ in 1-Butanol, 2-Butanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol und 1-Hexanol durchgeführt. Für jeden Winkel erhielt man je System zwischen 46 und 109 Messpunkte. Die Annäherung an die kritische Temperatur erfolgte durch Temperatursenkung, und der dabei untersuchte Temperaturbereich umfasste ~ 4 K. Die Transmission der Proben wurde während der gesamten Messung registriert. Dabei konnte auch in der Nähe der kritischen Temperatur keine messbare Trübung der Probe beobachtet werden. Daraus ergab sich, dass für die Auswertung der Streuintensitätsdaten keine Korrekturen für Trübungsverluste und Mehrfachstreuung erforderlich waren. Das bedeutet, dass die vom Korrelator gemessene und mit dem Streuwinkel korrigierte Pulsrate die tatsächliche Einfachstreuintensität I_s darstellt. Die Daten bei dem Streuwinkel von 90° sind für alle untersuchten kritischen Proben in Tabelle 6.1 angegeben. Die selben Daten sind in Abb. 6.2 in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε dargestellt. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden die Datensätze der Systeme mit 2-Butanol, 1-Pentanol und 2-Pentanol auf der Vertikalen gegeneinander verschoben. In der Nähe der kritischen Temperatur erreichen die Intensitäten für alle Proben einen konstanten Wert, was in

Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen ist. Weit entfernt vom kritischen Punkt ist die Steigung der Kurven für die verschiedenen Systeme unterschiedlich und bei größeren reduzierten Temperaturen kann man eine leichte Krümmung beobachten. Das würde bedeuten, dass der kritische Exponent γ unterschiedliche Werte für die verschiedenen Proben hätte [siehe Gl. (6.4) und (6.6)]. Die Krümmung der Kurven deutet auf ein mögliches Crossover zwischen Ising- und Mean-Field-Verhalten hin.

Tabelle 6.1 Die reduzierte kritische Temperaturen ε und Pulsraten N_p aus den Lichtstreumessungen der kritischen Systeme des Salzes $C_6mim^+BF_4^-$ in verschiedenen Alkoholen für einen Streuwinkel von 90°.

1-Butanol		2-Butanol				1-Pentanol		2-Pentanol		1-Hexanol	
ε	N_p/kHz	ε	N_p/kHz	ε	N_p/kHz	ε	N_p/kHz	ε	N_p/kHz	ε	N_p/kHz
0.0115981	1.139	0.0133347	1.203	2.807E-4	16.945	0.0096068	0.892	0.0095570	1.447	0.0047945	0.962
0.0092932	1.344	0.0107503	1.413	2.751E-4	17.030	0.0077047	1.039	0.0076688	1.736	0.0038590	1.141
0.0074496	1.610	0.0086818	1.674	2.694E-4	17.146	0.0061830	1.261	0.0061584	2.073	0.0031110	1.373
0.0059749	1.945	0.0070274	2.004	2.637E-4	17.330	0.0049657	1.535	0.0049502	2.511	0.0025127	1.643
0.0047953	2.370	0.0057041	2.411	2.579E-4	17.502	0.0039922	1.878	0.0039837	3.036	0.0020349	1.979
0.0038518	2.882	0.0046455	2.884	2.523E-4	17.567	0.0032134	2.323	0.0032105	3.669	0.0016528	2.367
0.0030970	3.518	0.0037992	3.425	2.467E-4	17.726	0.0025906	2.865	0.0025922	4.389	0.0013475	2.82
0.0024934	4.243	0.0031222	4.036	2.411E-4	17.778	0.0020924	3.500	0.0020977	5.224	0.0011040	3.305
0.0020106	5.077	0.0025809	4.763	2.354E-4	17.844	0.0016944	4.264	0.0017022	6.139	9.010E-4	3.855
0.0016246	6.024	0.0021480	5.520	2.297E-4	17.982	0.0013762	5.203	0.0013863	7.133	7.544E-4	4.415
0.0013155	7.061	0.0018017	6.329	2.240E-4	18.116	0.0011215	6.283	0.0011330	8.215	6.301E-4	5.006
0.0010684	8.145	0.0015252	7.171	2.183E-4	18.297	9.180E-4	7.227	9.308E-4	9.357	5.310E-4	5.567
8.709E-4	9.325	0.0013037	8.026	2.127E-4	18.445	7.555E-4	8.438	7.692E-4	10.383	4.522E-4	6.113
7.130E-4	10.484	0.0011271	8.795	2.070E-4	18.542	6.254E-4	9.654	6.396E-4	11.471	3.894E-4	6.643
5.868E-4	11.625	9.856E-4	9.574	2.013E-4	18.561	5.218E-4	10.915	5.363E-4	12.441	3.394E-4	7.125
4.859E-4	12.728	8.730E-4	10.303	1.956E-4	18.799	4.394E-4	12.130	4.540E-4	13.409	3.000E-4	7.555
4.054E-4	13.748	7.831E-4	10.922	1.900E-4	18.921	3.730E-4	13.316	3.878E-4	14.245	2.685E-4	7.922
3.410E-4	14.694	7.112E-4	11.483	1.843E-4	19.150	3.207E-4	14.372	3.352E-4	15.039	2.441E-4	8.256
2.897E-4	15.551	6.538E-4	12.029	1.786E-4	19.289	2.786E-4	15.402	2.929E-4	15.642	2.246E-4	8.558
2.487E-4	16.291	6.084E-4	12.449	1.729E-4	19.473	2.455E-4	16.389	2.593E-4	16.296	2.090E-4	8.779
2.162E-4	16.840	5.721E-4	12.806	1.672E-4	19.570	2.194E-4	17.084	2.332E-4	16.629	1.969E-4	8.933
1.905E-4	17.447	5.435E-4	13.090	1.615E-4	19.657	1.984E-4	17.736	2.192E-4	16.988	1.885E-4	9.212
1.694E-4	17.882	5.206E-4	13.385	1.559E-4	19.744	1.814E-4	18.325	2.132E-4	17.029	1.815E-4	9.308
1.530E-4	18.285	5.023E-4	13.526	1.502E-4	19.919	1.682E-4	18.758	2.073E-4	17.137	1.759E-4	9.434
1.396E-4	18.544	4.876E-4	13.749	1.445E-4	20.091	1.581E-4	19.178	2.014E-4	17.346	1.713E-4	9.523
1.292E-4	18.640	4.764E-4	13.853	1.389E-4	20.297	1.498E-4	19.429	1.956E-4	17.458	1.667E-4	9.595
1.211E-4	18.783	4.680E-4	13.956	1.332E-4	20.523	1.436E-4	19.739	1.898E-4	17.538	1.622E-4	9.679
1.146E-4	19.026	4.622E-4	14.073	1.275E-4	20.682	1.379E-4	19.971	1.840E-4	17.668	1.575E-4	9.765
1.084E-4	19.249	4.565E-4	14.150	1.218E-4	20.719	1.324E-4	20.157	1.781E-4	17.735	1.529E-4	9.862
1.024E-4	19.510	4.508E-4	14.238	1.161E-4	20.824	1.271E-4	20.414	1.722E-4	17.842	1.483E-4	9.961
9.63E-5	19.823	4.451E-4	14.343	1.104E-4	21.033	1.221E-4	20.632	1.664E-4	18.063	1.438E-4	10.093
8.86E-5	20.026	4.396E-4	14.393	1.048E-4	21.141	1.166E-4	20.890	1.605E-4	18.220	1.395E-4	10.381
8.24E-5	19.957	4.341E-4	14.438	9.91E-5	21.406	1.111E-4	21.120	1.546E-4	18.229	1.348E-4	10.425
7.63E-5	20.059	4.285E-4	14.537	9.34E-5	21.655	1.057E-4	21.311	1.489E-4	18.499	1.301E-4	10.497
7.03E-5	20.219	4.229E-4	14.638	8.77E-5	21.843	1.003E-4	21.565	1.429E-4	18.545	1.255E-4	10.552
6.41E-5	20.374	4.172E-4	14.682	8.21E-5	21.956	9.49E-5	21.842	1.371E-4	18.663	1.209E-4	10.646
5.79E-5	20.620	4.114E-4	14.768	7.64E-5	22.046	8.95E-5	22.189	1.312E-4	18.883	1.163E-4	10.743
5.19E-5	20.814	4.058E-4	14.909	7.07E-5	22.260	8.40E-5	22.362	1.253E-4	19.038	1.117E-4	10.846
4.58E-5	21.101	4.001E-4	14.977	6.50E-5	22.349	7.85E-5	22.633	1.195E-4	19.148	1.070E-4	10.976
3.96E-5	21.528	3.944E-4	14.987	5.94E-5	22.639	7.31E-5	22.910	1.136E-4	19.256	1.025E-4	11.134
3.35E-5	21.726	3.887E-4	15.034	5.37E-5	22.887	6.77E-5	23.249	1.078E-4	19.413	9.78E-5	11.226
2.74E-5	21.887	3.831E-4	15.154	4.79E-5	23.080	6.23E-5	23.540	1.020E-4	19.487	9.31E-5	11.313
2.13E-5	22.123	3.774E-4	15.255	4.24E-5	23.230	5.68E-5	23.855	9.63E-5	19.739	8.86E-5	11.427
1.52E-5	22.016	3.717E-4	15.345	3.66E-5	23.299	5.14E-5	24.054	9.05E-5	19.905	8.48E-5	11.746
9.0E-6	22.046	3.660E-4	15.456	3.10E-5	23.462	4.59E-5	24.483	8.45E-5	20.120	8.00E-5	11.819
2.9E-6	22.276	3.602E-4	15.567	2.52E-5	23.666	4.04E-5	24.751	7.88E-5	20.255	7.53E-5	11.952
		3.545E-4	15.616	1.95E-5	23.903	3.51E-5	25.149	7.29E-5	20.350	7.07E-5	12.113
		3.490E-4	15.734	1.39E-5	24.200	2.95E-5	25.472	6.70E-5	20.547	6.62E-5	12.208
		3.432E-4	15.821	8.2E-6	24.499	2.42E-5	25.845	6.12E-5	20.650	6.17E-5	12.317
		3.375E-4	15.944	2.5E-6	24.156	1.86E-5	26.147	5.54E-5	20.714	5.69E-5	12.473
		3.320E-4	16.009			1.31E-5	26.47	4.94E-5	20.937	5.22E-5	12.602
		3.263E-4	16.170			7.9E-6	26.884	4.35E-5	21.072	4.77E-5	12.740
		3.205E-4	16.207			2.4E-6	27.155	3.77E-5	21.206	4.30E-5	12.792
		3.148E-4	16.286					3.20E-5	21.459	2.48E-5	12.463
		3.091E-4	16.381					2.63E-5	21.634	2.01E-5	12.538
		3.034E-04	16.541					2.03E-5	21.839	1.56E-5	12.948
		2.977E-04	16.645					1.45E-5	22.059	1.09E-5	13.111
		2.921E-04	16.733					8.7E-6	22.130	6.2E-6	13.264
		2.864E-04	16.952					2.8E-6	22.440	1.6E-6	13.390

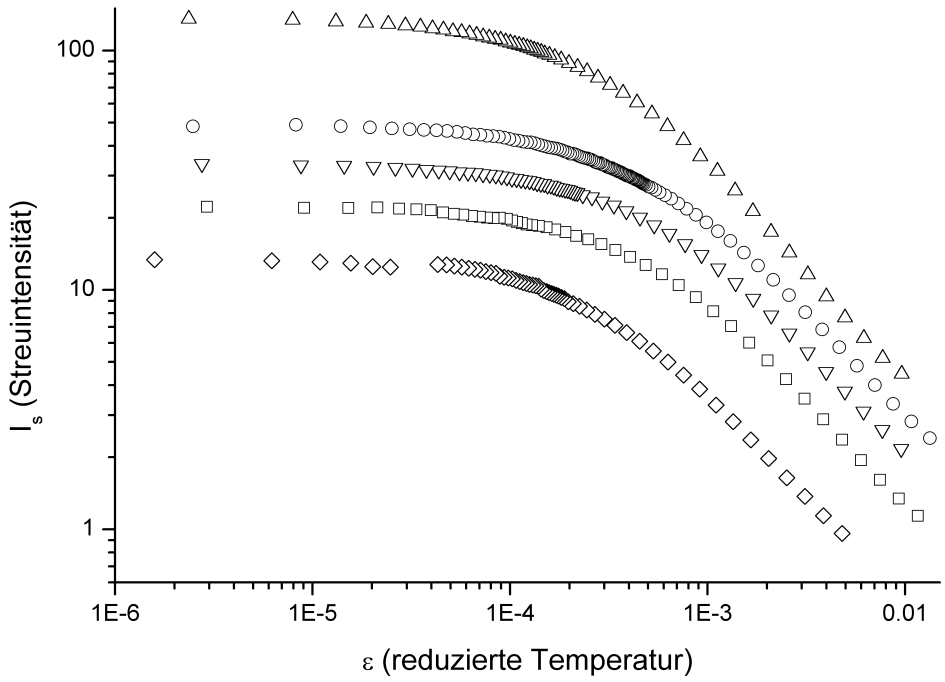

Abb. 6.2 Temperaturabhängigkeit der Streuintensität I_s bei einem Streuwinkel von 90° für alle kritischen Proben der Systeme $C_6mim^+BF_4^-$/Alkohol [1-Butanol (□), 2-Butanol (○), 1-Pentanol (△), 2-Pentanol (▽), 1-Hexanol (◇)]. Die Datensätze der Systeme mit 2-Butanol, 1-Pentanol und 2-Pentanol wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit auf der Vertikalen gegeneinander verschoben.

In Tabelle 6.2 sind für alle untersuchten Systeme die winkelgemittelten Parameter der Fits mit der OZ-Funktion dargestellt. Für eine gleichmäßige Gewichtung der Datenpunkte durch die Anpassung wurde ln I_s gefittet. Der kritische Exponent γ wurde nach Gl. (6.8) durch ν ausgedrückt. Die für ν erhaltenen Werte liegen nahe dem Mean-Field-Wert von 0.5. Das sich so ergebende kritische Verhalten steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der Analyse der Viskositäts- und Brechungsindexmessungen aus Kapitel 4 und 5. Dort wurde Ising-Verhalten nachgewiesen. Die Werte für die Amplituden der Korrelationslänge ξ_0 betragen ~ 1 nm und liegen daher an der oberen Grenze der Werte, die in der Literatur (0.2 - 1.3 nm) für Phasenübergänge angegeben werden.[49,55, 98,108,111,112,114]

Tabelle 6.2 Winkelgemittelte Ergebnisse aus den Fits der Streuintensität I_s mit der OZ-Funktion für die kritischen Proben des Salzes $C_6mim^+BF_4^-$ in verschieden Lösungsmitteln. Der Exponent ν wurde als Fitparameter behandelt.

Lösungsmittel	T_c/K	ν	ξ_0/nm	$A\chi_0\ 10^{-2}$
1-Butanol	303.645	0.505 ± 0.003	1.157 ± 0.017	1.34 ± 0.04
2-Butanol	303.392	0.489 ± 0.001	1.303 ± 0.007	1.90 ± 0.02
1-Pentanol	315.106	0.523 ± 0.002	0.757 ± 0.010	0.72 ± 0.02
2-Pentanol	317.654	0.501 ± 0.002	1.231 ± 0.013	1.55 ± 0.03
1-Hexanol	326.103	0.506 ± 0.003	0.873 ± 0.015	0.49 ± 0.02

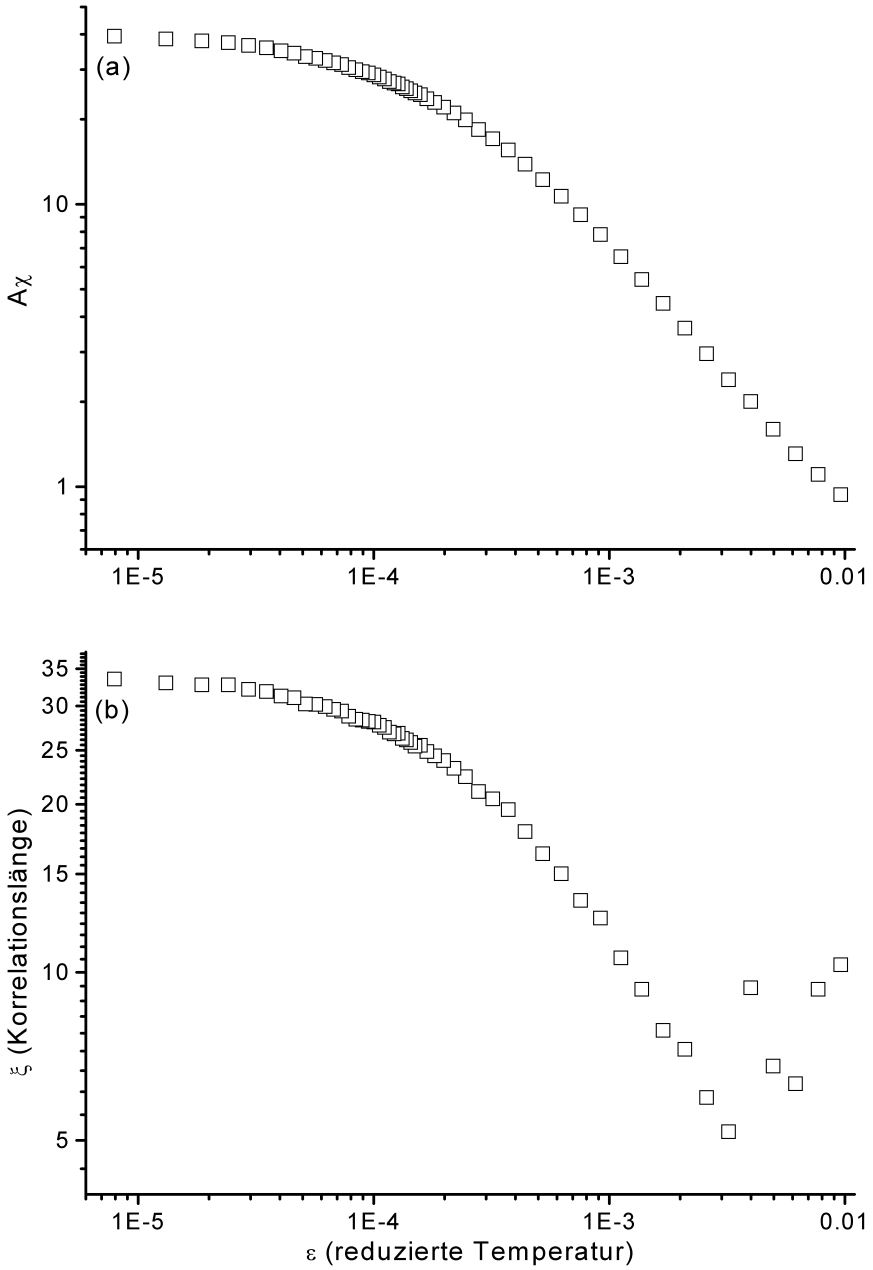

Abb. 6.3 Temperaturabhängigkeit (a) der Streuintensität I_s bei $q = 0$ bzw. (b) der Korrelationslänge, die aus der Analyse der Ornstein-Zernike-Plots für die kritische Probe des Systems $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol erhalten wurde.

Wie im Kapitel 6.1.1 erwähnt wurde, ermöglichen winkelabhängige Lichtstreumessungen eine unabhängige Bestimmung der Suszeptibilität $A\cdot\chi$ und der Korrelationslänge ξ. Diese sind für das System $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol in Abb. 6.3 in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε dargestellt. Entgegen den Erwartungen beobachtet man sowohl für $A\cdot\chi$ als auch für ξ eine Abnahme der Steigung der Kurve bei kleineren Werten der reduzierten Temperatur.

Nach Gl. (6.6) und (6.7) würde man erwarten, dass die Punkte in einer doppelt logarithmischen Auftragung perfekt auf einer Geraden liegen. Die Wegner-Korrekturen aus Gl. (6.9) und (6.10) würden eine Abweichung von der Geraden nur im Bereich großer reduzierten Temperaturen bedingen. Wenn man an Crossover denken würde, das einen Übergang vom Ising kritisches Verhalten (γ = 1.24) in der Nähe der kritischen Temperatur zum klassischen Mean-Field-Verhalten (γ = 1.00) bei größeren ε-Werten bedeutet, wäre zu erwarten, dass die Krümmung der Kurven aus Abb. 6.3 ein entgegengesetztes Vorzeichen hat. Daher ist das beobachtete Verhalten von A·χ (Abb. 6.3a) und ξ (Abb. 6.3b) nicht zu erklären. Damit die Datenpunkte aus Abb. 6.3a und 6.3b auf einer Geraden liegen, wie es die Theorie hervorsagt, müssten die Werte aus der Nähe der kritischen Temperatur zu größeren ε-Werten verschoben werden. Dies würde bedeuten, dass diese Werte von A·χ und ξ bei zu kleinen reduzierten Temperaturen liegen. Dies bedeutet andererseits, dass die Temperatur, die während der Messung in der Umgebung der Proben herrschte, nicht die tatsächliche Temperatur aus dem Streuvolumen war. Es ist zu vermuten, dass die vergleichsweise hohe Leistung des Laserstrahls (siehe Kapitel 6.2.3.1) eine Aufheizung der Proben[130,131] verursacht hat.

6.3.2 Abschätzung der Aufheizung der Proben im Laserstrahl

Bei allen im Kapitel 6.3.1 erwähnten kritischen Proben wurden Messungen für die Abschätzung der laserbedingten Aufheizung durchgeführt. Dabei wurde temperaturabhängig (von 1 mK bis ~ 1.2 K oberhalb der kritischen Temperatur) bei den Streuwinkeln von 60 und 90° gemessen. Die Vorgehensweise ist im Kapitel 6.2.3.2 beschrieben. Für jede Temperatur wurden 512 Intensitätsdatenpunkte erhalten. In Abb. 6.4a_1 und 6.4a_2 ist für die kritische Probe des Systems $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol die Streuintensität, bei verschiedenen Temperaturen, für die Streuwinkel von 60° (Abb. 6.4a_1) und 90° (Abb. 6.4a_2) in Abhängigkeit von der Messzeit dargestellt. Bei Temperaturen, die vom kritischen Punkt entfernt sind, ist die Intensität während der Messdauer fast konstant. Wenn man dagegen den Intensitätsverlauf bei Temperaturen in der Nähe der kritischen Temperatur betrachtet, kann man beobachten, dass die Intensität nach dem Öffnen der Irisblende maximal ist und danach schnell abnimmt. Dieses Verhalten ist umso ausgeprägter, je kleiner der Abstand zur kritischen Temperatur T_c ist. Nach der OZ-Funktion [Gl. (6.4)] bedeutet die Abnahme der Intensität eine Zunahme der reduzierten Temperatur. Bei Systemen mit einer oberen Entmischung entspricht einem größeren ε eine größere Temperatur. Daher bedeutet der beobachtete Intensitätsabfall eine

Erhöhung der Temperatur im Streuvolumen. Um dieses Phänomen analysieren zu können, müssen die Intensitäten (I_0, I_∞) vor und nach dem Aufheizungsprozess bekannt sein. Da jede Messung nur je 1 Min. betrug ist es wahrscheinlich, dass die Aufheizung nach dem Ende der Messung nicht vollständig abgeschlossen war, so dass die Datensätze den Wert der Intensität, welcher der aufgeheizten Probe entspricht (I_∞), nicht erreichten. Daher ist für die Ermittlung von I_0 und I_∞ ein Anfitten der Datensätze bei jeder Temperatur erforderlich. Um die zeitliche Änderung der Intensität $I(t)$ zu beschreiben, wurde folgende Formel benutzt:

$$I(t) = I_\infty \cdot \left[1 + b_1 \cdot e^{-c_1 \cdot (t - t_0)} + b_2 \cdot e^{-c_2 \cdot (t - t_0)}\right], \tag{6.20}$$

wobei t_0 den Zeitpunkt darstellt, wo die Irisblende geöffnet wurde und der Laserstrahl auf die Probe traf. b_1, b_2, c_1 und c_2 sind Fitparameter. Die Intensität vor dem Aufheizungsprozess I_0 ist die Streuintensität zum Zeitpunkt $t = t_0$:

$$I_0 = I_\infty \cdot (1 + b_1 + b_2). \tag{6.21}$$

In Abb. 6.4a$_1$ und 6.4a$_2$ kann man sehen, dass der zeitliche Abfall der Streuintensität kurz nach dem Messstart sehr steil ist. Außerdem ist t_0 aus den Experimenten nicht bekannt und wird als Fitparameter behandelt. Aus diesen Gründen sind die Werte, die man mit Gl. (6.21) für I_0 erhält, nicht zuverlässig. Daher wurde bei jeder Temperatur für I_0 der erste Messpunkt nach dem Öffnen der Irisblende als Wert angenommen. Diese Vorgehensweise ist angebracht, da jedem Messpunkt ~ 0.1 s entspricht. Das bedeutet, dass die Aufheizung zwischen dem Moment, wo der Laserstrahl die Probe trifft und dem Zeitpunkt, wo der erste Messpunkt aufgenommen wird, vernachlässigbar klein ist. In Abb. 6.4b$_1$ und 6.4b$_2$ werden I_0 und I_∞ in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur dargestellt und miteinander verglichen. Weit entfernt von der kritischen Temperatur ist die Steigung der Kurven von I_0 bzw. I_∞ verschieden. Das würde bedeuten, dass man beim Anfitten der jeweiligen Datensätze mit der OZ-Funktion [Gl. (6.4)] verschiedene Werte des kritischen Exponenten γ erhalten würde. Naturgemäß zeigen die Datensätze von I_0 eine starke Streuung. Das ist für I_∞ nicht der Fall und die Punkte liegen sehr gut auf einer Kurve. Um die Richtigkeit der Werte von I_∞ zu überprüfen, wurden sie mit den Daten, die für das selbe System in Kapitel 6.3.1 erhalten wurden (I_s), verglichen. Für das System $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol ist dieser Vergleich in Abb. 6.4c$_1$ und 6.4c$_2$ dargestellt. Die Datensätze stimmen sehr gut überein. Daher ist es möglich, für jede Streuintensität I_s, die durch die Messungen aus Kap. 6.3.1 erhalten wurde, jeweils eine neue Intensität I_0' zu ermitteln, die bei der gegebenen Umgebungstemperatur vom Korrelator hätte registriert werden müssen, wenn in den Proben keine Aufheizung durch den

Laserstrahl existiert hätte. Um I_0' bestimmen zu können wurde zunächst das Verhältnis I_0/I_∞ mit Hilfe folgender Formel angefittet:

$$\frac{I_0}{I_\infty} = \frac{\varepsilon + a}{\varepsilon + d}, \tag{6.22}$$

wobei a und d Fitparameter sind. Diese Funktion strebt für große ε-Werte, wo der Einfluss der Aufheizung auf die Intensität minimal wird, gegen 1. In Abb. 6.4b$_1$ und 6.4b$_2$ kann man sehen, dass in der Nähe der kritischen Temperatur sowohl I_0 als auch I_∞ einen konstanten Wert erreichen. Um dies zu beschreiben strebt die Funktion in diesem Bereich gegen a/d. Mit Hilfe der Parameter a und d wurden für die untersuchten kritischen Systeme bei jeder Messtemperatur die I_0' Werte bestimmt. In Abb. 6.4d$_1$ und 6.4d$_2$ sind die ermittelten (I_0') und die ursprünglichen (I_s) Streuintensitäten in Abhängigkeit von ε dargestellt.

Die ursprünglichen Lichtstreumessungen wurden im Winkelbereich von 60 bis 130° durchgeführt (siehe Kapitel 6.3.1). Die Messungen für die Bestimmung der laserbedingten Aufheizung betreffen dagegen nur die Streuwinkel von 60 und 90°. I_0' könnte mit Hilfe der OZ-Beziehung angepasst werden. Eine unabhängige Bestimmung der Suszeptibilität A·χ und der Korrelationslänge ξ (siehe Kapitel 6.1.1) auf der Basis von nur zwei Streuwinkeln erscheint aber wenig sinnvoll. Um die Datensätze bei allen Streuwinkeln auswerten zu können, bietet sich die Möglichkeit, eine neue „korrigierte" reduzierte Temperatur ε^* (im aufgeheiztem Streuvolumen) für jede Streuintensität I_s abzuschätzen. Dazu wurden zuerst die Datensätze von I_0' angefittet. In deren Verlauf ist bei größeren reduzierten Temperaturen eine kleine Krümmung zu beobachten. Weil die OZ-Funktion diese Krümmung nicht perfekt beschreibt, wurde sie nicht angewandt. Statt dessen wurde folgende empirische Formel benutzt, die eine perfekte Beschreibung aller Punkte ermöglicht:

$$I_0' = \left(a' - b \cdot \varepsilon\right) \log \frac{\varepsilon + c}{\varepsilon + d'}, \tag{6.23}$$

wobei a', b, c und d' Fitparameter sind. Mit deren Hilfe wurden aus den ursprünglichen Streuintensitätsdaten I_s die neuen reduzierten Temperaturen ε^* numerisch bestimmt:

$$I_s = \left(a' - b \cdot \varepsilon^*\right) \log \frac{\varepsilon^* + c}{\varepsilon^* + d'}. \tag{6.24}$$

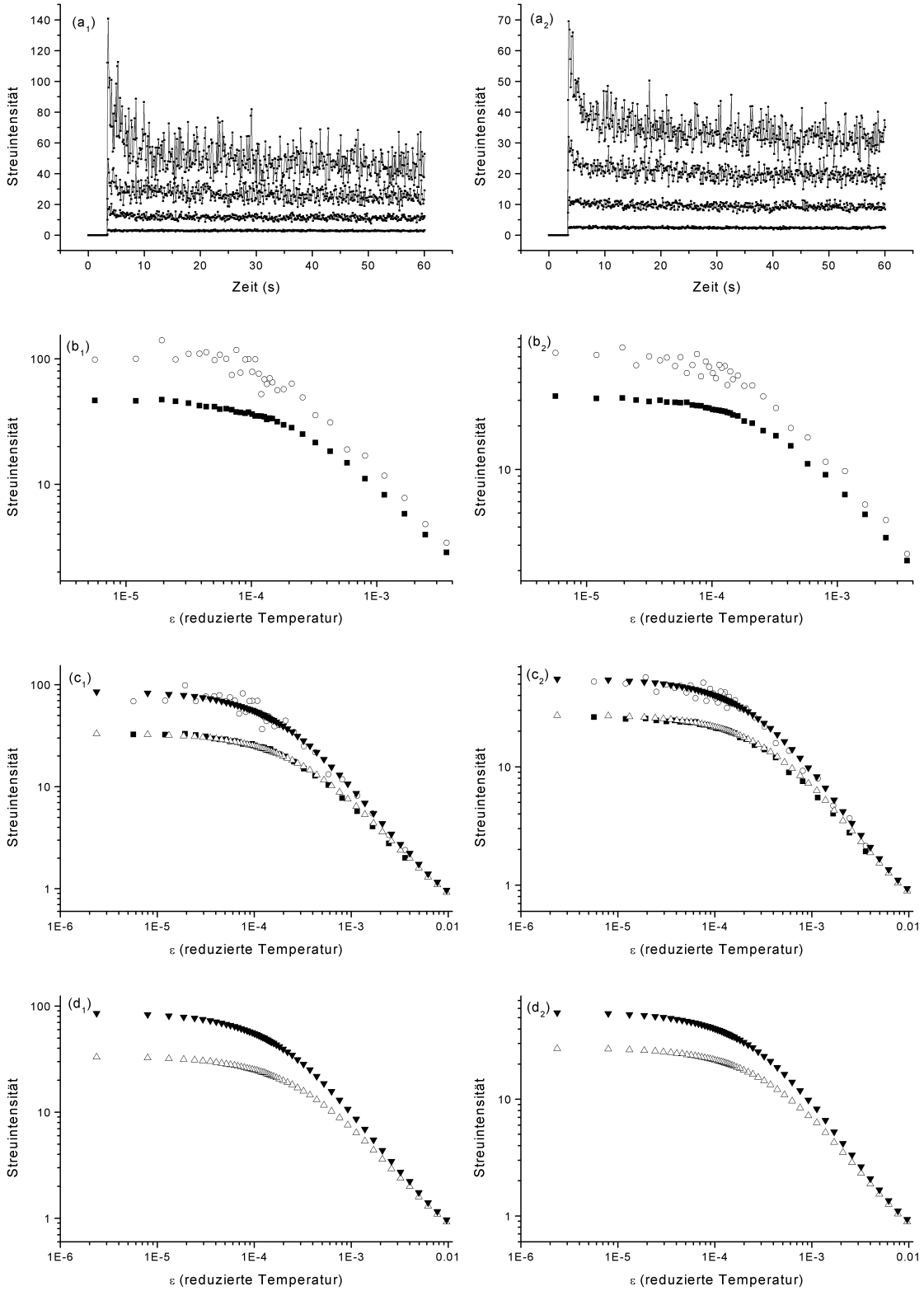

Abb. 6.4 Laserbedingte Probenaufheizung für die kritische Probe des Systems $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol bei den Streuwinkeln von 60° (linke Spalte) bzw. 90° (rechte Spalte). (a_1) und (a_2): Zeitabhängigkeit der Streuintensität bei verschieden Messtemperaturen; (b_1) und (b_2): Darstellung der Streuintensitäten I_0 (○) und I_∞ (■) in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur; (c_1) und (c_2): Temperaturabhängiger Vergleich der Streuintensitäten I_s (△) und I_∞ (■) bzw. I_0 (○) und I_0' (▼); (d_1) und (d_2): Die ermittelten I_0' (▼) und ursprünglichen I_s (△) Streuintensitäten aufgetragen als Funktion der reduzierten Temperatur.

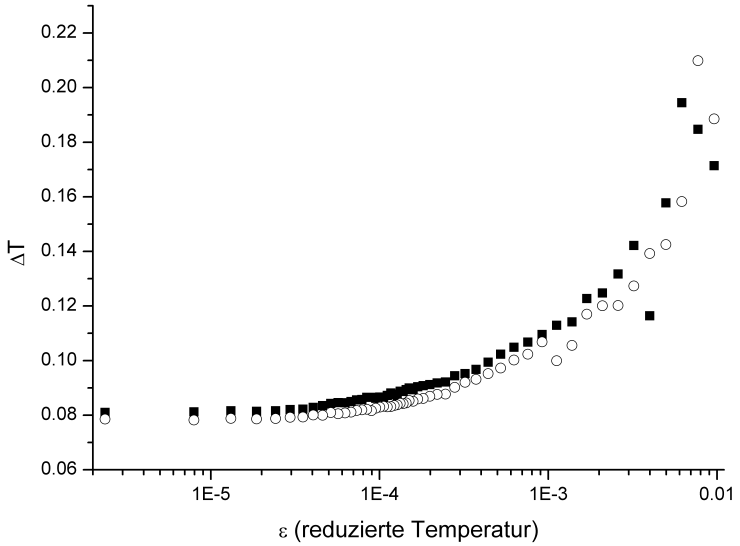

Abb. 6.5 Die Differenz ΔT zwischen der Temperatur aus dem Streuvolumen und der eingestellten Messtemperatur in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε für die kritische Probe des Systems $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol bei den Streuwinkeln von 60° (■) und 90° (○).

Die Temperaturdifferenz $\Delta T = T^* - T$ zwischen der Temperatur im aufgeheiztem Streuvolumen T^* und der Umgebungstemperatur T wurde aus der Temperaturdifferenz $\varepsilon - \varepsilon^*$ bestimmt. In Abb. 6.5 ist ΔT, das für die kritische Probe des $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol Systems erhalten wurde, in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε dargestellt. Zwischen den Datensätzen, die den Streuwinkeln von 60 bzw. 90° entsprechen, kann kein relevanter Unterschied festgestellt werden. Bei großen reduzierten Temperaturen nimmt ΔT stark zu. Wenn man die dynamischen Prozesse der kritischen Proben betrachtet, würde man das Gegenteil erwarten, nämlich dass die Aufheizung der Probe in der Nähe der kritischen Temperatur größer wird. In diesem Bereich nimmt die Viskosität der kritischen Proben stark zu, was eine langsamere Bewegung der Teilchen zur Folge hat. Diese würden dann eine längere Zeit im durchleuchtetem Streuvolumen verbringen und dadurch mehr Energie aufnehmen. Wenn man aber die Thermodynamik der kritischen Proben analysiert, kommt man zu der Schlussfolgerung, dass das Verhalten von ΔT richtig ist. Die Wärmekapazität C_v nimmt mit der Abnahme der reduzierten Temperatur zu.

$$C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T} \propto \varepsilon^{-\alpha}, \tag{6.25}$$

wobei ΔU die innere Energie und α der kritische Exponent der Wärmekapazität ist. Die dem System vom Laser übergebene Energie ΔU ist konstant. Dies reicht aber immer noch nicht, um das Verhalten von ΔT zu erklären. Vielmehr ergibt eine genauere Analyse, dass durch die

Kopplung von Wärmediffusion und Thermodiffusion die effektive Temperaturleitfähigkeit bei Annäherung an die kritische Temperatur zunächst einen scheinbar divergenten Anstieg zeigt, der aber auf einem Plateau endet.[132,133] Das entspricht dem von uns beobachtetem Verhalten.

6.3.3 Analyse des kritischen Verhaltens unter Berücksichtigung der Probenaufheizung

Um das kritische Verhalten der untersuchten Systeme unter Berücksichtigung der Probenaufheizung analysieren zu können, wurden die neuen reduzierten Temperaturen ε^*, die für jede Probe bei den Streuwinkeln von 60 und 90° erhalten wurden, winkelgemittelt. In Abb. 6.6 sind die Streuintensitäten I_s aller kritischen Systeme (siehe Kapitel 6.3.1) bei einem Streuwinkel von 90° in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε^* dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Datensätze der Systeme mit 2-Butanol und 2-Pentanol auf der Vertikalen gegeneinander verschoben. Man kann dabei beobachten, dass die letzten gemessenen Streuintensitätspunkte weit entfernt von der kritischen Temperatur liegen, so dass das asymptotische Limit nicht erreicht wird. Außerdem kann man zwischen den Systemen Unterschiede in der Aufheizung feststellen. Bei den Proben mit 1-Butanol, 2-Butanol und 2-Pentanol ist sie ausgeprägter als bei denen mit 1-Pentanol und 1-Hexanol. Wenn man die Kurven mit den entsprechenden aus Abb. 6.2 vergleicht, stellt man fest, dass bei großen reduzierten Temperaturen noch immer eine leichte Krümmung zu beobachten ist. Die Steigung der Kurven ist aber weitgehend gleich. Das bedeutet, dass der kritische Exponent γ für die verschiedenen Systeme etwa den gleichen Wert hat.

Für jeden Streuwinkel wurden die Datensätze der untersuchten Proben mit Hilfe der OZ-Funktion gefittet. Dabei wurde der kritische Exponent ν im ersten Durchlauf als Fitparameter behandelt. Zusätzlich wurden auch Fits mit einem bzw. zwei Wegner-Korrekturen für ξ und χ durchgeführt. Dabei wurde ν auf den Ising-Wert von 0.63 festgehalten. Die winkelgemittelte Fitergebnisse sind für alle untersuchten kritischen Systeme in Tabelle 6.3 angegeben. Die Werte, die für ν erhalten wurden, sind zwar größer aber doch nahe dem Mean-Field-Wert ν = 0.5. Man kann also sagen, dass sie zwischen dem Mean-Field- und dem Ising-Wert liegen. Wenn man auch die Krümmung der Kurven aus Abb. 6.6 betrachtet, könnte man schlussfolgern, dass ein Crossover vom Ising zum Mean-Field kritisches Verhalten vorhanden ist. Die Fits mit zwei Wegner-Korrekturen für χ und eine für ξ beschreiben am besten die Daten. Diese sind auch in Abb. 6.6 als durchgezogene Kurven eingezeichnet. Die Werte für die Amplitude der Korrelationslänge ξ_0 sind viel kleiner als die aus der ersten Analyse der

Daten (siehe Tabelle 6.2). Die Amplituden der Suszeptibilität χ_0 dagegen haben die selbe Größenordnung wie zuvor.

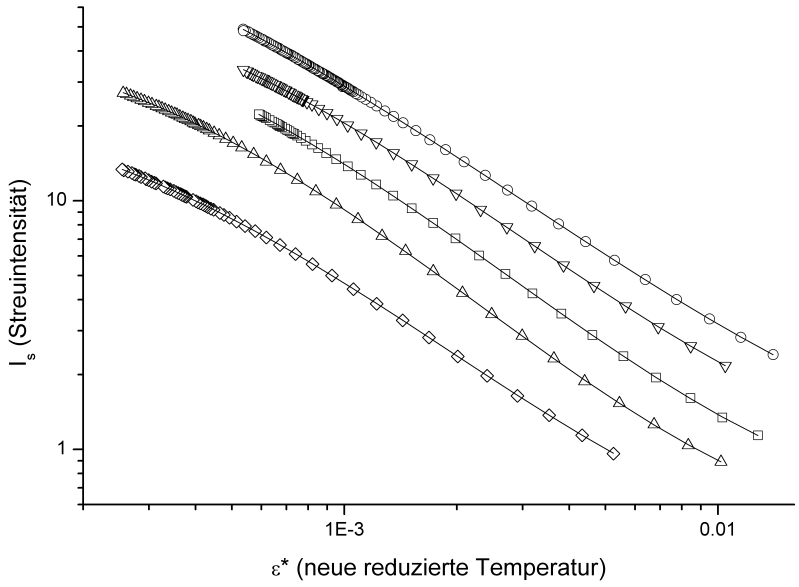

Abb. 6.6 Darstellung der Streuintensität I_s in Abhängigkeit von der neuen reduzierten Temperatur ε^* für den Streuwinkel von 90°. Die Datensätze entsprechen allen untersuchten kritischen Systeme $C_6mim^+BF_4^-$/Alkohol [1-Butanol (□), 2-Butanol (○), 1-Pentanol (△), 2-Pentanol (▽), 1-Hexanol (◇)]. Die durchgezogene Linien sind die Fits der Datensätze mit $\nu = 0.63$ und zwei bzw. einer Wegner-Korrektur für χ und ξ. Die Datensätze der Systeme mit 2-Butanol und 2-Pentanol wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit auf der Vertikalen gegeneinander verschoben.

Tabelle 6.3 Über alle Streuwinkel gemittelte Ergebnisse der Fits der Streuintensität I_s mit der Ornstein-Zernike-Funktion. In den Datensätzen der verschiedenen kritischen Proben $C_6mim^+BF_4^-$/Lösungsmittel wurde die neue reduzierte Temperatur ε^* benutzt.

Lösungsmittel	ν	ξ_0/nm	ξ_1	$A\chi_0\ 10^{-3}$	χ_1	χ_2	$\chi^2\ 10^{-6}$
	0.524 ± 0.006	0.347 ± 0.057		11.85 ± 0.69			411.3
	0.63	0.454 ± 0.013		4.05 ± 0.08			3657
1-Butanol	0.63	0.252 ± 0.010		2.29 ± 0.06	9.96 ± 0.63		221.3
	0.63	0.369 ± 0.004		3.75 ± 0.05	-4.48 ± 0.31	68.84 ± 1.44	9.580
	0.63	0.341 ± 0.007	15.17 ± 4.64	4.88 ± 0.40	-6.46 ± 0.60	69.50 ± 1.17	6.986
	0.506 ± 0.002	0.491 ± 0.012		16.57 ± 0.36			103.8
	0.63	0.503 ± 0.011		4.59 ± 0.08			3519
2-Butanol	0.63	0.268 ± 0.003		2.25 ± 0.02	14.10 ± 0.23		28.75
	0.63	0.306 ± 0.003		2.75 ± 0.04	6.36 ± 0.47	34.99 ± 2.08	9.625
	0.63	0.276 ± 0.003	36.65 ± 6.31	5.16 ± 0.56	-1.96 ± 0.88	46.11 ± 1.32	6.738
	0.559 ± 0.05	0.411 ± 0.007		5.34 ± 0.28			543.8
	0.63	0.352 ± 0.007		2.42 ± 0.04			2940
1Pentanol	0.63	0.259 ± 0.005		1.64 ± 0.03	7.46 ± 0.46		257.5
	0.63	0.319 ± 0.002		2.39 ± 0.03	-5.02 ± 0.30	78.35 ± 1.84	12.50
	0.63	0.316 ± 0.002	5.06 ± 1.86	2.64 ± 0.11	-6.39 ± 0.57	81.73 ± 2.00	10.92
	0.524 ± 0.004	0.553 ± 0.010		12.87 ± 0.48			133.8
	0.63	0.495 ± 0.010		4.30 ± 0.07			2171
2-Pentanol	0.63	0.306 ± 0.005		2.36 ± 0.04	11.15 ± 0.38		51.25
	0.63	0.375 ± 0.004		3.32 ± 0.07	-0.17 ± 0.51	56.42 ± 2.52	8.063
	0.63	0.367 ± 0.005	19.73 ± 3.79	5.43 ± 0.56	-5.48 ± 0.83	64.74 ± 1.75	5.670
	0.532 ± 0.003	0.514 ± 0.005		3.98 ± 0.15			108.8
	0.63	0.373 ± 0.006		1.26 ± 0.02			2009
1-Hexanol	0.63	0.252 ± 0.002		0.70 ± 0.01	15.08 ± 0.43		36.25
	0.63	0.287 ± 0.004		0.91 ± 0.02	2.51 ± 1.08	86.26 ± 7.28	11.14
	0.63	0.307 ± 0.007	19.24 ± 3.22	1.60 ± 0.17	-7.46 ± 1.44	116.5 ± 5.25	7.265

Die unabhängige Bestimmung der Suszeptibilität $A\cdot\chi$ und der Korrelationslänge ξ, die im Kapitel 6.3.1 besprochen wurde, war ausschlaggebend für die Hypothese einer laserbedingten Aufheizung der Proben. Nach der Untersuchung dieses Phänomens und nach der Ermittlung der neuen reduzierten Temperatur, muss das Verhalten von $A\cdot\chi$ und ξ erneut betrachtet werden. In Abb. 6.7a und 6.7b sind für das System $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol die Werte von $A\cdot\chi$ und ξ in Abhängigkeit von ε^* dargestellt. In diesem Fall liegen die Punkte ziemlich gut auf einer Geraden. Wenn man die Korrelationslänge ξ (Abb. 6.7b) betrachtet, so kann man bei großen reduzierten Temperaturen eine starke Streuung der Punkte beobachten. In diesem Bereich ist die Bestimmung von ξ durch diese Methode nicht sinnvoll, da die Intensität I_s praktisch q unabhängig ist.

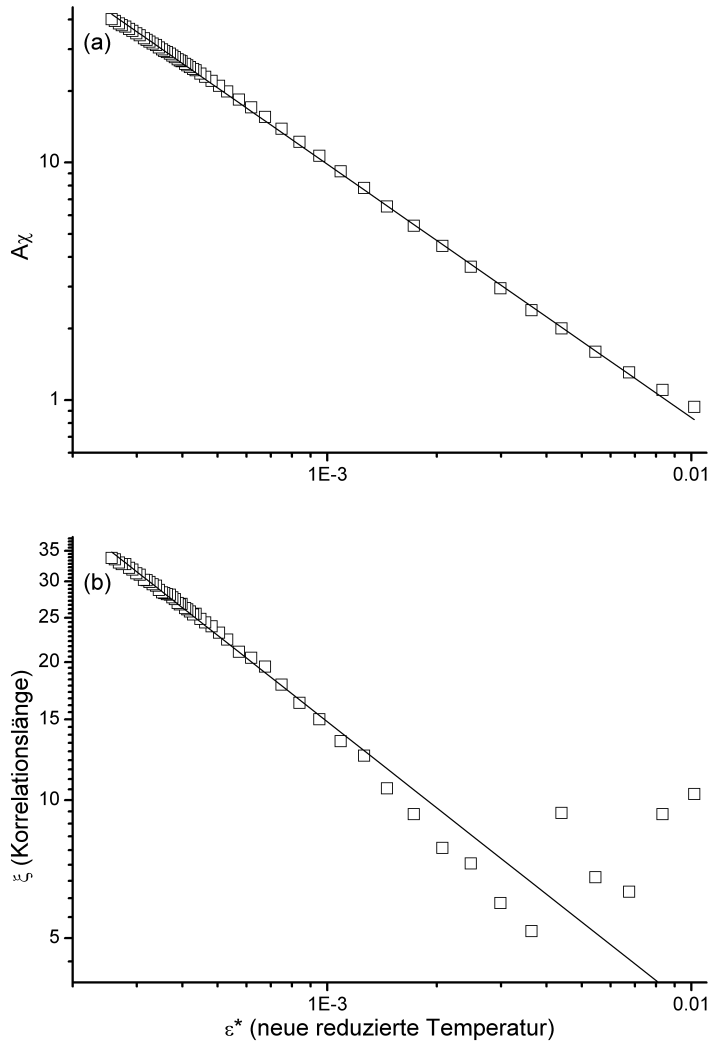

Abb. 6.7 Darstellung (a) der Streuintensität I_s bei $q = 0$ bzw. (b) der Korrelationslänge, die aus der Analyse der Ornstein-Zernike-Plots erhalten wurde in Abhängigkeit der neuen reduzierten Temperatur ε^* für die kritische Probe des Systems $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol. Die durchgezogenen Geraden sind die Fits der Datensätze mit Gl. (6.6) bzw. (6.7).

In Tabelle 6.4 sind für die Suszeptibilität A·χ und die Korrelationslänge ξ, die Fitergebnisse mit Gl. (6.6) und (6.7) für alle kritischen Systeme angegeben. Die Fits sind in Abb. 6.7a und 6.7b als durchgezogene Geraden eingezeichnet. Im Falle der Analyse der Korrelationslänge sind die Werte, die für den kritischen Exponenten ν erhalten wurden, in der Nähe des Ising-Wertes von $\nu = 0.63$. Für die Systeme mit 1-Butanol, 2-Butanol und 2-Pentanol sind sie sogar größer. Die Amplituden der Korrelationslänge ξ_0 sind ~ 2-3 mal kleiner als bei der temperaturabhängigen Analyse (siehe Tabelle 6.3). Die Werte für den kritischen Exponenten γ, die durch die Analyse der Suszeptibilität erhalten wurden, sind sehr nahe dem Mean-Field-Wert von $\gamma = 1$. Für die Amplituden der Suszeptibilität erhält man Ergebnisse, die mit denen aus der temperaturabhängigen Analyse ziemlich gut übereinstimmen (siehe Tabelle 6.3). Da es theoretisch unmöglich ist, dass verschiedene Größen (Suszeptibilität und Korrelationslänge) unterschiedliches kritisches Verhalten haben, sind die Ergebnisse inkonsistent, und es ist nicht möglich zu entscheiden, welches Verhalten das System hat. Daher ist es angebracht, auch die Analyse der dynamischen Lichtstreuung zu betrachten, die allein durch die Korrelationslänge ξ bestimmt wird.

Tabelle 6.4 Korrelationslängen, Suszeptibilitäten und kritische Exponenten aller untersuchten kritischen Systeme, aus den Ornstein-Zernike-Plots der Winkelabhängigkeit der Lichtstreuung unter Berücksichtigung der laserinduzierten Probenaufheizung.

Lösungsmittel	ν	ξ_0/nm	γ	$A\chi_0\ 10^{-3}$
1-Butanol	0.685 ± 0.025	0.114 ± 0.022	1.058 ± 0.007	9.66 ± 0.16
2-Butanol	0.678 ± 0.032	0.106 ± 0.028	1.005 ± 0.002	14.76 ± 0.18
1-Pentanol	0.625 ± 0.007	0.197 ± 0.011	1.067 ± 0.004	6.19 ± 0.20
2-Pentanol	0.668 ± 0.018	0.137 ± 0.019	1.012 ± 0.003	13.36 ± 0.32
1-Hexanol	0.599 ± 0.005	0.259 ± 0.010	1.022 ± 0.003	4.44 ± 0.09

6.3.4 Auswertung der dynamischen Lichtstreuung

Wie schon im Kapitel 6.1.2 erwähnt, muss für die Auswertung der dynamischen Lichtstreuung an kritischen Proben, die Background-Viskosität η_b [Gl. (6.17)] und die kritische Viskosität η [Gl. (6.18)] bekannt sein. Viskositätsmessungen wurden nur bei dem System $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol durchgeführt, so dass eine dynamische Auswertung der Lichtstreumessungen nur für die kritische Probe dieses Systems möglich war.

Während der Lichtstreumessungen wird vom Korrelator die Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}(t)$ berechnet. In der nachfolgenden Analyse der Daten ist es aber üblich, die Feldautokorrelationsfunktion $g^{(1)}(t)$ zu betrachten [siehe Gl. (6.12)]. Diese ist in Abb. 6.8 bei einem Streuwinkel von 90° für verschiede Temperaturen in

Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Korrelationsfunktionen geben keinen Hinweis auf einen zweiten Streuprozess bei größeren Zeiten. Ein solcher Prozess würde im Prinzip ein Zwischenplateau bedingen. Daraus ergibt sich, dass für die Analyse der verschiedenen Datensätze die Nutzung einer monoexponentiellen Funktion [siehe Gl. (6.13)] ausreichend ist. Aus den Fits erhält man die Abfallkonstante Γ, aus der anschließend die Diffusionskonstante D [siehe Gl. (6.14)] berechnet werden kann.

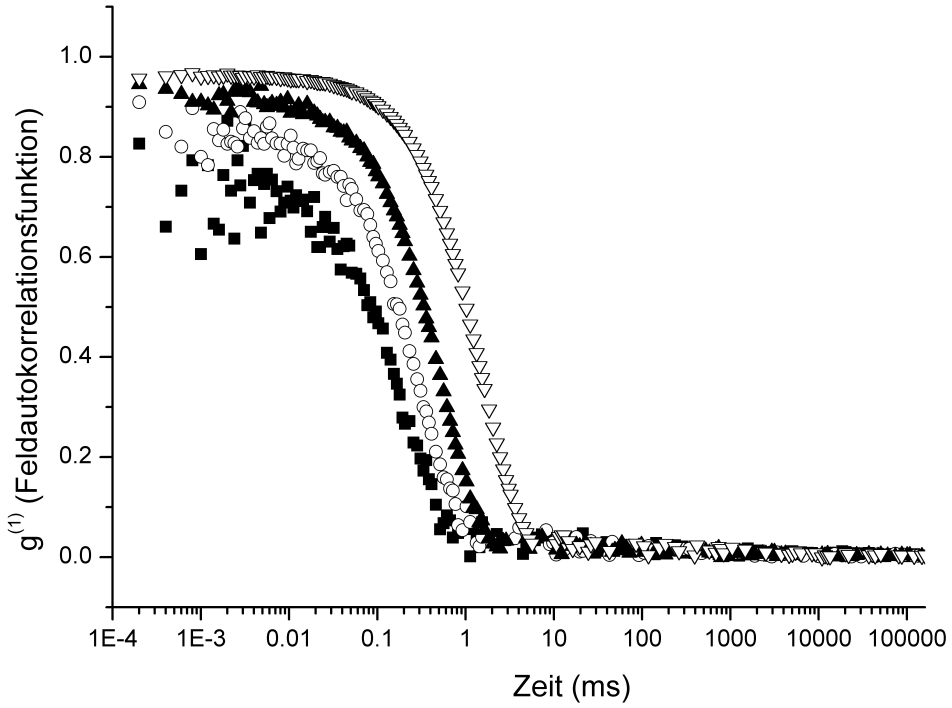

Abb. 6.8 Autokorrelationsfunktion des kritischen Systems $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol bei verschiedenen Messtemperaturen [317.550 K (■), 316.379 K (○), 315.653 K (▲), 315.107 K (▽)] bei einem Streuwinkel von 90°. Die Amplitude nimmt bei Annäherung an die kritsche Temperatur zu.

In Tabelle 6.5 sind die Werte der Abfallkonstante Γ, der Diffusionskonstante D und der Amplitude der Feldkorrelationsfunktion A für einen Winkel von 90° zusammen mit den reduzierten Temperaturen ε^*, die in Kapitel 6.3.2 ermittelt wurden, angegeben. Die Diffusionskonstante D ist in Abb. 6.9 für alle Streuwinkel in Abhängigkeit von ε^* dargestellt. Weit entfernt von der kritischen Temperatur stimmen die Datensätze der verschiedenen Winkel überein. Nur bei sehr großen reduzierten Temperaturen ist eine geringe Streuung der Punkte zu sehen. Diese ist durch die starke Streuung der entsprechenden Feldautokorrelationsfunktion $g^{(1)}(t)$ bei kleineren Zeiten zu erklären (siehe Abb. 6.8). Bei diesen Temperaturen ist die Streuintensität sehr klein, und die Bestimmung der Autokorrelationsfunktion ist schwierig. In Abb. 6.9 kann man noch sehen, dass bei kleineren

ε^*-Werten ein Unterschied zwischen den Diffusionskonstanten, die bei verschiedenen Streuwinkeln erhalten wurden, besteht. Dieser Unterschied ist durch die Winkelabhängigkeit der Kawasaki-Funktion [Gl. (6.19)] erklärbar.

Tabelle 6.5 Aus der Analyse der dynamischen Lichtstreuung ermittelte Werte der Amplitude der Feldkorrelationsfunktion A, der Abfallkonstante Γ und der Diffusionskonstante D zusammen mit den dazugehörigen reduzierten Temperaturen ε^* (die in Kapitel 6.3.2 ermittelt wurden) für die kritische Probe des Systems $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol bei einem Streuwinkel von 90°.

ε^*	A	$\Gamma 10^3/s^{-1}$	$D\ 10^{12}/m^2s^{-1}$	ε^*	A	$\Gamma 10^3/s^{-1}$	$D\ 10^{12}/m^2s^{-1}$
0.0101814	0.7243	5.538	12.50	4.123E-4	0.9592	0.7589	1.835
0.0083263	0.7476	4.747	11.23	4.072E-4	0.9595	0.7531	1.827
0.0067400	0.7932	4.132	9.794	3.982E-4	0.9610	0.7579	1.841
0.0054467	0.8401	3.887	8.620	3.937E-4	0.9618	0.7516	1.828
0.0043957	0.8494	3.117	7.065	3.885E-4	0.9599	0.7441	1.826
0.0036378	0.8741	2.598	6.698	3.814E-4	0.9608	0.7352	1.803
0.0029898	0.8900	2.314	5.860	3.753E-4	0.9644	0.7323	1.771
0.0024786	0.9076	2.041	5.365	3.695E-4	0.9606	0.7302	1.774
0.0020705	0.9198	1.821	4.726	3.627E-4	0.9616	0.7281	1.723
0.0017288	0.9282	1.557	4.161	3.565E-4	0.9626	0.7218	1.762
0.0014579	0.9371	1.402	3.776	3.517E-4	0.962	0.7148	1.713
0.0012616	0.9432	1.362	3.449	3.446E-4	0.9632	0.7092	1.714
0.0010875	0.9468	1.221	3.146	3.386E-4	0.9621	0.7035	1.707
9.510E-4	0.9514	1.132	2.905	3.313E-4	0.9628	0.6943	1.655
8.386E-4	0.9524	1.063	2.695	3.249E-4	0.9630	0.6949	1.666
7.483E-4	0.9555	0.9973	2.486	3.189E-4	0.9649	0.6891	1.628
6.745E-4	0.9547	0.9523	2.393	3.137E-4	0.9635	0.6826	1.617
6.180E-4	0.9553	0.9076	2.236	3.054E-4	0.9629	0.6806	1.615
5.717E-4	0.9584	0.8810	2.186	2.990E-4	0.9622	0.6753	1.587
5.310E-4	0.9613	0.8498	2.090	2.916E-4	0.9630	0.6719	1.558
5.042E-4	0.9594	0.8277	2.033	2.855E-4	0.9629	0.6607	1.565
4.812E-4	0.9583	0.8147	1.979	2.788E-4	0.9645	0.6574	1.557
4.622E-4	0.9602	0.8008	1.922	2.727E-4	0.9628	0.6560	1.537
4.481E-4	0.9593	0.7918	1.928	2.678E-4	0.9628	0.6554	1.510
4.349E-4	0.9595	0.7781	1.891	2.611E-4	0.9651	0.6423	1.492
4.280E-4	0.9602	0.7662	1.869	2.557E-4	0.9635	0.6418	1.502
4.196E-4	0.9604	0.7612	1.835				

Für die Bestimmung des kritischen Verhaltens ist ein Fit der Datensätze der verschiedenen Winkel mit Gl. (6.16) notwendig. Um eine gleichmäßige Gewichtung der Datenpunkte durch die Anpassung zu erhalten, wurde ln D gefittet. Für den Parameter b aus Gl. (6.18) wurde der theoretische Wert von b = 0.55 verwendet.[107] Die Fitergebnisse sind in Tabelle 6.6 angegeben. In Abb. 6.10 ist der Fit des 90°-Datensatzes als durchgezogene Kurve dargestellt. Die experimentellen Punkte werden von dem Fit sehr gut beschrieben. Bei der näheren Betrachtung der Fitparameter (Tabelle 6.6) kann man sehen, dass keiner von denen eine Winkelabhängigkeit hat. Die Werte für R liegen im Bereich, der in der Literatur[107,134-141] für andere Systeme berichtet wurde. Die Amplitude der Korrelationslänge ξ_0 hat einen winkelgemittelten Wert von 0.296 ± 0.005 nm und liegt daher zwischen den Ergebnissen der zwei Analysen der statischen Lichtstreuung (siehe Tabelle 6.3 bzw. Tabelle 6.4). Der

winkelgemittelte Wert des kritischen Exponenten $\nu = 0.616 \pm 0.005$ ist sehr Nahe dem Ising-Wert von $\nu = 0.630$. Damit ist das kritische Verhalten des Systems mit Ising-Verhalten konsistent. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Analyse der Viskositäts- (Kapitel 4) und Brechungsindexmessungen (Kapitel 5).

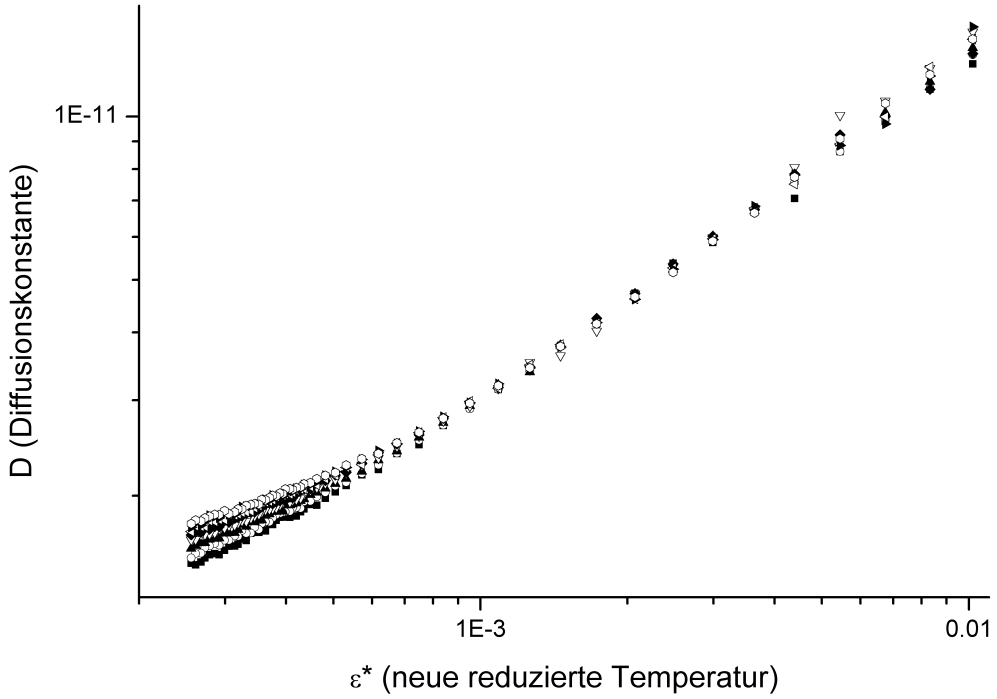

Abb. 6.9 Diffusionskonstante *D* ermittelt aus der Auswertung der dynamischen Lichtstreuergebnisse des kritischen Systems $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol, dargestellt in Abhängigkeit von der neuen reduzierten Temperatur ε^* für alle Streuwinkel [60° (■), 70° (○), 80° (▲), 90°(▽), 100° (◆), 110° (◁), 120° (▶), 130° (⬡)].

Tabelle 6.6 Ergebnisse der Fits der Diffusionskonstanten *D* mit Gl. (6.16) für das System $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol bei allen Streuwinkeln.

Streuwinkel/°	*R*	ξ_0/nm	ν
60	1.219 ± 0.052	0.373 ± 0.008	0.573 ± 0.006
70	1.279 ± 0.024	0.356 ± 0.004	0.590 ± 0.004
80	1.285 ± 0.017	0.317 ± 0.004	0.609 ± 0.004
90	1.339 ± 0.022	0.256 ± 0.007	0.650 ± 0.007
100	1.185 ± 0.021	0.303 ± 0.006	0.603 ± 0.006
110	1.215 ± 0.010	0.269 ± 0.004	0.629 ± 0.004
120	1.187 ± 0.013	0.256 ± 0.006	0.633 ± 0.005
130	1.164 ± 0.007	0.241 ± 0.003	0.641 ± 0.003

In Abb. 6.8 kann man eine Zunahme der Amplitude *A* der Feldkorrelationsfunktion bei Annäherung an die kritische Temperatur beobachten. Die Werte von *A* sind in Tabelle 6.5 zu finden. Die Amplitude *A* müsste normalerweise über den ganzen Temperaturbereich einen

konstanten Wert haben oder bei Annäherung an die kritische Temperatur, bedingt durch „Afterpulsing"-Effekte, geringfügig abnehmen.[142] Das beobachtete Verhalten der Amplitude deutet darauf, dass der Detektor nicht nur die Streuprozesse sieht, die von den kritischen Fluktuationen verursacht werden, sondern zusätzlich dazu auch einen anderen, schnelleren Prozess wahrnimmt. Dieser Prozess führt zu einer Zunahme der Streuintensität, ist aber zu schnell (schneller als 0.1 μs), um in der Zeitskala der Autokorrelationsfunktion sichtbar zu werden (siehe Abb. 6.8). Daher müssen die Daten der statischen Lichtstreuung unter Berücksichtigung der Beiträge dieses schnellen Prozesses erneut analysiert werden.

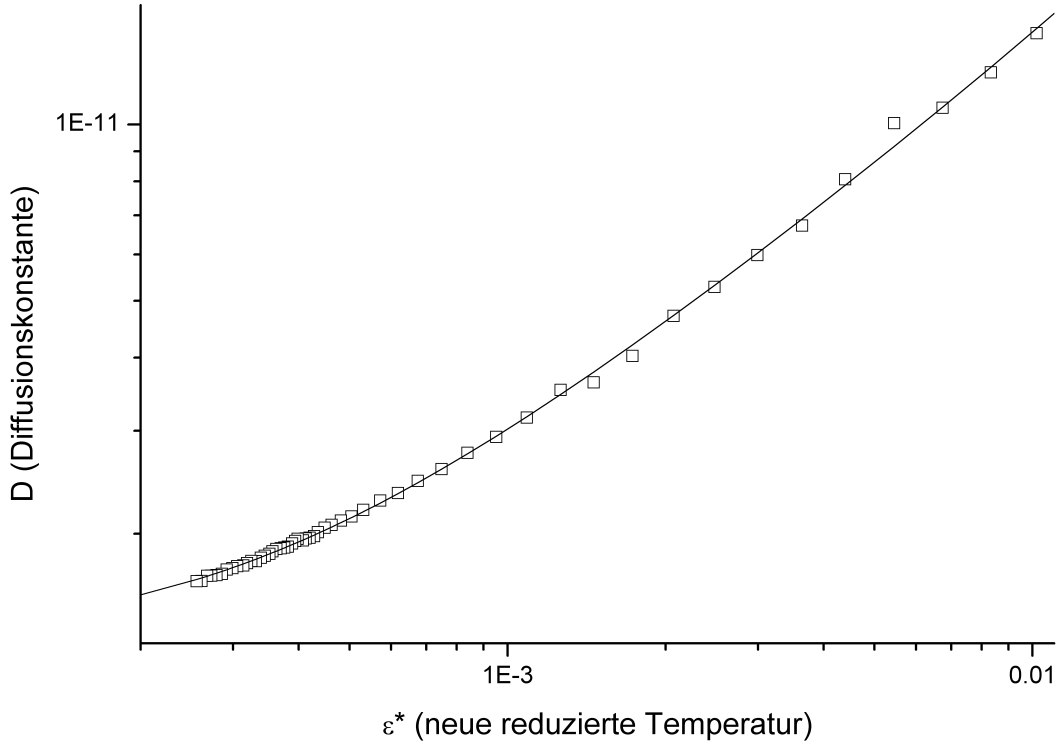

Abb. 6.10 Diffusionskonstante *D* der kritischen Probe des Systems $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol, dargestellt in Abhängigkeit von der neuen reduzierten Temperatur ε^* bei einem Streuwinkel von 90°. Die durchgezogene Kurve ist der Fit mit der Funktion von Bhattacharjee *et al*. [Gl. (6.16)].

6.3.5 Ermittlung der Background-Intensität

Im Idealfall muss die Amplitude *A* der Feldautokorrelationsfunktion den Wert 1 haben. In der Praxis wird dieser Wert, wegen des Dunkelstroms des Photomultipliers, nie erreicht. Wenn man für das System $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol, für das die Auswertung der dynamischen Lichtstreuung durchgeführt wurde, die Amplitude *A* als Funktion der reduzierten Temperatur ε^* aufträgt (siehe Abb. 6.11), kann man sehen, dass *A* bei Annäherung an die kritische Temperatur linear zunimmt. Durch Extrapolation wird der Wert von *A* bei der kritischen

Temperatur ($\varepsilon^* = 0$) bestimmt. Dieser Wert von A wurde als die maximale Amplitude der Feldautokorrelationsfunktion $A_{max.}$ angenommen. $A_{max.}$ stellt die Amplitude dar, die die Feldautokorrelationsfunktion haben würde, wenn der Background vernachlässigbar wäre. Bei Annäherung an den kritischen Punkt muss die Streuintensität der kritischen Fluktuationen sehr stark zunehmen. Der zweite, schnellere Prozess würde dadurch am kritischen Punkt praktisch keinen Einfluss mehr auf die statische und dynamische Lichtstreuung haben.

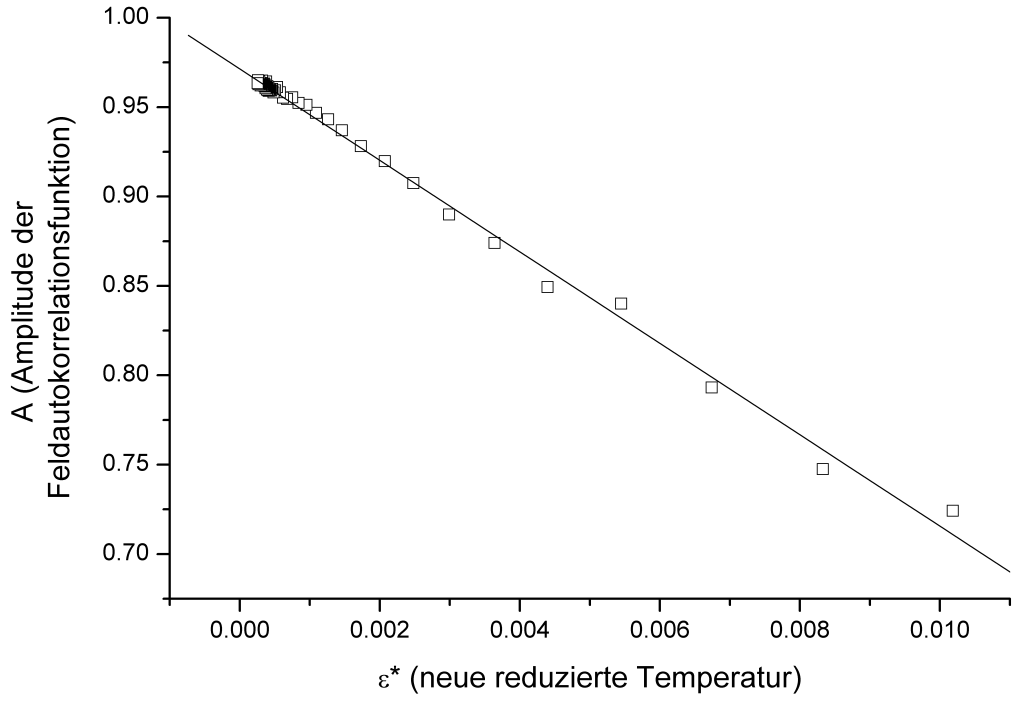

Abb. 6.11 Die Amplitude der Feldautokorrelationsfunktion A für die kritische Probe des Systems $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol bei einem Streuwinkel von 90°, dargestellt als Funktion der neuen reduzierten Temperatur ε^*. Die durchgezogene Gerade ist der lineare Fit des Datensatzes.

Die auf $A_{max.}$ normierte Amplitude A ist ein Maß des Beitrags der Streuintensität I_1, verursacht durch die kritischen Fluktuationen, zur Gesamtstreuung I_s:

$$\frac{A}{A_{\max.}} = \frac{I_1}{I_s} = \frac{I_1}{I_1 + I_B}. \tag{6.26}$$

I_B ist die Streuintensität des zweiten, schnelleren Prozesses. Aus Gl. (6.26) kann I_B berechnet werden:

$$I_B = I_s \cdot \left(1 - \frac{A}{A_{\max.}}\right). \tag{6.27}$$

Für das kritische System $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol ist in Abb. 6.12 I_B in Abhängigkeit von ε^* für einen Streuwinkel von 90° dargestellt. Im gesamten Temperaturbereich hat I_B einen fast konstanten Wert, was bedeutet, das der zweite, schnellere Prozess temperaturunabhängig ist.

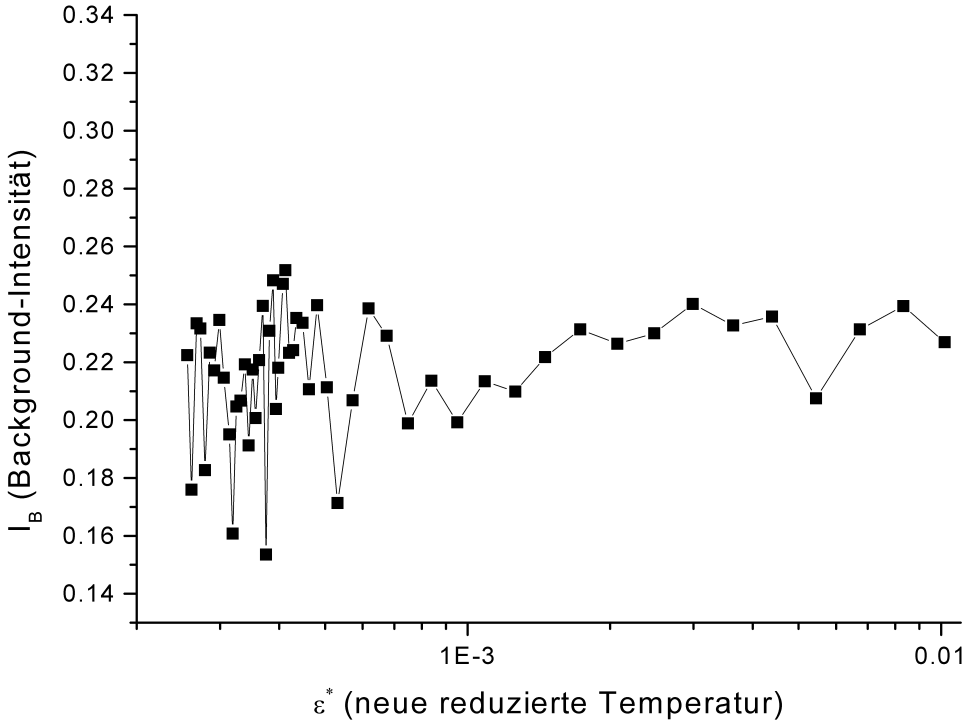

Abb. 6.12 Darstellung der ermittelten Background-Intensität I_B für das kritische System $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol bei einem Streuwinkel von 90° in Abhängigkeit von der neuen reduzierten Temperatur ε^*.

6.3.6 Analyse des kritischen Verhaltens unter Berücksichtigung der Probenaufheizung und der Background-Intensität

Da die Background-Intensität I_B des zweiten Prozesses ermittelt werden konnte, war es möglich, die Intensität der kritischen Fluktuationen I_1 zu bestimmen [siehe Gl. (6.26)]. Dadurch kann die Analyse des kritischen Verhaltens der untersuchten Systeme erneut durchgeführt werden. In Abb. 6.13 ist die Streuintensität I_1 bei einem Streuwinkel von 90° für alle Systeme in Abhängigkeit von ε^* dargestellt. Zur besseren Übersicht wurden die Datensätze der Systeme mit 2-Butanol und 2-Pentanol auch in dieser Darstellung auf der Vertikalen verschoben. Beim Vergleich mit Abb. 6.6, wo das Verhalten von I_s vorgestellt wurde, kann man sehen, dass die Krümmung der Kurven bei großen reduzierten Temperaturen verschwunden ist. Die winkelgemittelte Ergebnisse der Fits mit der OZ-Funktion sind für alle kritischen Systeme in Tabelle 6.7 zu finden. Es wurde dieselbe

Fitprozedur, die in Kapitel 6.3.3 beschrieben wurde, verwendet. Die beste Beschreibung der Datensätze wird von den Fits erreicht, in denen ν auf den Ising-Wert von 0.63 festgehalten wird und eine bzw. zwei Wegner-Korrekturen für ξ und χ verwendet werden. Eine gute Beschreibung der Punkte wird im Falle dieser Analyse auch durch die Fits mit dem freien Exponenten ν erreicht. Diese sind in Abb. 6.13 als durchgezogene Kurven eingezeichnet. Die Werte, die für ν erhalten wurden, sind sehr nahe dem Ising-Wert von ν = 0.63. Dieses Ergebnis stimmt nun mit denen aus der dynamischen Lichtstreuung (Kapitel 6.3.4) und aus den Viskositäts- (Kapitel 4) und Brechungsindexmessungen (Kapitel 5) überein. Die Amplituden der Korrelationslänge ξ_0 sind etwas kleiner als die, die aus der Analyse von I_s (Tabelle 6.3) erhalten wurden. Im Falle des 1-Pentanol Systems stimmen sie mit denen aus der Auswertung der dynamischen Lichtstreuung (Tabelle 6.6) überein.

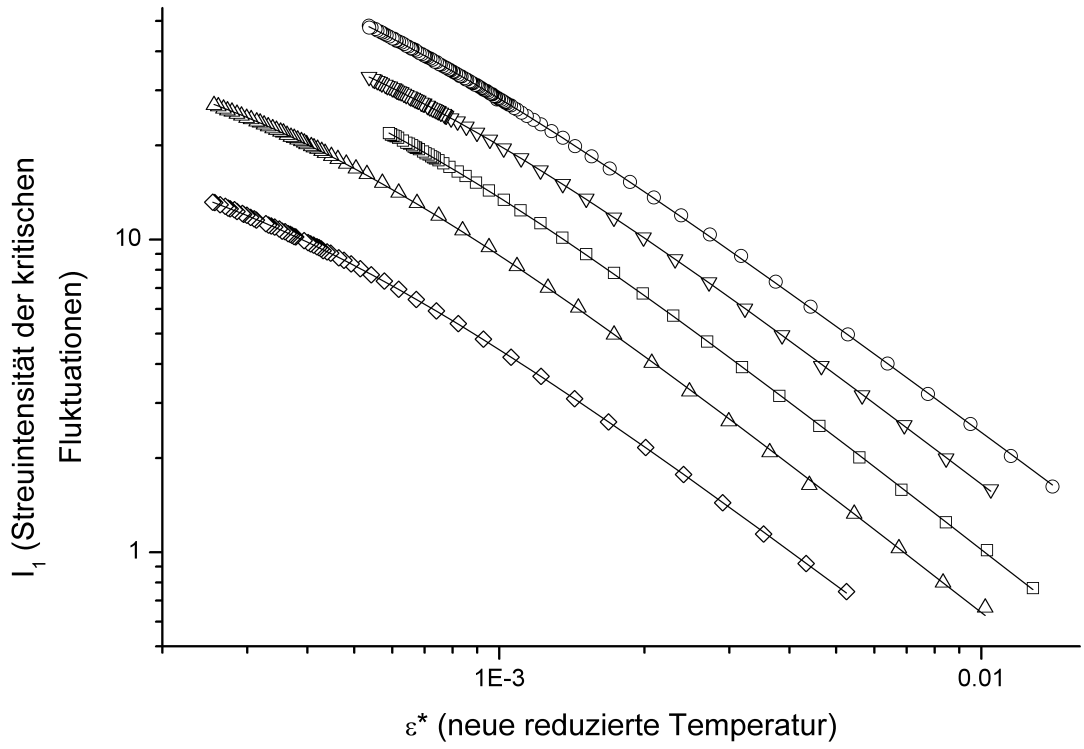

Abb. 6.13 Die Streuintensität der kritischen Fluktuationen I_1 bei einem Streuwinkel von 90°, dargestellt in Abhängigkeit von der neuen reduzierten Temperatur ε^*. Die Datensätze entsprechen allen untersuchten kritischen Systemen $C_6mim^+BF_4^-$/Alkohol [1-Butanol (□), 2-Butanol (○), 1-Pentanol (△), 2-Pentanol (▽), 1-Hexanol (◇)]. Die durchgezogenen Linien sind die Fits mit ν als freier Fitparameter. Die Datensätze der Systeme mit 2-Butanol und 2-Pentanol wurden zur besseren Übersichtlichkeit auf der Vertikalen gegeneinander verschoben.

Tabelle 6.7 Winkelgemittelte Ergebnisse der Fits der Streuintensität I_1 mit der OZ-Funktion für alle untersuchten kritischen Proben. Es wurde dabei die Aufheizung der Proben durch den Laserstrahl berücksichtigt.

Lösungs-mittel	ν	ξ_0/nm	ξ_1	$A\chi_0\ 10^{-3}$	χ_1	χ_2	$\chi^2\ 10^{-6}$
	0.615 ± 0.002	0.359 ± 0.002		3.92 ± 0.09			63.75
	0.63	0.360 ± 0.003		3.37 ± 0.01			143.8
	0.63	0.331 ± 0.004		3.14 ± 0.03	0.94 ± 0.12		50.00
1-Butanol	0.63	0.362 ± 0.006		3.54 ± 0.08	-2.11 ± 0.53	18.56 ± 3.20	30.00
	0.63	0.348 ± 0.015	6.97 ± 6.74	4.04 ± 0.51	-3.16 ± 1.55	22.23 ± 6.70	28.52
	0.63	0.392 ± 0.014	-9.64 ± 1.91	2.86 ± 0.07	1.94 ± 0.28		37.50
	0.63	0.293 ± 0.011	12.76 ± 2.95	3.54 ± 0.04			82.50
	0.583 ± 0.001	0.440 ± 0.001		6.38 ± 0.06			18.75
	0.63	0.418 ± 0.004		3.89 ± 0.03			5550
	0.63	0.341 ± 0.003		3.15 ± 0.02	3.26 ± 0.12		48.75
2-Butanol	0.63	0.299 ± 0.004		2.56 ± 0.04	10.37 ± 0.63	-41.38 ± 3.62	17.50
	0.63	0.274 ± 0.007	52.93 ± 8.87	6.61 ± 1.15	-2.37 ± 1.16	10.76 ± 4.54	10.81
	0.63	0.267 ± 0.004	35.31 ± 2.96	4.68 ± 0.15	0.36 ± 0.16		12.14
	0.63	0.261 ± 0.002	42.11 ± 1.18	5.02 ± 0.03			12.19
	0.620 ± 0.002	0.315 ± 0.002		2.37 ± 0.05			78.75
	0.63	0.308 ± 0.002		2.12 ± 0.01			150.0
	0.63	0.294 ± 0.002		2.02 ± 0.02	0.83 ± 0.12		62.5
1-Pentanol	0.63	0.315 ± 0.003		2.28 ± 0.03	-2.91 ± 0.41	27.10 ± 2.95	25.00
	0.63	0.312 ± 0.004	3.44 ± 2.56	2.45 ± 0.14	-3.91 ± 0.92	31.95 ± 4.97	25.00
	0.63	0.315 ± 0.005	-7.59 ± 1.32	1.85 ± 0.03	1.81 ± 0.23		41.25
	0.63	0.285 ± 0.005	6.10 ± 1.55	2.18 ± 0.01			101.2
	0.602 ± 0.001	0.441 ± 0.001		4.90 ± 0.06			14.22
	0.63	0.419 ± 0.003		3.67 ± 3.23			165.0
	0.63	0.375 ± 0.002		3.23 ±.0.02	1.87 ± 0.08		12.15
2-Pentanol	0.63	0.373 ± 0.004		3.18 ± 0.06	2.34 ± 0.58	-2.87 ± 3.62	11.77
	0.63	0.364 ± 0.006	17.55 ± 4.37	4.95 ± 0.59	-3.33 ± 1.2	22.24 ± 5.40	7.840
	0.63	0.366 ± 0.006	2.92 ± 1.57	3.37 ± 0.07	1.48 ± 0.21		10.24
	0.63	0.331 ± 0.005	16.46 ± 1.19	4.07 ± 0.03			21.22
	0.598 ± 0.001	0.369 ± 0.002		1.61 ± 0.02			21.25
	0.63	0.329 ± 0.002		1.09 ± 0.01			255.0
	0.63	0.293 ± 0.002		0.93 ± 0.01	3.31 ± 0.16		23.75
1-Hexanol	0.63	0.286 ± 0.004		0.88 ± 0.03	5.72 ± 1.37	-20.62 ± 11.67	21.25
	0.63	0.309 ± 0.010	18.87 ± 4.00	1.61 ± 0.23	-5.86 ± 2.06	51.77 ± 13.31	13.03
	0.63	0.287 ± 0.003	5.42 ± 1.89	1.02 ± 0.03	2.14 ± 0.39		18.75
	0.63	0.276 ± 0.003	18.53 ± 1.28	1.23 ± 0.01			31.25

In Abb. 6.14 ist für das System $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol die Streuintensität I_1 für alle Streuwinkel in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur ε^* zu sehen. Weit entfernt von der kritischen Temperatur stimmen die Datensätze überein. In diesem Bereich ist die Korrelationslänge ξ so klein, dass die Intensität praktisch nur von der Suszeptibilität χ bestimmt wird und dadurch keine Winkelabhängigkeit erfährt [siehe Gl. (6.4)]. Bei Annäherung an die kritische Temperatur steigt der Einfluss von ξ auf die Streuintensität. Dies führt nach der OZ-Gleichung zu unterschiedlichen Streuintensitäten für die verschiedenen Winkel. Im asymptotischen Bereich, der aber in diesen Experimenten wegen der Aufheizung nicht erreicht wird, müsste dieser Unterschied der Streuintensitäten viel größer werden.

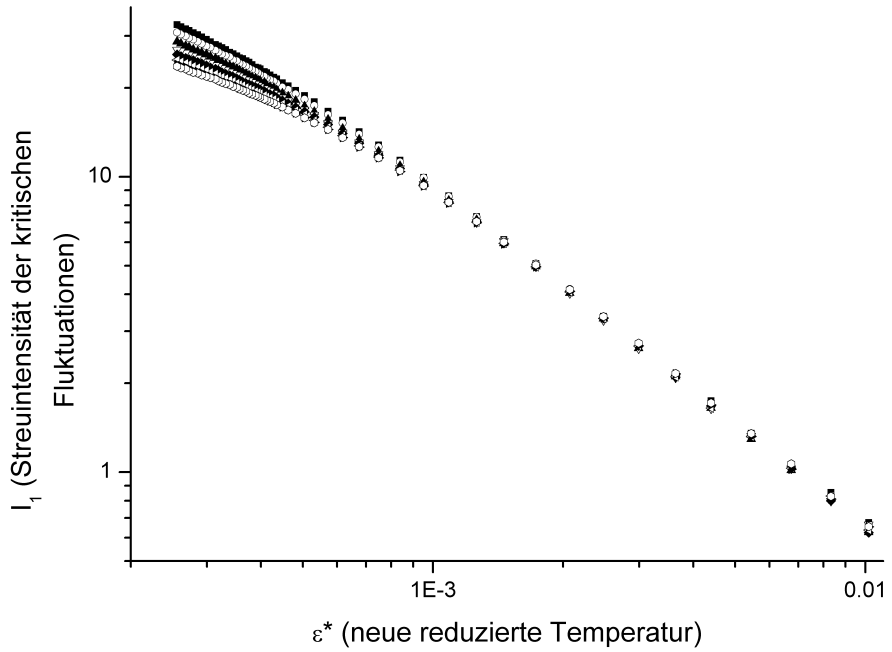

Abb. 6.14 Die Streuintensität der kritischen Fluktuationen I_1 des Systems $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol, dargestellt in Abhängigkeit von der neuen reduzierten Temperatur ε^* bei allen Streuwinkeln [60° (■), 70° (○), 80° (▲), 90°(▽), 100° (◆), 110° (◁), 120° (▶), 130° (⬡)].

In Abb. 6.15a und 6.15b sind für die kritische Probe des Systems $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol die Werte der Suszeptibilität $A\cdot\chi$ und der Korrelationslänge ξ in Abhängigkeit von ε^* dargestellt. Im Vergleich zu Abb. 6.7 kann man optisch keine großen Unterschiede feststellen. Bei der Betrachtung der Fitergebnisse, die in Tabelle 6.8 zu finden sind, wird aber deutlich, dass Unterschiede bestehen. Für ν und γ erhält man, im Gegensatz zur Analyse von I_s (Tabelle 6.4), Ergebnisse, die nahe den Ising-Werten von $\nu = 0.63$ und $\gamma = 1.24$ liegen. Der Exponent γ ist deutlich größer als der Mean-Field-Wert ($\gamma = 1$), aber trotzdem etwas kleiner als der dem Ising-Verhalten ($\gamma = 1.24$) entsprechen würde. Die Amplituden der Korrelationslänge ξ_0 und der Suszeptibilität $A\cdot\chi_0$ liegen im Bereich der Werte, die bei der Analyse der Temperaturabhängigkeit erhalten wurden (siehe Tabelle 6.7).

Tabelle 6.8 Fitergebnisse der winkelabhängigen Lichtstreuanalyse (Korrelationslängen, Suszeptibilitäten und kritische Exponenten) aller untersuchten kritischen Systeme. Es wurde die Streuintensität der kritischen Fluktuationen I_1 und die reduzierte Temperatur ε^* benutzt.

Lösungsmittel	ν	ξ_0/nm	γ	$A\chi_0\ 10^{-3}$
1-Butanol	0.604 ± 0.040	0.206 ± 0.070	1.151 ± 0.004	5.11 ± 0.12
2-Butanol	0.621 ± 0.067	0.162 ± 0.103	1.103 ± 0.004	7.59 ± 0.18
1-Pentanol	0.630 ± 0.008	0.191 ± 0.012	1.165 ± 0.004	3.12 ± 0.07
2-Pentanol	0.653 ± 0.025	0.154 ± 0.031	1.121 ± 0.005	6.35 ± 0.20
1-Hexanol	0.617 ± 0.006	0.224 ± 0.011	1.125 ± 0.004	2.09 ± 0.05

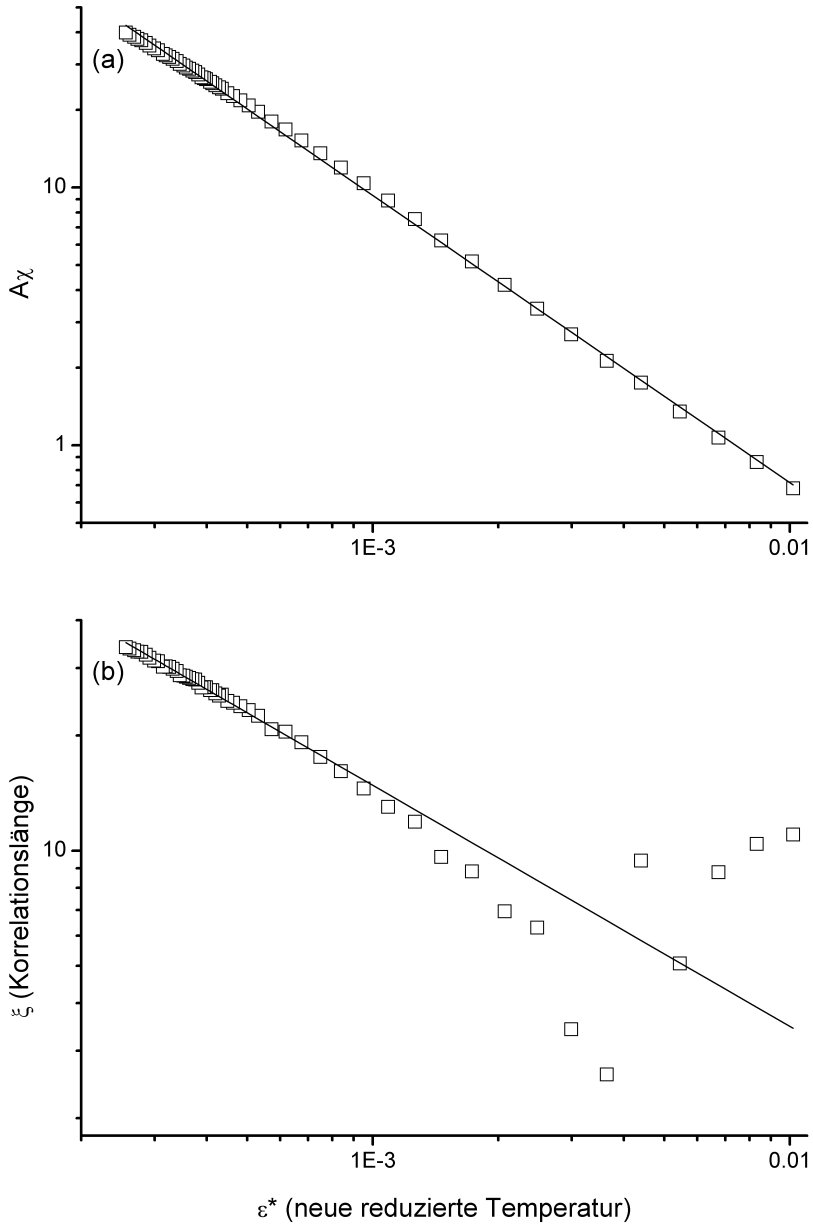

Abb. 6.15 Darstellung (a) der Streuintensität der kritischen Fluktuationen I_1 bei q = 0 und (b) der Korrelationslänge, die aus der Analyse der Ornstein-Zernike-Plots erhalten wurden, für die kritische Probe des Systems $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol in Abhängigkeit von der neuen reduzierten Temperatur ε^*. Die durchgezogenen Geraden sind die Fits der Datensätze mit Gl. (6.6) bzw. (6.7).

Die Analyse der Winkelabhängigkeit der Daten, die zur unabhängigen Bestimmung der Suszeptibilität $A\cdot\chi$ und der Korrelationslänge ξ diente, ist in der Region, in der die Winkelabhängigkeit der Streuintensität nicht ausgeprägt ist, schwer durchführbar. Dies mag die kleinen Abweichungen des kritischen Exponenten γ vom Ising-Wert bedingen.

6.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Lichtstreuuntersuchungen wurden an kritischen Mischungen des Salzes $C_6mim^+BF_4^-$ in fünf verschiedenen Alkoholen durchgeführt. Es sind die ersten Lichtstreumessungen, die an kritischen Systemen dieser Klasse von flüssigen Salzen aufgenommen wurden. Die erste Analyse der statischen Lichtstreuung ergab klassisches Mean-Field-Verhalten, was im Gegensatz zu den Ergebnissen der Viskositäts- und Brechungsindexmessungen stand. Es wurde eine laserbedingte Aufheizung der Proben (von bis zu 0.2 K) festgestellt. Dieses Phänomen ist bekannt als „die thermische Linse“.[130,131] Mit Hilfe zusätzlicher Lichtstreumessungen war es möglich, die wahre Temperatur im Streuvolumen abzuschätzen. Die Berücksichtigung der Aufheizung reichte jedoch nicht, um die Widersprüchlichkeit der Ergebnisse zu beseitigen. Die Auswertung der dynamischen Lichtstreuung des Systems $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol ergab nämlich Ising kritisches Verhalten. Die nähere Betrachtung der Amplitude der Feldautokorrelationsfunktion zeigte eine unerwartete Temperaturabhängigkeit. Diese wurde mit einem zweiten, schnelleren Lichtstreuprozess, dessen Relaxationszeit kleiner als 0.1 μs ist, in Verbindung gebracht. Auf Grund der sehr kleinen Relaxationszeit kann man annehmen, dass dieser Prozess auf molekularer Ebene stattfindet. Es könnte sich um Streuprozesse handeln, die von der Rotation von Salz-Ionen oder Clustern verursacht werden. Die Intensität dieses Prozesses I_B erwies sich als temperaturunabhängig. Unter der Berücksichtigung sowohl der Aufheizung der Proben als auch der Background-Intensität I_B ergab auch die Auswertung der statischen Lichtstreuung Ising kritisches Verhalten.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Zweikomponentensysteme der flüssigen Salze $C_nmim^+PF_6^-$ und $C_nmim^+BF_4^-$ (n = 4, 6, 8) in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht.

Um Flüssig-Flüssig Entmischungen zu finden, wurde eine Übersichtsuntersuchung der Löslichkeit der ionischen Flüssigkeiten in Wasser, verschiedenen Alkoholen und anderen organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Da die ionischen Flüssigkeiten mit Imidazolium Kationen eine hohe thermischen Stabilität haben und über einen weiten Temperaturbereich flüssig sind, konnten viele Entmischungen bei experimentell zugänglichen Temperaturen (- 60 °C bis 180 °C) gefunden werden. Dabei konnte eine systematische Variation der Entmischungstemperatur mit der Änderung der Seitenkettenlänge des Imidazolium Kations (n = 4, 6, 8) bzw. mit der Änderung der Kettenlänge des Alkohols festgestellt werden. Außerdem konnte ein Unterschied zwischen dem Löslichkeitsverhalten der Salze mit verschiedenen Anionen ($C_nmim^+PF_6^-$ und $C_nmim^+BF_4^-$) beobachtet werden.

Für die präzise Analyse des kritischen Verhaltens sind Systeme erforderlich, deren kritische Entmischungstemperaturen im Bereich von ca. 20 °C bis 60 °C liegen. Aus den Übersichtsuntersuchungen hat sich ergeben, dass sich eine Reihe von Systemen $C_6mim^+BF_4^-$ /Lösungsmittel im erwähnten Temperaturbereich entmischen. Deshalb wurde entschieden die Kritikalität dieser Systeme näher zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden die Phasendiagramme der Systeme $C_6mim^+BF_4^-$/Wasser, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Butanol und 2-Pentanol erstellt und es wurden die kritischen Konzentrationen bestimmt.

Durch Vergleich der kritischen reduzierten Variablen mit den Vorhersagen des RPMs wurde die Natur der Phasenübergänge ermittelt. Dabei konnte zum ersten Mal ein kontinuierlicher Übergang zwischen den Coulombschen und den solvophoben Entmischungen nachgewiesen werden.

Die Anwendung unterschiedlicher Messmethoden (Viskosität, Brechungsindexmessungen, statische und dynamische Lichtstreuung) ermöglicht die Analyse des kritischen Verhaltens verschiedener Eigenschaften. Aus diesem Grund wurden bei dem System $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol Viskositätsmessungen durchgeführt. Dabei konnte in der Nähe der kritischen Temperatur eine starke Zunahme der Viskosität beobachtet werden, was für das klassische Mean-Field-Verhalten nicht erwartet wird. Die genauere Analyse ergab Ising kritisches Verhalten mit Crossover für die Viskosität.

Die Analyse der Brechungsindexdaten an den kritischen Proben der Systeme $C_6mim^+BF_4^-$/1-Butanol, 1-Pentanol, 2-Butanol und 2-Pentanol ergab wieder eindeutig Ising kritisches Verhalten. Die Brechungsindexmessungen ermöglichten die Bestimmung der Zusammensetzung in den zwei koexistierenden Phasen nach der Entmischung. Die so erhaltenen Koexistenzkurven stimmen sehr gut mit den Phasendiagrammen überein, die mit der visuellen Methode an Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen ermittelt wurden.

Die kritischen Proben der Systeme $C_6mim^+BF_4^-$/1-Butanol, 1-Pentanol,1-Hexanol, 2-Butanol und 2-Pentanol wurden durch statische Lichtstreumessungen untersucht. Die erste Analyse der Daten ergab ein unerwartetes Mean-Field-Verhalten. Um die Ursache dieses vermutlich „falschen" Verhaltens zu ergründen, wurden an den Proben eine Reihe von zusätzlichen Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurde eine Aufheizung der Probe durch den Laserstrahl festgestellt, ein Phänomen, das unter dem Namen „thermische Linse" bekannt ist. Durch die Abschätzung der Aufheizung war es möglich, die ursprünglichen Lichtstreudaten zu korrigieren und erneut zu analysieren. Die Ergebnisse der Analyse waren zwar besser, aber die kritischen Exponenten hatten immer noch Werte nahe dem Mean-Field-Wert und waren daher nicht konsistent mit den Ergebnissen der übrigen Messungen.

Auch die Analyse der dynamischen Lichtstreuung am System $C_6mim^+BF_4^-$/1-Pentanol, an dem auch die Viskositätsanalyse durchgeführt wurde, ergab Ising kritisches Verhalten. Daher musste angenommen werden, dass man den Ergebnissen der Analyse der statischen Lichtstreuung zu diesem Zeitpunkt nicht vertrauen durfte. Bei der näheren Untersuchung der Feldautokorrelationsfunktion konnte eine untypische Zunahme der Amplitude bei Annäherung an die kritische Temperatur festgestellt werden. Diese Beobachtung zeigte, dass in der Intensität des gestreuten Lichtes ein Background vorhanden sein musste, der durch einen zweiten Prozess verursacht wurde, der so schnell ist, dass er mit dem Korrelator nicht erfasst wird. Durch Berücksichtigung dieser Background-Intensität wurde die „wahre" Intensität der Einfachstreuung ermittelt. Die Analyse ergab nun Ising kritisches Verhalten.

Alle angewandten Analysemethoden führten zu dem Schluss, dass die Kritkalität der untersuchten Systeme vom Lösungsmittel unabhängig ist und dem Ising Verhalten entspricht. Dieses stimmt mit den theoretischen Erwartungen überein, die eine Debye-Abschirmung der Coulomb-Kräfte vorhersagen, wodurch die weitreichenden Coulomb-Wechselwirkungen effektiv kurzreichweitig werden. Hinsichtlich der Kritikalität gibt es keinen Unterschied zwischen solvophober und Coulomb-Entmischungen.

8 Literaturverzeichnis

1 P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, 1914, 1800.

2 S. Sugden und H. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, 1929, 1291.

3 F. H. Hurley, U. S. Patent 2,446,331, 1948 [*Chem. Abstr.*, 1949, **43**, P7645b].

4 F. H. Hurley und T. P. Wier Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 1951, **98**, 207.

5 C. G. Swain, A. Ohno, D. K. Roe, R. Brown und T. Maugh II, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2648.

6 T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear und P. D. Armitage, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2099.

7 T. M. Laher und C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 3247.

8 T. B. Scheffler und C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 1926.

9 P. B. Hitchcock, T. J. Mohammed, K. R. Seddon, J. A. Zora, C. L. Hussey und E. H. Ward, *Inorg. Chim. Acta*, 1986, **113**, L25.

10 D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon und J. E. Trup, *Nature*, 1986, **323**, 614.

11 A. J. Dent, K. R. Seddon und T. Welton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 315.

12 J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug und J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 480.

13 S. E. Fry und N. J. Pienta, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 6399.

14 J. S. Wilkes und M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 965.

15 P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram und M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1168.

16 J. H. Davis Jr. und K. J. Forrester, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 1621.

17 J. H. Davis Jr., K. J. Forrester und T. Merrigan, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 8955.

18 R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda und Y. Ito, *J. Fluorine Chem*, 1999, **99**, 1.

19 M. Hasan, I. V. Kozhevnikov, M. R. H. Siddiqui, A. Steiner und N. Winterton, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 5637.

20 W. Keim, W. Korth und P. Wasserscheid, WO 2000016902, 2000 [*Chem. Abstr.*, 2000, **132**, P238691].

21 D. Zim, R. F. de Souza, J. Dupont und A. L. Monteiro, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 7071.

22 S. M. Silva, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza und J. Dupont, *Polymer Bull.*, 1998, **40**, 401.

23 P. J. Dyson, D. J. Ellis, D. G. Parker und T. Welton, *Chem. Commun.*, 1999, 25.

24 C. M. Gordon und A. McCluskey, *Chem. Comm.*, 1999, 1431.

25 M. J. Earle, P. B. McCormac und K. R. Seddon, *Green Chemistry*, 1999, **1**, 23.

26 C. W. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 2461.

27 D. Crofts, P. J. Dyson, K. M. Sanderson, N. Srinivasan und T. Welton, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **573**, 292.

28 T. Ficher, A. Sethi, T. Welton und J. Woolf, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 793.

29 R. Y. Saleh, WO 200001559400 [*Chem. Abstr.*, 2000, **132**, P222341].

30 C. J. Adams, M. J. Earle und K. R. Seddon, *Green Chemistry*, 2000, **2**, 21.

31 L. Green, I. Hemeon und R. D. Singer, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 1343.

32 C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy und K. R. Seddon, *J. Matter. Chem.*, 1998, **8**, 2627.

33 P. A. Z. Suarez, S. Einloft, J. E. L. Dullius, R. F. de Souza und J. Dupont, *J. Chem. Phys.*, 1998, **95**, 1626.

34 A. J. Carmichael, C. Hardacre, J. D. Holbrey, M. Nieuwenhuyzen und K. R. Seddon, *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 4572.

35 J. D. Holbrey und K. R. Seddon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1999, 2133.

36 K. R. Seddon, A. Stark und M. J. Torres, *Pure and Appl. Chem.*, 2000, **72**, 2275.

37 C. G. Hanke, A. Johansson, J. B. Harper und R. M. Lynden-Bell, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **374**, 85.

38 V. Najdanovic-Visak, J. M. S. S. Esperança, L. P. N. Rebelo, M. N. da Ponte, H. J. R. Guedes, K. R. Seddon und J. Szydlowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1701.

39 R. P. Swatloski, A. E. Visser, W. M. Reichert, G. A. Broker, L. M. Farina, J. D. Holbrey und R. D. Rogers, *Chem. Comm.*, 2001, 2070.

40 C. T. Wu, K. N. Marsh, A. V. Deev und J. A. Boxall, *J. Chem. Eng. Data*, 2003, **48**, 486.

41 J. D. van der Waals, *Over de continuiteit van gasen Vloeistoftoestand*, Dissertationsarbeit, Sijthoff, Leiden, 1873.

42 G. H. Findenegg, *Statistische Thermodynamik*, Steinkopf, Darmstadt, 1985.

43 H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 1971.

44 J. V. Sengers und J. M. H. Levelt Sengers, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1986, **37**, 189.

45 R. R. Singh und K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 8723.

46 R. R. Singh und K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 6775.

47 K. C. Zhang, M. E. Briggs, R. W. Gammon und J. M. H. Levelt Sengers, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 8692.

48 S. Wiegand, J. M. H. Levelt Sengers, K. C. Zhang, M. E. Briggs und R. W. Gammon, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 2777.

49 S. Wiegand, R. F. Berg und J. M. H. Levelt Sengers, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 4533.

50 S. Wiegand, M. E. Briggs, J. M. H. Levelt Sengers, M. Kleemeier und W. Schröer, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 9038.

51 H. Weingärtner, S. Wiegand und W. Schröer, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 848.

52 T. Narayanan und K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 9170.

53 T. Narayanan und K. S. Pitzer, *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **73**, 3002.

54 T. Narayanan und K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 8118.

55 M. Kleemeier, S. Wiegand, T. Derr, V. Weiss, W. Schröer und H. Weingärtner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*., 1996, **100**, 27.

56 M. Kleemeier, Dissertationsarbeit, Universität Bremen, 1999.

57 M. Kleemeier, S. Wiegand, W. Schröer und H. Weingärtner, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 3085.

58 M. Plikat, Diplomarbeit, Universität Bremen, 1995.

59 W. Schröer, M. Kleemeier, M. Plikat, V. C. Weiß und S. Wiegand, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1996, **8**, 9321.

60 S. Wiegand, Dissertationsarbeit, Universität Bremen, 1993.

61 M. Kleemeier, W. Schröer und H. Weingärtner, *J. Mol. Liquids*, 1997, **73**/**74**, 501.

62 J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher und M. E. J. Newman, *The Theory of Critical Phenomena. An Introduction to the Renormalisation Group*, Clarendon Press, Oxford, 1992.

63 K. N. Marsh, A. Deev, A. C-T. Wu, E. Tran und A. Klamt, *Kor. J. Chem. Eng.*, 2002, **19**, 357.

64 S. Wiegand, M. Kleemeier, J. M. Schröder, W. Schröer und H. Weingärtner, *Int. J. Thermophys.*, 1994, **15**, 1045.

65 A. Heintz, J. Lehmann und C. Wertz, *J. Chem. Eng. Data*, 2003, **48**, 472.

66 H. L. Friedman und B. Larsen, *J. Chem. Phys*., 1979, **70**, 92.

67 H. Weingärtner, *Pure and Appl. Chem*., 2001, **73**, 1733.

68 A. Z. Panagiotopoulos, *J. Phys. Cond. Matter*, 2000, **12**, R25.

69 A. Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys*., 2002, **116**, 3007.

70 J.-M. Caillol, D. Levesque und J. J. Weis, *J. Chem. Phys*., 2002, **116**, 10794.

71 G. Orkoulas, A. Z. Panagiotopoulos und M. E. Fisher, *Phys. Rev. E*, 2000, **61**, 5930.

72 E. Luijten, M. E. Fisher und A. Z. Panagiotopoulos, *Phys. Rev. Lett*., 2002, **88**, 185701/1.

73 H. Weingärtner, T. Merkel, U. Maurer, J. P. Conzen, H. Glasbrenner und S. Käshammer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*., 1991, **95**, 1579.

74 M. L. Japas und J. M. H. Levelt Sengers, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 5361.

75 M. A. Anisimov, J. V. Sengers und J. M. H. Levelt Sengers, *Near-Critical Behavior of Aqueous Systems, in The Physical and Chemical Properties of Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Water, Steam and Hydrothermal Solutions*, Eds. D. A. Palmer, R. Fernandes-Prini und A. H. Harvey, Academic Press, NY, *in press.*

76 H. Weingärtner, M. Kleemeier, S. Wiegand und W. Schröer, *J. Stat. Phys*., 1995, **78**, 169.

77 H. Weingärtner und W. Schröer, *Adv. Chem. Phys.*, 2001, **116**, 1.

78 Landolt Börnstein New Series IV/6, Springer, Berlin, 1991.

79 Landold Börnstein New Series IV/8G, Springer, Berlin, 2000.

80 L. A. Blanchard, Z. Gu und J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105,** 2437.

81 C. G. Gray und K. E. Gubbins, *Theory of Molecular Fluids*, Clarendon Press, Oxford, 1984.

82 *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber, Cleveland, 1968.

83 *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, The Chemical Society, London, 1958.

84 A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow und M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5530.

85 C. G. Hanke, S. L. Price und R. M. Lynden-Bell, *Mol. Phys.*, 2001, **99**, 801.

86 C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. JaneMcMath, D. T. Bowro und A. K. Soper, *J. Chem Phys.*, 2003, **118**, 273.

87 T. I. Morrow und E. J. Maginn, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 12807.

88 J. de Andrade, E. S. Böes und H. Stassen, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 13344.

89 D. M. Zuckerman, M. E. Fisher und S. Bekiranov, *Phys. Rev. E*, 2001, **64**, 011206/1.

90 J. M. Romero-Enrique, G. Orkoulas, A. Z. Panagiotopoulos und M. E. Fisher, *Phys. Rev. Lett*., 2000, **85**, 4558.

91 Q. L. Yan und J. J. de Pablo, *J. Chem. Phys*., 2001, **114**, 1727.

92 Q. L. Yan und J. J. de Pablo, *Phys. Rev. Lett*., 2002, **88**, 095504/1.

93 J. C. Shelley und G. N. Patey, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 8299.

94 J. M. Romero-Enrique, L. F. Rull und A. Z. Panagiotopoulos, *Phys. Rev. E*, 2002, **66**, 041204/1.

95 Y. Levin und M. E. Fisher, *Physica A*, 1996, **225**, 164.

96 G. Stell, *Phys Rev. B*, 1992, **45**, 7628.

97 X. Li, Y. Levin und M. E. Fisher, *Europhys. Lett*., 1994, **26**, 568.

98 J. K. Bhattacharjee, R. A. Ferrell, R. S. Basu und J. V. Sengers, *Phys. Rev. A*, 1981, **24**, 1469.

99 J.C. Nieuwoudt und J. V. Sengers, *J. Chem. Phys*., 1988, **90**, 457.

100 R. F. Berg, M. R. Moldover und G. A. Zimmerli, *Phys. Review E*, 1999, **60**, 4079.

101 D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys*., 1975, **62**, 1463.

102 L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoetischen Physik, Vol. VI Hydrodynamik*, Akademie Verlag, Berlin, 1991.

103 S. P. Lee und A. J. Purvis, *Chem. Phys.*, 1977, **24**, 191.

104 A. Onuki, K. Yamazaki und K. Kawasaki, *Ann. Phys*., 1981, **131**, 217.

105 H. Hao und R. A. Ferrell unveröffentilichte Ergebnisse, zitiert nach J. F. Douglas, *Macromolecules*, 1992, **25**, 1468.

106 J. V. Sengers, *Int. J. Thermophys.*, 1985, **6**, 203.

107 H. C. Burstyn, J. V. Sengers, J. K. Bhattacharjee und R. A. Ferrell, *Phys. Rev. A*, 1983, **28**, 1567.

108 R. F. Berg und M. R. Moldover, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 1926.

109 J. Rouch, P. Tartaglia und S. H. Chen, *Phys. Rev. A*, 1988, **37**, 3046.

110 A. Zielesny, J. Schmitz, S. Limberg, A. G. Aizpiri, S. Fusenig und D. Woermann, *Int. J. Thermophys.*, 1994, **15**, 67.

111 A. Oleinikova und M. Bonetti, *J. Chem. Phys*., 1996, **104**, 3111.

112 A. Zielesny und D. Woermann, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 1994, **90**, 2215.

113 A. Oleinikova, L. Bulavin und V. Pipich, *Chem. Phys. Lett*. 1997, **278**, 121.

114 M. Wagner, O. Stanga und W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys*., 2002, **4**, 5300.

115 J. Jacob, A. Kumar, M. A. Anisimov, A. A. Povodyrev und J. V. Sengers, *Phys. Rev. E*, 1998, **58**, 2188.

116 J. Jacob, M. A. Anisimov, A. Kumar, V. A. Agayan und J. V. Sengers, *Int. J. of Thermophys*., 2000, **21**, 1321.

117 M. A. Anisimov, J. Jacob, A. Kumar, V. A. Agayan und J. V. Sengers, *Phys. Rev. Lett*., 2000, **85**, 2336.

118 L. Koo und M. S. Green, *Phys. Rev. A*, 1981, **23**, 2650.

119 B. Widom, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.*, 1972, **16**, 161.

120 C. Houessou, P. Guenoun, R. Gastaud, F. Perrot und D. Beysens, *Phys. Rev. A*, 1985, **32**, 1818.

121 G. Orkoulas, M. E. Fisher und A.Z. Panagiotopoulos, *Phys. Rev. E*, 2001, **63**, 51507.

122 S. C. Greer, B. K. Das, A. Kumar und E. S. R. Gopal, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 4554.

123 P. Damay und F. Leclercq, *J. Chem. Phys.*, 1991, 95, 590.

124 J. B. Berne und R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1976.

125 L. S. Ornstein und F. Zernike, *Accidental Deviations of Density and Opalescence at the Critical Point of a Single Substance* Vol. 17, Proc. Akad. Sci., 1944, S. 793.

126 C. Bagnuls und C. Bevellier, *Phys. Rev. B*, 1981, **24**, 1226.

127 J. Liu und M. E. Fisher, *J. Stat. Phys*., 1990, **58** , 431.

128 E. Jakeman, in *Photon Correlation and Light beating Spectroscopy*, eds. H. Z. Cummins und E. R. Pike, Plenum Press, New York, 1973, S. 75.

129 K. Kawasaki, in *Phase Transitions and Critical Phenomena* Vol. 5a, eds. C. Domb und M. S. Green, Academic, New York, 1976, S. 165.

130 G. Eden, W. Schröer und W. Staude, *Opt. Commun.*, 1987, **63**, 135.

131 G. Eden und W. Schröer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 411.

132 J. Luettmer-Strathmann und J. V. Sengers, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 3026.

133 M. A. Anisimov, V. A. Agayan, A. A. Povodyrev, J. V. Sengers und E. E. Gorodetskii, *Phys. Rev. E*, 1998, **57**, 1946.

134 G. Paladin und L. Peliti, *J. Phys. (Paris) Lett.*, 1982, **43**, L15.

135 H. C. Burstyn, J. V. Sengers und P. Esfandiari, *Phys. Rev. A*, 1980, **22**, 282.

136 S. H. Chen, C. C. Lai, J. Rouch und P. Tartaglia, *Phys. Rev. A*, 1983, **27**, 1086.

137 D. Beysens, in *Phase Transitions: Cargèse 1980*, eds. M. Levy, J. C. Le Guillou und J. Zinn-Justin, Plenum, New York, 1982.

138 D. Beysens und A. Bourgou, in *Proceedings of the 8th Symposium on Thermophysical Properties*, eds. J. V. Sengers, American Society of Mechanical Engineers, New York, 1982, S. 383.

139 H. Güttinger und D. S. Cannell, *Phys. Rev. A*, 1980, **22**, 285.

140 R. F. Chang und T. Doiron, in *Proceedings of the 8th Symposium on Thermophysical Properties*, eds. J. V. Sengers, American Society of Mechanical Engineers, New York, 1982, S. 458.

141 K. Hamano, T. Namura, T. Kawazura und N. Kuwahara, *Phys. Rev. A*, 1982, 26, 1153.

142 E. Sevenard und W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys*., 2002, **4**, 1900.

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name	Wagner	
Vorname	Erika Monika	
Geburtsdatum und -ort	27. 05. 1977	Klausenburg; Rumänien
Familienstand	ledig	

Schulbildung

09. 1983 - 06. 1987	deutschsprachige Abteilung - „George Cosbuc“ Grundschule	Klausenburg; Rumänien
09. 1987 - 06. 1995	deutschsprachige Abteilung - „George Cosbuc“ Gymnasium	Klausenburg; Rumänien
06. 1995	Abitur	Klausenburg; Rumänien

Studium

10. 1996 - 06. 2000	Studium der Chemie - Physik „Babes - Bolyai“ Universität; Fakultät für Chemie und Chemieingenieurwesen; deutschsprachige Chemie - Physik Abteilung	Klausenburg; Rumänien
04. 1999 - 09. 1999	Socrates - Erasmus Stipendium; Bayerische Julius - Maximilians Universität	Würzburg; Deutschland
06. 2000	Diplomarbeit Titel: Organoantimon - Verbindungen mit Sb-O Bindungen	Klausenburg; Rumänien
06. 2000	Lizenzdiplom in Chemie - Physik	Klausenburg; Rumänien
seit -11. 2000	Arbeit an der Dissertation; Universität Bremen; AG Prof. Dr. Wolffram Schröer PhD	Bremen; Deutschland

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

1 Tricriticality in the ternary system 3-methylpyridine/water/NaBr? Measurements of the viscosity
M. Wagner, O. Stanga und W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 5300-5306

2 Tricriticality in the ternary system 3-methylpyridine/water/NaBr? The coexistence curves
M. Wagner, O. Stanga und W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 1225-1234

3 Corresponding states analysis of the critical points in binary solutions of room temperature ionic liquids
M. Wagner, O. Stanga und W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 3943-3950

4 Tricriticality in the ternary system 3-methylpyridine/water/NaBr? The light-scattering intensity
M. Wagner, O. Stanga und W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 580-589

5 Critical viscosity near the liquid-liquid phase transition in the solution of the ionic liquid 1-methyl-3-hexylimidazolium tetrafluoroborate in 1-pentanol
M. Wagner, O. Stanga und W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2004, **6**, 1750-1757

6 The liquid-liquid coexistence of binary mixtures of the room temperature ionic liquid 1-methyl-3-hexylimidazolium tetrafluoroborate with alcohols
M. Wagner, O. Stanga und W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys*, zur Veröffentlichung geschickt

Beiträge zu Tagungen und Konferenzen

• 07. - 12. September, 2001	Molecular Liquids: Water at the new Milenium Euro Conference, Obernai, Frankreich	Posterbeitrag
• 12. - 15. September, 2001	Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Kiev, Ukraine	Vortrag
• 09. - 11. Mai, 2002	101. Bunsentagung, Potsdam, Deutschland	Vortrag
• 28. Juli - 02. August, 2002	17th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics	Posterbeitrag
• 07. - 15. September, 2002	Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and Simulations, Rhodos, Griechenland	Posterbeitrag
• 14. - 18. September, 2002	5^{th} Liquid Matter Conference of the European Physical Society, Konstanz, Deutschland	Posterbeitrag
• 16. Dezember, 2002	GDCh - Kolloquium des Ortsverbandes Bremen, Deutschland	Vortrag
• 05. - 10. September, 2003	Molecular Liquids: Routes from Local Order to Large-Scale Cooperativity Euro Conference, Castelvecchio Pascoli, Italien	Posterbeitrag
• 12. Dezember, 2003	Physikalisch-chemisches Kolloquium, Universität Bremen, Deutschland	Vortrag
• 15. Dezember, 2003	GDCh - Kolloquium des Ortsverbandes Bremen, Deutschland	Vortrag

Danksagung

Zu der Erstellung dieser Arbeit haben viele Personen beigetragen, denen ich hiermit danken möchte.

In erster Linie gilt mein Dank Prof. Dr. Wolffram Schröer PhD für die interessante Aufgabenstellung, die immerwährende Diskussionsbereitschaft und dem regen Interesse an meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Wolf-Dieter Stohrer danke ich für seine Bereitschaft zur Erstellung eines Gutachtens.

Den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe: Cornelia Rybarsch-Steinke, Dr. Oliver Koch, Dipl. Ing. Evguenia Sevenard, Dipl. Chem. Dragos Saracsan und Dipl. Chem. Jan Köser danke ich ganz herzlich für die angenehme Zusammenarbeit und die ständige Hilfsbereitschaft. Ganz besonders bedanke ich mich bei meinem Kollegen Dipl. Chem. Olimpiu Stanga für die sehr gute Zusammenarbeit.

Prof. Dr. H. Weigärtner danke ich für den $C_4mim^+BF_4^-$-Salz. Den ehemaligen und jetzigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. J. Breunig danke ich für die NMR Aufnahmen. Für die HPLC Analysen bedanke ich mich bei der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. B. Jastorff. Dr. E. Lork danke ich für die Neuzeichnung einer Kristallstruktur.

Für die finanzielle Unterstützung durch ein Promotionsabschlussstipendium möchte ich mich bei der Universität Bremen bedanken.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mich während meiner Promotionszeit aus vollen Kräften seelisch unterstützt haben.