

## **Synthese und Charakterisierung neuer hypergoler Raumfahrttreibstoffe basierend auf ionischen Flüssigkeiten mit Thiocyanatanionen als Brennstoffe und Wasserstoffperoxid als Oxidator**

Sophie Clara Ricker

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt  
Institut für Raumfahrtantriebe  
Lampoldshausen



DLR

Deutsches Zentrum  
für Luft- und Raumfahrt

# Forschungsbericht 2024-13

## **Synthese und Charakterisierung neuer hypergoler Raumfahrttreibstoffe basierend auf ionischen Flüssigkeiten mit Thiocyanatanionen als Brennstoffe und Wasserstoffperoxid als Oxidator**

Sophie Clara Ricker

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt  
Institut für Raumfahrtantriebe  
Lampoldshausen

D 93 (Dissertation Universität Stuttgart)

246 Seiten  
163 Bilder  
57 Tabellen  
169 Literaturstellen





*Herausgeber:*

Deutsches Zentrum  
für Luft- und Raumfahrt e. V.  
Wissenschaftliche Information  
Linder Höhe  
D-51147 Köln

ISSN 1434-8454  
ISRN DLR-FB-2024-13  
Erscheinungsjahr 2024  
DOI: [10.57676/8csx-6n17](https://doi.org/10.57676/8csx-6n17)

### **Erklärung des Herausgebers**

Dieses Werk wird unter den Bedingungen der Creative Commons Lizenz vom Typ Namensnennung 4.0 International, abrufbar über <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode> , zur Nutzung überlassen.

### **Lizenz**



Creative Commons Attribution 4.0 International

*Grüne Treibstoffe, Ionische Flüssigkeiten, Wasserstoffperoxid, Hypergole Zündung, Raumfahrtantriebe*

Sophie Clara RICKER  
DLR, Institut für Raumfahrtantriebe, Lampoldshausen

***Synthese und Charakterisierung neuer hypergoler Raumfahrttreibstoffe basierend auf ionischen Flüssigkeiten mit Thiocyanatanionen als Brennstoffe und Wasserstoffperoxid als Oxidator***

Dissertation Universität Stuttgart

Hydrazin und seine Derivate finden in Kombination mit Stickstoffoxiden trotz der toxikologischen Defizite dieser Substanzen noch immer vielfältige Anwendung als Treibstoffe in der Raumfahrt. Diese Arbeit leistet einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung neuer, grüner Raumfahrttreibstoffe. Im Fokus der Untersuchungen stehen ionische Flüssigkeiten mit Thiocyanatanionen als Brennstoffe und hochkonzentriertes Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. Die wichtigsten Rahmenbedingungen bei der Entwicklung der neuartigen Treibstoffe sind, dass diese weder katalytisch wirkende Übergangsmetalle oder Bor, die zu festen Verbrennungsprodukten führen würden, noch luft- und feuchtigkeitsempfindliche hydridhaltige Komponenten enthalten sollen.

Es werden 19 ionische Flüssigkeiten (ILs) als potenzielle Brennstoffkandidaten ausgewählt und synthetisiert. Die Charakterisierung erfolgt mittels Kernspinresonanz- (NMR) und Infrarot- (IR) Spektroskopie sowie Einkristalldiffraktometrie. Außerdem wird der Wassergehalt durch volumetrische oder coulometrische Karl-Fischer-Titration gemessen und die Reinheit der Substanzen durch Ionenchromatographie bestimmt. Des Weiteren werden physikalische Eigenschaften wie die Dichte und die Viskosität der Substanzen ermittelt. Thermische Eigenschaften wie Schmelzpunkt und Zersetzungstemperatur werden durch simultane Thermogravimetrie- (TG) und Dynamische Differenzkalorimetrie- (DSC) Analysen untersucht. Die Bestimmung der Standardbildungsenthalpien der ionischen Flüssigkeiten erfolgt experimentell durch bombenkalorimetrische Messungen. Daraus werden treibstoffrelevante Eigenschaften wie der spezifische Impuls und die adiabatische Flammentemperatur mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid als Oxidator berechnet. Zur Ermittlung der Zündverzögerungen der hypergolen Treibstoffe werden Tropfversuche bei Raumtemperatur durchgeführt und mit einer Hochgeschwindigkeitskamera gefilmt. Für einige Substanzen wird die Zündfähigkeit ebenfalls bei niedrigen Brennstofftemperaturen bis  $-25\text{ °C}$  getestet. Auch die Änderung der Zündgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen wird untersucht. Weiterhin wird die Abhängigkeit der Zündverzögerungen von der Wasserstoffperoxidkonzentration evaluiert und ermittelt, bis zu welcher Konzentration eine hypergole Zündung auftritt.

Auf den Ergebnissen aufbauend wird erstmals die Rolle der Kationenstruktur hinsichtlich der Hypergolität thiocyanatbasierter ionischer Flüssigkeiten mit Wasserstoffperoxid untersucht und Kriterien für strukturelle Eigenschaften der Kationen abgeleitet, welche eine schnelle hypergole Zündung begünstigen können. Darüber hinaus wird der vielversprechende IL-basierte Brennstoff HIM\_35 weiterführend charakterisiert: Unter anderem werden die Langzeitstabilität, die temperaturabhängige Viskosität und die Zeit bis zur Dampferzeugung in Tropftests mit Wasserstoffperoxid untersucht. Des Weiteren werden die Eigenschaften der neu entwickelten grünen Treibstoffkombination mit denen des konventionell eingesetzten Raumfahrttreibstoffs bestehend aus Monomethylhydrazin und Distickstofftetroxid verglichen. Schließlich wird der IL-basierte Brennstoff in größerem Maßstab synthetisiert und die Einsatzfähigkeit der Treibstoffkombination in einem Experimentaltriebwerk demonstriert.

Sophie Clara RICKER

German Aerospace Center (DLR), Institute of Space Propulsion, Lampoldshausen

***Synthesis and characterisation of new hypergolic space propellants based on ionic liquids with thiocyanate anions as fuels and hydrogen peroxide as oxidiser***

Doctoral Thesis University of Stuttgart

Hydrazine and its derivatives in combination with nitrogen oxides are still widely used as propellants in spaceflight despite the toxicological deficits of these substances. This work contributes considerably to the development of novel, green space propellants. The investigations focus on ionic liquids with thiocyanate anions as fuels and highly concentrated hydrogen peroxide as oxidizers. The most important boundary conditions in the development of the novel fuels are that they should not contain catalytic transition metals or boron, which would lead to solid combustion products, or hydride-containing components that are sensitive to air and moisture.

Nineteen ionic liquids (ILs) are selected and synthesised as potential fuel candidates. Characterisation is carried out by nuclear magnetic resonance (NMR) and infrared (IR) spectroscopy as well as single crystal diffractometry. In addition, the water content is measured by volumetric or coulometric Karl Fischer titration and the purity of the substances is determined by ion chromatography. Moreover, physical and chemical properties such as density and viscosity of the substances are measured. Thermal properties as melting point and decomposition temperature are determined by simultaneous thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetric (DSC) analyses. The standard enthalpies of formation of the ionic liquids are found experimentally by bomb calorimetric measurements. From these, fuel-relevant properties such as the specific impulse and the adiabatic flame temperature are calculated using highly concentrated hydrogen peroxide as oxidiser. To determine the ignition characteristics of the hypergolic fuels, drop tests are carried out at room temperature and filmed by a high-speed camera. For some substances, the ignition capability is also tested even at low fuel temperatures down to -25 °C. Also, the change of the ignition velocity at higher temperatures is investigated. Moreover, the dependence of the ignition delay time on the hydrogen peroxide concentration is evaluated and it is determined up to which concentration a hypergolic ignition still occurs.

Based on the results, the role of the cation structure on the hypergolicity of thiocyanate-based ionic liquids with hydrogen peroxide is investigated for the first time and criteria for structural properties of the cations that may favour fast hypergolic ignition are derived. Beyond this, the promising IL-based fuel HIM\_35 is characterised more comprehensively: among other characteristics, the long-term stability, temperature-dependent viscosity and time to vapour generation in drop tests with hydrogen peroxide are examined. In addition, the properties of the novel green fuel combination are compared with those of the conventionally utilised space propellant consisting of monomethylhydrazine and dinitrogen tetroxide. Finally, the IL-based fuel is synthesised on a larger scale and the operational capability of the propellant combination is demonstrated in an experimental engine.

**Synthese und Charakterisierung neuer hypergoler Raumfahrttreibstoffe  
basierend auf ionischen Flüssigkeiten mit Thiocyanatanionen als Brennstoffe  
und Wasserstoffperoxid als Oxidator**

Von der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie der Universität  
Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
Sophie Clara Ricker

aus  
Schwäbisch Hall

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Stefan Schlechtriem  
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat Uwe Riedel  
Tag der mündlichen Prüfung: 21.06.2024

Institut für Raumfahrtsysteme  
Universität Stuttgart  
2024



*"We are all in the gutter, but some of us are looking at the stars."*

– Oscar Wilde



# Publikationsliste

Die vorliegende Arbeit wurde in Teilen bereits in folgenden Publikationen veröffentlicht:

## Zeitschriftenartikel

Sophie C. Ricker, Dominic Freudenmann und Stefan Schleichtriem, The Impact of Cation Structures on Hypergolicity of Thiocyanate Ionic Liquids with Hydrogen Peroxide, *Energy & Fuels* **2021**, *35*, 19, 16128–16133.

Sophie C. Ricker, David Brüggemann, Dominic Freudenmann, Robert Ricker und Stefan Schleichtriem, Protic Thiocyanate Ionic Liquids as Fuels for Hypergolic Bipropellants with Hydrogen Peroxide, *Fuel* **2022**, *328*, 125290.

## Patentanmeldung

Sophie C. Ricker und Dominic Freudenmann, Hypergoles Zweistoffsystem für Hybridraketenantriebe, Offenlegungsschrift DE 10 2021 118 007 A1, Offenlegungstag: 19.01.2023.

## Konferenzbeiträge

Sophie C. Ricker, Dominic Freudenmann und Stefan Schleichtriem, Investigation on Ionic Liquid Combinations as Fuels for Hypergolic Propellants with Hydrogen Peroxide, *8th Edition of the Space Propulsion Conference*, 09.-14. Mai **2022**, Estoril, Portugal.

Sophie C. Ricker, Lennart Kruse, Felix Lauck, Dominic Freudenmann und Stefan Schleichtriem, Nitrogen-Rich Salts as Energetic Additives for Hypergolic Ionic Liquids with Hydrogen Peroxide, *9th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS)*, 27. Juni - 01. Juli **2022**, Lille, Frankreich.

Sophie C. Ricker, Dominic Freudenmann und Stefan Schleichtriem, Thiocyanate-based ionic liquids: Fuels for hypergolic propellants with hydrogen peroxide, *ACS Fall Conference*, 13.-17. August **2023**, San Francisco, USA.

Sophie C. Ricker, Felix Lauck, Philipp Teuffel, Florian Merz, Dominic Freudenmann und Christoph Kirchberger, HIM\_30: Hot-Firing Tests and Characterization of a Green Hyper-



golic Propellant based on Ionic Liquids and Hydrogen Peroxide, *9th Edition of the Space Propulsion Conference*, 20.-23. Mai **2024**, Glasgow, Scotland.

Neben den zuvor gelisteten Publikationen, sind folgende Konferenzbeiträge während der Zeit der Promotion entstanden, allerdings nicht in dieser Dissertation inbegriffen:

Sophie C. Ricker, Maxim Kurilov, Dominic Freudenmann, Christoph Kirchberger, Tobias Hertel, Helmut Ciezki und Stefan Schleichriem, Novel Gelled Fuels containing Nanoparticles as Hypergolic Bipropellants with HTP, *8th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS)*, 01.-04. Juli **2019**, Madrid, Spanien.

Sophie C. Ricker, Dominic Freudenmann und Stefan Schleichriem, Investigation of Silver Nanoparticles as Novel Catalysts for Hypergolic Hydrocarbon Propellants with Hydrogen Peroxide, *7th Edition of the Space Propulsion Conference*, 17.-19. März **2021**, online.

Sophie C. Ricker, Michael Mauch, Iris Stephan-Hofmann, Dominic Freudenmann und Stefan Schleichriem, Hypergolic Propellants with Hydrogen Peroxide: Carbon-Based Nanomaterials as Additives in Ionic Liquid Fuels, *10th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS)*, 09.-13. Juli **2023**, Lausanne, Schweiz.

Sophie C. Ricker, Eike Immisch, Dominic Freudenmann und Stefan Schleichriem, Carbon Nanomaterials as Additives in Ionic Liquid-Based Space Propellants, *Symposium Nano-BW*, 04.-06. Dezember **2023**, Bad Herrenalb, Deutschland.

Der Nachdruck von Texten/Tabellen/Abbildungen erfolgt mit Genehmigung des jeweiligen Verlags. Das Copyright liegt weiterhin bei dem entsprechenden Verlag. Kapitel 5.1: Reprinted/adapted with permission from *Energy & Fuels* 2021, 35, 19, 16128–16133. Copyright 2021 American Chemical Society. Onlinelink: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.energyfuels.1c02427>.

# Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Schlechtriem vielfach für die Betreuung und die Möglichkeit, meine Dissertation am Institut für Raumfahrtantriebe des DLRs anfertigen zu dürfen, bedanken. Vielen Dank an Herrn Prof. Dr. rer. nat. Uwe Riedel für die Übernahme des Korreferats.

Herzlichen Dank an Dr. Dominic Freudenmann für deine Ideen, die thematischen Diskussionen und Anregungen sowie für dein offenes Ohr während meiner gesamten Promotionszeit. Vielen lieben Dank an das ganze Laborteam für eure Unterstützung und die schöne Zeit, ganz besonders an Nicole Röcke, Iris Stephan-Hofmann und Robin Scholl! Vielen Dank an Felix Lauck, Philipp Teuffel und Florian Merz für die Durchführung der Heißgastests und für den ergiebigen Austausch über ionische Flüssigkeiten im Rahmen von NeoFuels. Bei einigen der bereits genannten Personen und bei Maxim Kurilov möchte ich mich für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken. Ebenfalls vielen Dank an das gesamte M11-Team für die Unterstützung!

Bei meinem Bruder Robert Ricker bedanke ich mich sehr für die Koordination zahlreicher NMR-Messungen. Ihm und Johannes Krebs gilt mein Dank zudem für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen.

Vielen Dank an alle Studierenden die ich im Laufe der Zeit betreut habe und die zum Inhalt dieser Arbeit beigetragen haben. In chronologischer Reihenfolge: David Brüggemann, Michael Mauch, Lennart Kruse und Jonathan Neeser.

Auch allen nicht namentlich genannten Personen, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben, möchte ich meinen Dank aussprechen.

Vielen Dank an meine Familie für die enorme Unterstützung während meines Studiums. Mein vielleicht größter Dank gilt dir Marvin, für dein Verständnis während der Schreibphasen, die Hilfe bei zahlreichen Programmierproblemen und deine unerschöpfliche Motivation.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>XI</b>
<b>Abstract</b>	<b>XIII</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XV</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XXII</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>XXVI</b>
<b>Lateinische Symbole</b>	<b>XXIX</b>
<b>Griechische Symbole</b>	<b>XXXI</b>
<b>Ionische Flüssigkeiten</b>	<b>XXXII</b>
<b>1 Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2 Theorie und Stand der Forschung</b>	<b>5</b>
2.1 Chemische Raumfahrttreibstoffe . . . . .	5
2.1.1 Flüssigtreibstoffe . . . . .	6
2.1.2 Hypergole Treibstoffe . . . . .	6
2.1.3 Qualitative Analyse des Zündverzugs . . . . .	8
2.1.4 Wasserstoffperoxid . . . . .	10
2.2 Ionische Flüssigkeiten . . . . .	12
2.2.1 Definition und Eigenschaften . . . . .	14
2.2.2 Synthese ionischer Flüssigkeiten . . . . .	16
2.2.3 Anwendungen ionischer Flüssigkeiten . . . . .	17
2.2.4 Anwendungen ionischer Flüssigkeiten in Raumfahrtantrieben . . . . .	19
<b>3 Ziel der Arbeit</b>	<b>23</b>
<b>4 Methoden</b>	<b>27</b>
4.1 Bestimmung der Standardbildungsenthalpie . . . . .	27
4.2 Theoretische thermodynamische Leistungsparameter . . . . .	31
4.3 Hochprozentiges Wasserstoffperoxid . . . . .	32

## *Inhaltsverzeichnis*

4.4	Versuchsaufbau hypergole Tropfversuche . . . . .	33
4.5	Analyse der Hochgeschwindigkeitsvideos . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>36</b>
5.1	Pyridinium- und pyrrolidiniumbasierte ionische Flüssigkeiten . . . . .	37
5.1.1	Synthese und Charakterisierung . . . . .	37
5.1.2	Physikalische Eigenschaften . . . . .	38
5.1.3	Theoretische thermodynamische Leistungsparameter . . . . .	40
5.1.4	Hypergoles Zündverhalten . . . . .	44
5.2	Trialkylsulfoniumbasierte ionische Flüssigkeiten . . . . .	48
5.2.1	Synthese und Charakterisierung . . . . .	48
5.2.2	Physikalische Eigenschaften . . . . .	49
5.2.3	Theoretische thermodynamische Leistungsparameter . . . . .	51
5.2.4	Hypergoles Zündverhalten . . . . .	55
5.3	Sauerstoffhaltige ionische Flüssigkeiten . . . . .	62
5.3.1	Synthese und Charakterisierung . . . . .	62
5.3.2	Physikalische Eigenschaften . . . . .	63
5.3.3	Theoretische thermodynamische Leistungsparameter . . . . .	65
5.3.4	Hypergoles Zündverhalten . . . . .	68
5.4	Protische imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten . . . . .	71
5.4.1	Synthese und Charakterisierung . . . . .	71
5.4.2	Physikalische Eigenschaften . . . . .	72
5.4.3	Theoretische thermodynamische Leistungsparameter . . . . .	75
5.4.4	Hypergoles Zündverhalten . . . . .	80
5.5	Zusammenhänge der Kationenstruktur und des Zündverhaltens . . . . .	84
5.5.1	Die Rolle von molarer Masse und Aggregatzustand . . . . .	84
5.5.2	Zusammenhang von Viskosität bzw. Dichte und Zündverzug . . . . .	86
5.5.3	Unterschiede zwischen protischen und aprotischen ILs . . . . .	88
5.5.4	Einfluss des Grads der Ungesättigtheit . . . . .	91
5.5.5	Atomare Zusammensetzung . . . . .	92
5.6	Charakterisierung und Test einer entwickelten Treibstoffkombination . . . . .	95
5.6.1	Kombination von protischen und aprotischen ILs . . . . .	95
5.6.2	Charakterisierung von HIM_35 . . . . .	99
5.6.3	Tests der neuen Treibstoffkombination am Prüfstand M11 . . . . .	109
5.6.4	Durchführung der Heißgastests . . . . .	112
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>114</b>
6.1	Zusammenfassung . . . . .	114
6.2	Ausblick . . . . .	116
<b>7</b>	<b>Experimentalteil</b>	<b>118</b>
7.1	Analytische und spektroskopische Methoden . . . . .	118

## *Inhaltsverzeichnis*

7.2	Synthese und Charakterisierung der ionischen Flüssigkeiten . . . . .	120
7.2.1	Übersicht über alle ionischen Flüssigkeiten . . . . .	120
7.2.2	Pyridinium- und pyrrolidiniumbasierte ionische Flüssigkeiten . . . . .	121
7.2.3	Sulfoniumbasierte ionische Flüssigkeiten . . . . .	123
7.2.4	Sauerstoffhaltige ionische Flüssigkeiten . . . . .	124
7.2.5	Protische imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten . . . . .	125
<b>8</b>	<b>Literatur</b>	<b>128</b>
	<b>Anhang</b>	<b>143</b>
8.1	NMR-Spektren der ionischen Flüssigkeiten . . . . .	143
8.1.1	$^1\text{H}$ NMR-Spektren . . . . .	143
8.1.2	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren . . . . .	153
8.2	IR-Spektren der ionischen Flüssigkeiten . . . . .	160
8.3	Karl-Fischer-Titration und Ionenaustauschchromatographie . . . . .	170
8.3.1	Kristallstrukturanalyse . . . . .	171
8.4	Physikalische Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten . . . . .	174
8.4.1	Übersicht Messergebnisse Schmelzpunkte . . . . .	174
8.4.2	Übersicht Messergebnisse Zersetzungstemperaturen . . . . .	175
8.4.3	Übersicht Messergebnisse Dichtebestimmungen . . . . .	176
8.4.4	Übersicht Messergebnisse Viskositätsbestimmungen . . . . .	178
8.4.5	Übersicht Messergebnisse Standardbildungsenthalpien . . . . .	181
8.4.6	Übersicht Messergebnisse Zündverzüge . . . . .	199
8.4.7	Ausschnitte aus Hochgeschwindigkeitsvideos der Tropfversuche . . . . .	201



# Kurzzusammenfassung

Hydrazin und seine Derivate finden in Kombination mit Stickstoffoxiden trotz der toxiologischen Defizite dieser Substanzen noch immer vielfältige Anwendung als Treibstoffe in der Raumfahrt. Diese Arbeit leistet einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung neuer, grüner Raumfahrttreibstoffe. Im Fokus der Untersuchungen stehen ionische Flüssigkeiten mit Thiocyanatanionen als Brennstoffe und hochkonzentriertes Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. Die wichtigsten Rahmenbedingungen bei der Entwicklung der neuartigen Treibstoffe sind, dass diese weder katalytisch wirkende Übergangsmetalle oder Bor, die zu festen Verbrennungsprodukten führen würden, noch luft- und feuchtigkeitsempfindliche hydridhaltige Komponenten enthalten sollen.

Es werden 19 ionische Flüssigkeiten (ILs) als potenzielle Brennstoffkandidaten ausgewählt und synthetisiert. Die Charakterisierung erfolgt mittels Kernspinresonanz- (NMR) und Infrarot- (IR) Spektroskopie sowie Einkristalldiffraktometrie. Außerdem wird der Wassergehalt durch volumetrische oder coulometrische Karl-Fischer-Titration gemessen und die Reinheit der Substanzen durch Ionenchromatographie bestimmt.

Des Weiteren werden physikalische Eigenschaften wie die Dichte und die Viskosität der Substanzen ermittelt. Thermische Eigenschaften wie Schmelzpunkt und Zersetzungstemperatur werden durch simultane Thermogravimetrie- (TG) und Dynamische Differenzkalorimetrie- (DSC) Analysen untersucht.

Die Bestimmung der Standardbildungsenthalpien der ionischen Flüssigkeiten erfolgt experimentell durch bombenkalorimetrische Messungen. Daraus werden treibstoffrelevante Eigenschaften wie der spezifische Impuls und die adiabatische Flammentemperatur mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid als Oxidator berechnet.

Zur Ermittlung der Zündverzögerungen der hypergolen Treibstoffe werden Tropfversuche bei Raumtemperatur durchgeführt und mit einer Hochgeschwindigkeitskamera gefilmt. Für einige Substanzen wird die Zündfähigkeit ebenfalls bei niedrigen Brennstofftemperaturen bis  $-25\text{ °C}$  getestet. Auch die Änderung der Zündgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen wird untersucht. Weiterhin wird die Abhängigkeit der Zündverzögerungen von der Wasserstoffperoxidkonzentration evaluiert und ermittelt, bis zu welcher Konzentration eine hypergole Zündung auftritt.

## *Kurzzusammenfassung*

Auf den Ergebnissen aufbauend wird erstmals die Rolle der Kationenstruktur hinsichtlich der Hypergolität thiocyanatbasierter ionischer Flüssigkeiten mit Wasserstoffperoxid untersucht und Kriterien für strukturelle Eigenschaften der Kationen abgeleitet, welche eine schnelle hypergole Zündung begünstigen können.

Darüber hinaus wird der vielversprechende IL-basierte Brennstoff HIM\_35 weiterführend charakterisiert: Unter anderem werden die Langzeitstabilität, die temperaturabhängige Viskosität und die Zeit bis zur Dampferzeugung in Tropftests mit Wasserstoffperoxid untersucht. Des Weiteren werden die Eigenschaften der neu entwickelten grünen Treibstoffkombination mit denen des konventionell eingesetzten Raumfahrttreibstoffs bestehend aus Monomethylhydrazin und Distickstofftetroxid verglichen. Schließlich wird der IL-basierte Brennstoff in größerem Maßstab synthetisiert und die Einsatzfähigkeit der Treibstoffkombination in einem Experimentaltriebwerk demonstriert.



# Abstract

Hydrazine and its derivatives in combination with nitrogen oxides are still widely used as propellants in spaceflight despite the toxicological deficits of these substances. This work contributes considerably to the development of novel, green space propellants. The investigations focus on ionic liquids with thiocyanate anions as fuels and highly concentrated hydrogen peroxide as oxidizers. The most important boundary conditions in the development of the novel fuels are that they should not contain catalytic transition metals or boron, which would lead to solid combustion products, or hydride-containing components that are sensitive to air and moisture.

Nineteen ionic liquids (ILs) are selected and synthesised as potential fuel candidates. Characterisation is carried out by nuclear magnetic resonance (NMR) and infrared (IR) spectroscopy as well as single crystal diffractometry. In addition, the water content is measured by volumetric or coulometric Karl Fischer titration and the purity of the substances is determined by ion chromatography.

Moreover, physical and chemical properties such as density and viscosity of the substances are measured. Thermal properties as melting point and decomposition temperature are determined by simultaneous thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetric (DSC) analyses.

The standard enthalpies of formation of the ionic liquids are found experimentally by bomb calorimetric measurements. From these, fuel-relevant properties such as the specific impulse and the adiabatic flame temperature are calculated using highly concentrated hydrogen peroxide as oxidiser.

To determine the ignition characteristics of the hypergolic fuels, drop tests are carried out at room temperature and filmed by a high-speed camera. For some substances, the ignition capability is also tested even at low fuel temperatures down to  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Also, the change of the ignition velocity at higher temperatures is investigated. Moreover, the dependence of the ignition delay time on the hydrogen peroxide concentration is evaluated and it is determined up to which concentration a hypergolic ignition still occurs.

## *Abstract*

Based on the results, the role of the cation structure on the hypergolicity of thiocyanate-based ionic liquids with hydrogen peroxide is investigated for the first time and criteria for structural properties of the cations that may favour fast hypergolic ignition are derived.

Beyond this, the promising IL-based fuel HIM\_35 is characterised more comprehensively: among other characteristics, the long-term stability, temperature-dependent viscosity and time to vapour generation in drop tests with hydrogen peroxide are examined. In addition, the properties of the novel green fuel combination are compared with those of the conventionally utilised space propellant consisting of monomethylhydrazine and dinitrogen tetroxide. Finally, the IL-based fuel is synthesised on a larger scale and the operational capability of the propellant combination is demonstrated in an experimental engine.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Nitrose Gase, die nach einer Anomalie beim Test einer SpaceX Dragon Kapsel am Strand von Florida zu beobachten waren. [15]	2
1.2	(a) Betankungsvorgang des James-Webb-Weltraumteleskops mit den Treibstoffen Hydrazin und NTO. [16] (b) Start der VEGA-C Trägerrakete am 13. Juli 2022. [17]	3
2.1	Einteilung verschiedener Varianten von Raumfahrtantrieben, frei nach [18].	5
2.2	Einteilung verschiedener Klassen flüssiger Raumfahrttreibstoffe, Abbildung nach [19].	6
2.3	Strukturformeln konventioneller hypergolere Treibstoffkomponenten. Brennstoffe: Hydrazin, MMH (Monomethylhydrazin) und UDMH (unsymmetrisches Dimethylhydrazin). Oxidator: NTO (Distickstofftetroxid).	8
2.4	Temperaturverlauf einer hypergolere Reaktion, nach [35]	9
2.5	Verschiedene Zündmechanismen diergolere Treibstoffe mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel, nach [23].	12
2.6	Einteilung verschiedener Klassen ionischer Flüssigkeiten anhand ihrer Struktur, nach [61, 62].	13
2.7	Anzahl der Publikationen, die für den Suchbegriff „ionic liquids“ in der SciFinder® Datenbank für das jeweilige Jahr der Veröffentlichung gefunden wurden.	14
2.8	Vergleich von Ionenstruktur und Schmelzpunkt eines klassischen Salzes (NaCl) und einer ionischen Flüssigkeit ([Bmim][Cl]).	15
2.9	Übersicht über typische Anionen und Kationen, aus denen ionische Flüssigkeiten zusammengesetzt sein können.	16
2.10	Syntheschema ionischer Flüssigkeiten, Unterscheidung zwischen aprotischen (oben) und protischen ILs (unten).	16
2.11	Darstellung von ILs durch Reaktion mit Lewis-Säuren, nach [64].	17
2.12	Zusammenstellung verschiedener Einsatzgebiete ionischer Flüssigkeiten basierend auf dem Übersichtsartikel von Kaur <i>et al.</i> [82]	18
2.13	(a) 1 N Triebwerk von Bradford ECAPS. [115] (b) Die beiden Satelliten Tango und Mango der PRISMA-Mission. [116]	20
3.1	Vorgehensweise und Ziele dieser Arbeit.	25

## Abbildungsverzeichnis

4.1	Korrelation der Dichte und Konzentration von Wasserstoffperoxid bei 25 °C. Die Werte der blauen Kurve stammen aus [A] ([152]), die der roten aus [B] ([45]). Der für Raumfahrttreibstoffe relevante Konzentrationsbereich zwischen 80 wt% und 100 wt% ist hellgelb hinterlegt. . . . .	33
4.2	Schematische Darstellung des Laboraufbaus zur Durchführung hypergoler Tropfversuche. . . . .	34
4.3	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos der Zündung einer hypergolen Treibstoffkombination. . . . .	35
5.1	Syntheschema der pyridinium- und pyrrolidiniumbasierten ionischen Flüssigkeiten. . . . .	37
5.2	Übersicht über die synthetisierten pyridinium- und pyrrolidiniumbasierten ionischen Flüssigkeiten. . . . .	38
5.3	TG- (schwarz) and DSC-Diagramm (blau) von [APy][SCN]. Die Messung wurde unter Stickstoffatmosphäre in Aluminiumtiegel durchgeföhrt. . . . .	40
5.4	Vergleich der spezifischen Impulse über das Oxidator zu Brennstoffverhältnis der (a) pyridinium- und (b) pyrrolidiniumbasierten ILs. . . . .	44
5.5	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Pyr <sub>12</sub> ][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator. . . . .	44
5.6	Zündverzöge der pyridinium- und pyrrolidiniumbasierten ILs und Wasserstoffperoxid (97 wt%) (Balken) und Viskositäten der ILs bei 25 °C (blaue Quadrate). . . . .	46
5.7	Syntheschema der trialkylsulfoniumbasierten ionischen Flüssigkeiten. . . . .	49
5.8	Übersicht über die synthetisierten trialkylsulfoniumbasierten ionischen Flüssigkeiten. . . . .	49
5.9	TG-Diagramme mit Tangenten zur Bestimmung der Zersetzungstemperaturen [S <sub>111</sub> ][SCN] (blau), [S <sub>112</sub> ][SCN] (gelb) und [S <sub>222</sub> ][SCN] (orange). Die Messung wurde unter Stickstoffatmosphäre in Aluminiumtiegel durchgeföhrt. . . . .	51
5.10	Vergleich der spezifischen Impulse über das Oxidator zu Brennstoffverhältnis von [S <sub>111</sub> ][SCN] (blau), [S <sub>112</sub> ][SCN] (gelb) und [S <sub>222</sub> ][SCN] (orange) als Brennstoffe und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (98 wt%) als Oxidator. . . . .	55
5.11	Schematische Darstellung des Laboraufbaus zur Durchführung hypergoler Tropfversuche mit verschiedenen Brennstofftemperaturen. . . . .	56
5.12	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [S <sub>111</sub> ][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	57
5.13	Zündverzöge der trialkylsulfoniumbasierten ILs und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) bei RT. . . . .	58
5.14	Vergleich der Zündverzöge der sulfoniumbasierten ILs als Brennstoffe und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator in Abhängigkeit der Brennstofftemperatur. . . . .	59
5.15	Sequenzen der Hochgeschwindigkeitsvideos hypergoler Tropfversuche von [S <sub>112</sub> ][SCN] und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) bei verschiedenen Brennstofftemperaturen. . . . .	60
5.16	Syntheschemata der sauerstoffhaltigen ionischen Flüssigkeiten. . . . .	62
5.17	Übersicht über die synthetisierten sauerstoffhaltigen ionischen Flüssigkeiten. . . . .	63

## Abbildungsverzeichnis

5.18	TG- (schwarz) und DSC-Diagramm (blau) von [Ch][SCN]. Die Messung wurde unter Stickstoffatmosphäre in Aluminiumtiegel durchgeföhrt. . . .	64
5.19	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Cmmim][SCN] im festen Zustand bei 120 K, Atomverschiebungsellipsoide sind auf dem 50 %-Wahrscheinlichkeitsniveau gezeichnet. . . . .	65
5.20	Vergleich des (a) spezifischen Impulses und (b) volumenspezifischen Impulses über das Oxidator zu Brennstoffverhältnis von [Hemim][SCN] und [Ch][SCN]. . . . .	67
5.21	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Ch][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	68
5.22	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Hemim][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	68
5.23	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Cmmim][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	69
5.24	Zündverzöge der sauerstoffhaltigen ILs und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%). . . . .	70
5.25	Syntheschema der protischen imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten. . . . .	71
5.26	Übersicht über die synthetisierten protischen imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten. . . . .	72
5.27	TG- (schwarz) und DSC-Diagramm (blau) von [H2bim][SCN]. Die Messung wurde unter Stickstoffatmosphäre in Aluminiumtiegel durchgeföhrt. . . .	73
5.28	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Him][SCN] im festen Zustand bei 296 K, Atomverschiebungsellipsoide sind auf dem 50 %-Wahrscheinlichkeitsniveau gezeichnet. . . . .	74
5.29	Vergleich des (a) spezifischen Impulses und (b) volumenspezifischen Impulses über das Oxidator zu Brennstoffverhältnis von den protischen ILs ohne Alkylsubstituenten an der 2-Position. . . . .	79
5.30	Vergleich des (a) spezifischen Impulses und (b) volumenspezifischen Impulses über das Oxidator zu Brennstoffverhältnis von den protischen ILs ohne Alkylsubstituenten an der 1-Position. . . . .	80
5.31	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Him][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator. . . . .	80
5.32	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [H2mim][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	81
5.33	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [H2bim][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	81
5.34	Zündverzöge der protischen imidazoliumbasierten ILs und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%). . . . .	83
5.35	Durchschnittliche Zündverzöge der ILs in Abhängigkeit ihrer molaren Masse. . . . .	85
5.36	Auftragung der Schmelzpunkte der ILs gegen ihre molare Masse. . . . .	86
5.37	Durchschnittliche Zündverzöge der ILs in Abhängigkeit ihrer Viskosität. . . . .	87
5.38	Durchschnittliche Zündverzöge der ILs in Abhängigkeit ihrer Dichte bzw. ihres Aggregatzustands bei RT. . . . .	88
5.39	Durchschnittliche Zündverzöge der ILs in Abhängigkeit ihrer molaren Masse. Unterscheidung zwischen aprotischen (blau) und protischen (orange) ILs. . . . .	89

## Abbildungsverzeichnis

5.40	TG- (schwarz) and DSC-Diagramm (blau/orange) der (a) aprotischen IL [Pyrr <sub>14</sub> ][SCN] und der (b) protischen IL [Heim][SCN]. Die Messung wurde unter Stickstoffatmosphäre in Aluminiumtiegel durchgeföhrt. . . . .	90
5.41	Durchschnittliche Zündverzöge der ILs in Abhängigkeit ihres Ungesättigt- heitsgrads. . . . .	92
5.42	Zusammenhang zwischen dem (a) Stickstoff- und dem (b) Schwefelgehalt der ILs und deren Zündverzöge. . . . .	93
5.43	Zusammenhang zwischen dem (a) Wasserstoff- und dem (b) Kohlenstoffge- halt der ILs und deren Zündverzöge. . . . .	93
5.44	Gemessene Dichte und Viskosität bei 25 °C für verschiedene Anteile von [Him][SCN] in [Emim][SCN]. . . . .	96
5.45	Graphische Darstellung der Zündverzöge für verschiedene Anteile von [Him][SCN] in [Emim][SCN]. . . . .	98
5.46	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Emim][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	98
5.47	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit HIM_05 als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	99
5.48	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit HIM_35 als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	99
5.49	(a) Fotos und (b) FTIR-Spektren von [Him][SCN], HIM_35 und [Emim][SCN].	100
5.50	TG- (schwarz) and DSC-Diagramm (blau) von HIM_35, Messung unter Stickstoffatmosphäre in Al-Tiegeln. . . . .	101
5.51	Temperatur (grau), DSC- (grün) and TG- (blau) Diagramm von HIM_35, Messung unter Stickstoffatmosphäre in Al-Tiegeln. . . . .	102
5.52	Temperaturabhängige Bestimmung der Zündverzöge von HIM_35 in Tropf- versuchen mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%). . . . .	103
5.53	Temperaturabhängige Messung der dynamischen Viskosität von HIM_30 und HIM_35. . . . .	104
5.54	Zündverzöge mit Standardabweichungen von und HIM_35 und [Emim][SCN] in hypergolen mit Wasserstoffperoxid verschiedener Konzentrationen. . . .	105
5.55	<i>IDT</i> und <i>TVG</i> von HIM_35 in hypergolen Tropfversuchen mit Wasserstoff- peroxid verschiedener Konzentrationen. . . . .	106
5.56	Vergleich des spezifischen Impulses von HIM_35 / 98 wt% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und von MMH / NTO. . . . .	108
5.57	Vergleich des volumenspezifischen Impulses von HIM_35 / 98 wt% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und von MMH / NTO. . . . .	109
5.58	(a) [Him][SCN] aus Synthese im großen Maßstab. (b) Brennstoff HIM_30 zur Verwendung in Heißgastests. . . . .	110
5.59	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit HIM_30 als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	112
5.60	Zwei Sequenzen von Videos der Heißgastests mit der Edelstahlbrennkammer aus verschiedenen Perspektiven. . . . .	113

## Abbildungsverzeichnis

5.61	Zwei Sequenzen von Videos der Heißgastests mit der Inconelbrennkammer aus verschiedenen Perspektiven. . . . .	113
7.1	Strukturformeln der ionischen Flüssigkeiten im Überblick. . . . .	121
8.1	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [EPy][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	143
8.2	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [BPy][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	144
8.3	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [APy][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	144
8.4	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [Pyrr <sub>12</sub> ][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	145
8.5	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [Pyrr <sub>14</sub> ][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	145
8.6	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [Pyrr <sub>1A</sub> ][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	146
8.7	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [S <sub>111</sub> ][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	146
8.8	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [S <sub>112</sub> ][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	147
8.9	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [S <sub>222</sub> ][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	147
8.10	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [Hemim][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	148
8.11	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [Cmmim][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	148
8.12	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [Ch][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	149
8.13	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [Him][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	149
8.14	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [Hmim][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	150
8.15	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [Heim][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	150
8.16	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [Hbim][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	151
8.17	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [H2mim][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	151
8.18	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [H2eim][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	152
8.19	$^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [H2bim][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	152
8.20	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von [S <sub>111</sub> ][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	153
8.21	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von [S <sub>112</sub> ][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	154
8.22	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von [S <sub>222</sub> ][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	154
8.23	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von [Hemim][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	155
8.24	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von [Cmmim][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	155
8.25	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von [Ch][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	156
8.26	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von [Him][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	156
8.27	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von [Hmim][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	157
8.28	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von [Heim][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	157
8.29	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von [Hbim][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	158
8.30	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von [H2mim][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	158
8.31	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von [H2eim][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	159
8.32	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von [H2bim][SCN] in DMSO- <i>d</i> 6. . . . .	159
8.33	IR-Spektrum von [EPy][SCN]. . . . .	160
8.34	IR-Spektrum von [BPy][SCN]. . . . .	161
8.35	IR-Spektrum von [APy][SCN]. . . . .	161
8.36	IR-Spektrum von [Pyrr <sub>12</sub> ][SCN]. . . . .	162
8.37	IR-Spektrum von [Pyrr <sub>14</sub> ][SCN]. . . . .	162
8.38	IR-Spektrum von [Pyrr <sub>1A</sub> ][SCN]. . . . .	163

## Abbildungsverzeichnis

8.39	IR-Spektrum von [S <sub>111</sub> ][SCN]. . . . .	163
8.40	IR-Spektrum von [S <sub>112</sub> ][SCN]. . . . .	164
8.41	IR-Spektrum von [S <sub>222</sub> ][SCN]. . . . .	164
8.42	IR-Spektrum von [Hemim][SCN]. . . . .	165
8.43	IR-Spektrum von [Cmmim][SCN]. . . . .	165
8.44	IR-Spektrum von [Ch][SCN]. . . . .	166
8.45	IR-Spektrum von [Him][SCN]. . . . .	166
8.46	IR-Spektrum von [Hmim][SCN]. . . . .	167
8.47	IR-Spektrum von [Heim][SCN]. . . . .	167
8.48	IR-Spektrum von [Hbim][SCN]. . . . .	168
8.49	IR-Spektrum von [H2mim][SCN]. . . . .	168
8.50	IR-Spektrum von [H2eim][SCN]. . . . .	169
8.51	IR-Spektrum von [H2bim][SCN]. . . . .	169
8.52	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [EPy][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator. . . . .	201
8.53	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [BPy][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator. . . . .	202
8.54	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [APy][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator. . . . .	202
8.55	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Pyrr <sub>12</sub> ][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator. . . . .	202
8.56	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Pyrr <sub>14</sub> ][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator. . . . .	203
8.57	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Pyrr <sub>1A</sub> ][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator. . . . .	203
8.58	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [S <sub>111</sub> ][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei -25 °C. . . . .	203
8.59	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [S <sub>112</sub> ][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei -25 °C. . . . .	204
8.60	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [S <sub>111</sub> ][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei 1 °C. . . . .	204
8.61	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [S <sub>112</sub> ][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei 1 °C. . . . .	204
8.62	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [S <sub>222</sub> ][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei 1 °C. . . . .	205
8.63	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [S <sub>111</sub> ][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	205
8.64	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [S <sub>112</sub> ][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	205
8.65	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [S <sub>222</sub> ][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	206
8.66	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [S <sub>222</sub> ][SCN] als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei -25 °C. . . . .	206



## Abbildungsverzeichnis

8.67	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Hemim][SCN] als Brennstoff und $H_2O_2$ (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	206
8.68	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Cmmim][SCN] als Brennstoff und $H_2O_2$ (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	207
8.69	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Ch][SCN] als Brennstoff und $H_2O_2$ (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	207
8.70	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Him][SCN] als Brennstoff und $H_2O_2$ (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	207
8.71	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Hmim][SCN] als Brennstoff und $H_2O_2$ (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	208
8.72	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Heim][SCN] als Brennstoff und $H_2O_2$ (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	208
8.73	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Hbim][SCN] als Brennstoff und $H_2O_2$ (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	208
8.74	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [H2mim][SCN] als Brennstoff und $H_2O_2$ (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	209
8.75	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [H2eim][SCN] als Brennstoff und $H_2O_2$ (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	209
8.76	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [H2bim][SCN] als Brennstoff und $H_2O_2$ (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	209
8.77	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Emim][SCN] als Brennstoff und $H_2O_2$ (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	210
8.78	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit HIM_05 als Brennstoff und $H_2O_2$ (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	210
8.79	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit HIM_15 als Brennstoff und $H_2O_2$ (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	210
8.80	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit HIM_25 als Brennstoff und $H_2O_2$ (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	211
8.81	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit HIM_35 als Brennstoff und $H_2O_2$ (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	211
8.82	Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit HIM_30 als Brennstoff und $H_2O_2$ (97 wt%) als Oxidator bei RT. . . . .	211

# Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht über die für die ILs angestrebten Eigenschaften. Die Zündverzüge und berechneten Leistungsdaten ( $\varepsilon = 330$ , $p_c = 10$ bar) beziehen sie auf die Treibstoffkombination mit HTP als Oxidator. . . . .	24
4.1	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Emim][SCN]. . . . .	29
5.1	Physikalische Eigenschaften der pyridinium- und pyrrolidiniumbasierten ionischen Flüssigkeiten. . . . .	39
5.2	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Pyr <sub>14</sub> ][SCN]. . . . .	42
5.3	Standardbildungsenthalpien und berechnete Verbrennungsdaten (angenommen: eingefrorene Überschallexpansion, $\varepsilon = 330$ , $p_c = 10$ bar) der pyridinium- und pyrrolidiniumbasierten ILs als Brennstoffe und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (98 wt%) als Oxidator. . . . .	43
5.4	Ergebnisse der Tropfversuche der pyridinium- und pyrrolidiniumbasierten ILs als Brennstoffe und Wasserstoffperoxid (97 wt%) als Oxidator: durchschnittliche Zündverzüge aus drei Versuchen und zugehörige Standardabweichungen. . . . .	45
5.5	Physikalische Eigenschaften der trialkylsulfoniumbasierten ionischen Flüssigkeiten. . . . .	50
5.6	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [S <sub>222</sub> ][SCN]. . . . .	53
5.7	Standardbildungsenthalpien und berechnete Verbrennungsdaten (angenommen: eingefrorene Überschallexpansion, $\varepsilon = 330$ , $p_c = 10$ bar) der trialkylsulfoniumbasierten ILs als Brennstoffe und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (98 wt%) als Oxidator. . . . .	54
5.8	Mit NASA CEA berechnete Werte für das $ROF$ und der durchschnittlichen molaren Masse der Verbrennungsprodukte bei $I_{sp\ max}$ der trialkylsulfoniumbasierten ILs als Brennstoffe und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (98 wt%) als Oxidator. Außerdem das $ROF_{sc}$ und $M_{sc}$ für die stöchiometrische Verbrennung. . . . .	54

## Tabellenverzeichnis

5.9	Ergebnisse der Tropfversuche der trialkylsulfoniumbasierten ILs als Brennstoffe und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator: durchschnittliche Zündverzögerungen aus drei Versuchen und zugehörige Standardabweichungen. . . . .	56
5.10	Physikalische Eigenschaften der sauerstoffhaltigen ionischen Flüssigkeiten. . . . .	64
5.11	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Hemim][SCN]. . . . .	66
5.12	Standardbildungsenthalpien und berechnete Verbrennungsdaten (angenommen: eingefrorene Überschall-expansion, $\varepsilon = 330$ , $p_c = 10$ bar) der sauerstoffhaltigen ILs als Brennstoffe und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (98 wt%) als Oxidator. . . . .	67
5.13	Ergebnisse der Tropfversuche der sauerstoffhaltigen ILs als Brennstoffe und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator: durchschnittliche Zündverzögerungen aus drei Versuchen und zugehörige Standardabweichungen. . . . .	69
5.14	Physikalische Eigenschaften der protischen imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten. . . . .	73
5.15	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Hemim][SCN]. . . . .	77
5.16	Standardbildungsenthalpien und berechnete Verbrennungsdaten (angenommen: eingefrorene Überschall-expansion, $\varepsilon = 330$ , $p_c = 10$ bar) der protischen imidazoliumbasierten ILs als Brennstoffe und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (98 wt%) als Oxidator. . . . .	78
5.17	Ergebnisse der Tropfversuche der protischen imidazoliumbasierten ILs als Brennstoffe und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator: durchschnittliche Zündverzögerungen aus drei Versuchen und zugehörige Standardabweichungen. . . . .	82
5.18	Übersicht über die Natur der Kationenstruktur (aprotisch/protisch) und der DSC-Zersetzungsreaktion (exotherm/endothrm). . . . .	91
5.19	Ermittelte Werte für Dichte und Viskosität für Lösungen von verschiedenen Anteilen an [Him][SCN] in [Emim][SCN] bei einer Temperatur von 25 °C. . . . .	95
5.20	Berechnete Verbrennungsdaten (angenommen: eingefrorene Überschall-expansion, $\varepsilon = 330$ , $p_c = 10$ bar) der verschiedenen Mischungen von [Him][SCN] in [Emim][SCN] als Brennstoffe und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (98 wt%) als Oxidator. . . . .	97
5.21	Ergebnisse der Tropfversuche der verschiedenen Mischungen von [Him][SCN] in [Emim][SCN] als Brennstoffe und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator: durchschnittliche Zündverzögerungen aus drei Versuchen und zugehörige Standardabweichungen. . . . .	97
5.22	Viskositätsmessungen von HIM_30 und HIM_35 im Temperaturbereich zwischen 10 °C und 100 °C. . . . .	104
5.23	Übersicht über die angestrebten Charakteristika der ILs sowie die Eigenschaften der Brennstoffe MMH und HIM_35. . . . .	107
5.24	Vergleich der Eigenschaften der Treibstoffkombination MMH / NTO und HIM_35 / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (98 wt%) Parameter für die berechneten Verbrennungsdaten: $\varepsilon = 330$ , $p_c = 10$ bar. . . . .	108

## Tabellenverzeichnis

5.25	Ermittelte Werte für Dichte und Viskosität von HIM_30 bei einer Temperatur von 25 °C. . . . .	111
5.26	Berechnete Verbrennungsdaten (angenommen: eingefrorene Überschallexpansion, $\varepsilon = 330$ , $p_c = 10$ bar) von HIM_30 als Brennstoff und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (98 wt%) als Oxidator. . . . .	111
8.1	Übersicht über die ermittelten Wassergehalte der ILs sowie die prozentuale Verunreinigung dieser durch Halogenidionen (Anionen) und Kaliumionen (Kationen). . . . .	170
8.2	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Him][SCN]. . . . .	172
8.3	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Cmmim][SCN]. . . . .	173
8.4	Übersicht über die einzelnen ermittelten Schmelztemperaturen sowie die Durchschnittswerten aller synthetisierten ILs. . . . .	174
8.5	Übersicht über die einzelnen ermittelten Zersetzungstemperaturen sowie deren Durchschnittswerten aller synthetisierten ILs. . . . .	175
8.6	Übersicht über die ermittelten Dichtewerte aller synthetisierten ILs. . . . .	177
8.7	Viskositätsdaten der ILs bei 25 °C, inkl. Variationskoeffizient, V/R-Abweichung, mittlerer Kugellaufzeit und Systemstatus. . . . .	178
8.8	Temperaturabhängige Viskositätsdaten von HIM_30, inkl. Variationskoeffizient, V/R-Abweichung, mittlerer Kugellaufzeit und Systemstatus. . . . .	179
8.9	Temperaturabhängige Viskositätsdaten von HIM_35, inkl. Variationskoeffizient, V/R-Abweichung, mittlerer Kugellaufzeit und Systemstatus. . . . .	180
8.10	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [EPy][SCN]. . . . .	181
8.11	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [BPy][SCN]. . . . .	182
8.12	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [APy][SCN]. . . . .	183
8.13	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Pyr <sub>12</sub> ][SCN]. . . . .	184
8.14	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Pyr <sub>14</sub> ][SCN]. . . . .	185
8.15	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Pyr <sub>1A</sub> ][SCN]. . . . .	186
8.16	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [S <sub>111</sub> ][SCN]. . . . .	187

## Tabellenverzeichnis

8.17	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [S <sub>112</sub> ][SCN]. . . . .	188
8.18	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [S <sub>222</sub> ][SCN]. . . . .	189
8.19	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Hemim][SCN]. . . . .	190
8.20	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Ch][SCN]. . . . .	191
8.21	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Him][SCN]. . . . .	192
8.22	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Hmim][SCN]. . . . .	193
8.23	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Heim][SCN]. . . . .	194
8.24	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Hbim][SCN]. . . . .	195
8.25	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [H2mim][SCN]. . . . .	196
8.26	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [H2eim][SCN]. . . . .	197
8.27	Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH <sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [H2bim][SCN]. . . . .	198
8.28	Übersicht über die einzelnen ermittelten Zündverzögerungen sowie den Durchschnittswerten und den Standardabweichungen. Alle Tropfversuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. . . . .	200
8.29	Übersicht über die einzelnen ermittelten Zündverzögerungen sowie den Durchschnittswerten und den Standardabweichungen aller synthetisierten ILs. Alle Tropfversuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. . . . .	201

# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
ADN	Ammoniumdinitramid
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion ( <i>engl. attenuated total reflection</i> )
d	Tag(e) ( <i>engl. day(s)</i> ), Dublett (NMR)
dd	Dublett von Dubletts
ddt	Dublett von Dublett von Tripletts
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie ( <i>engl. differential scanning calorimetry</i> )
EIL	energetische ionische Flüssigkeit ( <i>engl. energetic ionic liquid</i> )
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
GHS	global harmonisiertes System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien
h	Stunde(n) ( <i>engl. hour(s)</i> )
HAN	Hydroxyammoniumnitrat
HIM_30	Hypergolic Ionic Mixture 30
HIM_35	Hypergolic Ionic Mixture 35
HTP	hochkonzentriertes Wasserstoffperoxid ( <i>engl. high-test peroxide</i> )
Hz	Hertz
IDT	Zündverzögerung ( <i>engl. ignition delay time</i> )

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
IL	ionische Flüssigkeit ( <i>engl. ionic liquid</i> )
IR	Infrarot
LM	Lösungsmittel
m	Multiplett (NMR), medium (IR)
MMH	Monomethylhydrazin
MON	Gemischte Stickstoffoxide ( <i>engl. mixed oxides of nitrogen</i> )
n.n.	nicht nachweisbar
NMR	Kernspinresonanz ( <i>engl. nuclear magnetic resonance</i> )
NTO	Distickstofftetroxid ( <i>engl. dinitrogen tetroxide</i> )
ppm	Millionstel ( <i>engl. parts per million</i> )
q	Quartett
quint	Quintett
REACH	Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe ( <i>engl. registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals</i> )
RFNA	rote rauchende Salpetersäure ( <i>engl. red fuming nitric acid</i> )
ROF	Oxidator- zu Brennstoffverhältnis ( <i>engl. ratio of oxidizer to fuel</i> )
RT	Raumtemperatur ( <i>engl. room temperature</i> )
RTIL	ionische Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt $\leq 25$ °C ( <i>engl. room temperature ionic liquid</i> )
s	Sekunde(n), Singulett (NMR), stark (IR)
sc	stöchiometrische Verbrennung ( <i>engl. stoichiometric combustion</i> )
SCAPE	Selbständiges Atmosphärenschutz-Ensemble ( <i>engl. self contained atmospheric protection ensemble</i> )
SD	Standardabweichung ( <i>engl. standard deviation</i> )
sext	Sextett

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
t	Triplet
TG	Thermogravimetrie
TMS	Tetramethylsilan
TRL	Technologie-Reifegrad ( <i>engl. technology readiness level</i> )
tt	Triplet von Triplets
TVG	Zeit bis zur Dampferzeugung ( <i>engl. time to vapour generation</i> )
UDMH	unsymmetrisches Dimethylhydrazin
vs	sehr stark ( <i>engl. very strong</i> )
w	schwach ( <i>engl. weak</i> )
WFNA	weiße rauchende Salpetersäure ( <i>engl. white fuming nitric acid</i> )
Äq.	Äquivalent(e)



# Lateinische Symbole

Symbol	Beschreibung	Einheit
$\Delta_c H_m^\circ$	molare Standardverbrennungsenthalpie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_f H_m^\circ$	molare Standardbildungsenthalpie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_r H^\circ$	Standardreaktionsenthalpie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$A$	präexponentieller Faktor der Arrheniusgleichung	variabel
$C$	Wärmekapazität	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
$E_A$	Aktivierungsenergie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$I_{\text{sp max}}$	maximaler spezifischer Impuls	s
$I_{\text{sp}}$	spezifischer Impuls	s
$J$	Kopplungskonstante	Hz
$M$	molare Masse	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$N_s$	Anzahl der Schwefelatome im Molekül	-
$Q_{\text{ext.}}$	Fremdenergie	J
$R$	universelle Gaskonstante	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$T$	Temperatur	K, °C
$T_b$	Siedepunkt	°C
$T_c$	adiabatische Flammentemperatur	K
$T_d$	Zersetzungstemperatur	°C
$T_m$	Schmelzpunkt	°C
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$\Delta_c U^\circ$	Standardverbrennungsenergie	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
$\rho I_{\text{sp max}}$	maximaler volumenspezifischer Impuls	$\text{s}\cdot\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

*Lateinische Symbole*

<b>Symbol</b>	<b>Beschreibung</b>	<b>Einheit</b>
$\rho I_{\text{sp}}$	volumenspezifischer Impuls	$\text{s}\cdot\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	variabel
$m$	Masse	kg
$p_c$	Brennkammerdruck	bar
$t$	Zeit	s

# Griechische Symbole

Symbol	Beschreibung	Einheit
$\delta$	chemische Verschiebung	ppm
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	$\text{cm}^{-1}$
$\varepsilon$	Expansionsverhältnis	-
$\Omega$	Grad der Ungesättigtheit	-
$\mu$	Viskosität	$\text{mPa}\cdot\text{s}$
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient, Streckschwingung (IR)	-
$\rho$	Dichte	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

# Ionische Flüssigkeiten

Abkürzung	Beschreibung
[APy][SCN]	1-Allylpyridiniumthiocyanat
[Amim][DCA]	1-Allyl-3-methylimidazoliumdicyanamid
[BPy][SCN]	1-Butylpyridiniumthiocyanat
[Bmim][Cl]	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid
[Bmim][SCN]	1-Butyl-3-methylimidazoliumthiocyanat
[Ch][SCN]	Choliniumthiocyanat
[Cmmim][SCN]	1-Carboxymethyl-3-methylimidazoliumthiocyanat
[EPy][SCN]	1-Ethylpyridiniumthiocyanat
[Emim][BH <sub>3</sub> CN]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumcyanoborhydrid
[Emim][SCN]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumthiocyanat
[H2bim][SCN]	2-Butylimidazoliumthiocyanat
[H2eim][SCN]	2-Ethylimidazoliumthiocyanat
[H2mim][SCN]	2-Methylimidazoliumthiocyanat
[Hbim][SCN]	1-Butylimidazoliumthiocyanat
[Heim][SCN]	1-Ethylimidazoliumthiocyanat
[Hemim][SCN]	1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumthiocyanat
[Him][SCN]	Imidazoliumthiocyanat
[Hmim][SCN]	1-Methylimidazoliumthiocyanat
[Mpim][SCN]	1-Methyl-3-propargylimidazoliumdicyanamid
[Pyr <sub>12</sub> ][SCN]	1-Ethyl-1-methylpyrrolidiniumthiocyanat
[Pyr <sub>14</sub> ][SCN]	1-Butyl-1-ethylpyrrolidiniumthiocyanat

*Ionische Flüssigkeiten*

<b>Abkürzung</b>	<b>Beschreibung</b>
[P <sub>Yrr1A</sub> ][SCN]	1-Allyl-1-ethylpyrrolidiniumthiocyanat
[S <sub>111</sub> ][SCN]	Trimethylsulfoniumthiocyanat
[S <sub>112</sub> ][SCN]	Ethyldimethylsulfoniumthiocyanat
[S <sub>222</sub> ][SCN]	Triethylsulfoniumthiocyanat

# 1 Einleitung und Motivation

Unser Alltag wird heute in vielen Bereichen – ob bewusst oder unbewusst – von Weltraumtechnologien geprägt. So hat der Einsatz von Wettersatelliten beispielsweise große Veränderungen in der Meteorologie bewirkt: Seitdem man sich auf weltraumbasierte Daten stützen kann, ist die Genauigkeit und Zuverlässigkeit von Wettervorhersagen erheblich gestiegen. [1] Auch Umweltsatelliten zur Erdbeobachtung haben wichtige Fortschritte mit sich gebracht und ermöglichen eine frühzeitige Warnung vor Naturkatastrophen wie Vulkanausbrüchen oder Hochwasserereignissen. [2, 3] Dies ist besonders angesichts der immensen Herausforderungen relevant, die uns in den kommenden Jahren durch die Auswirkungen des Klimawandels erwarten. Die Informationen aus der Raumfahrt können bei der Abschätzung des Ausmaßes klimatischer Veränderungen, der Konzipierung möglicher Anpassungsstrategien sowie der Bewertung ihrer Wirksamkeit nützlich sein. Auch ein anderes aktuelles Beispiel zeigt die politische Bedeutung der Satelliteninfrastruktur: Die Bereitstellung der Starlinksatelliten ermöglichte der Ukraine unmittelbar nach Beginn des russischen Angriffskriegs Zugang zum Internet; die Möglichkeit der Nutzung dieser Technologie stellte damit eine wichtige Komponente für die weiteren Entwicklungen in diesem Land dar. [4] Ebenso wären die modernen Formen der Kommunikation und Navigation ohne die Raumfahrt undenkbar. [5, 6] Die Forschung in diesem Feld, die oft mit der Faszination für den Weltraum und Fragestellungen, die allein aus Neugier gestellt werden, beginnt, erweist sich in vielerlei Hinsicht früher oder später oft als hilfreich bei der Bewältigung globaler Herausforderungen.

Satelliten, aber auch andere Raumfahrzeuge wie Lander oder Raumsonden, ermöglichen also Technologien, die fester Bestandteil des Lebens in der heutigen Zeit sind. Allerdings werden diese Flugvehikel, ebenso wie die Oberstufen von Trägerraketen, häufig noch mit Treibstoffen angetrieben, die bereits in den 1930er Jahren entwickelt wurden. Sie beruhen auf Hydrazin oder Derivaten wie Monomethylhydrazin (MMH) oder unsymmetrischem Dimethylhydrazin (UDMH), oft in Kombination mit dem Oxidationsmittel Distickstofftetroxid (NTO). [7] Die Effizienz und Zuverlässigkeit dieser Treibstoffe ist kaum anzuzweifeln, da sie sich in vielen erfolgreichen Missionen unter Beweis gestellt haben. Ein prominentes Beispiel hierfür ist die NASA Voyager Mission, bei der 1977 zwei mit Hydrazin angetriebene Sonden starteten. Bis heute sind die Hydrazin-Triebwerke funktionsfähig und die beiden Sonden sammeln weiterhin Daten auf ihrem Weg über den äußeren Rand unseres Sonnensystems. [8] Auch die Triebwerke zur Korrektur und Lageregelung

## 1 Einleitung und Motivation

des Space Shuttles wurden mit der hypergolen Treibstoffkombination aus MMH und NTO betrieben. [9]

Im Hinblick auf die Eigenschaften dieser bewährten Treibstoffe gibt es allerdings einen entscheidenden Nachteil. Hydrazin, MMH und UDMH werden allesamt als giftig, karzinogen und umweltgefährdend eingestuft. [10–12] Auch der gängige Oxidator NTO wird durch die GHS-Einstufung mit der Kennzeichnung H330 (Lebensgefahr beim Einatmen) klassifiziert. [13] Weiterhin wurde Hydrazin innerhalb der EU im Rahmen der REACH (Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe) Verordnung auf die Liste der besonders besorgniserregenden Substanzen aufgenommen. [14] Damit könnte Hydrazin zukünftig nur noch stark eingeschränkt verfügbar sein und auch ein Verbot des Einsatzes der Substanz innerhalb der EU ist nicht auszuschließen.

Neben der drohenden Restriktion von Hydrazin ist die Arbeit mit diesem Treibstoff nicht nur gesundheitlich risikobehaftet, sondern auch sehr aufwendig und damit teuer. Zudem ist auch die Schutzausrüstung für Tätigkeiten, wie beispielsweise der Betankung von Raumschiffen, mit hohen Kosten verbunden. Weiterhin ergibt sich die Gefahr der unvorhergesehenen Freisetzung der Substanzen, wie sie beispielsweise im April 2019 durch die Explosion einer Dragon Raumkapsel der Firma SpaceX hervorgerufen wurde. Die Kapsel war mit mehreren Draco-Triebwerken ausgestattet, die mit den Treibstoffen MMH und NTO betankt wurden. Durch die Anomalie beim Test der Raumkapsel konnten orange-braune nitrose Gase in die Umwelt gelangen, die wie in Abbildung 1.1 zu sehen vom Strand in Florida aus beobachtet werden konnten. [15]



Abbildung 1.1: Nitrose Gase, die nach einer Anomalie beim Test einer SpaceX Dragon Kapsel am Strand von Florida zu beobachten waren. [15]

## 1 Einleitung und Motivation

In den letzten Jahren sind die Problematiken dieser klassischen Treibstoffe immer häufiger in den Fokus gerückt und sind Gegenstand aktueller Diskussionen. Umso größer ist die Wichtigkeit und Dringlichkeit der Suche nach geeigneten Alternativen. Aus diesem Grunde erfreut sich das Forschungsfeld der sogenannten grünen Treibstoffe immer mehr Aufmerksamkeit, doch noch immer ist die Entwicklung geeigneter Alternativen nicht weit genug vorangeschritten, um hydrazinbasierte Treibstoffe vollständig zu ersetzen. So werden aktuell noch viele Raumfahrzeuge mit diesen Treibstoffen betrieben. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist das James-Webb-Weltraumteleskop, dessen Triebwerke zur Bahnkorrektur mit den Treibstoffen Hydrazin und NTO betrieben werden. Abbildung 1.2 (a) zeigt die Betankung des Teleskops. Hier ist die für die Tätigkeit mit diesen Substanzen erforderliche aufwendige Schutzausrüstung, in Form sogenannter SCAPE Suits, zu erkennen. Auch die Oberstufe der europäischen Trägerrakete Vega-C, die ihren Jungfernflug im Juli 2022 absolvierte, wird mit UDMH und NTO angetrieben. In Abbildung 1.2 (b) ist eine Aufnahme des ersten Starts der Vega-C Rakete zu sehen. Die ESA-Jupitersonde JUICE, deren Start in den Weltraum im April 2023 statt fand, wird ebenfalls durch die Treibstoffe MMH und MON (Gemischte Stickstoffoxide) angetrieben.



(a)



(b)

Abbildung 1.2: (a) Betankungsvorgang des James-Webb-Weltraumteleskops mit den Treibstoffen Hydrazin und NTO. [16] (b) Start der VEGA-C Trägerrakete am 13. Juli 2022. [17]

Vor dem Hintergrund der geschilderten Problematik ist es wichtig, die Forschung an umweltfreundlicheren Treibstoffen voranzutreiben. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Beitrag zur Entwicklung neuer grüner Treibstoffe für die Raumfahrt geleistet. Dabei wird der Ansatz hypergoler Treibstoffkombinationen bestehend aus hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid als Oxidator und ionischen Flüssigkeiten mit Thiocyanatanionen als Brennstoffe verfolgt. Neben dem Design geeigneter Treibstoffkandidaten soll diese Arbeit durch Charakterisierung der ionischen Flüssigkeiten verschiedener Kationenstrukturen zu einem



## *1 Einleitung und Motivation*

tieferen Verständnis dieser Klasse beitragen und damit auch den Grundstein für weitere Entwicklungen auf diesem Weg legen.

# 2 Theorie und Stand der Forschung

## 2.1 Chemische Raumfahrttreibstoffe

Für das Erreichen des Weltalls und die Fortbewegung dort sind Raumfahrtantriebe erforderlich. Bis heute wurden verschiedene Ansätze zur Realisierung solcher Antriebe entworfen, die sich in unterschiedlichen Entwicklungsstadien befinden. Abbildung 2.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Varianten von Raumfahrtantrieben. Im folgenden Kapitel werden einzelne Formen der chemischen Raumfahrtantriebe erläutert, der Fokus liegt dabei auf flüssigen und hybriden Treibstoffen, wobei jeweils die hypergolen, also selbstzündenden, Treibstoffkombinationen im Zentrum stehen.

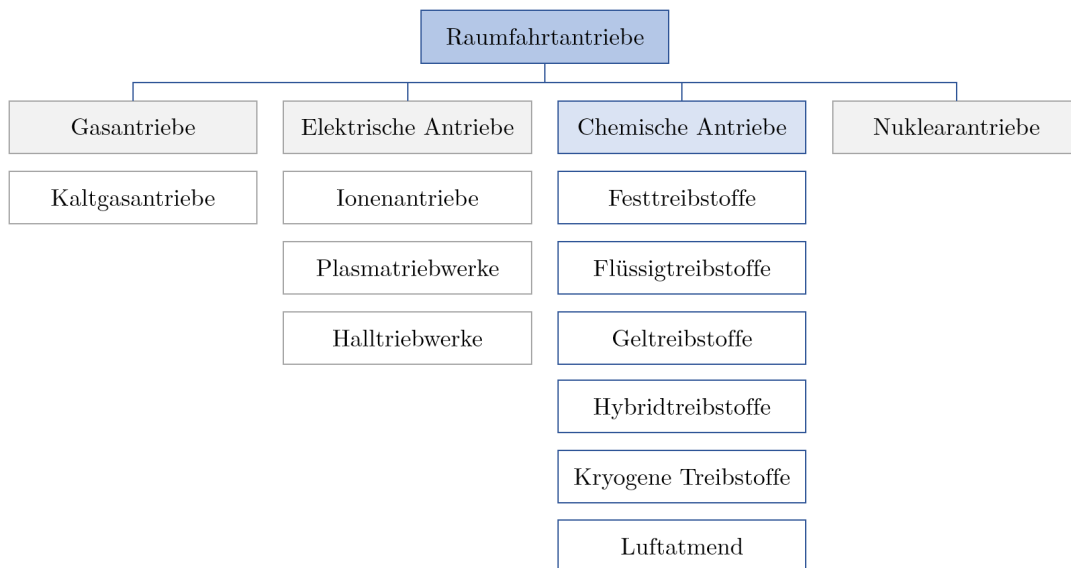


Abbildung 2.1: Einteilung verschiedener Varianten von Raumfahrtantrieben, frei nach [18].

### 2.1.1 Flüssigtreibstoffe

Chemische Treibstoffe bestehen aus Substanzen, die durch Verbrennung oder Zersetzung große Mengen gasförmiger Stoffe erzeugen. Durch die gezielte Expansion dieser Produkte kann die freigesetzte Energie genutzt werden, um Raumfahrzeuge zu beschleunigen, beispielsweise um den Start einer Rakete oder die Steuerung der Umlaufbahn eines Satelliten zu ermöglichen. [19]

Wie in Abbildung 2.1 gezeigt, kann innerhalb der chemischen Antriebsarten zwischen festen, flüssigen, gelförmigen, hybriden und kryogenen Treibstoffen sowie luftatmenden Systemen unterschieden werden. Abbildung 2.2 zeigt auf, dass Flüssigtreibstoffe weiterhin in Monergole (Einkomponententreibstoffe) und Diergole (Zweikomponententreibstoffe) eingeteilt werden können. [20] Diese können weiter in hypergole und nicht hypergole Zweikomponententreibstoffe untergliedert werden. Innerhalb dieser selbstzündenden Treibstoffe kann zwischen konventionellen Treibstoffkombinationen, solchen mit molekularen Flüssigkeiten und solchen mit ionischen Flüssigkeiten (ILs) als Brennstoff unterschieden werden. Eine Unterscheidung der zuletzt genannten Untergruppe ist zwischen ILs möglich, die mit stickstoffhaltigen Oxidatoren wie weißer oder roter rauchender Salpetersäure (WFNA / RFNA) oder Distickstofftetroxid (NTO) hypergol reagieren und solchen, die mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid spontan zündfähig sind.

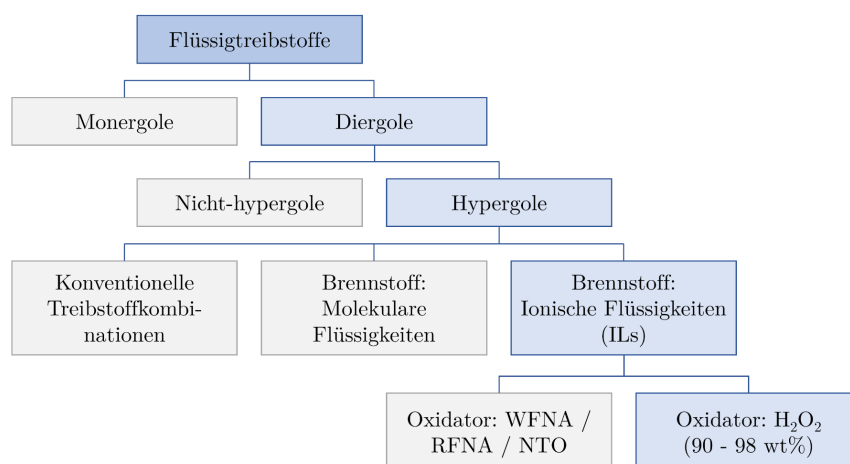


Abbildung 2.2: Einteilung verschiedener Klassen flüssiger Raumfahrttreibstoffe, Abbildung nach [19].

### 2.1.2 Hypergole Treibstoffe

Mit dem Titel des Kapitels „The Hunting of the Hypergol“ ist die Suche nach dieser Art Treibstoff im Buch *Ignition* von John D. Clark sehr treffend beschrieben. [7] Die Hypergoli-

## 2 Theorie und Stand der Forschung

tät ist auch bei detaillierter Kenntnis der Eigenschaften beider Treibstoffkomponenten nur schwer vorherzusagen und oft nur anhand des Verhaltens ähnlicher Substanzen ableitbar. Diesem Umstand ist es zu verdanken, dass die „Jagd“ nach neuen hypergolen Kombinationen nicht nur herausfordernd, sondern auch überaus spannend ist.

Hypergole Treibstoffe sind eine Sonderform der Diergolen, bei denen die Zündung zwischen Oxidator und Brennstoffkomponente spontan erfolgt. [7] Für die Zündung dieser Treibstoffe im Triebwerk wird demnach keine externe Zündquelle benötigt. Dadurch ergibt sich nicht nur eine geringe Komplexität des Systems, sondern auch eine reduzierte Gesamtmasse des Raumfahrzeugs und eine Minimierung der Wahrscheinlichkeit von Fehlzündungen, welche beispielsweise aufgrund technischer Fehlschläge der Zündquelle verursacht werden können. [21] Diese Merkmale stellen erhebliche Vorteile im Vergleich zu nicht-hypergolen Systemen dar. Insbesondere für Satelliten und Raumfahrzeuge, deren Triebwerke im Laufe ihres Betriebs hundert bis tausend Mal gezündet werden müssen, ist die zuverlässige Wiederzündbarkeit eine unverzichtbare Eigenschaft. [22] Nachteilig ist allerdings, dass hypergole Treibstoffe oft einen etwas niedrigeren spezifischen Impuls aufweisen. Dies ist damit zu begründen, dass dem Brennstoff zum Hervorrufen der hypergolen Zündung häufig Übergangsmetallhaltige Additive hinzugefügt werden, die zu einer Erhöhung des Molekulargewichts der Verbrennungsprodukte und damit zu einem niedrigeren spezifischen Impuls führen. [23] Aus diesem Grund ist eines der Ziele der vorliegenden Arbeit Brennstoffe zu entwickeln, die auch ohne Übergangsmetalle ausreichend schnelle und zuverlässige hypergole Zündungen mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid gewährleisten.

Für die Bewertung von Treibstoffen stehen mehrere quantifizierbare Eigenschaften zur Verfügung. Eine der wichtigsten Größen ist der spezifische Impuls ( $I_{sp}$ ), der ein Maß für die Effizienz von Treibstoffen verkörpert. Er ist definiert als Schub pro ausgestoßener Treibstoffmasse. Demzufolge ist ein hoher  $I_{sp}$  von Vorteil, da mit möglichst wenig Treibstoffmasse möglichst viel Schub erzeugt werden kann. Mindestens ebenso wichtig wie ein hoher spezifischer Impuls ist ein hoher volumenspezifischer Impuls ( $\rho I_{sp}$ ), da dieser die Dichte der Treibstoffe miteinbezieht. Durch einen hohen  $\rho I_{sp}$  kann bei gleichem Tankvolumen mehr Treibstoffmasse betankt oder aber es können von vornherein kleinere Treibstofftanks integriert werden, was zu einer geringeren Gesamtmasse des Raumfahrzeugs führt. [24] Des Weiteren ist die Berechnung der adiabatischen Flammentemperatur der Treibstoffe im betrachteten System wichtig, die den höchsten theoretisch erreichbaren Temperaturwert, der bei der Verbrennung bei einem bestimmten Oxidator- zu Brennstoffverhältnis erreicht wird, darstellt. [25] Darüber hinaus ist speziell für hypergole Treibstoffe außerdem der Zündverzug von großer Bedeutung. Dessen Definition und quantitative Analyse wird im folgenden Kapitel 2.1.3 detailliert beschrieben.

Neben den zuvor genannten Kriterien sind auch die Betrachtung der toxikologischen Eigenschaften und der Umweltverträglichkeit der Treibstoffe bedeutsam. Klassische hypergole Brennstoffe bestehen aus Hydrazin oder dessen methylierten Derivaten Monomethylhydrazin (MMH) oder unsymmetrisches Dimethylhydrazin (UDMH). Zusammen mit dem

## 2 Theorie und Stand der Forschung

Oxidator NTO gehören diese zu den am weitesten verbreiteten hypergolen Treibstoffkombinationen seit dem Beginn der Raumfahrttechnik (siehe Abbildung 2.3 ). [25] So kamen sie beispielsweise bereits in den Titan II Raketen der USA sowie für die russische Proton-Familie zum Einsatz. [26, 27]

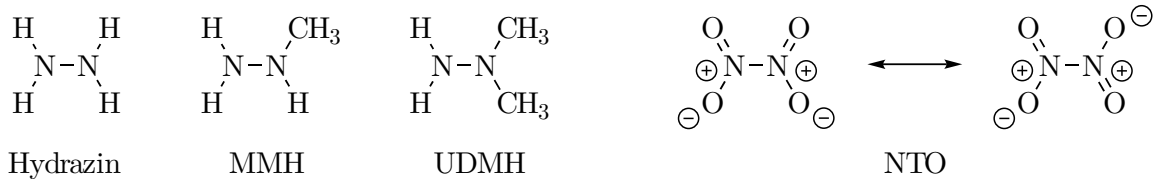


Abbildung 2.3: Strukturformeln konventioneller hypergoler Treibstoffkomponenten. Brennstoffe: Hydrazin, MMH (Monomethylhydrazin) und UDMH (unsymmetrisches Dimethylhydrazin). Oxidator: NTO (Distickstofftetroxid).

Neben den guten Leistungsparametern dieser hypergolen Treibstoffe stellen sie allerdings aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit und Toxizität ein hohes Risiko dar. [28] Dies erschwert nicht nur den Umgang mit den Stoffen und verursacht signifikante Kosten für die Schutzausrüstung des Bodenpersonals bei Betankungsvorgängen, sondern führt auch zu erheblichen Gefahren für die Umwelt durch die mögliche ungeplante Freisetzung im Falle eines Fehlstarts (siehe Abbildung 1.1).

Diese Eigenschaften konventioneller Treibstoffe haben dazu geführt, dass sich in den letzten Jahren der Forschungszweig der sogenannten grünen Treibstoffe gebildet hat, dessen Ziel es ist, gesundheitsverträglichere und umweltfreundlichere Alternativen zu den noch immer gebräuchlichen Kombinationen aus Hydrazinen und NTO zu entwickeln. Hierfür wurden bisher verschiedene Treibstoffkandidaten untersucht und entsprechende Triebwerke mit unterschiedlichem technologischen Reifegrad entwickelt. Beispiele für vielversprechende grüne Treibstoffe sind ADN- und HAN-basierter Mischungen, Kombinationen aus Lachgas und Kohlenwasserstoffen, elektrolytische „Water Propulsion“, sowie wasserstoffperoxidbasierte Treibstoffe, welche Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind. [29]

### 2.1.3 Qualitative Analyse des Zündverzugs

Die Hypergolität beschreibt die Eigenschaft zweier Substanzen sich beim Kontakt miteinander spontan selbst zu entzünden. Um die Fähigkeit der hypergolen Zündung von Treibstoffen zu quantifizieren, ist der Zündverzug (IDT, *engl. ignition delay time*) die gängigste Größe. Dieser ist als die Zeitspanne definiert, welche zwischen dem initialen Kontakt von Oxidator und Brennstoff und der ersten Flammenbildung liegt. [30, 31]

## 2 Theorie und Stand der Forschung

Die am häufigsten verwendete Methode zur Ermittlung der Zündverzüge hypergoler Treibstoffe im Labormaßstab sind Tropfversuche, bei denen eine Treibstoffkomponente vorgelegt und eine definierte Menge der anderen Komponente auf diese getropft wird. Weitere Möglichkeiten zur Bestimmung des Zündverzugs sind beispielsweise die Open-Cup-Methode [32], der Pino-Aufbau [33] oder Injektionsversuche [34]. Die Erfassung des Zeitintervalls kann sowohl über optische Verfahren erfolgen, als auch über die Messung von elektrischen oder akustischen Signalen oder des Druckanstiegs. [35] Es ist wichtig anzumerken, dass mit unterschiedlichen Versuchsaufbauten bestimmte Zündverzüge meist nur bedingt miteinander vergleichbar sind, da verschiedene Einflussparameter wie beispielsweise Auftreffgeschwindigkeit, Treibstoffmenge und die Umgebungsbedingungen erheblichen Einfluss auf die Zündgeschwindigkeit haben können.

Um den Ablauf einer hypergolen Reaktion zu charakterisieren, kann diese nach Dadiou *et al.* in verschiedene Phasen eingeteilt werden. [35] Abbildung 2.4 zeigt schematisch auf, aus welchen Zeitabschnitten eine hypergole Reaktion zusammengesetzt ist.

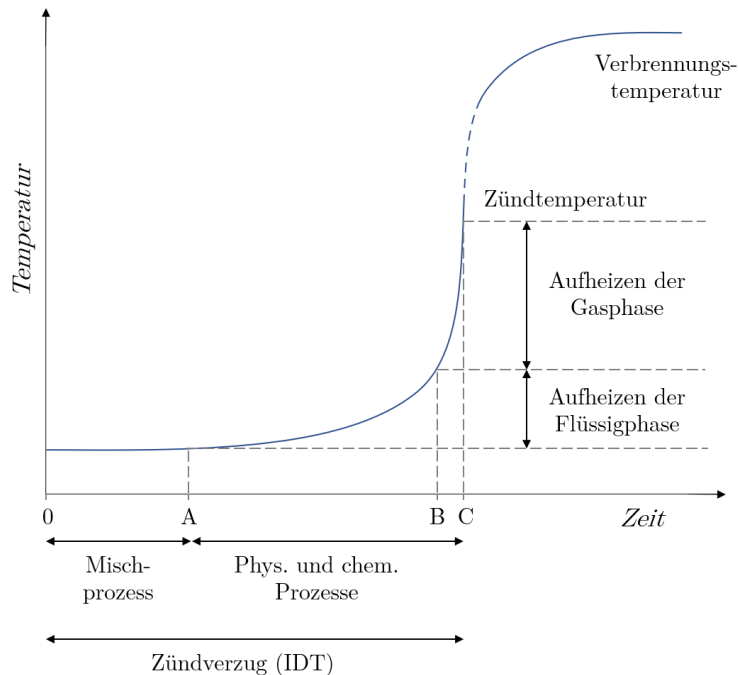


Abbildung 2.4: Temperaturverlauf einer hypergolen Reaktion, nach [35]

Im ersten Schritt in Diagramm 2.4 ( $0 \rightarrow A$ ) erfolgt die physikalische Durchmischung der beiden Komponenten. Durch den Kontakt kann nun die exotherme Reaktion der Substanzen erfolgen. Die dabei freigesetzte Energie führt zur Erwärmung des Treibstoffs und schließlich zur Bildung einer Dampfphase ( $A \rightarrow B$ ). Diese erwärmt sich durch Energiefreisetzung fortlaufender chemischer Reaktionen weiter ( $B \rightarrow C$ ) bis zum Zeitpunkt C die Zündung eintritt. Im weiteren Verlauf erhöht die Temperatur sich schließlich bis auf die

Verbrennungstemperatur der jeweiligen Treibstoffkombination. Der Zündverzug ergibt sich nach dieser Einteilung demzufolge aus der Zeitspanne zwischen den Zeitpunkten 0 und C.

Ein kurzer Zündverzug ist erstrebenswert, da es ansonsten zu einer Akkumulation der Treibstoffe in der Brennkammer kommen kann. Dies kann bei eintretender Zündung einen unerwünscht hohen Druckanstieg und einen damit verbundenen sogenannten „harten Start“ auslösen, welcher eine Beschädigung von Triebwerksteilen bewirken kann. [36] Es gibt kein allgemeingültiges Kriterium, wie lange der Zündverzug für einen sicheren Betrieb maximal sein darf, da dies je nach System variiert. Allerdings wird bei der Charakterisierung von hypergolen Treibstoffen durch Tropfversuche häufig ein Wert von unter 50 ms angestrebt. [37]

### 2.1.4 Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid hat in der Raumfahrt sowohl als monergoler Treibstoff als auch als Oxidationsmittel in diergolen Treibstoffen eine lange Tradition. Die frühesten Arbeiten, die sich mit Wasserstoffperoxid als Treibstoff befassen, gehen auf die 1930er Jahre zurück. Damals wurden von Helmuth Walter Triebwerke entwickelt, deren Funktion auf der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxid basierte. Diese Triebwerke waren unter anderem in der V-2 Rakete integriert. [38, 39] In den 1950er und 1960er Jahren wurden in Großbritannien die Black Knight und Black Arrow Triebwerke entwickelt, welche Wasserstoffperoxid und Kerosin als diergole Treibstoffkombination nutzten. [40] Um die gleiche Zeit wurde auch im Rahmen des Mercury Programms, dem ersten bemannten Raumfahrtprogramm der USA, hochkonzentriertes Wasserstoffperoxid für den Antrieb eingesetzt. [41] Auch zur heutigen Zeit finden  $\text{H}_2\text{O}_2$ -basierte Antriebe Anwendung, so werden beispielsweise die 24 Lageregelungstriebwerke des Landemoduls des russischen Soyuz-Raumschiffs mit Wasserstoffperoxid betrieben. [42]

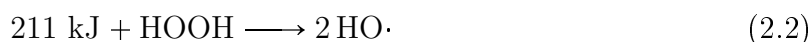
Für Anwendungen in der Raumfahrt wird Wasserstoffperoxid üblicherweise in hohen Konzentrationen von mehr als 80 wt% eingesetzt, oftmals wird sogar eine Konzentration von 98 wt% angestrebt. [43] Wasserstoffperoxid in solch hohen Konzentrationen wird häufig auch als HTP (*engl. high-test peroxide*) bezeichnet. Im Vergleich zu anderen gebräuchlichen Oxidationsmitteln wie Distickstofftetroxid NTO, gemischten Stickstoffoxiden (MON) oder rauchender Salpetersäure (WFNA oder RFNA) kann Wasserstoffperoxid als der „grünste“ Oxidator bezeichnet werden. Dies ist vor allem seiner geringen Toxizität und seinem niedrigen Dampfdruck zu verdanken. [44] Darüber hinaus liefert  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Wasser und Sauerstoff ungiftige sowie umweltfreundliche Zersetzungsprodukte. [45] Weiterhin zeichnet sich Wasserstoffperoxid durch seine hohe Dichte aus, die vor allem dem volumenspezifischen Impuls zugute kommt. [46]

## 2 Theorie und Stand der Forschung

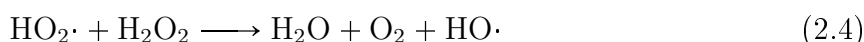
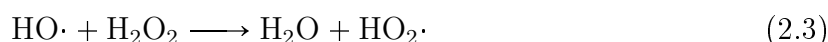
Neben den zahlreichen Vorteilen, die Wasserstoffperoxid als Treibstoff bietet, ist als Nachteil seine Stabilität zu nennen. Wasserstoffperoxid ist eine metastabile Verbindung, die gemäß Gleichung 2.1 danach strebt, in einer exothermen Reaktion in Wasser und Sauerstoff zu zerfallen: [45]



Bei Raumtemperatur läuft diese Disproportionierung mit einer sehr geringen Geschwindigkeit ab. Bei höheren Temperaturen erfolgt die Zersetzung jedoch rasant und kann sogar explosionsartig ablaufen. Die Reaktionshemmung bei Normalbedingungen ist darauf zurückzuführen, dass im ersten Schritt der Reaktion, wie in Gleichung 2.2 beschrieben, ein hohes Maß an Energie für die Spaltung eines  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküls in zwei Hydroxy-Radikale aufgebracht werden muss. [47]



Die in Gleichung 2.2 entstandenen Hydroxy-Radikale können daraufhin gemäß Gleichung 2.3 mit weiteren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekülen reagieren. Zusammen mit den hierbei entstandenen Hydroperoxyradikalen, die wie in 2.4 beschrieben zusätzlich mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekülen eine Reaktion eingehen können, bildet sich eine Kettenreaktion, die die rasante Zersetzung weiterer Wasserstoffperoxidmoleküle begünstigt. [47]



Die exotherme Zersetzung von Wasserstoffperoxid kann durch geeignete Katalysatoren beschleunigt und wie im Falle der in Abbildung 2.5 links dargestellten Triebwerke genutzt werden. Wenn die Zersetzung allerdings unerwünscht ist, beispielsweise während der Lagerung des Wasserstoffperoxids in Treibstofftanks, muss die Reaktion verhindert werden. Bei Lagerung unter Normalbedingungen in geeigneten Materialien, wie Aluminium oder bestimmten Kunststoffen, kann die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration über lange Zeiträume nahezu konstant gehalten werden. Trotzdem wird die Stabilität meist zusätzlich durch Beigabe geeigneter Additive sichergestellt. Auch die Forschung an diesen Stabilisatoren ist aktuell noch im Gange, um weiterhin eine problemlose Anwendung als Raumfahrttreibstoff sicherzustellen. [48]

Wie in Abbildung 2.5 dargestellt ist, können Triebwerke  $\text{H}_2\text{O}_2$ -basierter diergoler Treibstoffe nach Negri *et al.* gemäß ihrer Zündmethode in drei Klassen unterteilt werden. [23]



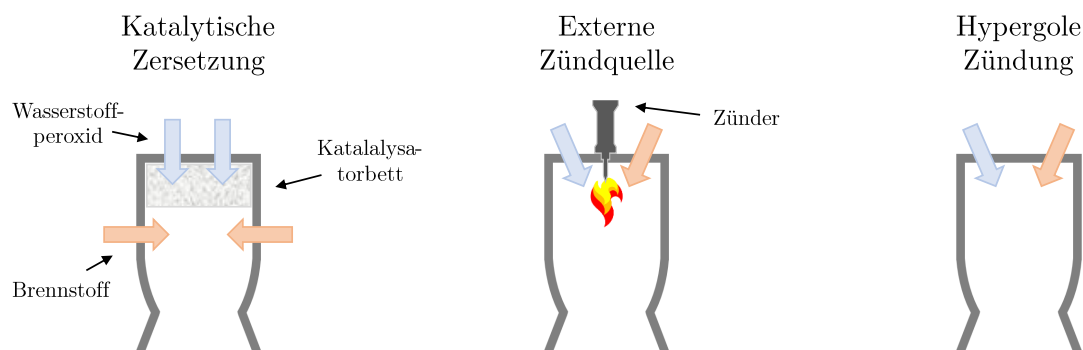


Abbildung 2.5: Verschiedene Zündmechanismen diergoler Treibstoffe mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel, nach [23].

Im ersten Fall (Abbildung 2.5 links) trifft das hochkonzentrierte Wasserstoffperoxid zunächst auf ein geeignetes Katalysatormaterial, das die Zersetzung gemäß Gleichung 2.1 hervorruft. In die entstandenen heißen Zersetzungsprodukte Sauerstoff und Wasser wird daraufhin der flüssige Brennstoff injiziert. Die zweite Möglichkeit (Abbildung 2.5 mittig) ist die Verbrennung von Oxidator und Brennstoff mit Hilfe einer externen Zündquelle wie beispielsweise Fackelzündern oder elektrischen Zündmitteln hervorzurufen. Die dritte Kategorie (Abbildung 2.5 rechts) basiert auf der hypergolen Zündung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und einem geeigneten Brennstoff. Die Vor- und Nachteile dieser Art der Zündung sind in Kapitel 2.1.2 beschrieben.

Die Entwicklung wasserstoffperoxidbasierter Systeme, vor allem auch die Suche nach geeigneten Brennstoffpartnern im Falle von diergolen Treibstoffen, ist noch immer Gegenstand aktueller Forschung. Die Fortschritte hinsichtlich geeigneter Brennstoffkandidaten, besonders basierend auf ionischen Flüssigkeiten, werden in Kapitel 2.2.4 detailliert erläutert.

## 2.2 Ionische Flüssigkeiten

Die Entdeckung von ionischen Flüssigkeiten (ILs) wurde erstmalig von Gabriel und Wiener im Jahr 1888 dokumentiert, die mit Ethanolammoniumnitrat eine Verbindung mit einem Schmelzbereich von 52–55 °C erwähnten. [49–51] Gleichzeitig wurde damit auch die erste protische ionische Flüssigkeit gefunden, welche später eine wichtige Unterklasse in diesem Forschungszweig darstellen sollte. [52] Protische ionische Flüssigkeiten werden dadurch charakterisiert, dass mindestens ein Wasserstoffatom direkt an ein Heteroatom gebunden ist. Im Gegensatz dazu sind in aprotischen ILs die Heteroatome ausschließlich mit Alkylsubstituenten verknüpft.

## 2 Theorie und Stand der Forschung

Im Jahr 1914 wurde von Walden mit Ethylammoniumnitrat erstmalig eine ionische Flüssigkeit charakterisiert, die mit einem Schmelzpunkt von 12 °C bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand vorliegt. [53] Daraufhin verebte die Forschung an ionischen Flüssigkeiten allerdings für einige Jahrzehnte, bis Hurley und Weir 1951 Experimente mit flüssigen Mischungen aus organischen und metallischen Halogenverbindungen durchführten, die als Lösungsmittel (LM) für die Elektrobeschichtung dienen sollten. Allerdings war die Anwendbarkeit der gefundenen Substanzen aufgrund ihrer Hydrolyseempfindlichkeit eingeschränkt. [54, 55] Basierend auf diesen Arbeiten stellten Robinson und Osteryoung 1979 den weiten Flüssigkeitsbereich eines  $\text{AlCl}_3$ -*n*-Butylpyridiniumchlorid Systems fest, in welchem sie das spektroskopische und elektrochemische Verhalten einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe untersuchten. [56].

In den 1980er Jahren erhöhte sich das Forschungsinteresse an diesem Bereich langsam, ionische Flüssigkeiten wurden nun unter anderem auch hinsichtlich ihrer Funktionalität als stationäre Phase für die Gas-Flüssig- und Gaschromatographie [57, 58], als Katalysatoren und Lösemittel für Friedel-Crafts-Alkylierungen [59] und als nicht-wässrige Lösungsmittel für die Biochemie [60] diskutiert. Damit wurden ionische Flüssigkeiten in diesem Zeitraum nach und nach zu einem eigenen Forschungsgebiet, das sich – aufgrund der enormen Anzahl an möglichen Kationen- und Anionenkombinationen und zahlreichen Anwendungsgebieten – heute in viele unterschiedliche Teilbereiche gliedert. Die Einteilung von ionischen Flüssigkeiten in verschiedene Unterklassen kann gemäß Abbildung 2.6 anhand ihrer Struktur erfolgen. Hierbei ergibt sich die Kategorisierung aus ihrem strukturellen Aufbau, aus dem die vielfältigen physikalischen, chemischen, biologischen und thermischen Eigenschaften resultieren. [61]

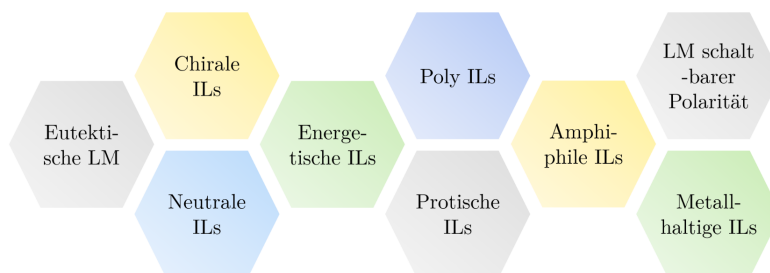


Abbildung 2.6: Einteilung verschiedener Klassen ionischer Flüssigkeiten anhand ihrer Struktur, nach [61, 62].

Das Wachstum des Forschungsfeldes innerhalb der letzten drei Jahrzehnte ist in Abbildung 2.7 anhand der Entwicklung der Publikationszahlen dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die Anzahl an Veröffentlichungen bis in die Mitte der 2010er Jahre stark expandierte und seitdem auf einem konstant hohen Niveau liegt.

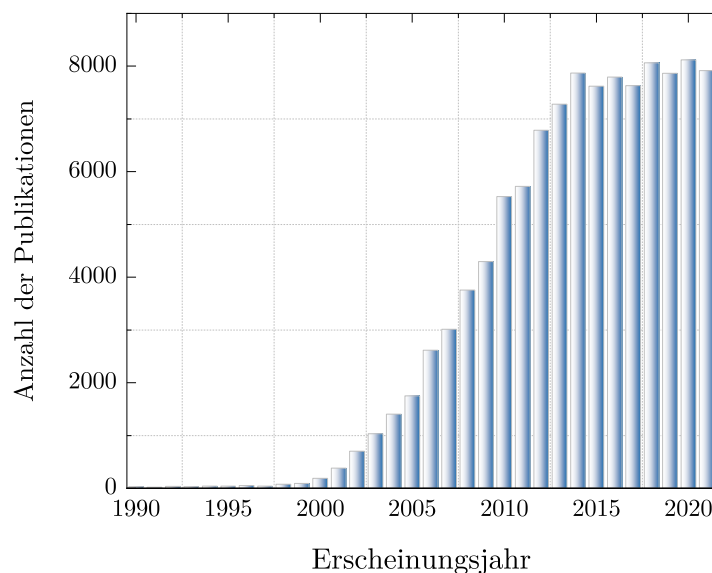


Abbildung 2.7: Anzahl der Publikationen, die für den Suchbegriff „ionic liquids“ in der SciFinder® Datenbank für das jeweilige Jahr der Veröffentlichung gefunden wurden.

### 2.2.1 Definition und Eigenschaften

Ionische Flüssigkeiten sind – anders als atomare oder molekulare Flüssigkeiten – ausschließlich aus ionischen Bestandteilen aufgebaut. [63] Sie unterscheiden sich aber auch von klassischen Salzschnmelzen, die höhere Viskositäten sowie ausgeprägtere korrosive Eigenschaften aufweisen. [64] Vor allem aber zeichnen sich ionische Flüssigkeiten durch tiefer liegende Flüssigkeitsbereiche aus. [65] So wird eine Temperatur von 100 °C oft als obere Grenze für die Schmelztemperatur genannt, andere Definitionen beziehen sich auf 150 °C. [66, 67] Eine weitere Abgrenzung gilt für Verbindungen, die bereits bei Raumtemperatur flüssig vorliegen; diese werden als RTILs (*engl. room temperature ionic liquids*) bezeichnet.

Klassische Salze bestehen aus symmetrischen Anionen und Kationen, die eine dicht gepackte Kristallstruktur mit hoher Gitterenergie bilden. Wie in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt ist, weisen ILs im Gegensatz dazu unregelmäßigere Strukturen auf, weshalb keine dichte Kristallpackung entstehen kann. So besteht beispielsweise eine große Differenz zwischen den Schmelztemperaturen von Natriumchlorid ( $T_m = 801\text{ °C}$ ) und 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid ( $T_m = 70\text{ °C}$ ). [68, 69]

## 2 Theorie und Stand der Forschung

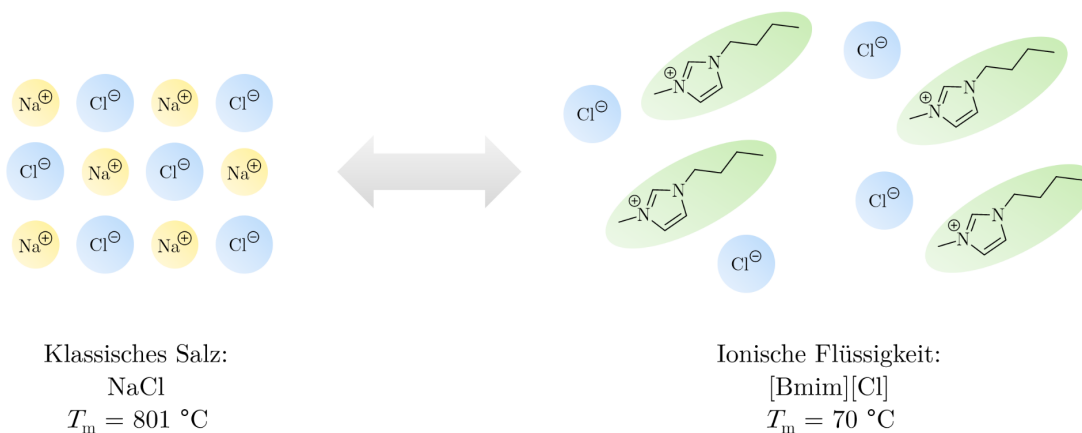


Abbildung 2.8: Vergleich von Ionenstruktur und Schmelzpunkt eines klassischen Salzes (NaCl) und einer ionischen Flüssigkeit ([Bmim][Cl]).

Weiterhin entwickelten Krossing *et al.* eine quantitative Erklärung für die niedrigen Schmelztemperaturen von ILs. Hierfür wurde die freie Gibbs-Energie für den Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand mit Hilfe eines Born-Haber Zyklus betrachtet. Durch experimentelle Untersuchungen und quantenchemische Berechnungen konnte bestätigt werden, dass die großen Strukturen der Ionen von ILs und deren konformative Flexibilität zu hohen Entropieänderungen des Schmelzprozesses und kleinen Gitterenthalpien führen. [70]

Ionische Flüssigkeiten können aus einer Vielzahl verschiedener Kombinationen aus Kationen und Anionen zusammengesetzt werden. Je nach Design der Struktur lassen sich die Eigenschaften der Substanzen für verschiedenste Anwendungszwecke zielgenau justieren. [71] ILs weisen eine binäre, coulombsche Natur auf, die zu einer gewissen Ordnung der Anionen und Kationen führt. Von größerer Distanz aus betrachtet dominieren hingegen die amphiphilen Eigenschaften der polaren und unpolaren Bestandteile; diese besondere Kombination der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen führt zu einzigartigen Eigenschaften der ILs. [72] Abbildung 2.9 zeigt eine Übersicht der prominentesten Vertreter möglicher Kationen- und Anionenstrukturen ionischer Flüssigkeiten.

## 2 Theorie und Stand der Forschung

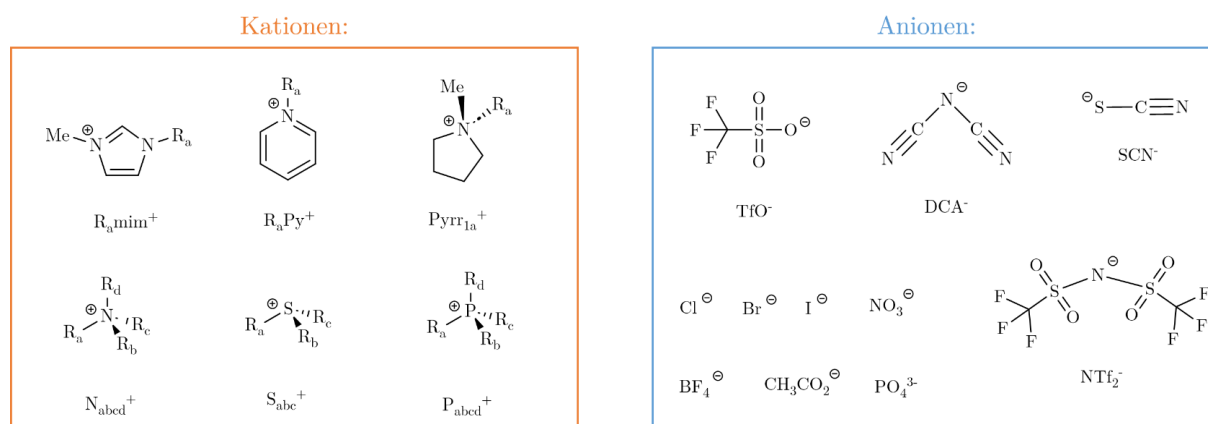


Abbildung 2.9: Übersicht über typische Anionen und Kationen, aus denen ionische Flüssigkeiten zusammengesetzt sein können.

### 2.2.2 Synthese ionischer Flüssigkeiten

Der erste Schritt der Synthese ionischer Flüssigkeiten ist meist die Quaternisierungsreaktion eines Heteroatoms, wodurch sich die ionische Natur der Verbindungen ergibt. [64] In Abbildung 2.10 ist dies anhand eines Stickstoffatoms schematisiert. Die Quaternisierung für Phosphonium-Kationen erfolgt analog, Alkylierungen sind ebenso für Schwefel als Heteroatom möglich. [73, 74]

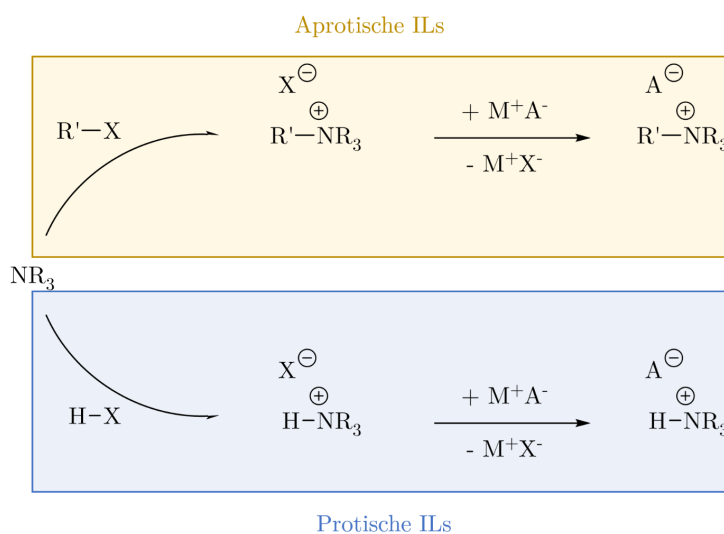


Abbildung 2.10: Syntheschema ionischer Flüssigkeiten, Unterscheidung zwischen aprotischen (oben) und protischen ILs (unten).

## 2 Theorie und Stand der Forschung

Im Falle von aprotischen ILs (Abbildung 2.10 oben) erfolgt der erste Reaktionsschritt zu-  
meist mittels Alkylhalogeniden. Es sind aber auch Reaktionen die zu anderen Anionen füh-  
ren bekannt, beispielsweise die Methylierung mittels Methyltrifluormethansulfonat. [75]

Für protische ILs (Abbildung 2.10 unten) findet zunächst ein Protonentransfer zwischen  
einer Brønsted-Säure und einer Brønsted-Base statt. Hieraus resultiert, dass protische ILs  
ein für Wasserstoffbrückenbindungen verfügbares Proton aufweisen. Dies sorgt dafür, dass  
sich Eigenschaften wie Dampfdruck oder Schmelzpunkt protischer ILs maßgeblich von  
denen aprotischer ILs unterscheiden. [51]

Wenn das Anion des Zielmoleküls noch nicht im ersten Schritt eingeführt werden konnte,  
kann im zweiten Schritt eine Salzmetathese in Form einer Fällungsreaktion erfolgen. Al-  
ternativ dazu ist auch die Verdrängung des ursprünglichen Anions mit Hilfe einer starken  
Brønsted-Säure oder eines Ionentauschers möglich. [64]

Darüber hinaus kann das Anion auch durch eine geeignete Lewis-Säure komplementiert  
werden. [76]. Abbildung 2.11 zeigt hierfür ein Syntheschema am Beispiel eines Ammo-  
niumsalzes, dessen Anion  $X^-$  (Lewis-Base) durch die Lewis-Säure  $MX_y$  zum Lewis-Säure-  
Base-Addukt  $MX_{y+1}^-$  erweitert wird. [64]

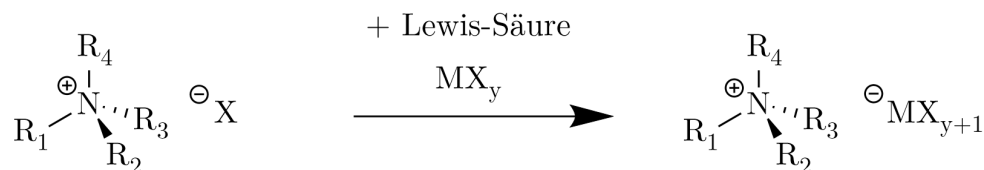


Abbildung 2.11: Darstellung von ILs durch Reaktion mit Lewis-Säuren, nach [64].

Für die Synthese von sowohl aprotischen als auch protischen ionischen Flüssigkeiten mit  
Thiocyanatanionen ist der Anionenaustausch ausgehend von Chlorid- oder Bromid-Vor-  
stufen mittels Natrium- oder Kaliumthiocyanat üblich. [77–79] Des Weiteren kann die Syn-  
these auch durch Umsetzung von Iodid-Vorstufen mit Silberthiocyanat erfolgen, welches  
*in situ* aus wässrigen Lösungen von Silberiodid und Kaliumthiocyanat erhalten werden  
kann. [80, 81]

### 2.2.3 Anwendungen ionischer Flüssigkeiten

Mit der rapide wachsenden Anzahl neu synthetisierter und charakterisierter ionischer Flüssig-  
keiten entwickelten sich in den letzten Jahren auch zahlreiche neue Anwendungsgebiete.

## 2 Theorie und Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird ein Überblick über einige wichtige Anwendungsbereiche von ILs gegeben, eine Auswahl dieser ist in Abbildung 2.12 genannt.

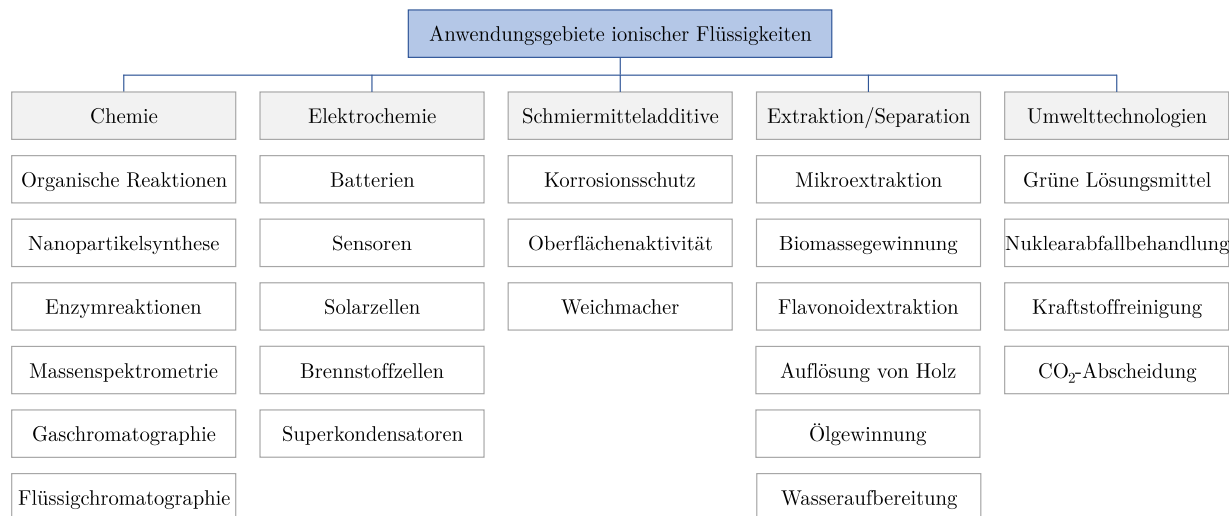


Abbildung 2.12: Zusammenstellung verschiedener Einsatzgebiete ionischer Flüssigkeiten basierend auf dem Übersichtsartikel von Kaur *et al.* [82]

Die vielleicht prominenteste Anwendung von ILs ist der Einsatz als grüne Lösungsmittel für Synthese- und Katalysereaktionen. Die Suche nach neuen Lösemitteln ist von großem Interesse, da diese in großen Mengen eingesetzt und meist leicht flüchtige organische Substanzen verwendet werden, deren Dämpfe in vielen Fällen Gesundheitsgefahren mit sich bringen. Ionische Flüssigkeiten besitzen diesen Nachteil aufgrund ihres vernachlässigbaren Dampfdrucks nicht. Des Weiteren bieten sie in dieser Hinsicht den Vorteil, dass sie in Hochvakuumsystemen genutzt werden können. Außerdem stellen ILs aufgrund ihrer hohen Polarität kombiniert mit ihrer Unlöslichkeit in einigen organischen Lösungsmitteln eine Alternative für nicht-wässrige Zweiphasensysteme dar, die für eine große Bandbreite sowohl organischer als auch anorganischer Substanzen hervorragend geeignet ist. [83] Typische chemische Reaktionen für den Einsatz von ILs als Lösungsmittel sind Hydroformylierungen [84], Polymersynthesen [85] sowie Hydrierungs- [86], Heck- [87] und Diels-Alder-Reaktionen [88].

Ein weiterer wichtiger Anwendungszweig von ILs ist die analytische Chemie. So werden ILs als Additive in der mobilen Phase der Flüssigchromatographie [89, 90] oder als stationäre Phase in der Gaschromatographie [91, 92] eingesetzt. Außerdem finden sie Anwendungen als Elektrolyte in der Kapillarelektrophorese [93, 94], als Matrixsubstanzen für die Massenspektroskopie [95, 96] oder als Lösungsmittel für die Fluoreszenz-, IR- und NMR-Spektroskopie [97–100].

ILs lassen sich, vor allem aufgrund ihrer hohen elektrochemischen Stabilität, auch in zahlreichen energiebezogenen Anwendungsgebieten finden. [101] Hierbei spielen sie beispielsweise bei der Entwicklung sicherer Lithium-Ionen-Akkumulatoren eine wichtige Rolle. [102, 103] Weiterhin werden sie als innovative Elektrolyte in Grätzel-Zellen [104, 105] oder in Superkondensatoren [106, 107] eingesetzt.

Aufgrund ihrer hohen biologischen Aktivität sind ILs auch für pharmazeutische und medizinische Anwendungen von Interesse. [108] Hierbei sind vor allem die antimikrobiellen und zytotoxischen Eigenschaften zu nennen, aufgrund derer bestimmte ILs für den Wirkstofftransport und die Arzneimittelsynthese geeignet sind. [109–112]

### 2.2.4 Anwendungen ionischer Flüssigkeiten in Raumfahrtantrieben

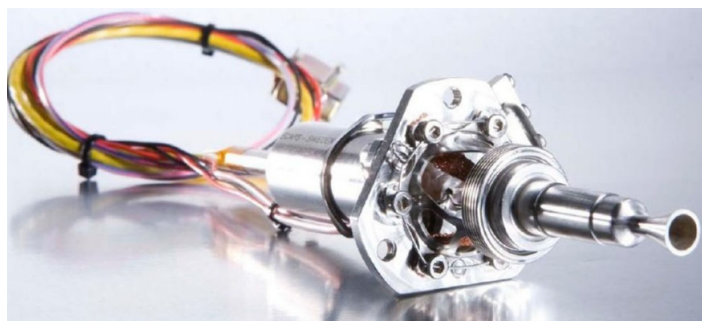
#### Ionische Flüssigkeiten in elektrischen Antrieben

Neben chemischen Raumfahrtantrieben können ionische Flüssigkeiten auch in elektrischen Antrieben eingesetzt werden. Elektrosprayantriebe basieren auf der elektrostatischen Beschleunigung geladener flüssiger Treibstofftröpfchen. Diese Antriebe weisen zwar einen hohen spezifischen Impuls und eine große Effizienz auf, können allerdings nur sehr geringe Schübe erzeugen. Aus diesen Gründen kommen sie vor allem als Antrieb für kleine Satelliten und für die präzise Bahnregelung größerer Raumfahrzeuge zur Anwendung. [25, 113, 114]

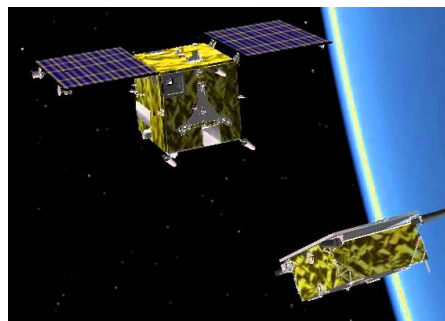
#### Monergole

Im Bereich der chemischen Antriebe ist der Einsatz ionischer Flüssigkeiten sowohl für Ein-, als auch für Zweikomponententreibstoffe von Nutzen. Im Falle der Einkomponententreibstoffe wurden EILs (energetische ionische Flüssigkeiten) wie ADN (Ammoniumdinitramid) oder HAN (Hydroxyammoniumnitrat) als konzentrierte wässrige Lösungen untersucht, um die Verbrennungstemperatur und die Leistung der Treibstoffe zu kontrollieren. Neben der ionischen Oxidatorkomponente beinhalten diese Treibstoffe zum Ausgleich der Sauerstoffbilanz außerdem noch Brennstoffbestandteile wie Alkohole oder Amine. [20] Die Kombination LMP-103S, bestehend aus ADN, Wasser, Methanol und Ammoniak, wurde seit 1997 von der Firma ECAPS AB entwickelt. Im Jahr 2010 wurde die Funktionsfähigkeit des mit LMP-103S betriebenen Antriebssystems an Bord eines der beiden Satelliten der PRISMA-Mission im Weltraum demonstriert und damit als erstes Triebwerk erfolgreich mit einem grünen Raumfahrttreibstoff betrieben. [29] Abbildung 2.13 zeigt das mit LMP-103S betriebene 1 N Triebwerk sowie die beiden Satelliten der PRISMA-Mission.





(a)



(b)

Abbildung 2.13: (a) 1 N Triebwerk von Bradford ECAPS. [115] (b) Die beiden Satelliten Tango und Mango der PRISMA-Mission. [116]

### Hypergole Treibstoffe mit WFNA als Oxidator

Im Bereich der Diergolsysteme ist vor allem die Suche nach hypergolen Kombinationen von Interesse. Der Grundstein für das Forschungsfeld geeigneter ionischer Flüssigkeiten als hypergole Brennstoffkomponente wurde im Jahr 2008 von Schneider *et al.* gelegt, indem erstmals ILs mit Dicyanamidanionen beschrieben wurden, die mit WFNA (weiße rauchende Salpetersäure, *engl. white fuming nitric acid*) hypergol reagieren. [22] Das Anion Dicyanamid wurde ausgewählt, da ILs dieser Spezies generell niedrige Viskositäten aufweisen. [117] Die Wahl des Kations fiel auf eine imidazoliumbasierte Struktur, da diese Klasse meist höhere Stabilitäten als analoge Kationen mit Triazol- oder Tetrazol-Grundgerüsten aufweisen. Basierend auf diesen Überlegungen wurde mit 1-Methyl-3-propargylimidazoliumdicyanamid ([Mpim][SCN]) eine ionische Flüssigkeit gefunden, die mit WFNA einen relativ kurzen Zündverzug von 15 ms aufweist. [22] Die Hypergolität von ILs mit Dicyanamidanionen und WFNA wurde daraufhin auch von Chambreau *et al.* untersucht. Durch quantenchemische Berechnungen und FTIR-spektroskopische Untersuchungen konnten Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus gezogen werden. Außerdem konnte abgeleitet werden, dass das Anion für die Initiierung der Zündung verantwortlich ist. [118]

Seitdem wurden viele, mit diesem Oxidator selbstzündende, IL-basierte Brennstoffe entwickelt. Hier sind unter anderem die Arbeiten von Gao *et al.* zu nennen, die mit nitrocyanamid- und nitratbasierten ILs weitere mit WFNA hypergole Anionen gefunden haben. [119] Weiterhin wurde von McCrary *et al.* die Reaktivität von hypergolen ILs anhand der molekularen Struktur von 38 Verbindungen mit Dicyanamid-, Azid- und Nitrocyanamidationen genauer untersucht. [120] Es wurde abgeleitet, dass ein steigender Grad der Ungesättigtheit der Kationen mit kürzeren Zündverzügen einhergeht. Auch die Anwesenheit von N-NH<sub>2</sub>-Funktionalitäten führte zu einer schnelleren Zündgeschwindigkeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurden außerdem ILs mit Kationen basierend auf verschiedenen Stickstoffheterozyklen analysiert. Bei analogen Alkylsubstituenten wurden für imidazolium-, pyridinium-

und pyrrolidiniumbasierte Kationen beinahe identische Zündverzögerungen ermittelt, weshalb diese Kationen entsprechend gleich gut für ILs als Brennstoffkomponente mit WFNA geeignet sind.

In einer Veröffentlichung von Sun *et al.* wurde die Rolle der Kationen für die Hypergolität von ILs mit Dicyanamidanionen ebenfalls untersucht. In Übereinstimmung mit den Arbeiten von McCrary *et al.* wurde gefunden, dass kürzere Zundverzogungen mit kurzen Seitenketten der Kationen und mit steigender Ungesättigtheit einhergehen. Auch die Korrelation zwischen niedriger Viskosität und schneller hypergolere Zündgeschwindigkeit wurde hier postuliert. [121]

### Hypergole Treibstoffe mit Wasserstoffperoxid als Oxidator

Die Forschung an ionischen Flüssigkeiten mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel steht im Vergleich zu den mit WFNA hypergolen Brennstoffen noch in den Anfängen. Im Jahr 2011 wurde von Schneider *et al.* gefunden, dass eine ionische Flüssigkeit mit  $\text{Al}(\text{BH}_4)_4^-$ -Anionen mit Wasserstoffperoxid der Konzentrationen 90 wt% und 98 wt% jeweils mit einem Zundverzogung von weniger als 30 ms hypergol reagiert. [122] Von derselben Arbeitsgruppe wurden 2014 auch Mischungen aus zwei ionischen Flüssigkeiten als hypergole Brennstoffe patentiert, von denen eine der beiden eine ubergangsmetallhaltige Komponente beinhaltet. [123] Von Kim *et al.* wurden 2015 Mischungen verschiedener fester Verbindungen mit  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  und  $\text{AlCl}_4^-$ -Anionen hergestellt, die gelöst in 2-Hydroxyethylhydrazin hypergol mit Wasserstoffperoxid reagieren. [124]

Von Weiser *et al.* wurde 2017 die Hypergolität von 1-Allyl-3-methylimidazoliumdicyanamid durch das Lösen von 15 wt% eines kupferbasierten Katalysators hervorgerufen. Auf diese Weise konnten mit 94,7 wt% Wasserstoffperoxid ein Zundverzogung von 9 ms erzielt werden. [125] Im Jahr 2018 wurden von der Arbeitsgruppe um Gozin *et al.* über iodreiche und ubergangsmetallhaltige Promotoren berichtet, die die Zündung zwischen Wasserstoffperoxid und einer ionischen Flüssigkeit initiieren. [126, 127]. Mit Hilfe eines der Promotoren konnte ein Zundverzogung von 14 ms zwischen 1-Methylimidazoliumboran und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (95 wt%) erzielt werden.

Von Bhosale *et al.* wurden für die festen Verbindungen Amminboran und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumborhydrid Zundverzogungen von 8,1 ms bzw. 18,5 ms gefunden. [128] In einer weiteren Arbeit wurden ILs mit  $\text{BH}_3\text{CN}^-$ -Anionen durch Zusatz von ubergangsmetallhaltigen Additiven als Katalysatoren hypergolisiert. [129] Außerdem wurde untersucht, inwiefern Natriumiodid als Trigger für das Hervorrufen der hypergolen Reaktion von boranbasierten ILs nutzbar ist. [130] Des Weiteren wurden auch Kupfer(II)-Verbindungen als Promotoren untersucht. [131]

Von Zhao *et al.* wurde 2021 an ubergangsmetallbasierten Promotoren für die hypergole Zündung von Wasserstoffperoxid und  $[\text{Emim}][\text{BH}_3\text{CN}]$  (1-Ethyl-3-methylimidazoliumcyanid) untersucht. [132]

## 2 Theorie und Stand der Forschung

noborhydrid) geforscht, hierbei wurde mit einem Additivanteil von 10 wt% ein Zündverzug von 31 ms mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (90 wt%) ermittelt. [132] Durch die Synthese neuer Cu(I)- und B-haltiger Additive gelang es Wang *et al.* in [Amim][DCA] (1-Allyl-3-methylimidazoliumdicyanamid) eine hypergole Reaktion mit einer Zündzeit von 34.0 ms hervorzurufen. [133]

Im Jahr 2020 wurden von Lauck *et al.* die ersten beiden ILs mit Thiocyanatanionen veröffentlicht, die mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid (96.1 wt%) hypergol reagieren. [134] Die ermittelten Zündverzögerungen waren 31.7 ms für [Emim][SCN] (1-Ethyl-3-methylimidazoliumthiocyanat) und 45.0 ms für [Bmim][SCN] (1-Butyl-3-methylimidazoliumthiocyanat). Mit Hilfe von 5 wt% CuSCN in [Emim][SCN] konnte der Zündverzug auf 13.9 ms reduziert werden. Die reduktive Eigenschaft von Thiocyanaten in Bezug auf Wasserstoffperoxid wurde im Hinblick auf hypergole Treibstoffe zuvor kaum genutzt. Es existiert lediglich ein Patent von Diede aus dem Jahr 2003, das Thiocyanatsalze als geeignete Additive für Brennstoffe aus organischen Lösungsmitteln aufführt. [135]

## 3 Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines adäquaten hypergolen Ersatzes für die herkömmlich eingesetzten hydrazinbasierten Raumfahrttreibstoffe.

Basierend auf den am Ende des Kapitels 2.2.4 beschriebenen Erkenntnissen liegt der Fokus dieser Arbeit auf ionischen Flüssigkeiten (ILs) mit Thiocyanatanionen als Brennstoffe und hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid (HTP) als Oxidationsmittel. Insbesondere soll hierbei erstmalig der Einfluss der Kationenstruktur dieser Klasse ionischer Flüssigkeiten auf die Hypergolität mit HTP untersucht werden. Wie in Kapitel 2.1.4 detailliert beschrieben, wurde Wasserstoffperoxid nicht nur aufgrund seiner hohen Leistungsdichte, sondern vor allem wegen seiner umweltverträglicheren Eigenschaften und der geringeren Gesundheitsgefahren im Vergleich zu Oxidatoren wie NTO, MON oder WFNA ausgewählt. Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein tieferes Verständnis über die Hypergolität ionischer Flüssigkeiten mit Thiocyanatanionen aufzubauen und ILs mit optimierten Eigenschaften zu entwickeln. Der aktuelle Stand der literaturbekannten hypergolen ILs dieser Klasse beschränkte sich zu Beginn der Untersuchungen auf die beiden Verbindungen [Emim][SCN] und [Bmim][SCN], wie in Abschnitt 2.2.4 erläutert.

Durch die Synthese ionischer Flüssigkeiten ohne Übergangsmetall-, bor- oder iodhaltiger Bestandteile soll zur Entwicklung von Alternativen zu den herkommlichen, hydrazinbasierten Treibstoffen beigetragen werden. Das Feld der möglichen Kandidaten hypergoler ionischer Flüssigkeiten soll zielgerichtet für verschiedene Anforderungen erweitert werden. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick darüber, welche Eigenschaften neben dem Zundverzugszeitpunkt hierbei noch relevant sind. In Kapitel 5.6.2 werden alle Werte für diese Treibstoffkombination aufgeführt und ein Vergleich der Eigenschaften mit einer in dieser Arbeit entwickelten Treibstoffkombination gezogen.

### 3 Ziel der Arbeit

Tabelle 3.1: Übersicht über die für die ILs angestrebten Eigenschaften. Die Zündverzögerungen und berechneten Leistungsdaten ( $\varepsilon = 330$ ,  $p_c = 10$  bar) beziehen sie auf die Treibstoffkombination mit HTP als Oxidator.

	optimale Eigenschaften	zufriedenstellende Eigenschaften
Zündverzug in Tropfversuchen [ms]	< 20	< 50
Viskosität [mPa·s]	< 20	< 40
Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	> 1.0	> 0.8
Spezifischer Impuls (Vakuum) [s]	> 330	> 310
Volumenspezifischer Impuls (Vakuum) [ $\text{s}\cdot\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	> 390	> 370
Theor. Verbrennungstemperatur [°C]	< 3000	< 3100
Siede- bzw. Zersetzungspunkt [°C]	> 100	> 80
Rückstandsfreie Verbrennung	✓	✓

Die Festlegung der optimalen bzw. zufriedenstellenden Zeitspanne des Zündverzugs in Tabelle 3.1 erfolgt in Anlehnung an andere Veröffentlichungen, in denen Werte für dieses Kriterium zu finden sind. [136, 137] Ein kurzer Zündverzug ist vor allem wichtig, um eine reibungslose Verbrennung zu gewährleisten und um einen sogenannten „harten Start“ durch unerwünschte Ansammlung von Treibstoff in der Brennkammer zu vermeiden. [138]

Die Werte für die Viskosität ergeben sich aus für ILs typischen, niedrigen Viskositätswerten. [139] Die angestrebten Werte für die Dichte, den spezifischen und volumenspezifischen Impuls sowie die theoretischen thermodynamischen Leistungsparameter orientieren sich primär an den Parametern der konventionellen hypergolischen Treibstoffkombination bestehend aus MMH und NTO. Die entsprechenden Werte finden sich in den Tabellen 5.23 und 5.24.

Da sich die meisten ionischen Flüssigkeiten direkt aus der flüssigen Phase zersetzen [140], werden für das obere Ende des Flüssigkeitsbereichs Siede- und Zersetzungstemperatur miteinander verglichen.

Feste Verbrennungsprodukte können sich nicht nur in der Triebwerksdüse akkumulieren und zu deren Verstopfung führen, sondern sich bei bestimmten Anwendungen auch auf den Solarpaneelen der Raumfahrzeuge ablagern und so deren Funktion einschränken. Aus diesen Gründen wird eine rückstandsfreie Verbrennung der Treibstoffe angestrebt. [141, 142]

### 3 Ziel der Arbeit

Neben der Entwicklung von ionischen Flüssigkeiten mit möglichst optimalen Eigenschaften ist es ein weiteres Ziel dieser Arbeit, durch die Analyse der neuen Verbindungen Korrelationen zwischen der Kationenstruktur und dem hypergolen Zündverhalten sowie den Leistungsparametern der Treibstoffe zu identifizieren. Die Kationenstruktur hat einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten. Um die Substanzen hinsichtlich der Anforderungen aus Tabelle 3.1 anzupassen, werden Kationen verschiedener organischer Grundgerüste ausgewählt und deren Alkylsubstituenten variiert.

Abbildung 3.1 gibt einen Überblick über die Vorgehensweise dieser Arbeit. Die Kapitel 5.1 bis 5.4 befassen sich jeweils mit Untersuchungen zu bestimmten Klassen an ILs mit Thiocyanatanionen. Daraufhin werden in Kapitel 5.5 die Zusammenhänge der Kationenstrukturen und des hypergolen Zündverhaltens zusammenfassend evaluiert. Den Abschluss des Ergebnis- und Diskusstheils bildet Kapitel 5.6, in welchem eine in dieser Arbeit entwickelte Treibstoffkombination umfassend charakterisiert und in einem Experimentaltreibwerk getestet wird.

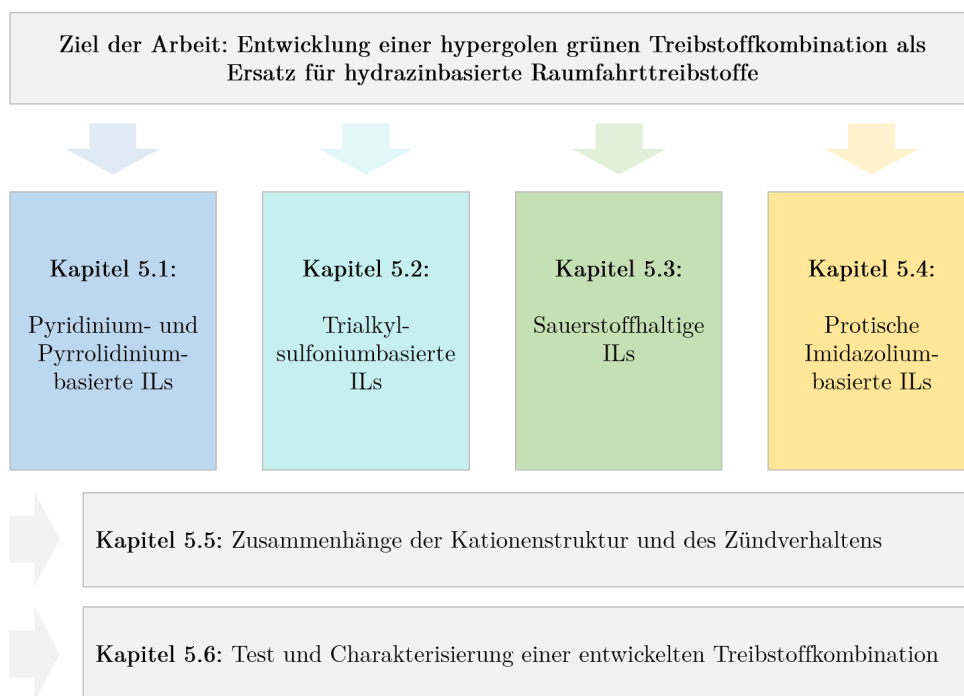


Abbildung 3.1: Vorgehensweise und Ziele dieser Arbeit.

Im nachfolgenden Kapitel werden die wichtigsten Methoden erläutert, diese umfassen das Vorgehen zur Bestimmung der Standardbildungsenthalpien der ILs, die Berechnung der theoretischen thermodynamischen Leistungsparameter der Treibstoffe, die Handhabung

### *3 Ziel der Arbeit*

und Konzentrationsbestimmung des Wasserstoffperoxids sowie den Aufbau und die Auswertung der hypergolen Tropfversuche.

# 4 Methoden

## 4.1 Bestimmung der Standardbildungsenthalpie

Die molare Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H_m^\circ$  einer Substanz ist die Standardreaktionsenthalpie der Bildung von einem Mol dieser aus ihren Elementen in deren Standardzustand. Der Standardzustand ist dabei die allotropisch stabilste Form der reinen Elemente bei einem Druck von 1.013 bar und einer Temperatur von 25 °C. [143]

Für die Leistungsberechnung der Treibstoffe werden die  $\Delta_f H_m^\circ$  der einzelnen Komponenten sowie die Summenformeln derer benötigt. Die Standardbildungsenthalpie für 98 wt%iges Wasserstoffperoxid setzt sich aus den Werten für  $H_2O_2$  und  $H_2O$  zusammen, diese sind in der Literatur zu finden. [143, 144] Die Standardbildungsenthalpien der neuartigen Brennstoffkomponenten wurden hingegen mit Hilfe der experimentell bestimmten Verbrennungswärme  $\Delta_c U^\circ$  ermittelt, indem die Substanzen unter Sauerstoffüberschuss vollständig umgesetzt wurden und die hierbei freiwerdende Wärme detektiert wurde. Hierfür wurde das im Folgenden beschriebene Verfahren angewandt:

Die Verbrennungswärme der ionischen Flüssigkeiten wurde mit einem IKA C 200 auto Kalorimeter gemessen. Für jede Substanz wurden drei Messungen durchgeführt. Die ionischen Flüssigkeiten wurden in tarierte Kapseln der Firma IKA als Brennhilfe gefüllt, hierbei wurden entweder C9-Gelatinekapseln mit einem Brennwert von  $18782 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  oder C10-Acetobutyratkapseln mit einem Brennwert von  $18607 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  verwendet. Die Zündung erfolgte mit einer Zündenergie von 100 J mit Hilfe eines Baumwollfadens mit einer Fremdenenergie von 50 J. Aufgrund der Anwesenheit von Stickstoff und Schwefel in den Ausgangsverbindungen bildeten sich durch Auflösung der Verbrennungsprodukte in Wasser Salpetersäure und Schwefelsäure; gelöstes Kohlendioxid wurde durch kräftiges Rühren entfernt. Von jeder Messung wurde der Säuregehalt der Lösung durch Titration mit wässriger Natriumhydroxidlösung ( $c_{\text{NaOH}} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) bestimmt. Nach dem Verfahren von Zaitsau *et al.* wurde die theoretische Menge an Schwefelsäure aus der Probenmasse berechnet. [145] Durch Subtraktion dieses Werts von der ermittelten Gesamtsäure wurde die Menge an Salpetersäure bestimmt, wie weiter unten im Detail erläutert.



## 4 Methoden

Um die Methode zu validieren, wurden Messungen mit der IL [Emim][SCN] durchgeführt, für die ein mit dieser Methode bestimmter Literaturwert zur Verfügung steht. Nachfolgend wird die Bestimmung der Standardbildungsenthalpie von [Emim][SCN] detailliert erläutert und der gefundene Wert anschließend mit dem Literaturwert verglichen.

In Tabelle 4.1 sind die Daten der Kalorimetermessungen von [Emim][SCN] zusammengefasst. Mit Hilfe der Formel 4.1 kann die Verbrennungsenergie  $\Delta_c U_{\text{unkorr.}}^\circ$  der Substanz aus der Wärmekapazität des Systems  $C_{\text{System}}$ , der Temperaturerhöhung  $\Delta T$  durch die Probe, der Summe der Fremdenergien  $Q_{\text{ext.}}$  sowie der Probenmasse  $m_{\text{IL}}$  nach Gleichung 4.1 berechnet werden: [146]

$$\Delta_c U_{\text{unkorr.}}^\circ = \frac{C_{\text{System}} \cdot \Delta T - \sum Q_{\text{ext.}}}{m_{\text{IL}}} \quad (4.1)$$

## 4 Methoden

Tabelle 4.1: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Emim][SCN].

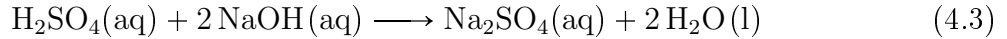
	[Emim][SCN] (1)	[Emim][SCN] (2)	[Emim][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	169.25	169.25	169.25
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.51560	0.49345	0.49620
$m_{\text{C9-Kapsel}}$ [g]	0.11672	0.11732	0.11695
$\Delta_c U^\circ_{\text{C9-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18782	18782	18782
$Q_{\text{ext. 1, C9-Kapsel}}$ [J]	2192	2204	2197
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.7092	1.6481	1.6547
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-29536	-29564	-29551
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	69.3	66.0	66.8
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	49.99	45.91	48.75
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-29439	-29471	-29453
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-4983	-4988	-4985
$\Delta_f H_m^\circ(1)$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	53.97	59.37	56.29
$\varnothing \Delta_f H_m^\circ(1) = \quad \mathbf{56.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}} \quad \pm \mathbf{2.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$			

Die Berechnung der Korrektur der Verbrennungsenergie erfolgt in mehreren Schritten, welche im Folgenden erläutert werden. Zunächst wird die Stoffmenge des Natriumhydroxids, welche für die Neutralisation der insgesamt entstandenen Säure verbraucht wurde, berechnet:

$$n_{\text{NaOH(ges.)}} = V_{\text{NaOH(ges.)}} \cdot c_{\text{NaOH}} \quad (4.2)$$

## 4 Methoden

In der Literatur wird davon ausgegangen, dass sich die im Molekül vorhandenen Schwefelatome vollständig zu Schwefelsäure umsetzen. [145] Diese wird nach Reaktionsgleichung 4.3 durch Natronlauge neutralisiert:



In Gleichung 4.4 wird die Stoffmenge des Natriumhydroxids bestimmt, welche für diese Neutralisation der entstehenden Schwefelsäure benötigt wird. Sie entspricht der Stoffmenge der ionischen Flüssigkeit, multipliziert mit der Anzahl der im Molekül vorhandenen Schwefelatome  $N_s$ . Der Faktor zwei ergibt sich aus Reaktionsgleichung 4.3.

$$n_{\text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 2 \cdot n_{\text{IL}} \cdot N_s = 2 \cdot \frac{m_{\text{IL}}}{M_{\text{IL}}} \cdot N_s \quad (4.4)$$

Durch Subtraktion des in Gleichung 4.4 berechneten Wertes von der Stoffmenge der insgesamt verbrauchten Base ergibt sich schließlich die Stoffmenge der Natronlauge, welche für die Neutralisation der entstandenen Salpetersäure verwendet wurde:

$$n_{\text{NaOH}(\text{HNO}_3)} = n_{\text{NaOH}(\text{ges.})} - n_{\text{NaOH}(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad (4.5)$$

Aus dieser berechneten Stoffmenge kann nun auf das Volumen der für die Neutralisation der Salpetersäure nötigen Natronlauge geschlossen werden. Die Bildungs- und Lösungsenthalpie der Säure für einen Milliliter der 0.1 M Natronlauge entspricht  $5.97 \text{ J}\cdot\text{ml}^{-1}$ . [147] Durch Multiplikation der beiden Werte ergibt sich aus Gleichung 4.6 die entsprechende Gesamtenergie für die entstandene Salpetersäure:

$$Q_{\text{HNO}_3} = 5.97 \text{ J}\cdot\text{ml}^{-1} \cdot V_{\text{NaOH}(\text{HNO}_3)} = 5.97 \text{ J}\cdot\text{ml}^{-1} \cdot \frac{n_{\text{NaOH}(\text{HNO}_3)}}{c_{\text{NaOH}}} \quad (4.6)$$

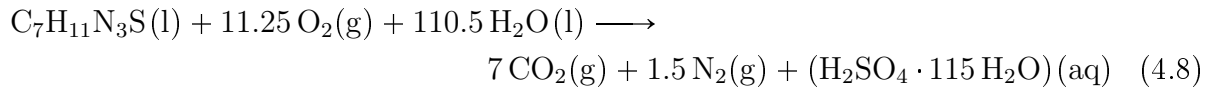
Die korrigierte Verbrennungsenergie lässt sich daraus gemäß Gleichung 4.7 berechnen:

$$\Delta_c U_{\text{korr.}}^\circ = \Delta_c U_{\text{unkorr.}}^\circ + \frac{Q_{\text{HNO}_3}}{m_{\text{IL}}} \quad (4.7)$$

Aus Multiplikation von korrigierter Verbrennungsenergie und molarer Masse der ionischen Flüssigkeit resultiert die molare korrigierte Verbrennungsenergie. Diese kann nach [143] in die molare Verbrennungsenthalpie  $\Delta_c H_m^\circ$  umgerechnet werden.

## 4 Methoden

Reaktionsgleichung 4.8 wird für den Verbrennungsvorgang von [Emim][SCN] im Kalorimeter zugrunde gelegt, wie in [145] vorgeschlagen.



Die  $\Delta_f H_m^\circ$  der ionischen Flüssigkeit kann durch Umstellen von Gleichung 4.9 aus der molaren Reaktionsenthalpie der Verbrennungsreaktion  $\Delta_c H_m^\circ$  berechnet werden. Hierfür ist die Kenntnis der Standardbildungsenthalpien der übrigen Edukte und Produkte erforderlich. Der griechische Buchstabe  $\nu$  bezeichnet den stöchiometrischen Koeffizienten. [143]

$$\Delta_c H_m^\circ = \sum \nu \Delta_f H_m^\circ(\text{Produkte}) - \sum \nu \Delta_f H_m^\circ(\text{Edukte}) \quad (4.9)$$

Die für die Berechnung benötigten Werte der molaren Standardbildungsenthalpien von  $\text{CO}_2(g)$  ( $-393.51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und  $\text{H}_2\text{O}(l)$  ( $-285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) sowie die Bildungsenthalpie der Lösung von Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 115 \text{H}_2\text{O}(aq)$  ( $-887.81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) wurden der Literatur entnommen. [148, 149]

Für die molare Standardbildungsenthalpie der Substanz [Emim][SCN] wurde ein Durchschnittswert von  $56.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 2.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ermittelt. Dieser deckt sich in ausreichender Genauigkeit mit dem Literaturwert von  $52.8 \pm 2.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , welcher ebenso experimentell bestimmt wurde. [145] Für alle in dieser Arbeit synthetisierten ILs wurden die molaren Standardbildungsenthalpien anhand der hier beschriebenen Methode ermittelt, die Details zu den durchgeführten kalorimetrischen Messungen sind im Anhang in Kapitel 8.4.5 zu finden.

## 4.2 Theoretische thermodynamische Leistungsparameter

Die Berechnungen der theoretischen thermodynamischen Leistungsparameter wie dem spezifischen Impuls ( $I_{sp}$ ) und der adiabatischen Flammentemperatur ( $T_c$ ) der hypergolischen Treibstoffkombinationen wurden mit Hilfe der in Matlab implementierten NASA CEA (Chemical Equilibrium with Applications) Software durchgeführt. [150] Alle Berechnungen beziehen sich auf ein 400 N Triebwerk der Firma Ariane Group mit einem Brennkammerdruck  $p_c$  von 10 bar und einem Expansionsverhältnis  $\varepsilon$  von 330, wobei von ei-

## 4 Methoden

ner eingefrorenen Überschallexpansion ausgegangen wurde. [134, 151] Aus dem Verhältnis von Oxidatormassenstrom ( $\dot{m}_{\text{Oxidator}}$ ) und Brennstoffmassenstrom ( $\dot{m}_{\text{Brennstoff}}$ ) wurde das Verhältnis von Oxidator zu Brennstoff ( $ROF$ , engl. *ratio of oxidizer to fuel*) wie folgt berechnet:

$$ROF = \frac{\dot{m}_{\text{Oxidator}}}{\dot{m}_{\text{Brennstoff}}} \quad (4.10)$$

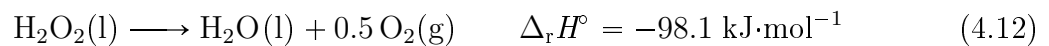
Im nächsten Schritt wurde unter Verwendung der Dichte des Oxidators Wasserstoffperoxid (98 wt%,  $\rho = 1.44 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  [43]) und der Brennstoffdichte der jeweiligen ionischen Flüssigkeit die Dichte des gesamten Treibstoffs beim jeweiligen  $ROF$  berechnet:

$$\rho_{\text{Treibstoff}} = \frac{\rho_{\text{Oxidator}} \cdot \rho_{\text{Brennstoff}} \cdot (ROF + 1)}{\rho_{\text{Oxidator}} + \rho_{\text{Brennstoff}} \cdot ROF} \quad (4.11)$$

Durch Multiplikation mit dem spezifischen Impuls wurde daraus der volumenspezifische Impuls ( $\rho I_{\text{sp}}$ ) bestimmt. Alle angegebenen  $I_{\text{sp}}$ - und  $\rho I_{\text{sp}}$ -Werte beziehen sich auf Vakuumbedingungen.

### 4.3 Hochprozentiges Wasserstoffperoxid

Für die Durchführung der hypergolen Tropfversuche wurde hochkonzentriertes Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel verwendet. Die Ausgangskonzentration betrug hierbei laut Herstellerangaben ursprünglich 98 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, handelt es sich bei Wasserstoffperoxid jedoch um eine metastabile Verbindung die sich gemäß Reaktion 4.12 in einer exothermen Reaktion zu Wasser und Sauerstoff zersetzen kann. [45]



Das verwendete Wasserstoffperoxid wurde dauerhaft bei 4 °C im jeweiligen Originalgebinde des Herstellers gelagert, um die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion zu minimieren. Da sich der Wasserstoffperoxidgehalt im Laufe der Zeit trotzdem ändern kann, ist die Ermittlung der tatsächlichen Konzentration notwendig. Dies ist beispielsweise durch titrimetrische Analysen wie Iodometrie oder über die Bestimmung des Brechungsindex oder der Dichte möglich. Für die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurde letztere

## 4 Methoden

Methode angewandt. Die Dichte wurde bei 25 °C gemessen, wobei jeweils der Mittelwert aus zwei Messungen gebildet wurde. Mit Hilfe von Literaturdaten aus zwei verschiedenen Quellen [A] ([152]) und [B] ([45]) wurde die in Abbildung 4.1 gezeigte Kurve erstellt, mit deren Hilfe auf die aktuelle Konzentration der verwendeten Substanz rückgeschlossen wurde. Der für Raumfahrttreibstoffe relevante Konzentrationsbereich ist in der Abbildung hellgelb hinterlegt. Die Konzentration des verwendeten Wasserstoffperoxids wurde unmittelbar nach Durchführung der Tropfversuche bestimmt und ist in Kapitel 5 jeweils aufgeführt.

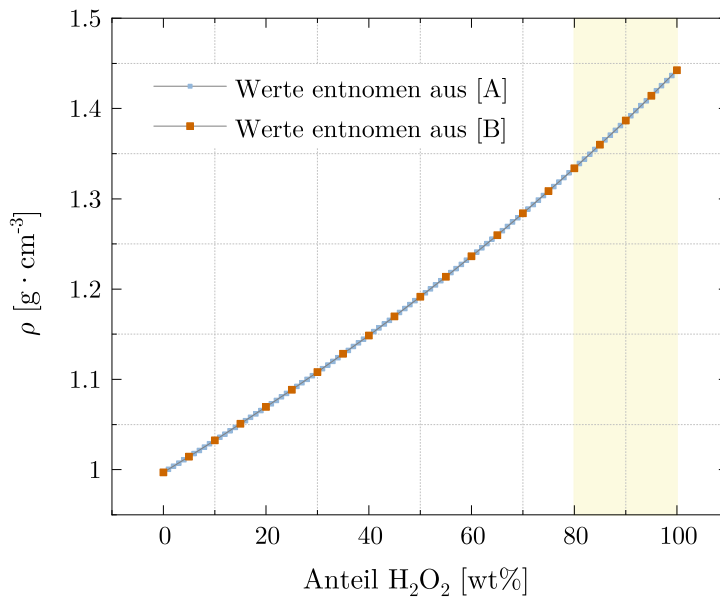


Abbildung 4.1: Korrelation der Dichte und Konzentration von Wasserstoffperoxid bei 25 °C. Die Werte der blauen Kurve stammen aus [A] ([152]), die der roten aus [B] ([45]). Der für Raumfahrttreibstoffe relevante Konzentrationsbereich zwischen 80 wt% und 100 wt% ist hellgelb hinterlegt.

### 4.4 Versuchsaufbau hypergole Tropfversuche

In Abbildung 4.2 ist der Aufbau der Tropfversuche schematisch dargestellt. Die IL-basierte Brennstoffkomponente wurde in einem Uhrglas aus Glas oder Teflon vorgelegt. Darüber war in einer Entfernung von 8,7 cm eine Glaspipette befestigt, welche die Oxidator Komponente beinhaltet. Über eine Fernsteuervorrichtung konnte ein Oxidator tropfen einer durchschnittlichen Masse von 45 mg mittels einer Spritze abgegeben werden. Durch zwei LED-Leuchtmittel wurde die Ausleuchtung des Aufbaus so angepasst, dass sowohl die einzelnen Komponenten vor der Zündung, als auch die Bildung der Flamme deutlich erkennbar waren. Die hypergolen Tropfversuche wurden in einem Digestorium durchgeführt.

## 4 Methoden

Aus Sicherheitsgründen wurde zudem eine Plexiglasscheibe vor dem Aufbau positioniert und eine Löschvorrichtung mit Wasser als Löschmittel über dem Aufbau installiert. Die Versuche wurden mit einer Hochgeschwindigkeitskamera mit einer Aufnahmegeschwindigkeit von 3000 Bildern pro Sekunde gefilmt. Nach Durchführung eines Versuchs kann das Wasserstoffperoxid in der Spitze der Pipette durch die vorherige Flammenbildung erwärmt worden sein. Um zu vermeiden, dass Wasserstoffperoxid mit unterschiedlichen Temperaturen verwendet wurde, wurden zwischen zwei Versuchen jeweils drei Oxidator tropfen entnommen.

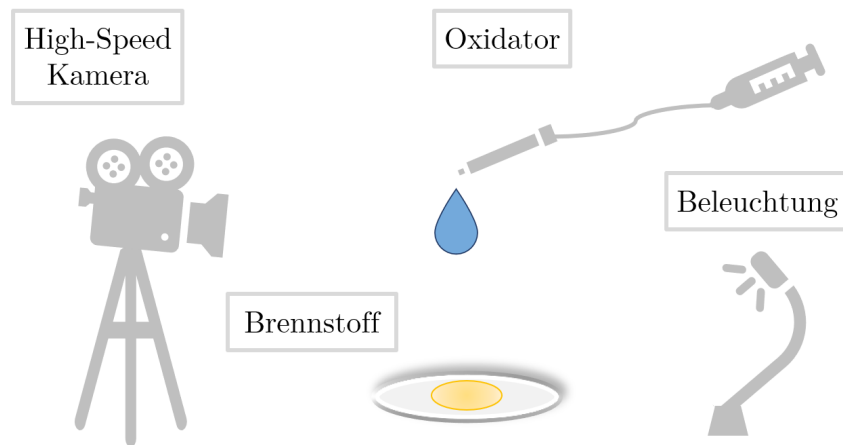


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Laboraufbaus zur Durchführung hypergoler Tropfversuche.

### 4.5 Analyse der Hochgeschwindigkeitsvideos

Ziel der hypergolen Tropfversuche ist die Bestimmung des Zündverzugs (IDT). Dieser ist als die Zeitspanne zwischen dem ersten Kontakt der beiden Treibstoffkomponenten und der ersten beobachteten Flamme definiert. Die Ermittlung des Zündverzugs erfolgte manuell, indem die Hochgeschwindigkeitsvideos Bild für Bild ausgewertet wurden. In Abbildung 4.3 sind Sequenzen eines solchen Hochgeschwindigkeitsvideos zu sehen, die eine exemplarische hypergole Zündung zeigen. In Bild I findet die Annäherung des Oxidator tropfens von oben an die Brennstoffkomponente statt. Darauf folgt die Berührung der beiden Komponenten in Bild II, welche den Start der Zündverzugszeitspanne verkörpert. Es folgt eine Dampfbildung in Bild III und daraufhin die erste Flammenbildung, welche in Bild IV zu sehen ist. Anschließend findet in Bild V die weitere Ausbreitung der Flamme statt. Wie Abbildung 4.3 zu entnehmen ist, beträgt der für diesen hypergolen Tropfversuch ermittelte Zündverzug 19.7 ms. Um eine einheitliche Darstellung zu gewährleisten und Missverständnis beim Vergleich mit den entsprechenden IDT-Tabellen zu vermeiden, wurden unter die

## 4 Methoden

Videoausschnitte jeweils die durchschnittlichen Zündverzögerungen der Substanzen angegeben. Die IDT-Werte für die einzelnen Versuche sind im Anhang in Abschnitt 8.4.6 einzusehen.

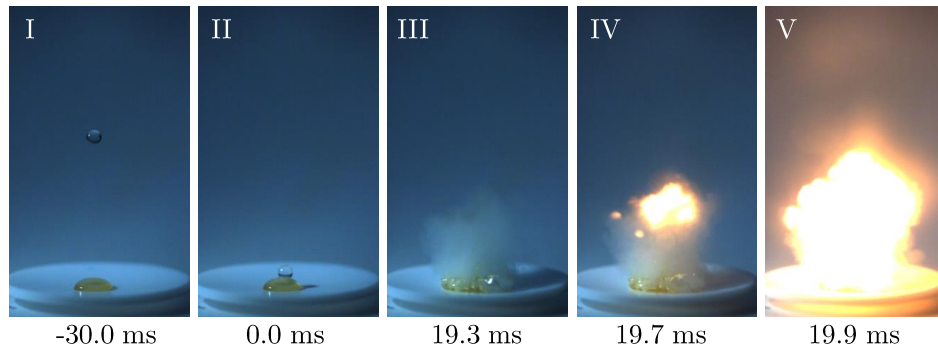


Abbildung 4.3: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos der Zündung einer hypergolen Treibstoffkombination.

Die Zündgeschwindigkeit in den beschriebenen Tropfversuchen hängt nicht nur von der Reaktivität der beiden Komponenten ab, sondern auch von äußeren Bedingungen wie Temperatur, Druck oder Fallhöhe. [35] Um die Vergleichbarkeit der hypergolen Tropfversuche zu gewährleisten, wurde für alle in dieser Arbeit beschriebenen Zündverzögerungen der oben beschriebene Aufbau verwendet. Externe Einflussfaktoren wie die Schwankung der Umgebungsbedingungen konnten jedoch nicht vollständig vermieden werden. Besonders hervorzuheben ist die Temperaturabhängigkeit der hypergolen Zündgeschwindigkeit, auf die in den Kapiteln 5.2 und 5.6 nochmals eingegangen wird.



# 5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden verschiedene Klassen neuer ionischer Flüssigkeiten (ILs) vorgestellt und die brennstoffrelevanten Eigenschaften der Substanzen evaluiert. Zunächst wird auf die Synthese sowie die Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften der Verbindungen eingegangen. Es folgen die Bestimmung der Standardbildungsenthalpien sowie die Berechnung der Verbrennungsdaten der ILs als Brennstoffe mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. Abschließend erfolgt die Analyse des hypergolen Zündverhaltens, woraufhin die Eignung der ILs als Brennstoffkandidaten diskutiert wird.

Im Rahmen des fünften Unterkapitels wird diskutiert, welche Rolle die Kationenstruktur der neuen thiocyanatbasierten ionischen Flüssigkeiten im Hinblick auf die hypergolen Zündeigenschaften spielt. Es wird im Detail analysiert, inwiefern verschiedene strukturelle und physikalische Eigenschaften der ILs die Zündverzögerungen beeinflussen und wie dies für das Design von IL-Strukturen für zukünftige Treibstoffe genutzt werden kann.

Während der Untersuchungen stellte sich der Brennstoff HIM\_35 als besonders vielversprechend heraus. Im letzten Unterkapitel wird dieser umfassend charakterisiert und verschiedene Gesichtspunkte der Hypergolität mit Wasserstoffperoxid werden analysiert. Zudem erfolgt ein Vergleich der Eigenschaften von HIM\_35 mit denen konventionell eingesetzter hypergoler Treibstoffe. Abschließend wird die erfolgreiche Durchführung von Heißgastests mit dieser Treibstoffkombination am Prüfstand M11 beschrieben.

## 5.1 Pyridinium- und pyrrolidiniumbasierte ionische Flüssigkeiten

Gegenstand dieses Kapitels sind drei pyridinium- und drei pyrrolidiniumbasierte ionische Flüssigkeiten, die sich durch ihre Ethyl-, Butyl- bzw. Allylsubstituenten am Stickstoffatom der Kationen unterscheiden. Diese ILs wurden ausgewählt, um möglichst niedrige Viskositäten und ein möglichst weites Flüssigkeitsintervall in den relevanten Temperaturbereichen zu erhalten. Ziel ist es, den Einfluss der verschiedenen Substituenten und Stickstoffheterocyclen sowie der daraus resultierenden Eigenschaften der ILs auf das hypergole Zündverhalten zu analysieren.

### 5.1.1 Synthese und Charakterisierung

In Abbildung 5.1 ist das Syntheschema für die pyridinium- und die pyrrolidiniumbasierten ionischen Flüssigkeiten dargestellt. Pyridin und 1-Methylpyrrolidin wurden jeweils mit Hilfe der entsprechenden Alkylhalogenide zu den Zwischenprodukten in 5.1 umgesetzt. Hieraus wurden durch Metathesereaktionen mit Kaliumthiocyanat, Natriumthiocyanat oder Silberthiocyanat die gewünschten Zielverbindungen dargestellt. Genauere Angaben zu den einzelnen Syntheserouten und zur Charakterisierung der Substanzen sind im Experimentalteil in Kapitel 7 zu finden.

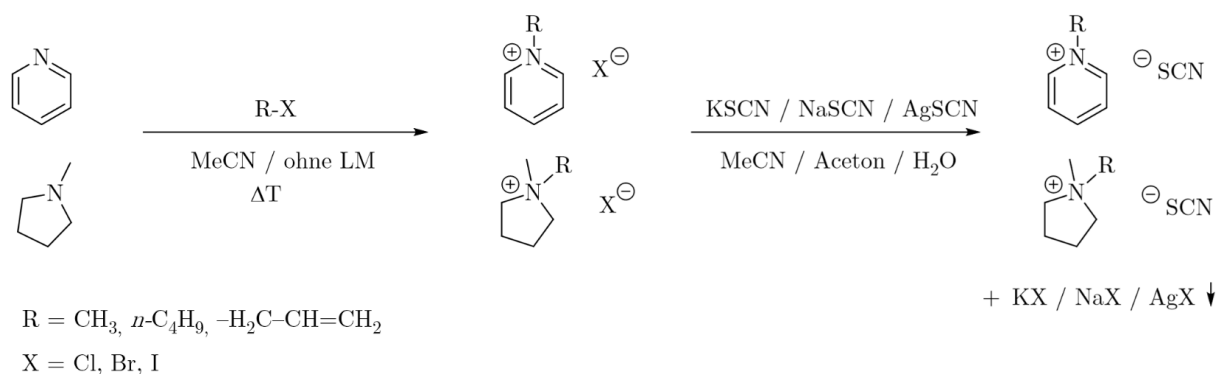


Abbildung 5.1: Syntheschema der pyridinium- und pyrrolidiniumbasierten ionischen Flüssigkeiten.

Abbildung 5.2 zeigt eine Übersicht über die pyridinium- (oben) und die pyrrolidiniumbasierten (unten) ILs mit Thiocyanatanionen. Die Kationen unterscheiden sich jeweils durch ihre Ethyl-, Butyl- bzw. Allylsubstituenten am Stickstoffatom. Die Auswahl erfolgte mit dem Ziel, ILs mit niedrigen Viskositäten und einem gleichzeitig weiten Flüssigkeitsbereich

## 5 Ergebnisse und Diskussion

zu generieren. Kürzere Alkylsubstituenten begünstigen eine niedrige Viskosität oftmals, wobei hierdurch jedoch höhere Schmelztemperaturen hervorgerufen werden können. [139, 153] Daher wurden die Alkyleinheiten variiert und die ILs mit den verschiedenen Substituenten charakterisiert, mit dem Ziel, eine ionische Flüssigkeit mit einem optimalen Zusammenspiel der verschiedenen Eigenschaften zu erhalten.

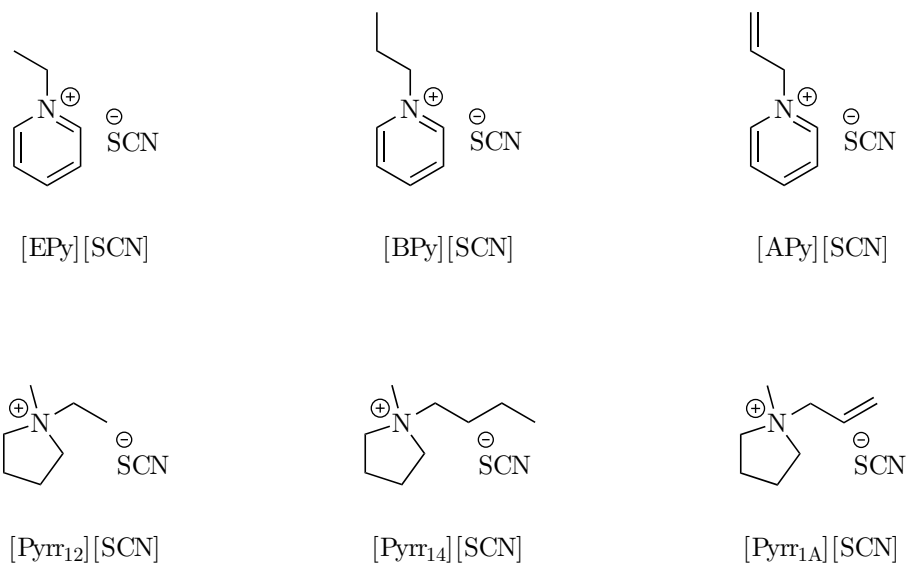


Abbildung 5.2: Übersicht über die synthetisierten pyridinium- und pyrrolidiniumbasierten ionischen Flüssigkeiten.

### 5.1.2 Physikalische Eigenschaften

Aus Tabelle 5.1 geht hervor, dass bis auf [Pyr<sub>12</sub>][SCN] alle Substanzen bei Raumtemperatur flüssig sind. Dies ist im Einklang mit der Hypothese, dass kürzere Alkylseitenketten zu höheren Schmelztemperaturen führen. [154] Für die Schmelztemperatur von [Pyr<sub>12</sub>][SCN] wurde mittels DSC-Messung ein Wert von 55 °C bestimmt. [EPy][SCN] besitzt mit 27.5 mPa·s die niedrigste Viskosität bei 25 °C und ist daher für das Versprühen und Befördern des Brennstoffs in einem Antriebssystem am einfachsten zu handhaben. Der Vergleich innerhalb der drei pyridiniumbasierten ILs zeigt, dass die Viskosität hier mit steigendem Alkylierungsgrad zunimmt, unabhängig davon, ob der Alkylsubstituent gesättigter oder ungesättigter Natur ist ( $\mu_{[\text{EPy}][\text{SCN}]} < \mu_{[\text{APy}][\text{SCN}]} < \mu_{[\text{BPy}][\text{SCN}]}$ ). Mit Blick auf die pyrrolidiniumbasierten ILs übersteigt die Viskosität von [Pyr<sub>14</sub>][SCN] von 549.0 mPa·s die von [Pyr<sub>1A</sub>][SCN] von 81.2 mPa·s deutlich. Die IL [Pyr<sub>14</sub>][SCN] ist aufgrund ihrer hohen Viskosität für den praktischen Einsatz als Treibstoff eher ungeeignet.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Für die Dichte aller ILs wurde ein Wert von über  $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  gemessen. Diese hohen Dichtewerte wirken sich positiv auf den volumenspezifischen Impuls der Treibstoffkombinationen aus, wie in Abschnitt 5.1.3 diskutiert wird.

Tabelle 5.1: Physikalische Eigenschaften der pyridinium- und pyrrolidiniumbasierten ionischen Flüssigkeiten.

IL	Summenformel	Aggregatzustand bei RT	$T_d$ [°C]	$\mu^a$ [mPa·s]	$\rho^b$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	$\Omega$
[EPy][SCN]	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$	flüssig	247	27.5	1.130	5
[BPy][SCN]	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$	flüssig	258	87.2	1.086	5
[APy][SCN]	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$	flüssig	197	38.1	1.135	6
[Pyr <sub>12</sub> ][SCN]	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$	fest	264	–	1.071 <sup>c</sup>	2
[Pyr <sub>14</sub> ][SCN]	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$	flüssig	261	549.0	1.051	2
[Pyr <sub>1A</sub> ][SCN]	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$	flüssig	232	81.2	1.074	3

<sup>a</sup> Viskosität bei 25 °C.

<sup>b</sup> Dichte bei 25 °C, außer für [Pyr<sub>12</sub>][SCN].

<sup>c</sup> Die Dichte von [Pyr<sub>12</sub>][SCN] wurde mit einem Pyknometer bei 20 °C ermittelt.

Der Grad der Ungesättigtheit  $\Omega$  wurde durch Analyse der Kationenstrukturen berechnet. Hierfür wurde Gleichung 5.1 zugrunde gelegt. [121]

$$\Omega = C + 1 - (H - N)/2 \quad (5.1)$$

Pyridinium-Kationen weisen naturgemäß einen höheren Grad der Ungesättigtheit als pyrrolidiniumbasierte Kationen auf. Die Unterscheidung innerhalb der beiden Klassen ist durch die unterschiedlichen Seitenketten bedingt. Der Grad der Ungesättigtheit hat Auswirkungen auf diverse physikalische Eigenschaften. [155] Hier wurde insbesondere eine Korrelation mit der Zersetzungstemperaturen und der Standardbildungsenthalpien beobachtet, wie in den folgenden Abschnitten näher erläutert wird.

Abbildung 5.3 zeigt ein TG- (Thermogravimetrie) und DSC- (Dynamische Differenzkalorimetrie) Diagramm von [APy][SCN]. Diese ionische Flüssigkeit besitzt mit 197 °C die niedrigste Zersetzungstemperatur. Das kann durch den höchsten Grad der Ungesättigtheit dieser IL erklärt werden, welcher mit einer geringeren Stabilität von ILs in Verbindung gebracht werden kann. [156] Die anderen fünf Substanzen weisen allesamt Zersetzungstemperaturen von über 230 °C auf und sind damit thermisch sehr stabil. Die beiden ILs mit den höchsten Zersetzungstemperaturen von 261 °C für [Pyr<sub>14</sub>][SCN] und von 264 °C für

## 5 Ergebnisse und Diskussion

[Pyrr<sub>12</sub>][SCN] besitzen beide einen Grad der Ungesättigkeit von jeweils zwei, was dem niedrigsten hier bestimmten Wert entspricht und den gefundenen Zusammenhang somit untermauert. Die Werte für die übrigen drei Substanzen [EPy][SCN], [BPy][SCN] und [Pyrr<sub>1A</sub>][SCN] liegen für beide Größen jeweils zwischen den zuvor diskutierten ILs, wobei die Zersetzungstemperatur von [Pyrr<sub>1A</sub>][SCN] trotz des niedrigeren Ungesättigkeitsgrads etwas unter den beiden anderen liegt. Daraus folgt, dass auch andere strukturelle Merkmale einen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur haben und der Grad der Ungesättigkeit lediglich ein Indikator für diese sein kann.

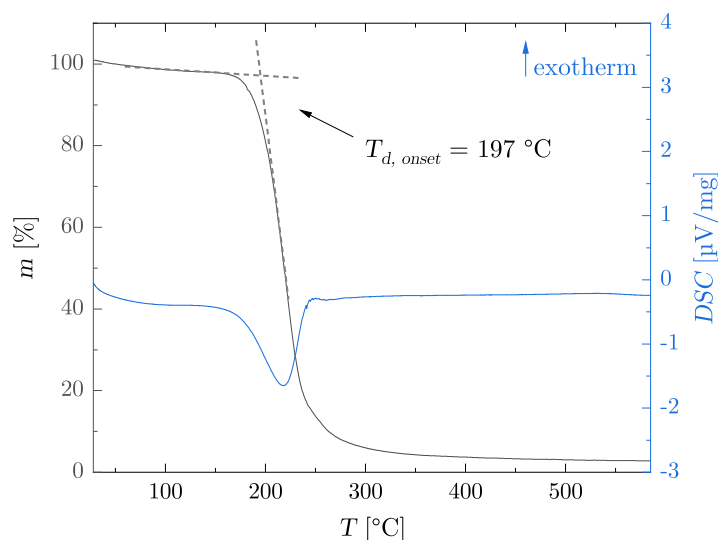
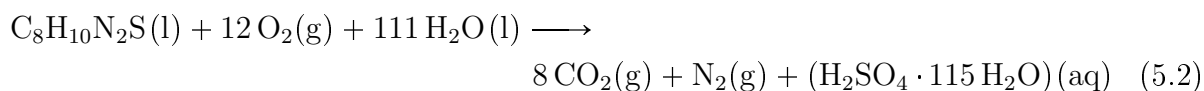


Abbildung 5.3: TG- (schwarz) und DSC-Diagramm (blau) von [APy][SCN]. Die Messung wurde unter Stickstoffatmosphäre in Aluminiumtieglern durchgeführt.

### 5.1.3 Theoretische thermodynamische Leistungsparameter

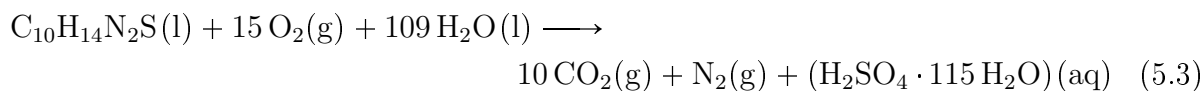
Um die theoretischen thermodynamischen Leistungsparameter der ionischen Flüssigkeiten als Treibstoffbestandteile zu berechnen wurden die Standardbildungsenthalpien nach dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Verfahren ermittelt. Hierfür liegen für die pyridiniumbasierten ILs folgende Reaktionsgleichungen zugrunde:

[EPy][SCN]:

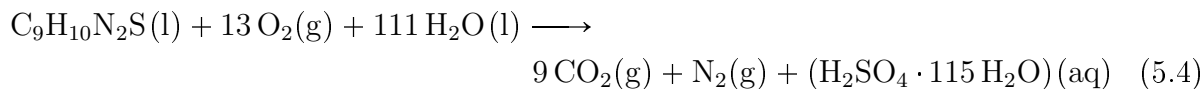


## 5 Ergebnisse und Diskussion

[BPy][SCN]:

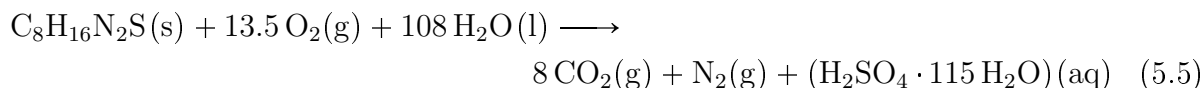


[APy][SCN]:

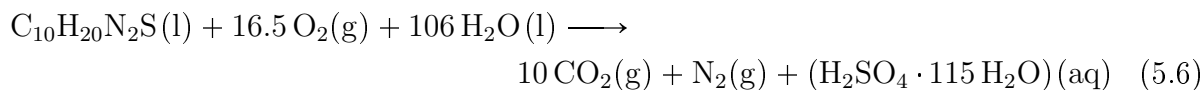


Die Berechnung der Standardbildungsenthalpien der pyrrolidiniumbasierten ILs erfolgte unter Zuhilfenahme dieser Reaktionsgleichungen:

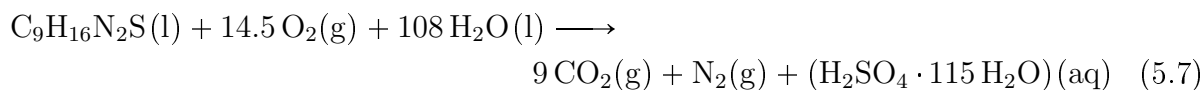
[Pyrr<sub>12</sub>][SCN]:



[Pyrr<sub>14</sub>][SCN]:



[Pyrr<sub>1A</sub>][SCN]:



Die für die Berechnung relevanten Werte sind in Tabelle 5.2 exemplarisch für die IL [Pyrr<sub>14</sub>][SCN] aufgeführt. Für diese Verbindung wurde eine Standardbildungsenthalpie von  $-476.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 5.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ermittelt. Die Details zu den Berechnungen für alle anderen ILs sind im Anhang in Abschnitt 8.4.5 zu finden.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.2: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Pyrr<sub>14</sub>][SCN].

	[Pyrr <sub>14</sub> ][SCN] (1)	[Pyrr <sub>14</sub> ][SCN] (2)	[Pyrr <sub>14</sub> ][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	200.35	200.35	200.35
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.34936	0.36305	0.35888
$m_{\text{C9-Kapsel}}$ [g]	0.11362	0.11660	0.11676
$\Delta_c U^\circ_{\text{C9-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18782	18782	18782
$Q_{\text{ext. 1, C9-Kapsel}}$ [J]	2134	2190	2193
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.4008	1.452	1.4373
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-34681	-34669	-34642
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	42.2	44.2	44.1
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	43.73	47.51	49.40
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-34556	-34538	-34504
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-6923	-6920	-6913
$\Delta_f H_m^\circ(1)$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-472.2	-475.7	-482.5
$\emptyset \Delta_f H_m^\circ(1) =$	<b>-476.8 kJ·mol<sup>-1</sup> ± 5.2 kJ·mol<sup>-1</sup></b>		

In Tabelle 5.3 sind die ermittelten Standardbildungsenthalpien der ionischen Flüssigkeiten sowie die daraus errechneten theoretischen thermodynamischen Leistungsparameter gelistet.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.3: Standardbildungsenthalpien und berechnete Verbrennungsdaten (angenommen: eingefrorene Überschallexpansion,  $\varepsilon = 330$ ,  $p_c = 10$  bar) der pyridinium- und pyrrolidiniumbasierten ILs als Brennstoffe und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (98 wt%) als Oxidator.

IL	$\Delta_f H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$I_{\text{sp max}}$ [s]	$ROF_{I_{\text{sp max}}}$	$\rho I_{\text{sp max}}$ [s·g·cm <sup>-3</sup> ]	$T_c$ bei $I_{\text{sp max}}$ [K]
[EPy][SCN]	-148.7	313	4.3	429	2799
[BPy][SCN]	-125.4	317	4.5	431	2817
[APy][SCN]	93.1	317	4.2	434	2852
[Pyr <sub>12</sub> ][SCN]	-162.2	320	4.5	433	2803
[Pyr <sub>14</sub> ][SCN]	-476.8	318	4.9	431	2767
[Pyr <sub>1A</sub> ][SCN]	-140.3	319	4.6	434	2813

Bis auf [APy][SCN] besitzen alle ILs negative Standardbildungsenthalpien. Die positive Standardbildungsenthalpie von [APy][SCN] steht in Korrelation zum höchsten Grad der Ungesättigtheit dieser IL, wie aus Tabelle 5.1 hervorgeht. Für [Pyr<sub>12</sub>][SCN] und [Pyr<sub>14</sub>][SCN] wurde hingegen jeweils der niedrigste Grad der Ungesättigtheit berechnet. Dies steht in Korrelation zu den beiden niedrigsten Werten für die Standardbildungsenthalpien dieser ILs. Anhand der Beschreibung in Kapitel 4.2 wurden die theoretischen thermodynamischen Leistungsparameter der ILs mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid als Oxidator (98 wt%) bestimmt. Die berechneten Werte für den spezifischen Impuls über das Oxidator- zu Brennstoffverhältnis sind in Abbildung 5.4 visualisiert. Dabei wird deutlich, dass die Werte für die pyrrolidiniumbasierten ILs im rechten Diagramm insgesamt höhere maximale spezifische Impulse aufweisen als die pyridiniumbasierten ILs links. [Pyr<sub>12</sub>][SCN] weist mit 320 s den höchsten maximalen spezifischen Impuls bei einem  $ROF$  von 4.5 auf. Beim Vergleich der volumenspezifischen Impulsdaten aus Tabelle 5.3 wird der Brennstoff [Pyr<sub>12</sub>][SCN] jedoch von [APy][SCN] und [Pyr<sub>1A</sub>][SCN] übertroffen, für die hier jeweils ein Wert von 434 s·g·cm<sup>-3</sup> ermittelt wurde. Die beiden ILs mit den ungesättigten Allyl-Substituenten sind in dieser Hinsicht somit günstiger als die mit gesättigten Alkyl-Seitenketten, wobei insgesamt alle Werte in einer vergleichbaren Größenordnung liegen und somit für die praktische Anwendung ähnlich gut geeignet sind. Die theoretischen adiabatischen Flammentemperaturen der Treibstoffe liegen zwischen 2767 K für [Pyr<sub>14</sub>][SCN] und 2852 K für [APy][SCN].



## 5 Ergebnisse und Diskussion

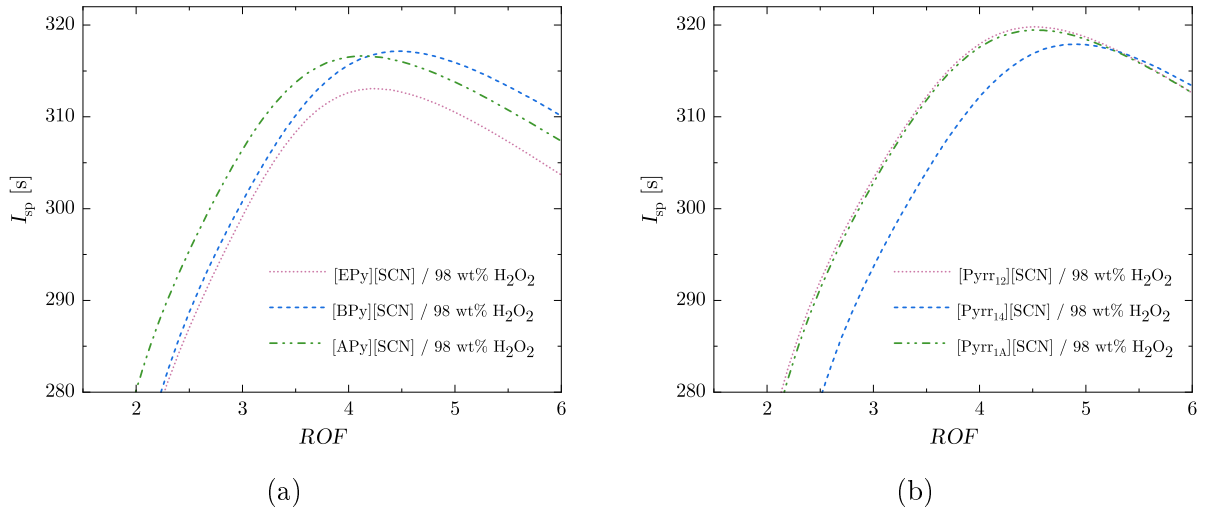


Abbildung 5.4: Vergleich der spezifischen Impulse über das Oxidator zu Brennstoffverhältnis der (a) pyridinium- und (b) pyrrolidiniumbasierten ILs.

### 5.1.4 Hypergoles Zündverhalten

Um die ionischen Flüssigkeiten hinsichtlich ihres hypergoles Zündverhaltens zu charakterisieren wurden Tropfversuche mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid (97 wt%) durchgeführt. Dafür wurde der in Kapitel 4.4 beschriebene Versuchsaufbau verwendet.

Abbildung 5.5 zeigt Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit der IL  $[\text{Pyrr}_{12}][\text{SCN}]$  als Brennstoff. Ausschnitte aus den Hochgeschwindigkeitsvideos der anderen ILs sind im Anhang in Abschnitt 8.4.7 zu finden.

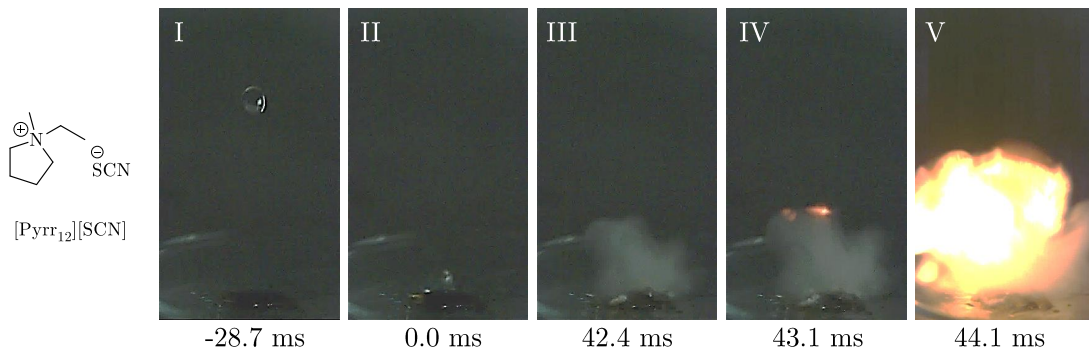


Abbildung 5.5: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit  $[\text{Pyrr}_{12}][\text{SCN}]$  als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 5.4 sind die durchschnittlichen Zündverzüge ( $IDT$ s) sowie die zugehörigen Standardabweichungen vermerkt. Für jede Substanz wurden jeweils drei Tropfversuche durchgeführt.

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Tropfversuche der pyridinium- und pyrrolidiniumbasierten ILs als Brennstoffe und Wasserstoffperoxid (97 wt%) als Oxidator: durchschnittliche Zündverzüge aus drei Versuchen und zugehörige Standardabweichungen.

IL	$IDT$ [ms]	$SD_{IDT}$ [ms]
[EPy][SCN]	26.8	1.7
[BPy][SCN]	33.9	0.4
[APy][SCN]	29.5	1.4
[Pyr <sub>12</sub> ][SCN]	43.1	4.6
[Pyr <sub>14</sub> ][SCN]	61.9	3.0
[Pyr <sub>1A</sub> ][SCN]	48.9	7.9

Der Einfluss der Kationenstruktur auf die Zündverzüge ist in Abbildung 5.6 visualisiert. Dabei sind die Zündverzüge der verschiedenen Kationen als Balkendiagramm dargestellt. Die verschiedenen Farben entsprechen den Ethyl- (grau), Allyl- (grün) und Butylsubstituenten (türkis). Die Viskositätswerte der bei RT flüssigen ILs sind in Form der blauen Quadrate symbolisiert.

Die ILs mit pyridiniumbasierten Kationen weisen durchweg kürzere Zündzeiten auf als jene mit pyrrolidiniumbasierten Kationenstrukturen. Innerhalb der ILs mit denselben Kationengrundgerüsten können klare Tendenzen zwischen den verschiedenen Seitenketten festgestellt werden. Beim Vergleich der Zündverzüge der ILs mit gesättigten Seitenketten weisen ethylsubstituierte ILs (graue Balken) deutlich kürzere Zündverzüge auf als butylsubstituierte (türkise Balken). Dies kann einerseits durch sterische Effekte und im Falle der pyridiniumbasierten ILs auch durch die niedrigere Viskosität von [EPy][SCN] bedingt sein. Diese Beobachtung ist in Korrelation mit Ergebnissen aus Tropftests mit hypergolen ILs mit anderen Anionen und WFNA (weißer rauchender Salpetersäure) als Oxidationsmittel. [120, 121] Die langsamste Zündung erfolgte für [Pyr<sub>14</sub>][SCN] mit einem durchschnittlichen Zündverzug von 61.9 ms. Dies steht in Zusammenhang mit der hohen Viskosität dieser Substanz, für die bei einer Temperatur von 25 °C ein Wert von 549.0 mPa·s gefunden wurde. Dennoch ist bemerkenswert, dass trotz dieser hohen Viskosität der Zündverzug noch in einer vergleichbaren Größenordnung wie der der übrigen IL liegt und auch hier eine reproduzierbare Zündfähigkeit in allen durchgeführten Versuchen gegeben war.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

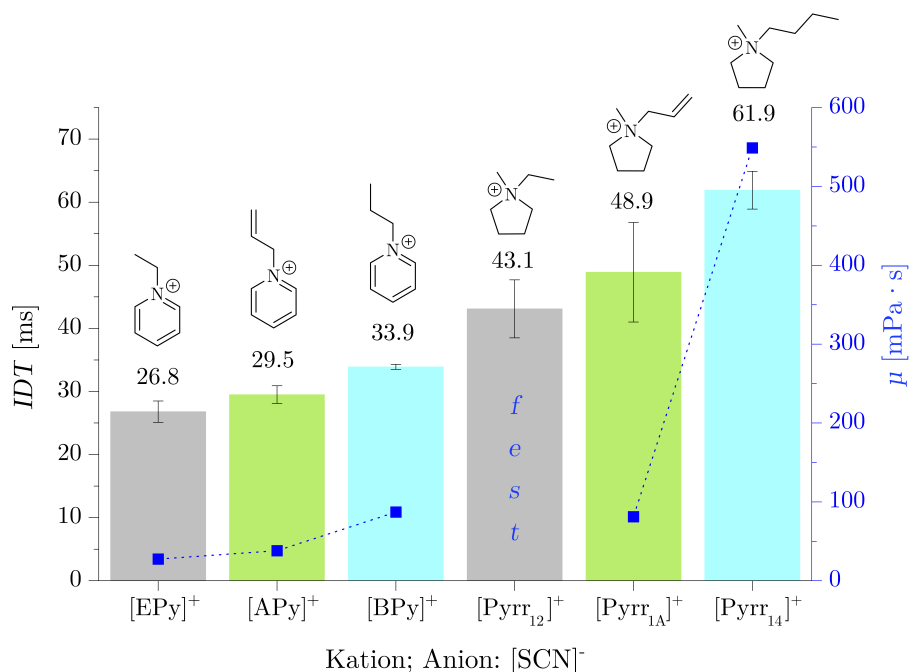


Abbildung 5.6: Zündverzögerungen der pyridinium- und pyrrolidiniumbasierten ILs und Wasserstoffperoxid (97 wt%) (Balken) und Viskositäten der ILs bei 25 °C (blaue Quadrate).

Betrachtet man die beiden allylsubstituierten Verbindungen (grüne Balken), ergeben sich Unterschiede zu den zuvor zitierten Arbeiten. Während allylsubstituierte ILs mit Dicyanamid anionen in Tropfversuchen mit WFNA als Oxidationsmittel kürzere Zündverzögerungen im Vergleich zu ethyl- und butylsubstituierten aufwiesen, wurde in der vorliegenden Untersuchung durch einen höheren Grad der Ungesättigtheit der Alkylkette kein positiver Effekt auf den Zündverzug festgestellt. In Bezug auf die pyridiniumbasierten Verbindungen steigt die Viskosität der ILs mit zunehmender Kettenlänge an. Selbiges gilt für den Zündverzug, ohne dass der Grad der Ungesättigtheit einen nennenswerten Einfluss zu haben scheint. Diese Versuche zeigen, dass die Kationenstruktur der ILs einen anderen Effekt auf das Zündverhalten in hypergolen IL-Treibstoffsystemen mit Wasserstoffperoxid als Oxidator hat, als in zuvor untersuchten Treibstoffkombinationen mit WFNA als Oxidator.

Insgesamt konnten in diesem Kapitel wichtige Erkenntnisse über die Hypergolität der thio-cyanantbasierten ILs gewonnen werden, welche iberdies Grundlage für die weiterführenden Untersuchungen sind. Da kein positiver Effekt durch die ungesättigten Allyleinheiten konstatiert wurde, werden im folgenden ausschließlich gesättigte Substituenten berück-sichtigt. Weiterhin basiert die Auswahl der Kationenstrukturen im folgenden Kapitel auf der gefundenen Korrelation zwischen niedrigen Viskositäten und kurzen Zundverzogerungen der ILs. Besonders die Verbindung [EPy][SCN] ist aufgrund der Viskosität von 27.5 mPa·s und

## 5 *Ergebnisse und Diskussion*

dem Zündverzug von 26.8 ms als vielversprechender flüssiger Brennstoffkandidat hervorzuheben.

## 5.2 Trialkylsulfoniumbasierte ionische Flüssigkeiten

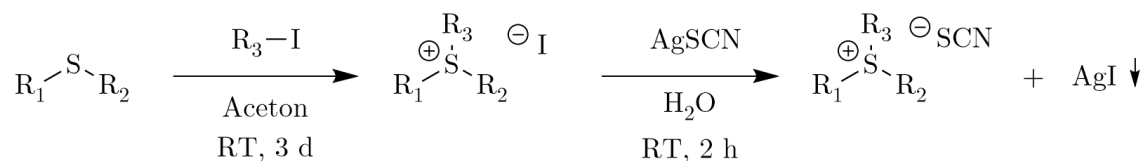
Im vorhergehenden Kapitel wurde die Viskosität als eine wichtige Eigenschaft im Hinblick auf das hypergole Zündverhalten der ionischen Flüssigkeiten identifiziert. Darauf aufbauend werden in diesem Kapitel trialkylsulfoniumbasierte ILs als Brennstoffkandidaten betrachtet, da sich ILs mit diesem Kationengrundgerüst und Dicyanamidanionen in der Literatur als besonders niedrigviskos herausgestellt haben. [139, 157] Es wird analysiert, ob ILs dieser Kationen mit Thiocyanatanionen ebenfalls niedrige Viskositäten aufweisen und inwiefern sich dies auf das hypergole Zündverhalten mit Wasserstoffperoxid auswirkt. Darüber hinaus liegt der Fokus dieses Kapitels auf der Analyse des temperaturabhängigen Zündverhaltens der ILs. Es wird untersucht, ob hypergole Zündungen auch bei niedrigen Brennstofftemperaturen stattfinden und wie sich die Zündverzögerungen in diesem Fall entwickeln. Dieser Aspekt ist von besonderer Relevanz, um die zuverlässige hypergole Zündung der beiden Treibstoffkomponenten auch bei wechselhaften Umgebungsbedingungen zu gewährleisten.

### 5.2.1 Synthese und Charakterisierung

Abbildung 5.7 gibt einen Überblick über den Syntheseweg der trialkylsulfoniumbasierten ionischen Flüssigkeiten, wobei der erste Schritt nur für das Ethyldimethylsulfoniumkation durchgeführt wurde. Durch Reaktion von Dimethylsulfid und Ethyliodid in Aceton wurde zunächst die Synthese des Intermediats Ethyldimethylsulfoniumiodid durchgeführt. Die beiden einheitlich substituierten Iodid-Vorstufen für  $[S_{111}][SCN]$  und  $[S_{222}][SCN]$  waren kommerziell erhältlich.

Es erfolgte jeweils eine Metathesereaktion mit Silberthiocyanat, welches *in situ* aus Silbernitrat und Kaliumthiocyanat gewonnen wurde. Durch Ausfällung von Silberiodid resultierten die drei Trialkylsulfoniumthiocyanat-ILs aus den jeweiligen Trialkylsulfoniumiodidvorstufen. Nach der Aufreinigung wurden die ILs im Vakuum getrocknet. Detaillierte Angaben zur Synthese und Charakterisierung sind dem Experimentalteil in Kapitel 7 zu entnehmen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion



[S<sub>111</sub>][SCN]: R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>

[S<sub>112</sub>][SCN]: R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

[S<sub>222</sub>][SCN]: R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Abbildung 5.7: Syntheschema der trialkylsulfoniumbasierten ionischen Flüssigkeiten.

Abbildung 5.8 zeigt die Strukturformeln der drei synthetisierten ILs. Von links nach rechts steigt die Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkylsubstituenten von [S<sub>111</sub>][SCN] (Trimethylsulfoniumthiocyanat) über [S<sub>112</sub>][SCN] (Ethyl-dimethylsulfoniumthiocyanat) bis hin zu [S<sub>222</sub>][SCN] (Triethylsulfoniumthiocyanat) an.

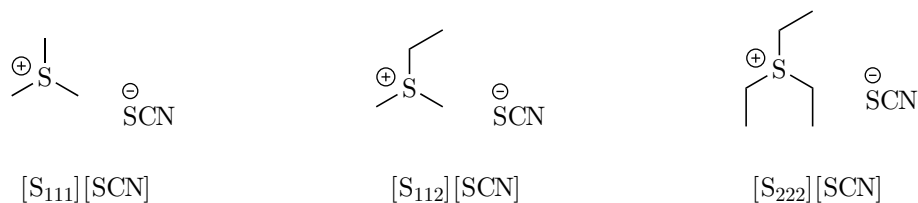


Abbildung 5.8: Übersicht über die synthetisierten trialkylsulfoniumbasierten ionischen Flüssigkeiten.

### 5.2.2 Physikalische Eigenschaften

Tabelle 5.5 gibt einen Überblick über die charakterisierten Eigenschaften der drei trialkylsulfoniumbasierten ILs.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.5: Physikalische Eigenschaften der trialkylsulfoniumbasierten ionischen Flüssigkeiten.

IL	Summenformel	$T_m$ [°C]	$T_d$ [°C]	$\mu^a$ [mPa·s]	$\rho^b$ [g·cm <sup>-3</sup> ]
[S <sub>111</sub> ][SCN]	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NS <sub>2</sub>	66	116	–	1.255
[S <sub>112</sub> ][SCN]	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub>	0	119	26.3	1.133
[S <sub>222</sub> ][SCN]	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NS <sub>2</sub>	-13	123	34.2	1.087

<sup>a</sup> Viskosität bei 25 °C.

<sup>b</sup> Dichte bei 25 °C.

[S<sub>111</sub>][SCN] liegt mit einem Schmelzpunkt von 66 °C bei Raumtemperatur als Feststoff vor, die anderen beiden Substanzen dagegen sind bei Umgebungsbedingungen flüssig. Dies wird durch die längeren Alkylseitenketten der Kationen von [S<sub>112</sub>][SCN] und [S<sub>222</sub>][SCN] induziert, da diese typischerweise mit einer Absenkung der Schmelztemperatur einhergehen. [154] Der gefundene Schmelzpunkt von [S<sub>112</sub>][SCN] liegt mit 0 °C näher an jenem der Substanz [S<sub>222</sub>][SCN] von -13 °C. Das ist damit zu begründen, dass ILs mit asymmetrischen Kationen bei vergleichbaren Alkylkettenlängen häufig niedrigere Schmelzpunkte aufweisen als ILs mit Kationen höherer Symmetrie. [75] Die Zersetzungstemperaturen steigen in der Reihenfolge  $T_{d[\text{S}_{111}][\text{SCN}]}$  (116 °C) <  $T_{d[\text{S}_{112}][\text{SCN}]}$  (119 °C) <  $T_{d[\text{S}_{222}][\text{SCN}]}$  (123 °C) mit zunehmender Seitenlänge der Kationen an, wie aus Abbildung 5.9 hervorgeht.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

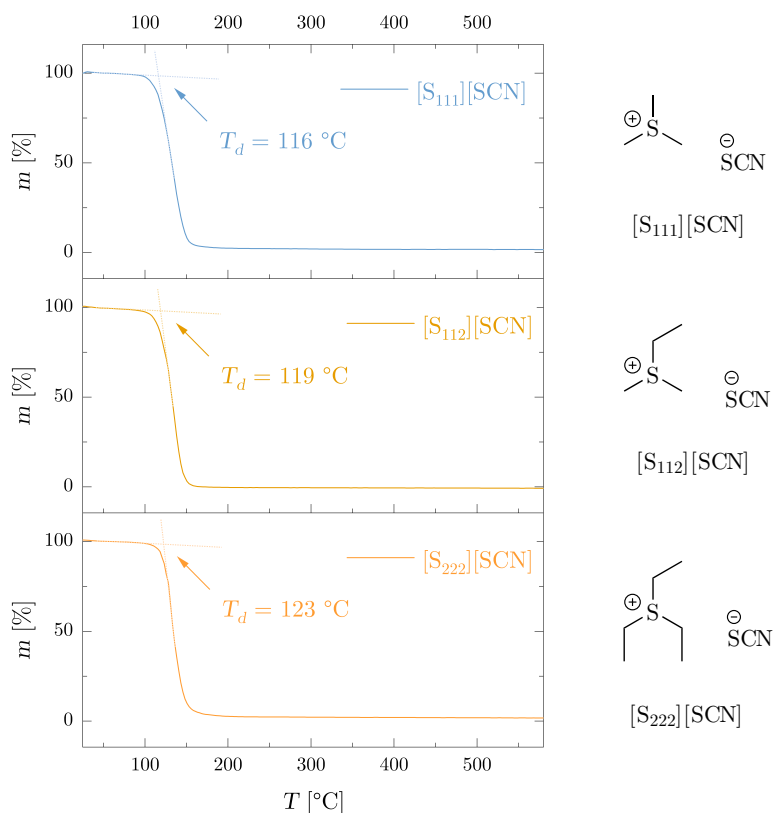


Abbildung 5.9: TG-Diagramme mit Tangenten zur Bestimmung der Zersetzungstemperaturen  $[S_{111}][SCN]$  (blau),  $[S_{112}][SCN]$  (gelb) und  $[S_{222}][SCN]$  (orange). Die Messung wurde unter Stickstoffatmosphäre in Aluminiumtieglern durchgeführt.

Die ermittelten Viskositäten der beiden bei 25 °C flüssigen ILs liegen mit 26.3 mPa·s für  $[S_{112}][SCN]$  und 34.2 mPa·s für  $[S_{222}][SCN]$  jeweils in einem für ILs niedrigen Bereich. [139] Außerdem ist die Viskosität von  $[S_{112}][SCN]$  wie angestrebt geringer als die aller zuvor in Kapitel 5.1 analysierten ILs. Die Dichte der beiden festen Substanzen weisen mit  $1.133 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $[S_{112}][SCN]$ ) bzw.  $1.087 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $[S_{222}][SCN]$ ) niedrigere Werte auf, als die Dichte des Feststoffs  $[S_{111}][SCN]$  von  $1.255 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

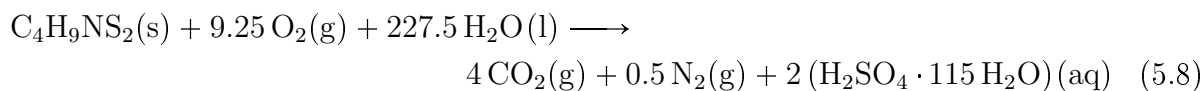
### 5.2.3 Theoretische thermodynamische Leistungsparameter

Die Berechnung der Standardbildungsenthalpien der trialkylsulfoniumbasierten ILs erfolgte auf Basis der Reaktionsgleichungen 5.8 bis 5.10.

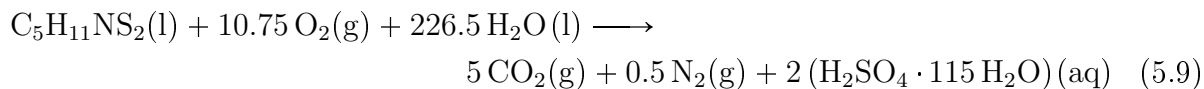


## 5 Ergebnisse und Diskussion

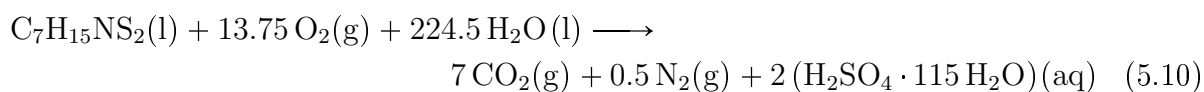
[S<sub>111</sub>][SCN]:



[S<sub>112</sub>][SCN]:



[S<sub>222</sub>][SCN]:



Eine Auflistung der Daten, die zur Bestimmung der Standardbildungsenthalpie notwendig waren, sowie den jeweiligen Zwischenergebnissen findet sich in Tabelle 5.6 für [S<sub>222</sub>][SCN]. Für diese IL wurde mit  $-269.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 6.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  der niedrigste Wert gefunden. Die Informationen für die beiden anderen ILs sind im Anhang in 4.2 aufgeführt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.6: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [S<sub>222</sub>][SCN].

	[S <sub>222</sub> ][SCN] (1)	[S <sub>222</sub> ][SCN] (2)	[S <sub>222</sub> ][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	177.33	177.33	177.33
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.50262	0.50376	0.50312
$m_{\text{C9-Kapsel}}$ [g]	0.11760	0.11817	0.11450
$\Delta_c U^\circ_{\text{C9-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18782	18782	18782
$Q_{\text{ext. 1, C9-Kapsel}}$ [J]	2209	2219	2151
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.8368	1.8450	1.8346
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-32874	-32947	-32912
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	114.45	114.95	115.35
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	6.43	7.88	11.13
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, korr.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-32861	-32931	-32890
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-5827	-5840	-5833
$\Delta_f H_m^\circ(1)$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-274.8	-262.4	-269.7
$\varnothing \Delta_f H_m^\circ(1) =$	<b>-269.0 kJ·mol<sup>-1</sup> ± 6.3 kJ·mol<sup>-1</sup></b>		

In Tabelle 5.7 finden sich neben den experimentell bestimmten Standardbildungsenthalpien auch die daraus berechneten Leistungsdaten der Treibstoffe. Es fällt auf, dass eine Korrelation zwischen höherem maximalem spezifischem Impuls  $I_{\text{sp max}}$  und steigender Länge der Alkyleinheiten der Kationenstruktur besteht. So ergibt sich für die ionische Flüssigkeit [S<sub>222</sub>][SCN] mit 314 s der höchste Wert, gefolgt von [S<sub>112</sub>][SCN] mit 311 s und dem geringsten  $I_{\text{sp max}}$  für [S<sub>111</sub>][SCN] von 307 s. Hingegen zeigt sich für die ionische Flüssigkeit [S<sub>111</sub>][SCN] der höchste volumetrische spezifische Impuls  $\rho I_{\text{sp max}}$  von 429 s·g·cm<sup>-3</sup>. Grund hierfür ist, dass die Dichtewerte der Brennstoffkomponenten bei 25 °C aus Tabelle 5.5 in die Berechnung einfließen. Somit übersteigt der Wert von [S<sub>111</sub>][SCN], einem Feststoff bei dieser Temperatur, den  $\rho I_{\text{sp max}}$  der beiden flüssigen Verbindungen. Des Weiteren ist

## 5 Ergebnisse und Diskussion

festzustellen, dass die adiabatische Flammentemperatur mit längeren Alkyleinheiten der Sulfoniumkationen ansteigt.

Tabelle 5.7: Standardbildungsenthalpien und berechnete Verbrennungsdaten (angenommen: eingefrorene Überschallexpansion,  $\varepsilon = 330$ ,  $p_c = 10$  bar) der trialkylsulfoniumbasierten ILs als Brennstoffe und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (98 wt%) als Oxidator.

IL	$\Delta_f H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$I_{\text{sp max}}$ [s]	$ROF_{I_{\text{sp max}}}$	$\rho I_{\text{sp max}}$ [s·g·cm <sup>-3</sup> ]	$T_c$ bei $I_{\text{sp max}}$ [K]
[S <sub>111</sub> ][SCN]	-176	307	3.9	429	2759
[S <sub>112</sub> ][SCN]	-170	311	4.1	425	2778
[S <sub>222</sub> ][SCN]	-269	314	4.5	427	2780

In Tabelle 5.8 ist die durchschnittliche molare Masse der Verbrennungsprodukte der Treibstoffe angegeben.  $M_{I_{\text{sp max}}}$  gibt jeweils den Durchschnittswert dieser Größe für das  $ROF$  (Oxidator- zu Brennstoffverhältnis) an, bei dem der spezifische Impuls sein Maximum erreicht. Die durchschnittliche molare Masse der Verbrennungsprodukte sinkt für die Brennstoffe in der Reihenfolge  $[\text{S}_{222}][\text{SCN}] > [\text{S}_{112}][\text{SCN}] > [\text{S}_{111}][\text{SCN}]$ . Dies lässt sich dadurch erklären, dass mit längeren Alkylsubstituenten und damit höherem Massenanteil der Kohlenstoffatome im Molekül, der relative Anteil der schwereren Schwefelatome abnimmt.

Tabelle 5.8: Mit NASA CEA berechnete Werte für das  $ROF$  und der durchschnittlichen molaren Masse der Verbrennungsprodukte bei  $I_{\text{sp max}}$  der trialkylsulfoniumbasierten ILs als Brennstoffe und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (98 wt%) als Oxidator. Außerdem das  $ROF_{\text{sc}}$  und  $M_{\text{sc}}$  für die stöchiometrische Verbrennung.

IL	$ROF_{I_{\text{sp max}}}$	$M_{I_{\text{sp max}}}$	$ROF_{\text{sc}}$	$M_{\text{sc}}$
[S <sub>111</sub> ][SCN]	3.9	24.3	4.2	24.4
[S <sub>112</sub> ][SCN]	4.1	23.8	4.5	24.0
[S <sub>222</sub> ][SCN]	4.5	23.4	4.9	23.6

Ferner wurden durch Aufstellen der Reaktionsgleichungen für die stöchiometrische Verbrennungen (*sc.*, *engl. stoichiometric combustion*) auch die  $ROF_{\text{sc}}$ -Werte ermittelt, diese sind ebenfalls in Tabelle 5.8 aufgelistet. Sie sind etwas höher als jene Werte, welche mit NASA CEA für die jeweiligen  $ROFs_{I_{\text{sp max}}}$  berechnet wurden, weil die Masse der Verbrennungsprodukte bei stöchiometrischer Verbrennung ( $M_{\text{sc}}$ ) höher ist als bei brennstoffreichen

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Gemischen. Leichtere Verbrennungsprodukte sind vorteilhaft für den spezifischen Impuls; daher erreicht dieser seinen Höchstwert bei kleineren  $ROFs$ . Beim  $ROF_{I_{sp} \max}$  wird daher beispielsweise ein höherer Anteil von CO im Vergleich zu  $CO_2$  gebildet, was zu einer verminderten molaren Masse der Reaktionsprodukte im Abgasstrahl führt.

Das Diagramm in Abbildung 5.10 zeigt die Variation des spezifischen Impulses der verschiedenen Brennstoffkombinationen über  $ROFs$  zwischen 1 und 6. Die gestrichelte graue Linie gibt die Position der jeweiligen  $ROF_{sc}$ -Punkte für die stöchiometrische Verbrennung an. Wie oben beschrieben liegen die Maxima der drei aufgezeichneten  $I_{sp}$ -Kurven im Vergleich dazu zu niedrigeren  $ROF$ -Werten hin verschoben.

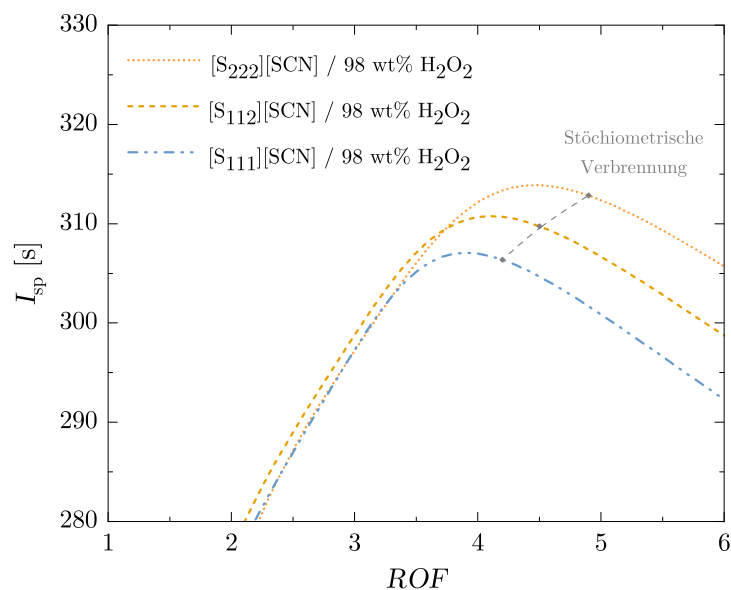


Abbildung 5.10: Vergleich der spezifischen Impulse über das Oxidator zu Brennstoffverhältnis von  $[S_{111}][SCN]$  (blau),  $[S_{112}][SCN]$  (gelb) und  $[S_{222}][SCN]$  (orange) als Brennstoffe und  $H_2O_2$  (98 wt%) als Oxidator.

### 5.2.4 Hypergoles Zündverhalten

Der in Abbildung 4.2 skizzierte Aufbau der hypergoles Tropfversuche wurde für die Untersuchung des temperaturabhängigen hypergoles Zündverhaltens modifiziert. Der angepasste Tropfaufbau ist in Abbildung 5.11 schematisch dargestellt. Der Brennstoff wurde vor Durchführung der Versuche auf drei verschiedene Temperaturniveaus ( $-25\text{ °C}$ ,  $1\text{ °C}$  und  $21\text{ °C}$ .) vortemperierte. Auf diese Weise konnte untersucht werden, welchen Einfluss die Brennstofftemperatur auf die Zündfähigkeit und den Zündverzug hat.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

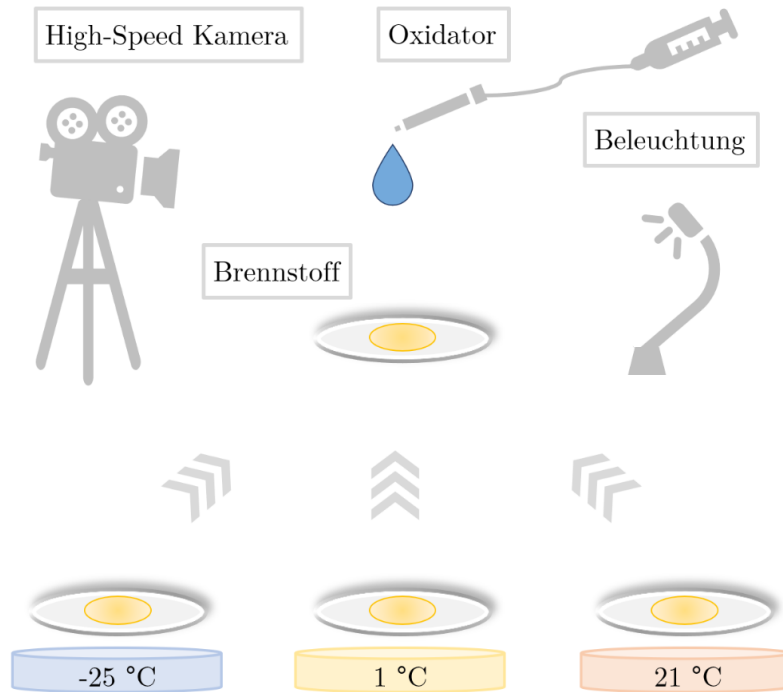


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung des Laboraufbaus zur Durchführung hypergoler Tropfversuche mit verschiedenen Brennstofftemperaturen.

Die durchschnittlichen Zündverzögerungen dieser Versuche sowie die zugehörigen Standardabweichungen sind in Tabelle 5.9 aufgeführt. Bemerkenswert ist, dass bei allen durchgeführten Versuchen eine Zündung eingetreten ist. Die Zündfähigkeit dieser Treibstoffe konnte demnach in Tropfversuchen bei Brennstofftemperaturen bis  $-25\text{ °C}$  erfolgreich demonstriert werden. Dies gewährleistet eine zuverlässige Hypergolität auch unter anormalen Bedingungen, beispielsweise bei kälteren Brennstofftemperaturen durch einen kurzzeitigen Ausfall des Tankheizsystems.

Tabelle 5.9: Ergebnisse der Tropfversuche der trialkylsulfoniumbasierten ILs als Brennstoffe und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator: durchschnittliche Zündverzögerungen aus drei Versuchen und zugehörige Standardabweichungen.

IL	$-25\text{ °C}$		$1\text{ °C}$		$21\text{ °C}$	
	$IDT$ [ms]	$SD_{IDT}$ [ms]	$IDT$ [ms]	$SD_{IDT}$ [ms]	$IDT$ [ms]	$SD_{IDT}$ [ms]
[S <sub>111</sub> ][SCN]	83.6	3.7	65.1	1.2	55.1	5.1
[S <sub>112</sub> ][SCN]	51.8	4.9	32.8	1.9	30.8	0.6
[S <sub>222</sub> ][SCN]	79.2	4.6	69.2	3.2	61.8	4.7

### Hypergoles Zündverhalten unter Standardbedingungen

In Abbildung 5.12 ist ein Tropfversuch der festen IL  $[S_{111}][SCN]$  und  $H_2O_2$  (97 wt%) bei Raumtemperatur dargestellt. Der durchschnittliche Zündverzögerung liegt bei einer Zeitspanne von 55.1 ms.

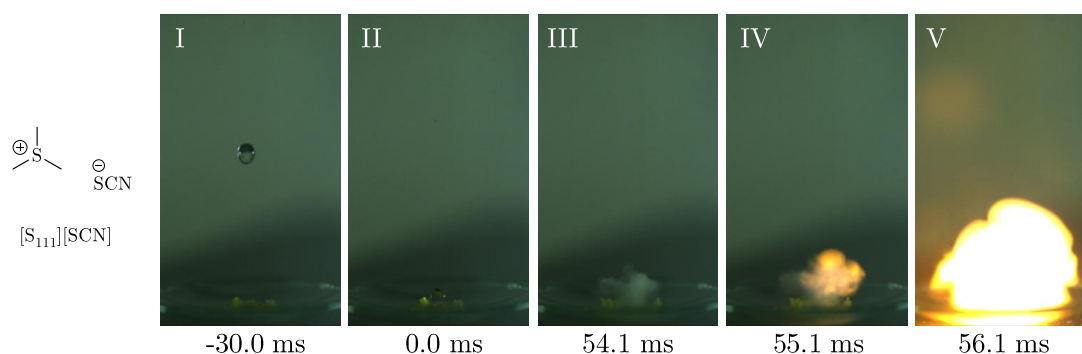


Abbildung 5.12: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit  $[S_{111}][SCN]$  als Brennstoff und  $H_2O_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.

Die durchschnittlichen Zündverzögerungen und die zugehörigen Standardabweichungen der drei trialkylsulfoniumbasierten ILs bei Raumtemperatur sind in Abbildung 5.13 visualisiert. Der ermittelte Zündverzögerung der ionischen Flüssigkeit  $[S_{112}][SCN]$  ist im Vergleich zu den anderen beiden deutlich kürzer.  $[S_{112}][SCN]$  weist eine niedrigere Viskosität als  $[S_{222}][SCN]$ , was analog zu vorherigen Kapitel eine Erklärung für die schnellere Durchmischung und die damit verbundene rapidere Zündung liefern kann. Die Substanz  $[S_{111}][SCN]$  liegt hingegen bis zu einer Temperatur von  $66\text{ }^\circ\text{C}$  als Feststoff vor. Somit ist eine Begründung der langsameren Zündgeschwindigkeit verglichen mit  $[S_{112}][SCN]$  hier nicht über die Viskosität möglich. Ferner geht aus den Arbeiten in Kapitel 5.4 hervor, dass der feste Aggregatzustand des Brennstoffs den Zündverzögerung nicht negativ beeinträchtigt – es ist sogar eher das Gegenteil der Fall. Auch die sterische Abschirmung durch die unterschiedlich anspruchsvollen Alkylsubstituenten (Ethyl > Methyl) scheint hier keinen relevanten Einfluss zu haben, da  $[S_{112}][SCN]$  in dieser Hinsicht zwischen den beiden anderen ILs eingeordnet werden kann. Ein Erklärungsansatz für den kürzeren Zündverzögerung könnte in der geringeren Symmetrie des Kations von  $[S_{112}][SCN]$  im Vergleich zu den beiden anderen Kationen liegen; dieser Aspekt wurde auch im Bezug auf die Schmelztemperatur in Kapitel 5.2.2 diskutiert. Inwiefern die Kationensymmetrie tatsächlich Einfluss auf den Zündverzögerung nimmt soll in einer weiterführenden Arbeit untersucht werden, beispielsweise durch Substitution des Schwefels durch andere geeignete Heteroatome.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

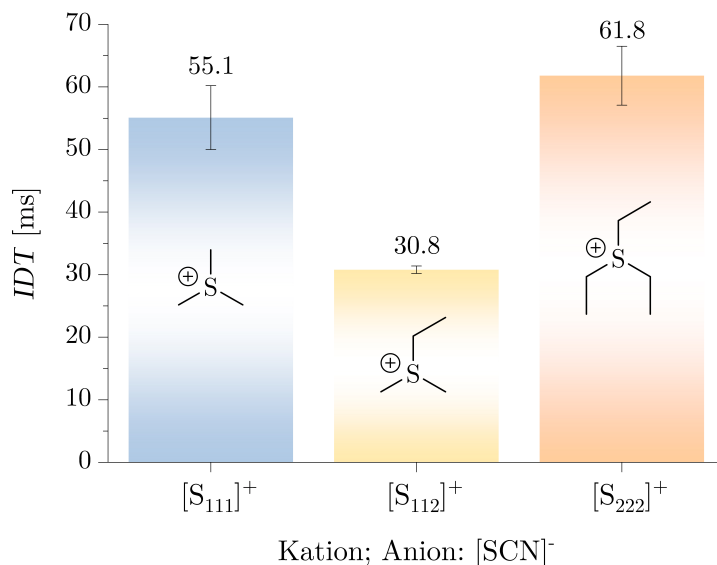


Abbildung 5.13: Zündverzögerungen der trialkylsulfoniumbasierten ILs und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) bei RT.

### Temperaturabhängiges hypergoles Zündverhalten

Die Daten der Zündverzögerungen aller Temperaturniveaus aus Tabelle 5.9 sind in Diagramm 5.14 aufgezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich die Zeitspannen für niedrigere Temperaturen für alle drei Substanzen vergrößern. Für die ionische Flüssigkeit [S<sub>112</sub>][SCN] wurden jedoch auch für niedrigere Brennstofftemperaturen erheblich kürzere Zündzeiten als für die anderen beiden ILs ermittelt.

Eine bemerkenswerte Beobachtung in dieser Abbildung ist der Schnittpunkt der Kurven der beiden ILs [S<sub>111</sub>][SCN] und [S<sub>222</sub>][SCN]. Der Schmelzpunkt von [S<sub>222</sub>][SCN] liegt mit einem Wert von -13 °C zwischen den beiden relevanten Punkten. Trotzdem kann davon ausgegangen werden, dass die Kristallisation des Brennstoffs noch nicht stattgefunden hat, da ILs eine starke Tendenz zur Unterkühlung aufweisen und daher tendenziell bei niedrigeren Temperaturen als ihrer jeweiligen Schmelztemperatur kristallisieren. [158] Die Proben wurden kurz vor der Zündung visuell kontrolliert, dabei konnte beobachtet werden, dass sowohl [S<sub>222</sub>][SCN] als auch [S<sub>112</sub>][SCN] als Flüssigkeiten vorlagen. Allerdings wird mit Blick auf die Standardabweichungen der Zündverzögerungen von einer weiteren Interpretation dieser Anomalie abgesehen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

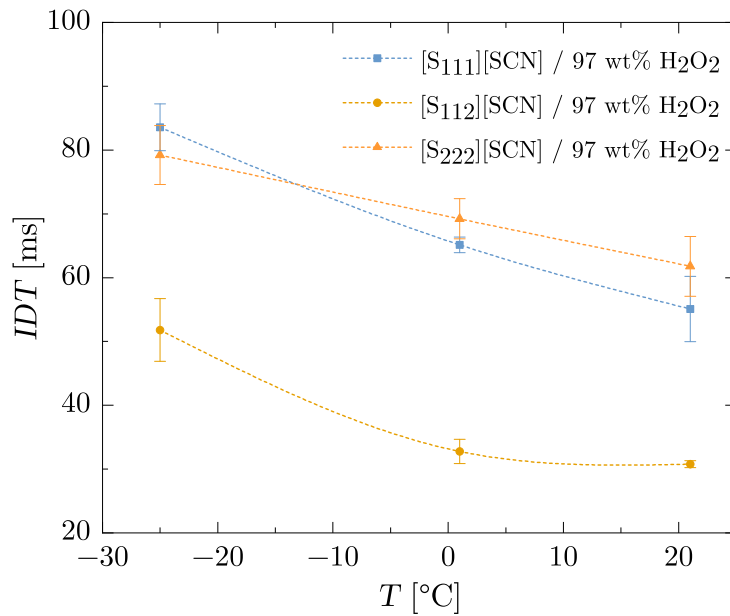


Abbildung 5.14: Vergleich der Zündverzögerungen der sulfoniumbasierten ILs als Brennstoffe und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator in Abhängigkeit der Brennstofftemperatur.

In Abbildung 5.15 sind einzelne Ausschnitte der Hochgeschwindigkeitsvideos von Tropftests mit  $[S_{112}][SCN]$  bei den drei verschiedenen Temperaturniveaus übereinander abgebildet. Die Temperatur nimmt dabei von oben nach unten ab. Die erste erkennbare Zündung ist jeweils mit einem Pfeil markiert.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

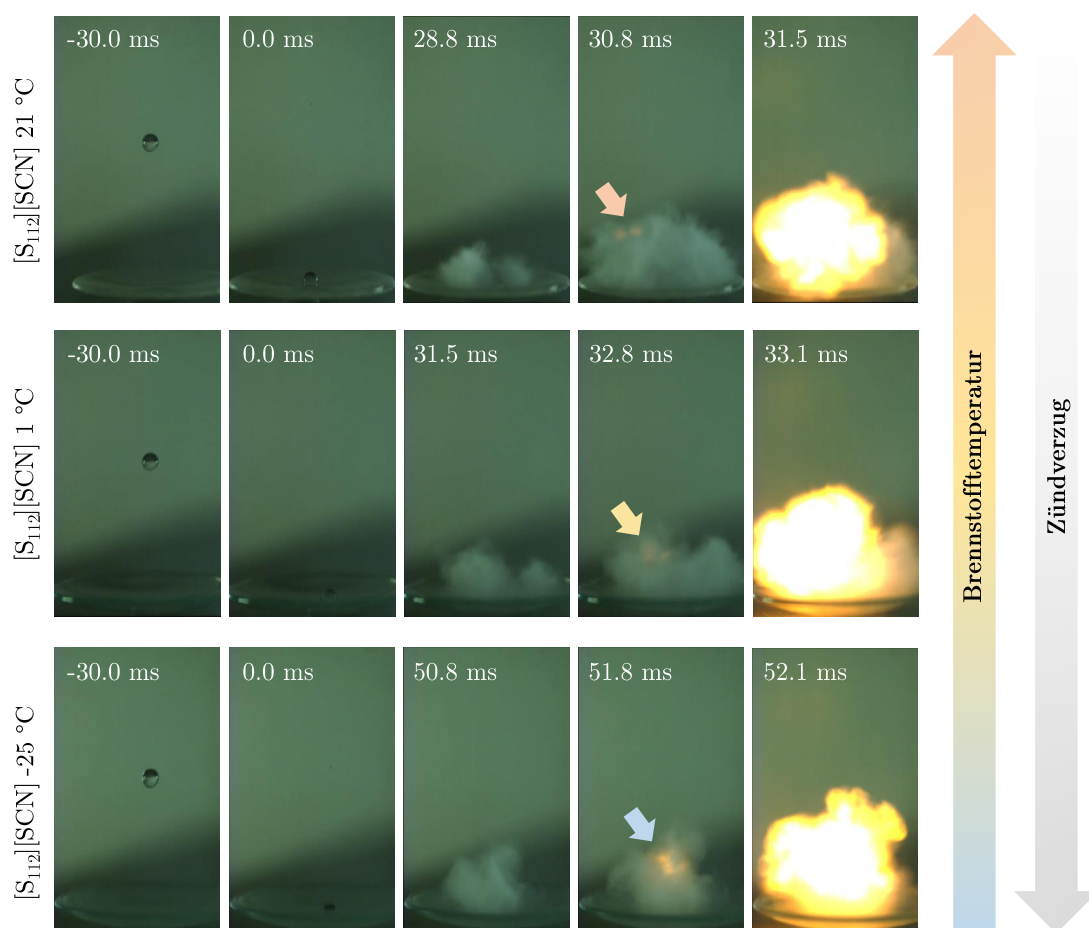


Abbildung 5.15: Sequenzen der Hochgeschwindigkeitsvideos hypergolischer Tropfversuche von  $[S_{112}][SCN]$  und  $H_2O_2$  (97 wt%) bei verschiedenen Brennstofftemperaturen.

In diesem Kapitel wurde eine Korrelation zwischen längeren Alkylseitenketten und steigenden Zersetzungstemperaturen der drei untersuchten trialkylsulfoniumbasierten ILs gefunden. Zudem wurde festgestellt, dass längere Alkyleinheiten auch einen höheren spezifischen Impuls bedingen. Die durchschnittliche molare Masse der Verbrennungsprodukte sinkt hierzu jedoch reziprok. Der schnellste Zündverzug wurde bei allen untersuchten Brennstofftemperaturen für  $[S_{112}][SCN]$  ermittelt. Da diese IL bezüglich der Länge ihrer Alkylsubstituenten zwischen den beiden anderen einzuordnen ist, wurde als mögliche Erklärung für dieses Verhalten die geringere Symmetrie dieser Substanz diskutiert. Trotz der niedrigen Viskosität von  $[S_{112}][SCN]$  von 26.3 mPa·s liegt der Zündverzug der Verbindung mit 30.8 ms bei Raumtemperatur über dem der IL  $[EPy][SCN]$  von 26.8 ms aus dem vorherigen Kapitel, obwohl deren Viskosität mit 27.5 mPa·s etwas höher eingeordnet wurde. Daraus folgt, dass die Viskosität nicht das einzige relevante Kriterium in Bezug auf die Hypergolität ist. Alle drei ILs waren bei Brennstofftemperaturen bis -25 °C zünd-

## *5 Ergebnisse und Diskussion*

fähig. Dies demonstriert nicht nur die zuverlässige Zündfähigkeit dieser drei untersuchten Verbindungen, sondern lässt auch Rückschlüsse auf die Robustheit der Hypergolität thiocyanatbasierter ILs im Allgemeinen zu.

## 5.3 Sauerstoffhaltige ionische Flüssigkeiten

In diesem Kapitel werden drei ionische Flüssigkeiten synthetisiert und charakterisiert, deren Kationen Sauerstoffatome in Form von Hydroxy- oder Carboxygruppen enthalten. Diese endständigen funktionellen Gruppen weisen demnach in Form der HO-Einheiten eine Ähnlichkeit zum Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid auf. Sie wurden ausgewählt um zu evaluieren, ob und inwiefern sich dies aufgrund der potenziell besseren Mischbarkeit von Oxidator und Brennstoff auf das Zündverhalten auswirkt.

### 5.3.1 Synthese und Charakterisierung

Die Darstellung dieser ILs erfolgte gemäß den Syntheschemata in Abbildung 5.16 mittels einer Metathesereaktion mit Kaliumthiocyanat in einem Lösungsmittelgemisch aus Isopropanol und Aceton (siehe Kapitel 7). Das Produkt Choliniumthiocyanat ( $[\text{Ch}][\text{SCN}]$ ) wurde ausgehend von Cholin bzw. Cholinchlorid synthetisiert. Cholin ist eine vitaminähnliche Substanz, die beim Aufbau der Zellmembran und dem Abtransport von Fett und Cholesterin aus der Leber eine Rolle spielt. [159, 160].

Zur Aufreinigung der Reaktionsprodukte wurden die überschüssigen Kaliumsalze abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Für die IL  $[\text{Cmmim}][\text{SCN}]$  war ein weiterer Schritt erforderlich, dazu wurde das Rohprodukt in Acetonitril bei einer Temperatur von 60 °C unter Rückfluss erhitzt und anschließend eine Heißfiltration durchgeführt. Das im Filtrat enthaltene Acetonitril wurde schließlich destillativ entfernt und das verbleibende Produkt im Hochvakuum getrocknet.

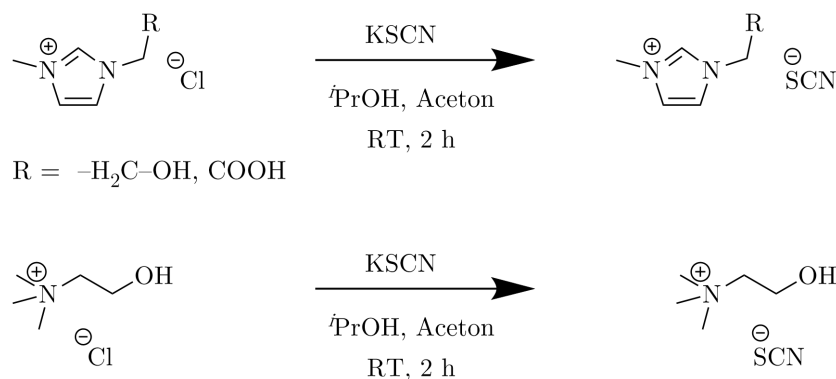


Abbildung 5.16: Syntheschemata der sauerstoffhaltigen ionischen Flüssigkeiten.

Abbildung 5.17 gibt die Strukturformeln der drei sauerstoffhaltigen ILs wieder. Die beiden imidazoliumbasierten ILs  $[\text{Hemim}][\text{SCN}]$  (1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumthiocy-

## 5 Ergebnisse und Diskussion

anat) und [Cmmim][SCN] (1-Carboxymethyl-3-methylimidazoliumthiocyanat) unterscheiden sich durch ihre Substituenten an der 1-Position des Imidazoliumrings: während [Hemim][SCN] eine Hydroxygruppe aufweist, zeichnet sich [Cmmim][SCN] durch eine Carboxyfunktionalität aus. Die Kationenstruktur der Verbindung [Ch][SCN] besitzt im Gegensatz zu den anderen beiden ILs einen azyklischen Charakter und unterscheidet sich somit strukturell wesentlich von diesen.

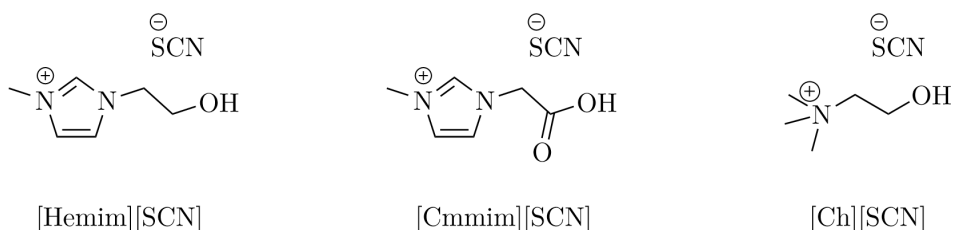


Abbildung 5.17: Übersicht über die synthetisierten sauerstoffhaltigen ionischen Flüssigkeiten.

### 5.3.2 Physikalische Eigenschaften

Die ermittelten Werte für die Schmelzpunkte, die Zersetzungstemperaturen und die Dichten der drei sauerstoffhaltigen ionischen Flüssigkeiten sind in Tabelle 5.10 zusammengefasst. [Cmmim][SCN] besitzt von allen charakterisierten Substanzen den höchsten Schmelzpunkt von 143 °C, jene von [Ch][SCN] mit 71 °C und von [Hemim][SCN] mit 14 °C liegen deutlich niedriger. Die Zersetzungstemperaturen nehmen in der Reihenfolge  $T_{d[\text{Hemim}][\text{SCN}]} > T_{d[\text{Ch}][\text{SCN}]} > T_{d[\text{Cmmim}][\text{SCN}]}$  reziprok zu den Schmelzpunkten ab, somit weist [Hemim][SCN] den größten Flüssigkeitsbereich der Substanzen auf. Die Viskosität bei 25 °C wurde lediglich für [Hemim][SCN] bestimmt, da die anderen beiden Verbindungen bei Raumtemperatur als Feststoffe vorliegen. Die Viskosität der IL [Hemim][SCN] ist mit 147.2 mPa·s im Vergleich zu den untersuchten RTILs (bei Raumtemperatur flüssigen ILs) aus den vorigen Kapiteln relativ hoch. Dies ist durch die HO-Funktionalität zu begründen, aufgrund derer sich intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Die Dichte der Verbindung [Ch][SCN] ist mit 1.184 g·cm<sup>-3</sup> am geringsten, die Werte steigen über [Hemim][SCN] mit 1.219 g·cm<sup>-3</sup> hin zu [Cmmim][SCN] mit 1.257 g·cm<sup>-3</sup> an.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.10: Physikalische Eigenschaften der sauerstoffhaltigen ionischen Flüssigkeiten.

IL	Summenformel	$T_m$ [°C]	$T_d$ [°C]	$\mu^a$ [mPa·s]	$\rho^b$ [g·cm <sup>-3</sup> ]
[Hemim][SCN]	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS	14	286	147.2	1.219
[Cmmim][SCN]	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	143	239	–	1.257
[Ch][SCN]	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OS	71	248	–	1.164

<sup>a</sup> Viskosität bei 25 °C.

<sup>b</sup> Dichte bei 25 °C.

Abbildung 5.18 zeigt das TG- (schwarz) und DSC- (blau) Diagramm von [Ch][SCN] im Bereich zwischen 30 °C und 600 °C unter Stickstoffatmosphäre. Daraus geht hervor, dass der Schmelzpunkt der Substanz bei 71 °C liegt. Die endotherme Zersetzungsreaktion mit simultanem Massenverlust trat bei einer Temperatur von 248 °C auf.

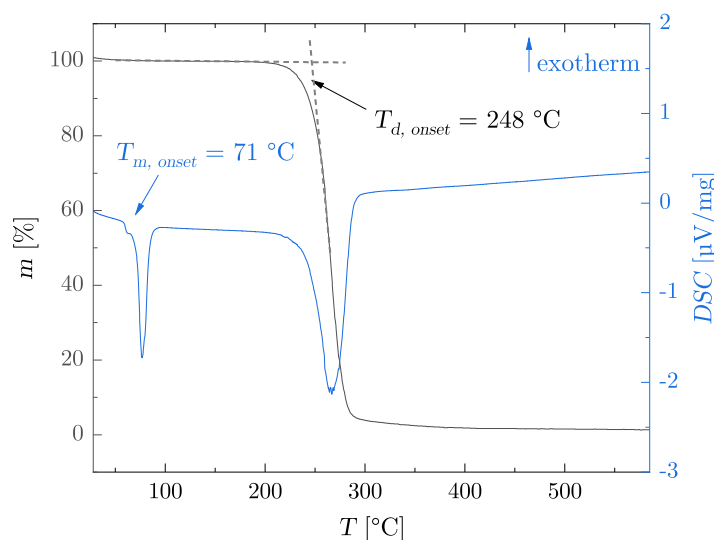


Abbildung 5.18: TG- (schwarz) und DSC-Diagramm (blau) von [Ch][SCN]. Die Messung wurde unter Stickstoffatmosphäre in Aluminiumtiegel durchgeföhrt.

[Cmmim][SCN] wurde zudem mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Ein Ausschnitt aus der gefundenen Kristallstruktur ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Die Verbindung kristallisierte in Raumgruppe P21/1. Die Bildung der Wasserstoffbrücke zwischen der Carboxygruppe des Kations und dem Stickstoffatom des Thiocyanatanions ist in der Abbildung veranschaulicht.

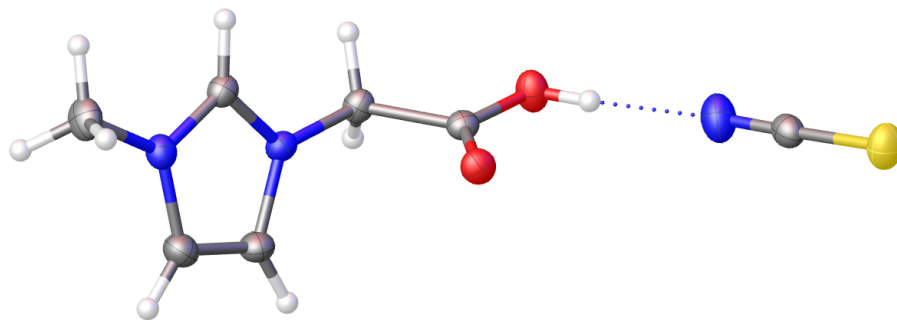
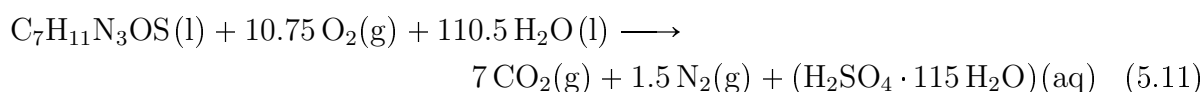


Abbildung 5.19: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Cmmim][SCN] im festen Zustand bei 120 K, Atomverschiebungsellipsoide sind auf dem 50 %-Wahrscheinlichkeitsniveau gezeichnet.

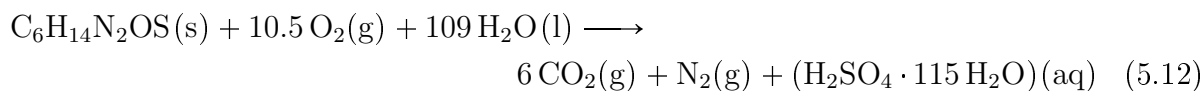
### 5.3.3 Theoretische thermodynamische Leistungsparameter

Die Bestimmung der Standardbildungsenthalpien der ionischen Flüssigkeiten [Hemim][SCN] und [Ch][SCN] erfolgte auf Grundlage der folgenden beiden Reaktionsgleichungen:

[Hemim][SCN]:



[Ch][SCN]:



Durch die kalorimetrischen Messungen der Verbrennungsenergien wurden die Standardbildungsenthalpien für die beiden Verbindungen berechnet, wie in Tabelle 5.11 exemplarisch für [Hemim][SCN] aufgeführt. Die Bestimmung des Wertes für [Cmmim][SCN] war aus experimentellen Gründen nicht möglich, da die Syntheseausbeute dieser Substanz zu gering war und sie darum nicht in hinreichender Menge zur Verfügung stand.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.11: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Hemim][SCN].

	[Hemim][SCN] (1)	[Hemim][SCN] (2)	[Hemim][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	185.25	185.25	185.25
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.49891	0.49474	0.49918
$m_{\text{C10-Kapsel}}$ [g]	0.17444	0.18307	0.19064
$\Delta_c U^\circ_{\text{C10-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18607	18607	18607
$Q_{\text{ext. 1, C10-Kapsel}}$ [J]	3246	3406	3547
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.5071	1.512	1.5363
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	24247	24230	24232
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	57.7	57	57.5
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	22.90	21.41	21.54
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-24201	-24187	-24189
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-4483	-4481	-4481
$\Delta_f H_m^\circ(1)$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-445.4	-448.0	-447.6
<b><math>\varnothing \Delta_f H_m^\circ(1) = -447.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 1.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>			

Die nach der Methode in Kapitel 4.1 bestimmten Standardbildungsenthalpien betragen -447 kJ·mol<sup>-1</sup> für [Hemim][SCN] und -462 kJ·mol<sup>-1</sup> für [Ch][SCN], wie aus Tabelle 5.12 hervorgeht.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.12: Standardbildungsenthalpien und berechnete Verbrennungsdaten (angenommen: eingefrorene Überschallexpansion,  $\varepsilon = 330$ ,  $p_c = 10$  bar) der sauerstoffhaltigen ILs als Brennstoffe und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (98 wt%) als Oxidator.

IL	$\Delta_f H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$I_{\text{sp max}}$ [s]	$ROF_{I_{\text{sp max}}}$	$\rho I_{\text{sp max}}$ [s·g·cm <sup>-3</sup> ]	$T_c$ bei $I_{\text{sp max}}$ [K]
[Hemim][SCN]	-447	308	3.5	427	2732
[Ch][SCN]	-462	314	3.9	431	2739

Die  $I_{\text{sp}}$ - und  $\rho I_{\text{sp}}$ -Daten von [Hemim][SCN] und [Ch][SCN] sind in Abbildung 5.20 visualisiert. In beiden Diagrammen sind die Werte der Kurvenmaxima angegeben, wobei deren Einheiten an den jeweiligen y-Achsen abzulesen sind. Obgleich die beiden berechneten Werte der Standardbildungsenthalpien (Tabelle 5.12) recht nah beieinander liegen, übersteigt der  $I_{\text{sp max}}$  von [Ch][SCN] von 314 s jenen von [Hemim][SCN] von 308 s deutlich. Der  $\rho I_{\text{sp max}}$  von [Ch][SCN] von 431 s·g·cm<sup>-3</sup> liegt ebenfalls über dem von [Hemim][SCN] von 427 s·g·cm<sup>-3</sup>. Unter diesem Gesichtspunkt weist [Ch][SCN] demzufolge die vorteilhafteren Eigenschaften als Brennstoff auf.

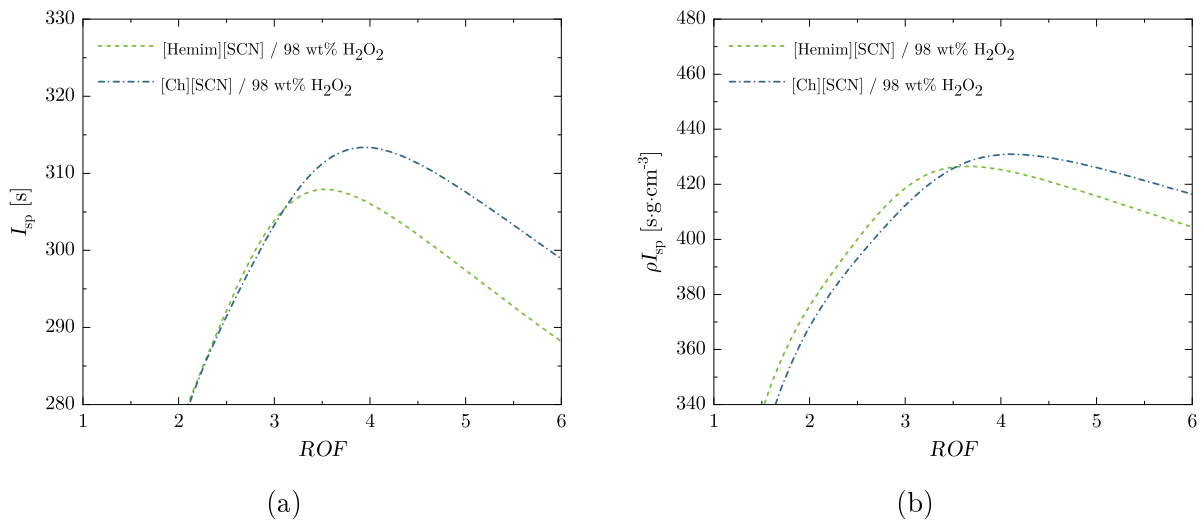


Abbildung 5.20: Vergleich des (a) spezifischen Impulses und (b) volumenspezifischen Impulses über das Oxidator zu Brennstoffverhältnis von [Hemim][SCN] und [Ch][SCN].



### 5.3.4 Hypergoles Zündverhalten

Abbildung 5.21 zeigt einzelne Ausschnitte eines Hochgeschwindigkeitsvideos mit [Ch][SCN] als Brennstoff. Der durchschnittliche Zündverzögerungszeitpunkt dieser Verbindung liegt bei einer Zeitspanne von 62.4 ms.

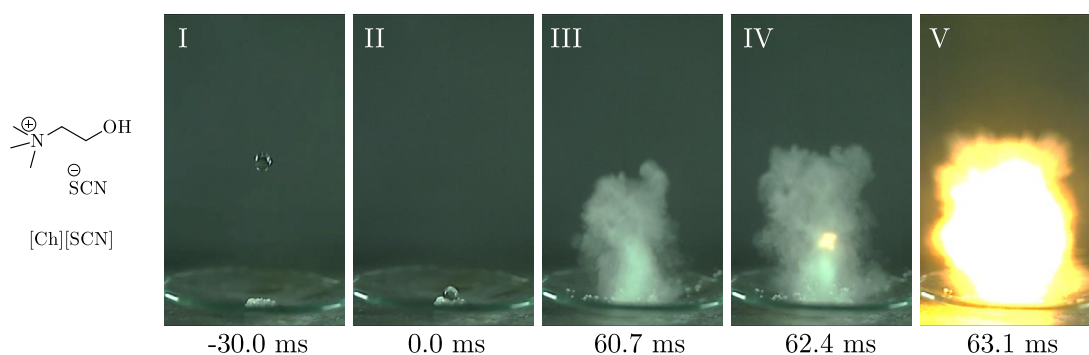


Abbildung 5.21: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Ch][SCN] als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.

Ausschnitte eines Tropfversuchs von [Hemim][SCN] sind in Abbildung 5.22 gezeigt. Es wurde ein durchschnittlicher Zündverzögerungszeitpunkt von 52.3 ms ermittelt, was der kürzesten Zündzeit dieser drei ILs entspricht.

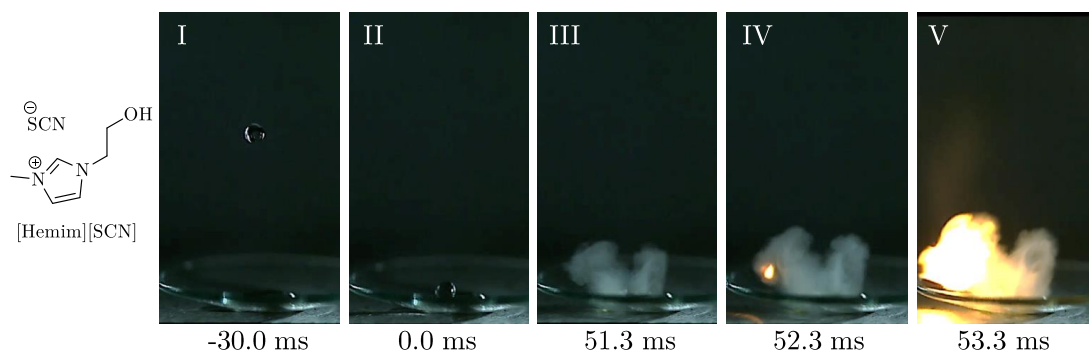


Abbildung 5.22: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Hemim][SCN] als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.

Der Zündverzögerungszeitpunkt von [Cmmim][SCN] liegt mit 55.6 ms zwischen den beiden anderen ILs dieses Kapitels. Die einzelnen Sequenzen sind in Abbildung 5.23 dargestellt. Wie schon zuvor ist in Bild IV gut sichtbar, dass die Zündung zunächst in der Dampfphase und damit weit über dem ursprünglichen Kontaktpunkt der beiden Treibstoffkomponenten stattfindet.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

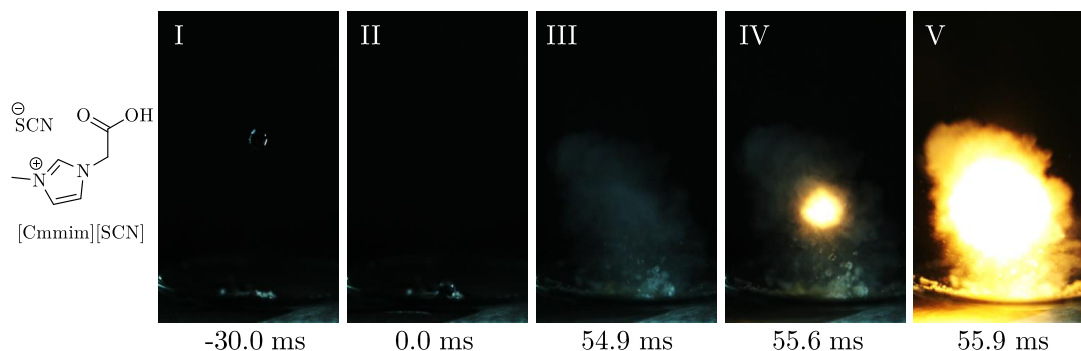


Abbildung 5.23: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Cmmim][SCN] als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.

Tabelle 5.13 gibt die durchschnittlichen Zündverzüge mit den ermittelten Standardabweichungen der drei sauerstoffhaltigen ILs wieder.

Tabelle 5.13: Ergebnisse der Tropfversuche der sauerstoffhaltigen ILs als Brennstoffe und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator: durchschnittliche Zündverzüge aus drei Versuchen und zugehörige Standardabweichungen.

IL	$IDT$ [ms]	$SD_{IDT}$ [ms]
[Hemim][SCN]	52.3	0.5
[Cmmim][SCN]	55.6	4.8
[Ch][SCN]	62.4	5.3

Die graphische Darstellung der Zündverzugszeiten in Abbildung 5.24 veranschaulicht, dass die Zündverzüge der drei Substanzen relativ nah beieinander liegen. Am schnellsten erfolgte die Zündung von [Hemim][SCN] innerhalb einer durchschnittlichen Zeitspanne von 52.3 ms, dicht gefolgt von [Cmmim][SCN] mit einem  $IDT$  von 55.6 ms und schließlich von [Ch][SCN], deren  $IDT$  bei 62.4 ms liegt. Dennoch wurde durch den azyklischen Charakter des Kations von [Ch][SCN] auch kein deutlicher Nachteil im Bezug auf das Zündverhalten festgestellt. Insgesamt fallen die Werte für alle drei sauerstoffhaltigen ILs nicht in den optimalen Bereich, da sie jeweils eine Zeitspanne von über 50 ms aufweisen. Demnach konnte bei den untersuchten Verbindungen keine Herabsetzung der Zündverzüge durch die sauerstoffbasierte Funktionalisierung der Kationen beobachtet werden.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

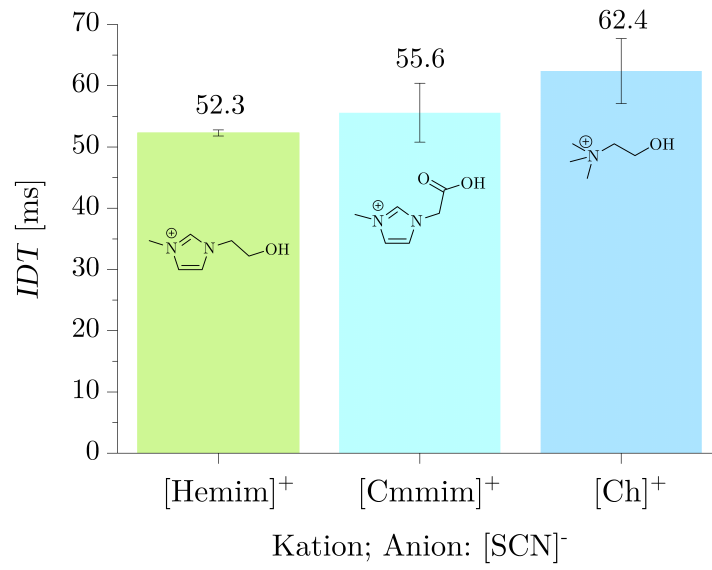


Abbildung 5.24: Zündverzögerungen der sauerstoffhaltigen ILs und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%).

## 5.4 Protische imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten

In diesem Kapitel wird die Synthese und Charakterisierung von sieben protischen imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten beschrieben. Wie in Kapitel 2 erläutert, zeichnen sich protische ILs dadurch aus, dass mindestens ein Wasserstoffatom direkt an ein Heteroatom – in diesem Fall an eines der beiden Stickstoffatome des Imidazoliumkations – gebunden ist. Durch Austausch der Methyl-, Ethyl- bzw. Butylsubstituenten an der ersten oder zweiten Position der Imidazoliumkationen soll der Einfluss verschiedener Konstitutionen sowie den resultierenden Charakteristika auf das Zündverhalten untersucht werden.

### 5.4.1 Synthese und Charakterisierung

Protische ionische Flüssigkeiten können allgemein durch einen Protonentransfer von einer Brønstedsäure zu einer Brønstedbase synthetisiert werden. [51, 77] Diese Art der Reaktion ist im ersten Schritt von Abbildung 5.25 gezeigt, bei der das imidazolbasierte Ausgangsmolekül mit Salzsäure umgesetzt wird. Daraufhin folgt im zweiten Schritt die Salzmetathese, bei der das Chloridanion durch ein Thiocyanatanion substituiert wird. Eine detaillierte Beschreibung der Syntheseschritte ist im Experimentalteil in Abschnitt 7.2.5 zu finden.

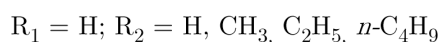
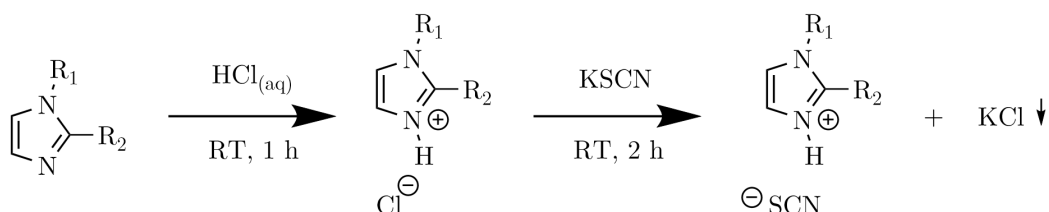


Abbildung 5.25: Syntheschema der protischen imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten.

In Abbildung 5.26 sind die Strukturformeln und Bezeichnungen der sieben synthetisierten protischen ILs dargestellt. Die Kationen, mit Ausnahme von [Him][SCN], weisen eine Methyl-, Ethyl- bzw. Butylgruppe an der ersten oder zweiten Position der Imidazoliumkationen auf.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

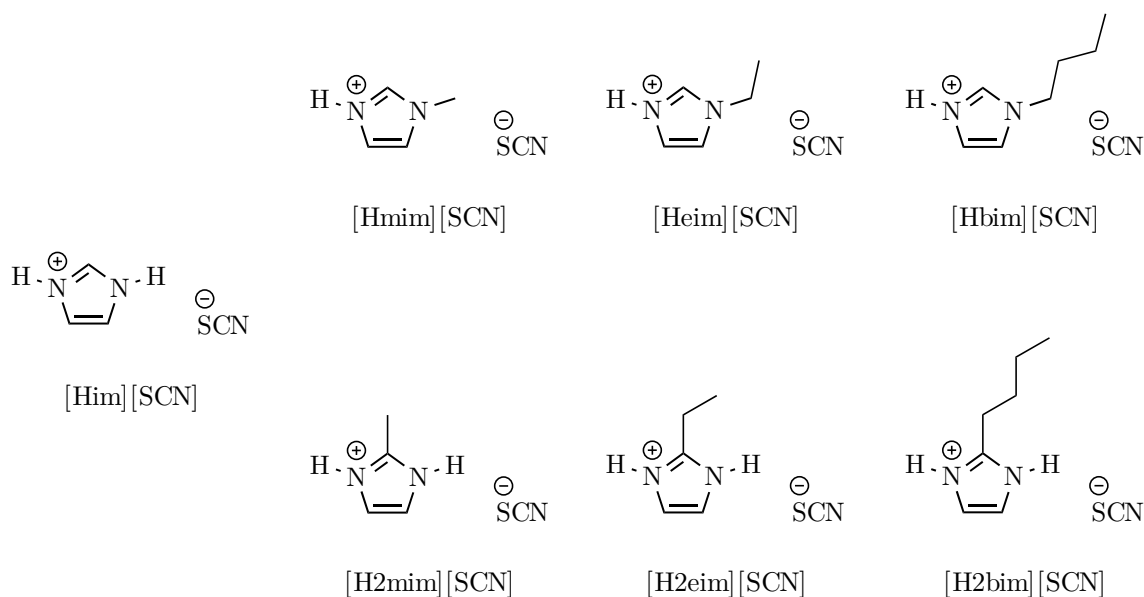


Abbildung 5.26: Übersicht über die synthetisierten protischen imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten.

### 5.4.2 Physikalische Eigenschaften

Tabelle 5.14 beinhaltet eine Übersicht über die physikalischen Eigenschaften der protischen imidazoliumbasierten ILs. Anhand der Schmelzpunkte wird ersichtlich, dass vier der Verbindungen bei Raumtemperatur fest vorliegen, während drei der Substanzen flüssig sind. Wie schon in den vorherigen Kapiteln diskutiert steht ein niedriger Schmelzpunkt auch hier in Korrelation mit längeren Alkylseitenketten. Außerdem führen die HN-Funktionalitäten der protischen ILs tendenziell zu einer Erhöhung der Schmelzpunkte, da durch die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen stabilere Strukturen entstehen können. Bei jenen ILs, deren Kationen zwei HN-Einheiten beinhalten, kann dieser Effekt verstärkt auftreten.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.14: Physikalische Eigenschaften der protischen imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten.

IL	Summenformel	$T_m$ [°C]	$T_d$ [°C]	$\mu^a$ [mPa·s]	$\rho^b$ [g·cm <sup>-3</sup> ]
[Him][SCN]	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S	106	219	–	1.355
[Hmim][SCN]	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S	45	229	–	1.267
[Heim][SCN]	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S	2	237	77.0	1.142
[Hbim][SCN]	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> S	-18	250	169.5	1.085
[H2mim][SCN]	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S	84	252	–	1.277
[H2eim][SCN]	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S	87	259	–	1.244
[H2bim][SCN]	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> S	-74	270	125.5	1.082

<sup>a</sup> Viskosität bei 25 °C.

<sup>b</sup> Dichte bei 25 °C.

Die Verbindung [H2bim][SCN] weist mit einem Schmelzpunkt von -74 °C und einer Zersetzungstemperatur von 270 °C den größten Flüssigkeitsbereich auf. Ein TG- und DSC-Diagramm dieser Substanz ist in Abbildung 5.27 dargestellt.

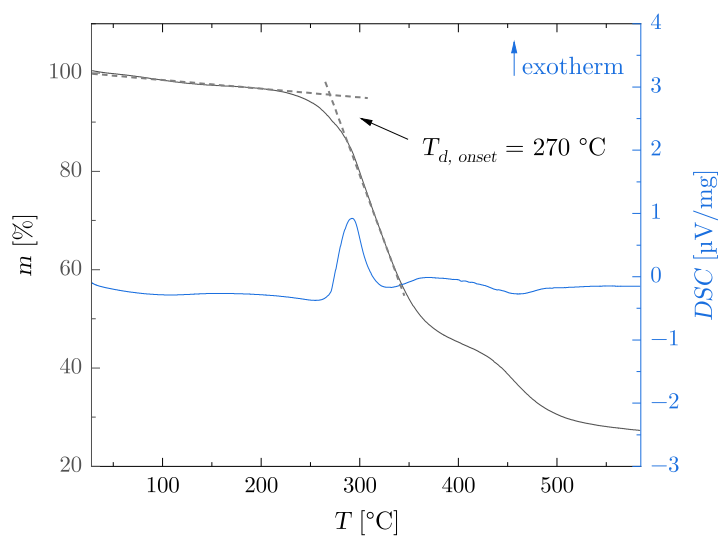


Abbildung 5.27: TG- (schwarz) und DSC-Diagramm (blau) von [H2bim][SCN]. Die Messung wurde unter Stickstoffatmosphäre in Aluminiumtiegel durchgeführt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Die Zersetzungstemperaturen aller sieben Verbindungen liegen über 210 °C und weisen damit eine hohe Temperaturstabilität auf. Es wurden Korrelationen zwischen der Konstitution und den Eigenschaften der ILs gefunden: [Him][SCN] besitzt die kleinste Kationenstruktur und weist die niedrigste Zersetzungstemperatur von 219 °C auf. Dieser Wert erhöht sich mit steigender Alkylänge innerhalb der Gruppen mit den Alkylsubstituenten an gleicher Position, wie aus Tabelle 5.14 hervorgeht. Dabei erweisen sich die ILs mit der Alkyleinheit an zweiter Position des Imidazoliumkations als stabiler, als die mit der gleichen Alkylgruppe an erster Ringposition. Ein gegensätzlicher Trend zeichnet sich für die gemessenen Dichtewerte der ILs ab, da [Him][SCN] mit 1.355 g·cm<sup>-3</sup> den höchsten Wert aufweist und die Dichte der übrigen ILs davon ausgehend mit steigender Länge der Alkylsubstituenten abnimmt. [Heim][SCN] besitzt mit 77.0 mPa·s die niedrigste Viskosität, die höchste wurde für [Hbim][SCN] mit 169.5 mPa·s gefunden. Die Viskositäten aller drei untersuchten protischen RTILs sind relativ hoch, was mit der vermehrten Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zu begründen ist.

Wie in Abbildung 5.28 gezeigt, wurde [Him][SCN] außerdem mittels Einkristalldiffraktometrie charakterisiert. Die Kristallisation erfolgte in der Raumgruppe Cmc<sub>2</sub>m. Hierbei sind die Imidazoliumkationen in einem Winkel von 85.2(12)° versetzt übereinander angeordnet. In der Kristallstruktur wurden keine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen beobachtet.

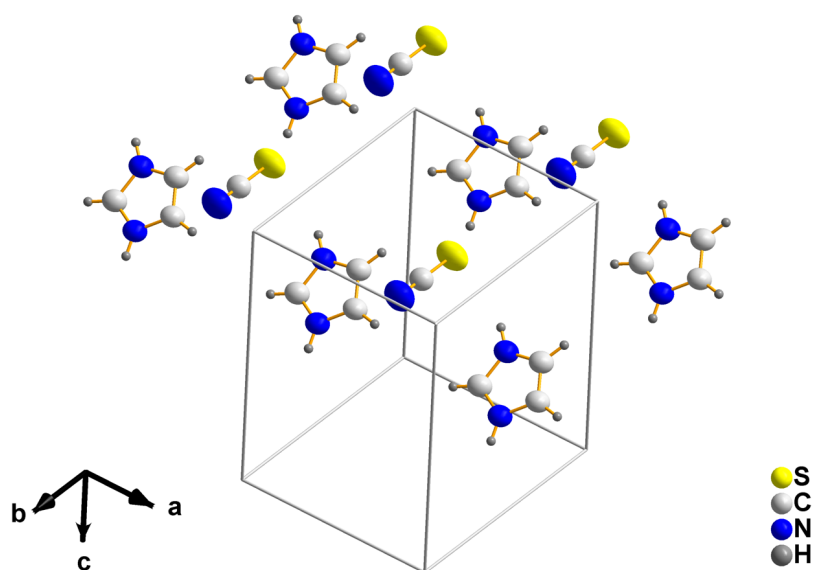
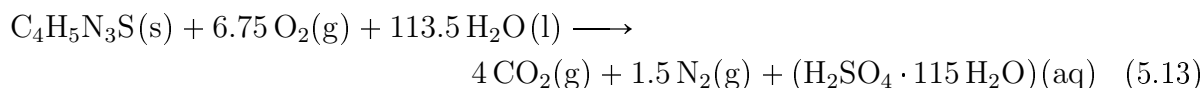


Abbildung 5.28: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Him][SCN] im festen Zustand bei 296 K, Atomverschiebungsellipsoide sind auf dem 50 %-Wahrscheinlichkeitsniveau gezeichnet.

### 5.4.3 Theoretische thermodynamische Leistungsparameter

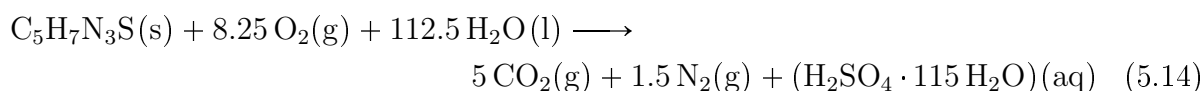
Die Bestimmung der Standardbildungsenthalpie von [Him][SCN] erfolgte auf Grundlage von Reaktionsgleichung 5.13:

[Him][SCN]:

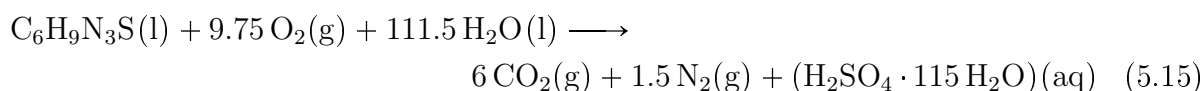


Folgende Reaktionsgleichungen wurden für die Berechnung der Standardbildungsenthalpien der protischen ILs mit Alkylsubstitution an der 1-Position des Imidazoliumkations verwendet:

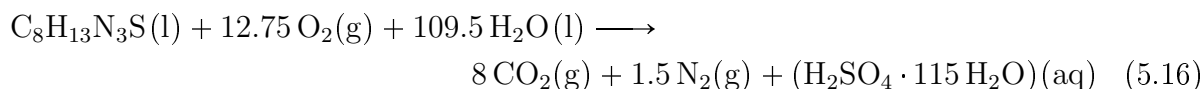
[Hmim][SCN]:



[Heim][SCN]:

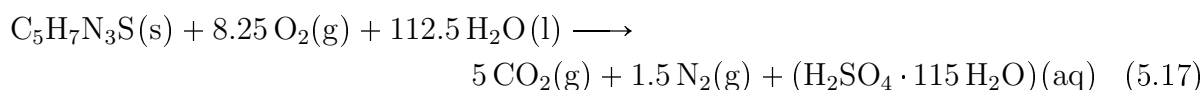


[Hbim][SCN]:



Die Reaktionsgleichungen, die der Bestimmung der Standardbildungsenthalpie der protischen ILs mit Alkylsubstitution an der 2-Position des Imidazoliumkations zugrunde liegen, lauten:

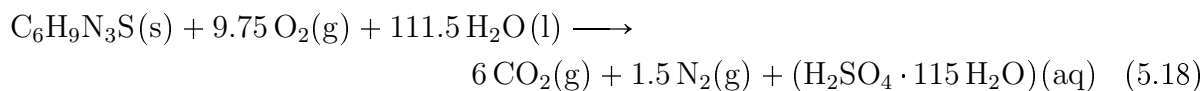
[H2mim][SCN]:



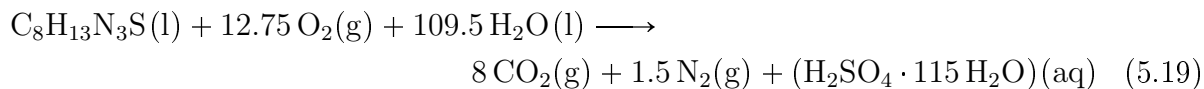


## 5 Ergebnisse und Diskussion

[H2eim][SCN]:



[H2bim][SCN]:



Die Details zur Bestimmung der Standardbildungsenthalpie ist in Tabelle 5.15 für die IL [Heim][SCN] angegeben. Für diese Verbindung wurde ein Wert von  $48.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 3.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ermittelt. Die Daten zu den übrigen protischen imidazoliumbasierten ILs befinden sich im Anhang.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.15: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Heim][SCN].

	[Heim][SCN] (1)	[Heim][SCN] (2)	[Heim][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	155.22	155.22	155.22
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.49969	0.50155	0.50473
$m_{\text{C9-Kapsel}}$ [g]	0.11494	0.11666	0.11499
$\Delta_c U^\circ_{\text{C9-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18782	18782	18782
$Q_{\text{ext. 1, C9-Kapsel}}$ [J]	2159	2191	2160
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.5743	1.5846	1.5901
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-27767	-27811	-27809
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	73.0	74.0	73.8
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	52.04	57.77	52.34
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-27663	-27696	-27705
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-4294	-4299	-4301
$\Delta_f H_m^\circ(l)$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	44.7	49.8	51.3
<b><math>\emptyset \Delta_f H_m^\circ(l) =</math></b>	<b>48.6 kJ·mol<sup>-1</sup></b>	<b><math>\pm</math> 3.5 kJ·mol<sup>-1</sup></b>	

Tabelle 5.16 fasst die Standardbildungsenthalpien sowie die errechneten Verbrennungsdaten für die protischen imidazoliumbasierten ILs zusammen. Hierbei fällt auf, dass für die drei ILs mit der Alkyleinheit an der 2-Position des Imidazoliumkations und für [Him][SCN] jeweils negative Werte ermittelt wurden. [Hmim][SCN] weist mit 58 kJ·mol<sup>-1</sup> die höchste Standardbildungsenthalpie auf. Der berechnete maximale spezifische Impuls ist für die butylsubstituierte Verbindung [Hbim][SCN] mit 318 s am höchsten und fällt zu [Him][SCN] mit 305 s ab. Bei Betrachtung der volumenspezifischen Impulse ändert sich die Abfolge durch den gegenläufigen Trend der gemessenen Dichtewerte der ILs jedoch (siehe Tabelle 5.14). Hier weisen [Hmim][SCN] und [H2eim][SCN] mit jeweils 435 s·g·cm<sup>-3</sup> die höchsten

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Werte auf. Die ermittelten adiabatischen Flammentemperaturen liegen zwischen 2733 K für [H2bim][SCN] und 2825 K für [Hbim][SCN].

Tabelle 5.16: Standardbildungsenthalpien und berechnete Verbrennungsdaten (angenommen: eingefrorene Überschallexpansion,  $\varepsilon = 330$ ,  $p_c = 10$  bar) der protischen imidazoliumbasierten ILs als Brennstoffe und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (98 wt%) als Oxidator.

IL	$\Delta_f H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$I_{\text{sp max}}$ [s]	$ROF_{I_{\text{sp max}}}$	$\rho I_{\text{sp max}}$ [s·g·cm <sup>-3</sup> ]	$T_c$ bei $I_{\text{sp max}}$ [K]
[Him][SCN]	-11	305	3.1	433	2777
[Hmim][SCN]	58	312	3.4	435	2816
[Heim][SCN]	49	314	3.6	428	2822
[Hbim][SCN]	11	318	4.0	418	2825
[H2mim][SCN]	-68	309	3.5	432	2776
[H2eim][SCN]	-73	312	3.7	435	2790
[H2bim][SCN]	-438	311	4.2	420	2733

Die vier ILs, deren spezifische Impulswerte in Abbildung 5.29 (a) aufgetragen sind, verfügen allesamt über keine Alkylsubstituenten an der 2-Position des Imidazoliumkations. Dieses Diagramm verdeutlicht, dass die  $I_{\text{sp}}$ -Maximalwerte mit steigender Alkylkettenlänge der Substituenten an der 1-Position zunehmen. In Abbildung 5.29 (b) ist der Verlauf der  $\rho I_{\text{sp}}$ -Werte dieser ILs über das  $ROF$  dargestellt. Hier modifiziert sich die Abfolge dahingehend, dass die beiden Feststoffe [Him][SCN] und [Hmim][SCN] höhere  $\rho I_{\text{sp}}$ -Maximalwerte als die beiden Flüssigkeiten [Heim][SCN] und [Hbim][SCN] aufweisen. Dies ist auf die höheren Dichten der Feststoffe bei 25 °C zurückzuführen, welche in diese Berechnung einfließen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

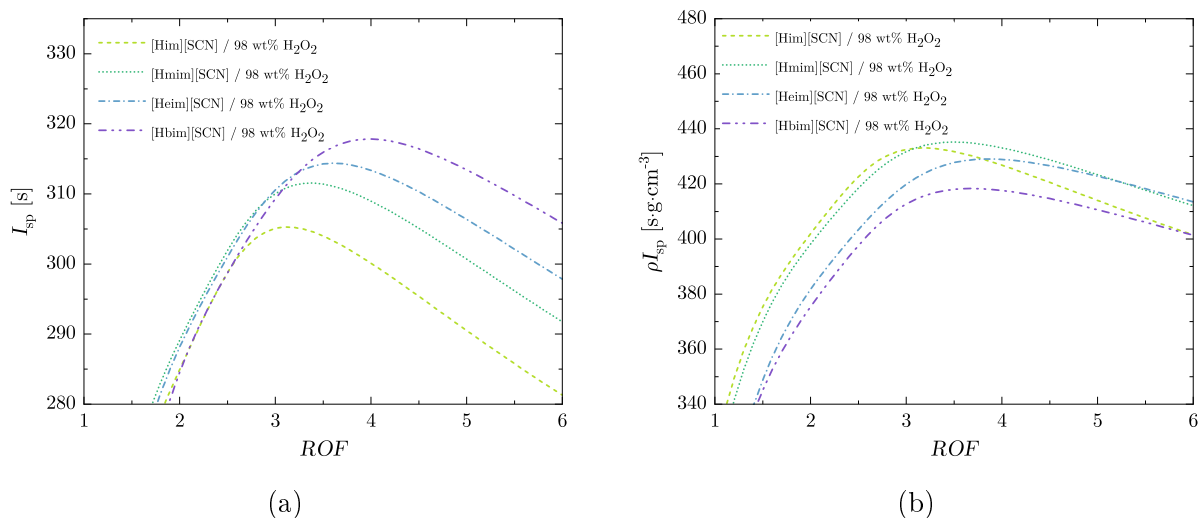


Abbildung 5.29: Vergleich des (a) spezifischen Impulses und (b) volumenspezifischen Impulses über das Oxidator zu Brennstoffverhältnis von den protischen ILs ohne Alkylsubstituenten an der 2-Position.

In Abbildung 5.30 (a) sind die Werte für den spezifischen Impuls für alle protischen imidazoliumbasierten ILs ohne Alkylsubstituenten an der 1-Position des Imidazoliumkations zu sehen. Die Werte für [Him][SCN] sind analog zu Abbildung 5.29 in hellgrüner Farbe dargestellt. Bei Betrachtung der  $I_{sp}$ -Maxima dieser ILs ergibt sich eine andere Abfolge als bei den zuvor diskutierten, da der  $I_{sp \max}$  von [H2bim][SCN] trotz längerer Alkyleinheit etwas unter dem Wert von [H2eim][SCN] liegt. Die Beobachtung, welche in Abbildung 5.30 (b) gemacht werden kann, deckt sich hingegen mit der aus Abbildung 5.29 (b): der  $\rho I_{sp \max}$  von [H2bim][SCN] liegt mit einem Wert von 420 s·g·cm<sup>-3</sup> tiefer als die Werte der drei bei RT festen ILs.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

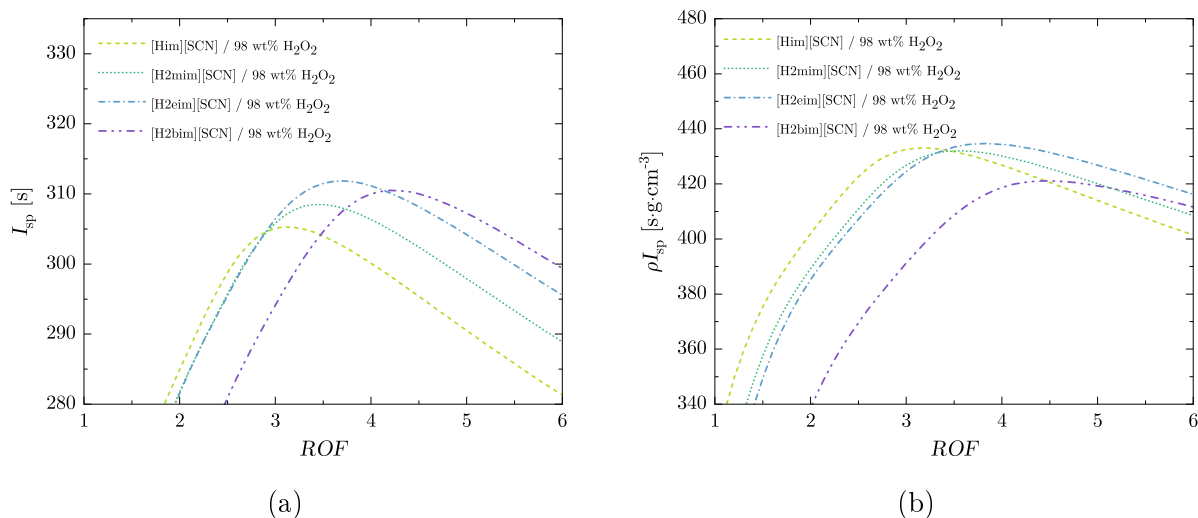


Abbildung 5.30: Vergleich des (a) spezifischen Impulses und (b) volumenspezifischen Impulses über das Oxidator zu Brennstoffverhältnis von den protischen ILs ohne Alkylsubstituenten an der 1-Position.

### 5.4.4 Hypergoles Zündverhalten

In Abbildung 5.31 sind Sequenzen eines Tropfversuchs mit der festen Substanz [Him][SCN] als Brennstoff unten und dem sich von oben nähernden Oxidatortropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) dargestellt. Nach Kontakt von Oxidator und Brennstoff findet die Zündung dieser Kombination innerhalb einer bemerkenswert kurzen Zeitspanne von 7.3 ms statt.

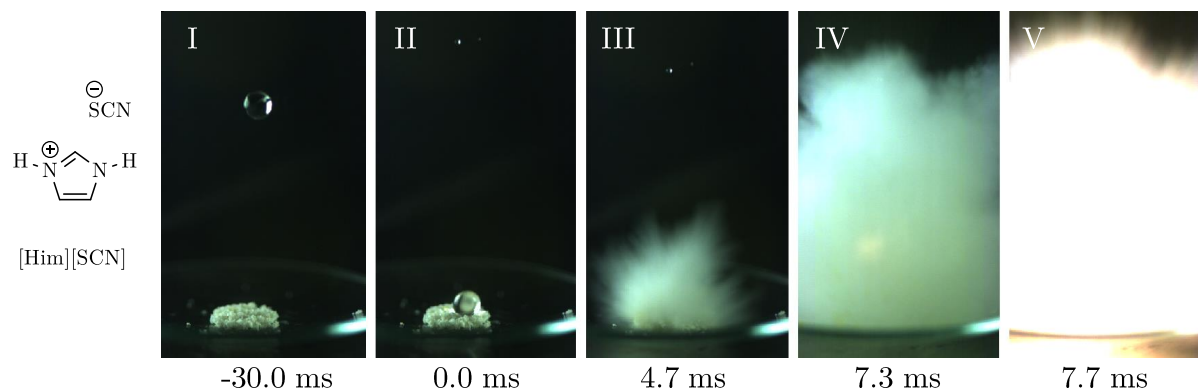


Abbildung 5.31: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Him][SCN] als Brennstoff und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 5.32 sind die Ausschnitte eines Tropfversuchs der IL [H2mim][SCN] dargestellt. Der Zündverzug steigt durch eine zusätzliche Methylgruppe an der 2-Position des Imidazoliumgrundgerüsts bereits auf 16.5 ms und liegt damit mehr als doppelt so hoch als der Wert von [Him][SCN] von 7.3 ms.

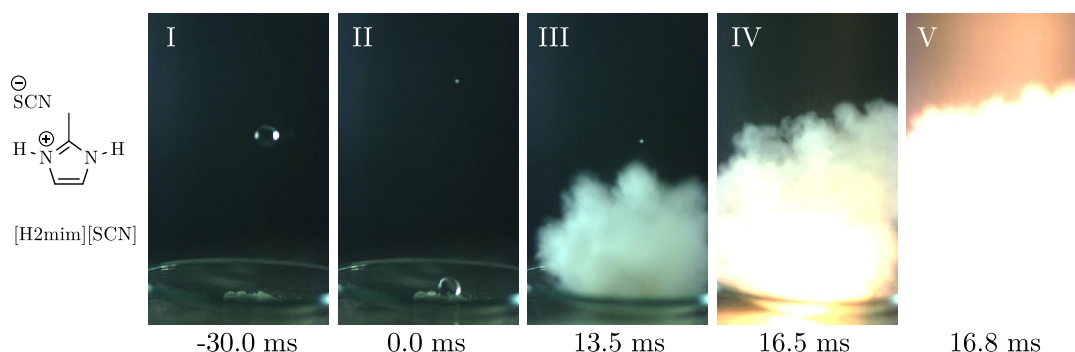


Abbildung 5.32: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [H2mim][SCN] als Brennstoff und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT.

Durch Verlängerung der Alkylkette an der 2-Position erhöht sich der Zündverzug über 20.2 ms für [H2eim][SCN] auf einen Wert von 28.4 ms für [H2bim][SCN]. Diese Substanz liegt, anders als die zuvor diskutierten, bei RT als Flüssigkeit vor, wie auch in Abbildung 5.33 erkennbar ist.

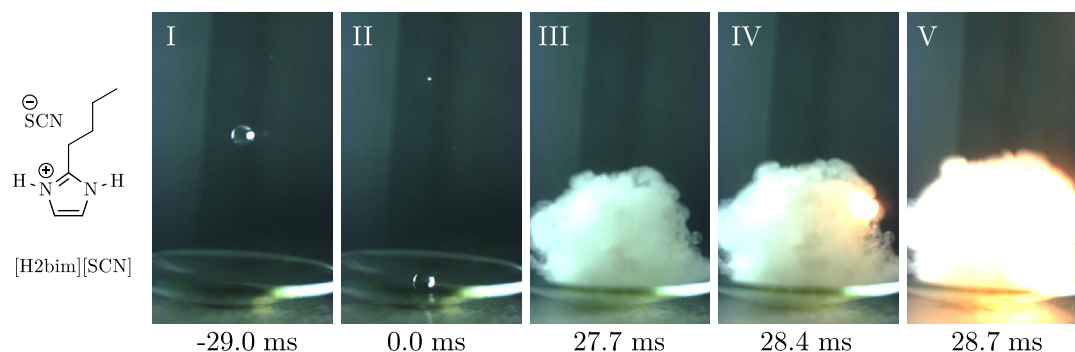


Abbildung 5.33: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [H2bim][SCN] als Brennstoff und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT.

Eine Zusammenfassung der durchschnittlichen Zündverzüge, die für die protischen imidazoliumbasierten ILs ermittelt wurden, sowie die daraus resultierenden Standardabweichungen finden sich in Tabelle 5.17.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.17: Ergebnisse der Tropfversuche der protischen imidazoliumbasierten ILs als Brennstoffe und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator: durchschnittliche Zündverzögerungen aus drei Versuchen und zugehörige Standardabweichungen.

IL	$IDT$ [ms]	$SD_{IDT}$ [ms]
[Him][SCN]	7.3	0.7
[Hmim][SCN]	23.0	1.8
[Heim][SCN]	42.8	0.9
[Hbim][SCN]	46.1	0.9
[H2mim][SCN]	16.5	0.5
[H2eim][SCN]	20.2	0.5
[H2bim][SCN]	28.4	1.6

Die Korrelation zwischen der chemischen Struktur der Kationen und den durchschnittlichen Zündverzögerungen ist durch das Balkendiagramm in Abbildung 5.34 visualisiert. Dabei werden die Alkyleinheiten der ILs jeweils von außen nach innen kürzer, somit ergibt sich eine einheitliche Farbcodierung für ILs mit butyl- (dunkelblau), ethyl- (hellblau) und methylsubstituierten (grün) Kationen. Die unsubstituierte IL [Him][SCN] ist gelb gekennzeichnet. Insgesamt offenbart diese Darstellung, dass die Zündverzögerungen sich mit zunehmender Länge der Alkyleinheiten innerhalb der Gruppen der an 1- bzw. 2-Position alkylierten Kationen erhöhen. Die Zunahme der Zündverzögerungen bei steigender Alkylsubstituentenlänge deckt sich mit den Resultaten der Tropfversuche aus Kapitel 5.1.4. Dieses Ergebnis kann auf sterische Effekte und zusätzlich – im Falle von RTILs – auf eine steigende Viskosität zurückgeführt werden. Darüber hinaus sind bei ILs mit der gleichen Alkylkettenlänge die Zündverzögerungen für jene ILs kürzer, bei welchen sich die Alkyleinheiten an der 2-Position befinden. Dies indiziert, dass die HN-Funktionalität der protischen ionischen Flüssigkeiten die hypergole Reaktion mit Wasserstoffperoxid begünstigt. Dies wird besonders deutlich, wenn man den Zündverzögerungswert von [Him][SCN] betrachtet, welcher mit einem Durchschnittswert von 7.3 s außerordentlich kurz ist. Dieser Feststoff bietet nicht nur die Möglichkeit als Additiv in RTILs deren Zündigenschaften zu verbessern, wie in Kapitel 5.6.1 diskutiert wird, sondern öffnet auch die Tür zu hypergolen hybriden Treibstoffen. Diesbezügliche Untersuchungen sind perspektivisch Gegenstand zukünftiger Arbeiten auf diesem Gebiet.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

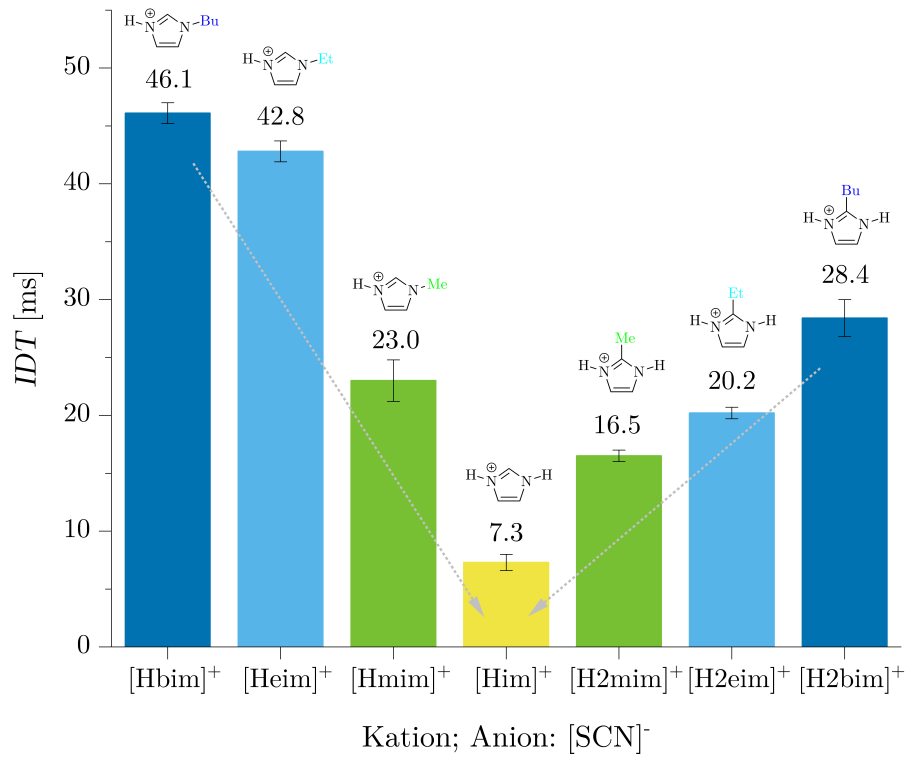


Abbildung 5.34: Zündverzögerungen der protischen imidazoliumbasierten ILs und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%).



## 5.5 Zusammenhänge der Kationenstruktur und des Zündverhaltens

Im folgenden Kapitel werden die Eigenschaften aller in dieser Arbeit synthetisierten ionischen Flüssigkeiten hinsichtlich ihres Zündverhaltens unter verschiedenen Aspekten analysiert. Daraus kann nicht nur geschlussfolgert werden, welche der Struktureigenschaften für ein kurzes Zündverhalten besonders günstig, sondern auch, welche Merkmale beim Design neuer ILs zu berücksichtigen sind. Bei der Auswertung ist zu beachten, dass die Tropfversuche nicht alle am gleichen Tag durchgeführt wurden. Parameter wie die Umgebungstemperatur und die Wasserstoffperoxidkonzentration wurden zwar möglichst konstant gehalten, trotzdem ist keine vollständige Vergleichbarkeit gegeben. Um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten wurde auf die Einbeziehung der Standardabweichungen der Zündverzögerungen in diesem Kapitel verzichtet, die Werte können den Kapiteln 5.1 bis 5.4 entnommen werden.

### 5.5.1 Die Rolle von molarer Masse und Aggregatzustand

In Abbildung 5.35 ist die molare Masse aller untersuchten ionischen Flüssigkeiten gegen deren Zündverzug aufgetragen. Es wird eine Tendenz dahingehend sichtbar, dass eine geringe molare Masse einen positiven Einfluss auf die Zündverzögerungen haben kann. Eine geringe molare Masse hat eine hohe Konzentration an Thiocyanatanionen zur Folge, was für diesen Effekt verantwortlich sein kann. Zudem kann im Falle von sterisch anspruchsvollen Kationen auch eine Abschirmung des Anions zu einer Verzögerung der Zündung beitragen. Allerdings führt eine geringe molare Masse nicht automatisch zu einem kurzen Zündverzug, da auch andere strukturelle und physikalische Eigenschaften eine Rolle spielen. Ein Beispiel hierfür ist der Datenpunkt, der links oben im Diagramm etwas außerhalb der anderen liegt: Es handelt sich hierbei um die IL  $[S_{111}][SCN]$ , die trotz einer eher niedrigen molaren Masse einen vergleichsweise hohen Zündverzug aufweist.

Die molare Masse steht direkt oder indirekt auch in Zusammenhang mit anderen Eigenschaften, wie im Folgenden diskutiert wird.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

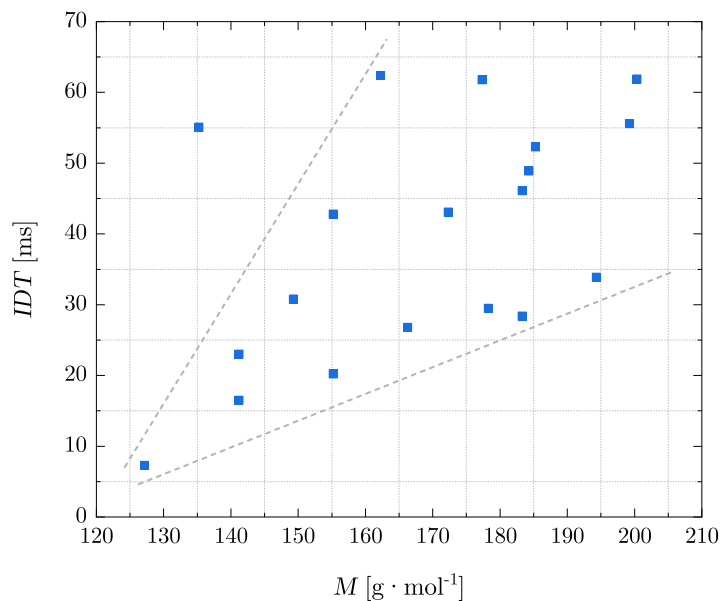


Abbildung 5.35: Durchschnittliche Zündverzögerungen der ILs in Abhängigkeit ihrer molaren Masse.

Eine eingeschränkte Korrelation besteht zwischen dem Schmelzpunkt der ILs und der molaren Masse. Der Zusammenhang der beiden Größen ist in Abbildung 5.36 für die ILs, deren Schmelzpunkt bestimmt werden konnte, veranschaulicht. Dabei stellen die grünen Quadrate jene ILs dar, welche bei RT flüssig vorliegen; die blauen Dreiecke symbolisieren feste ILs. Es ist zu erkennen, dass die ILs mit niedrigeren molaren Massen fest vorliegen, bei höheren molaren Massen verschiebt sich die Tendenz zum flüssigen Aggregatzustand. Eine Ausnahme scheint [Cmmim][SCN] zu bilden, das aufgrund der Carboxygruppe und den daraus resultierenden starken intermolekularen Wechselwirkungen den höchsten Schmelzpunkt aufweist.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

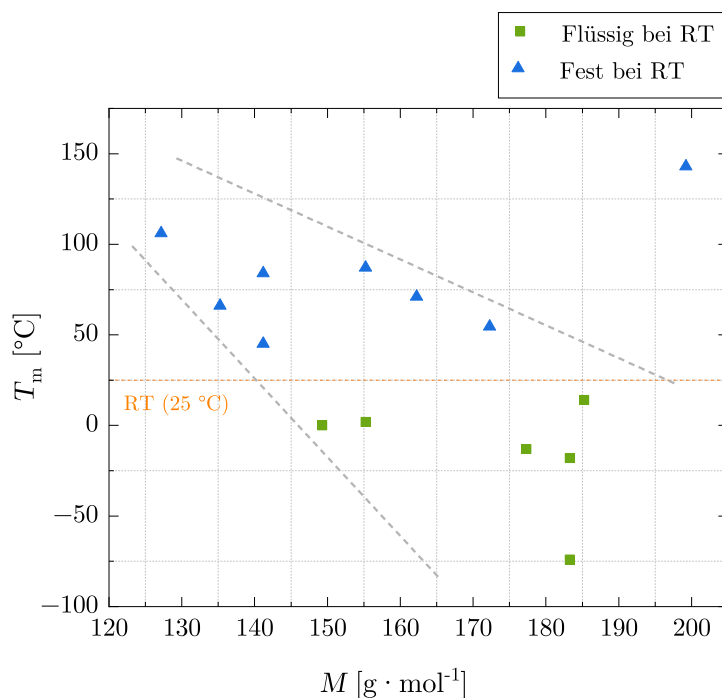


Abbildung 5.36: Auftragung der Schmelzpunkte der ILs gegen ihre molare Masse.

### 5.5.2 Zusammenhang von Viskosität bzw. Dichte und Zündverzug

Die Viskosität der bei 25 °C flüssigen ILs wurde in Abbildung 5.37 gegen den Zündverzug aufgetragen. Hierbei wurde auf [Pyrr<sub>14</sub>][SCN] verzichtet, da diese mit einer Viskosität von 549.0 mPa·s den Wert der anderen ILs bei weitem übersteigt und somit eine gemeinsame übersichtliche Darstellung erschwert hätte. Für hypergole ILs mit WFNA (weißer rauchender Salpetersäure) als Oxidationsmittel wurde von Zohari *et al.* eine inverse Relation zwischen der Viskosität und dem Zündverzug gefunden. [37] Für die untersuchten thio-cyanatbasierten ILs mit Wasserstoffperoxid als Oxidator lässt sich aus Abbildung 5.37 ein ähnlicher Trend zwar erahnen, allerdings wurden innerhalb dieser Arbeit zu wenige RTILs untersucht um eine klare Beziehung in dieser Hinsicht festzustellen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

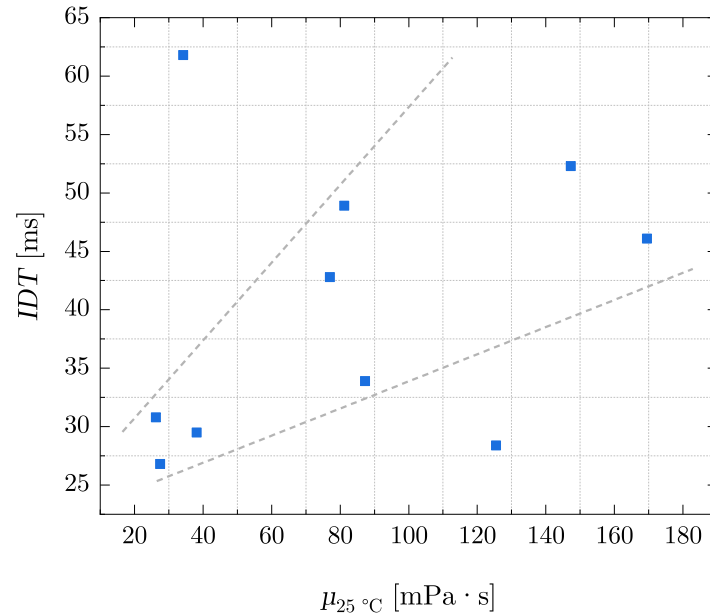


Abbildung 5.37: Durchschnittliche Zündverzögerungen der ILs in Abhängigkeit ihrer Viskosität.

Bei Betrachtung des Zusammenhangs zwischen der Dichte der ILs und dem Zündverzug ist ebenfalls kein eindeutiger Trend erkennbar. Die entsprechenden Werte sind in Abbildung 5.38 aufgetragen. Zusätzlich wurden in diesem Diagramm auch die Aggregatzustände der ILs bei RT vermerkt, hierbei stellen grüne Quadrate flüssige ILs dar, blaue Dreiecke entsprechen fest vorliegenden Substanzen. Aus dieser Auftragung geht hervor, dass die Dichte fester ILs bei RT meist höher liegt als die von Flüssigen. Weiterhin ist auffällig, dass die vier ILs mit den kürzesten Zündverzögerungen fest sind.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

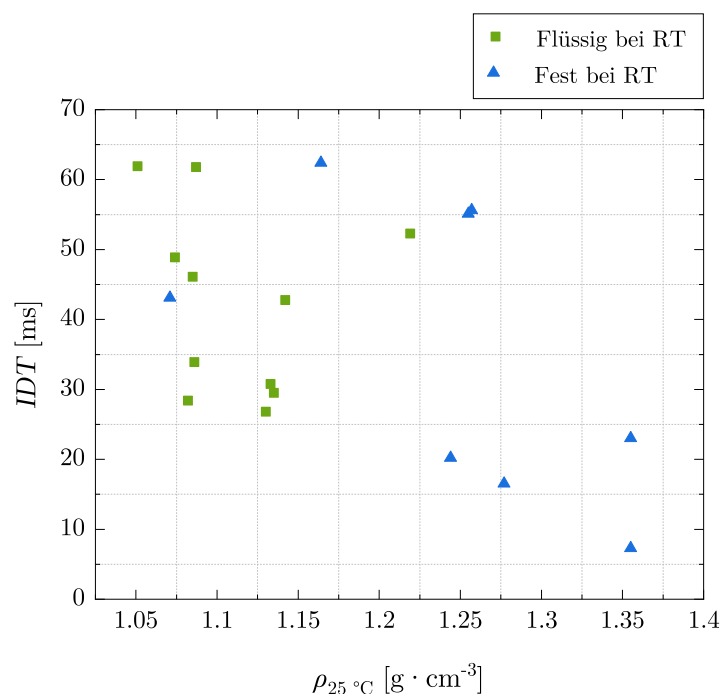


Abbildung 5.38: Durchschnittliche Zündverzögerungen der ILs in Abhängigkeit ihrer Dichte bzw. ihres Aggregatzustands bei RT.

### 5.5.3 Unterschiede zwischen protischen und aprotischen ILs

In diesem Kapitel werden die sauerstoffhaltigen ionischen Flüssigkeiten nicht mitbetrachtet, da sie sich in diesem Fall nicht eindeutig zuordnen lassen. Sie weisen durch ihre Hydroxy- und Carboxyfunctionalitäten zwar einen protischen Charakter auf, allerdings befinden sich die funktionellen Gruppen nicht direkt am Grundgerüst der Kationen und sind somit strukturell in dieser Hinsicht nur bedingt mit den anderen ILs vergleichbar.

#### **Einfluss auf den Zündverzug**

In Abbildung 5.39 ist nochmals der Zusammenhang zwischen molarer Masse und Zündverzug veranschaulicht. Die aprotischen ILs sind als blaue Dreiecke, die protischen als orange Quadrate dargestellt. Innerhalb der betrachteten Verbindungen sind die vier kürzesten Zündverzögerungen protischen und die vier längsten aprotischen ILs zuzuordnen. Der protische Charakter der Kationen kann demnach einen positiven Einfluss auf das Zündverhalten haben, jedoch scheint dieses Merkmal je nach Ausprägung der anderen strukturellen Eigenschaften mehr oder weniger stark ins Gewicht zu fallen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

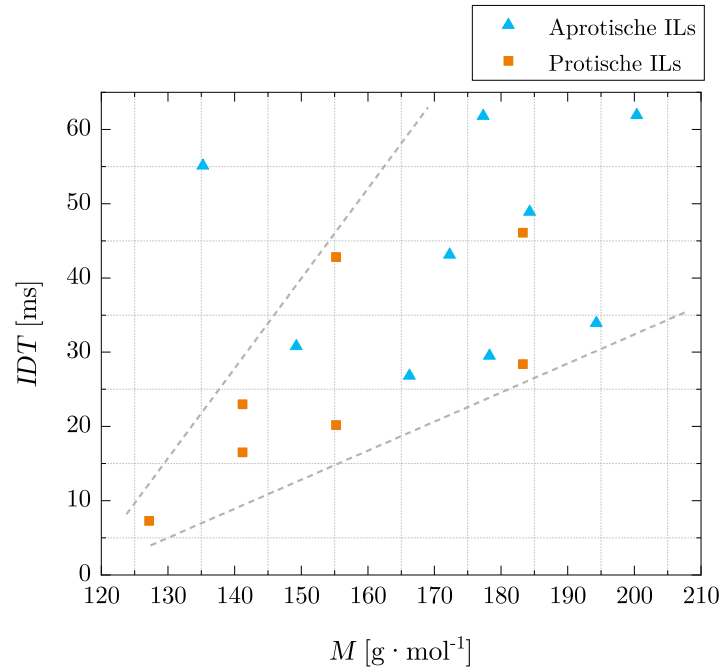


Abbildung 5.39: Durchschnittliche Zündverzögerungen der ILs in Abhängigkeit ihrer molaren Masse. Unterscheidung zwischen aprotischen (blau) und protischen (orange) ILs.

### **Einfluss auf das Zersetzungsverhalten**

Durch das Auswerten der DSC-Diagramme der verschiedenen ILs konnte festgestellt werden, dass diese sich hinsichtlich ihres Zersetzungsverhaltens unterscheiden. So weisen einige ILs eine endotherme Zersetzungsreaktion auf, wie in Abbildung 5.40 (a) exemplarisch dargestellt. Bei anderen verläuft die Reaktion exotherm, wie das Beispiel in Abbildung 5.40 (b) zeigt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

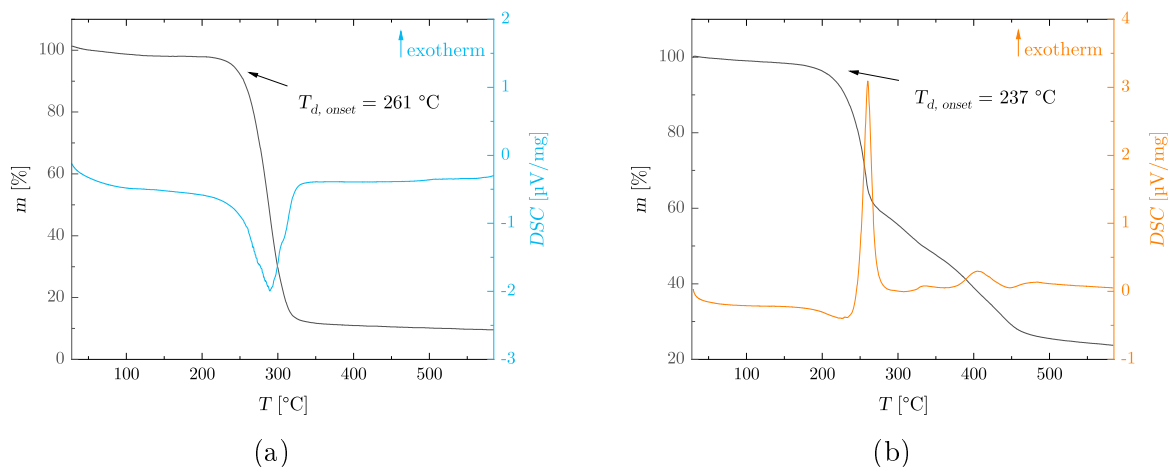


Abbildung 5.40: TG- (schwarz) und DSC-Diagramm (blau/orange) der (a) aprotischen IL  $[\text{Pyr}_{14}][\text{SCN}]$  und der (b) protischen IL  $[\text{Heim}][\text{SCN}]$ . Die Messung wurde unter Stickstoffatmosphäre in Aluminiumtieglern durchgeführt.

Durch systematische Auflistung wurde ein Zusammenhang hinsichtlich der Kationenstruktur der ILs gefunden: Alle aprotischen ILs weisen eine endotherme Zersetzungsreaktion auf, während für alle protischen ILs ein exothermer Verlauf identifiziert wurde (Tabelle 5.18). Dies lässt vermuten, dass ein Zusammenhang zwischen dem exothermen Zersetzungsverhalten bzw. der damit verbundenen Energiefreisetzung und den tendenziell kürzeren Zündverzügen der protischen ILs bestehen kann, was jedoch in weiterführenden Arbeiten analysiert werden muss.

Tabelle 5.18: Übersicht über die Natur der Kationenstruktur (aprotisch/protisch) und der DSC-Zersetzungsreaktion (exotherm/endothrm).

IL	Kationenstruktur	DSC-Zersetzungsreaktion
[EP <sub>y</sub> ][SCN]	aprotisch	endothrm
[BP <sub>y</sub> ][SCN]	aprotisch	endothrm
[AP <sub>y</sub> ][SCN]	aprotisch	endothrm
[Pyrr <sub>12</sub> ][SCN]	aprotisch	endothrm
[Pyrr <sub>14</sub> ][SCN]	aprotisch	endothrm
[Pyrr <sub>1A</sub> ][SCN]	aprotisch	endothrm
[S <sub>111</sub> ][SCN]	aprotisch	endothrm
[S <sub>112</sub> ][SCN]	aprotisch	endothrm
[S <sub>222</sub> ][SCN]	aprotisch	endothrm
[Him][SCN]	protisch	exotherm
[Hmim][SCN]	protisch	exotherm
[Heim][SCN]	protisch	exotherm
[Hbim][SCN]	protisch	exotherm
[H2mim][SCN]	protisch	exotherm
[H2eim][SCN]	protisch	exotherm
[H2bim][SCN]	protisch	exotherm

### 5.5.4 Einfluss des Grads der Ungesättigkeit

Von McCrary *et al.* wurden ILs untersucht die mit WFNA als Oxidator hypergol reagieren. [120] Hierbei wurde festgestellt, dass ein hoher Grad der Ungesättigkeit der ILs kurze Zündverzögerungen begünstigt. In Abbildung 5.41 ist der Grad der Ungesättigkeit der hier untersuchten ILs in Abhängigkeit der durchschnittlichen Zündverzögerungen dargestellt. Diese Darstellung veranschaulicht, dass kein Einfluss des Grads der Ungesättigkeit auf das Zündverhalten der ILs ableitbar ist. Somit muss dieser Parameter für das Design solcher ionischer Flüssigkeiten nicht berücksichtigt werden.



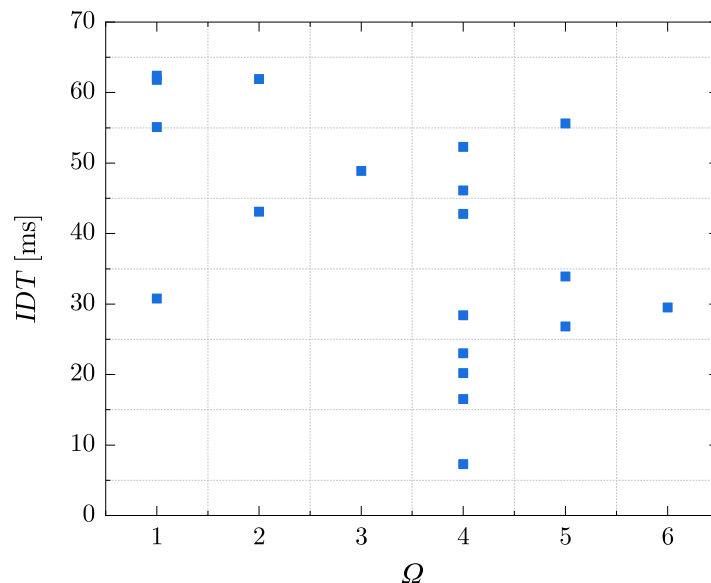


Abbildung 5.41: Durchschnittliche Zündverzögerungen der ILs in Abhängigkeit ihres Ungesättigtheitsgrads.

### 5.5.5 Atomare Zusammensetzung

Zuletzt wird im folgenden Abschnitt die atomare Zusammensetzung der ILs im Bezug auf die Zündverzögerungen diskutiert. Die sulfoniumbasierten ILs werden in diesem Abschnitt nicht berücksichtigt, da ihr zusätzliches Schwefelatom im Kation zu einer veränderten Skalierung der Diagramme führt, wodurch die Tendenzen der übrigen Werte schlechter erkennbar wären. Abbildung 5.42 (a) zeigt den Zusammenhang zwischen dem Stickstoffanteil der ILs in Gewichtsprozent und den entsprechenden Zündverzögerungen; in Abbildung 5.42 (b) ist das entsprechende Diagramm für den Schwefelgehalt dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sowohl ein steigender Stickstoff-, als auch Schwefelanteil mit kürzeren Zündverzögerungen einhergeht. Bei der Erklärung dieses Zusammenhangs besteht eine Analogie zum Einfluss der molaren Masse auf den Zündverzögerung: ein größerer Stickstoff- und Schwefelanteil führt zu einer höheren relativen Konzentration der Thiocyanatanionen und trägt damit zu kürzeren Zündverzögerungen bei.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

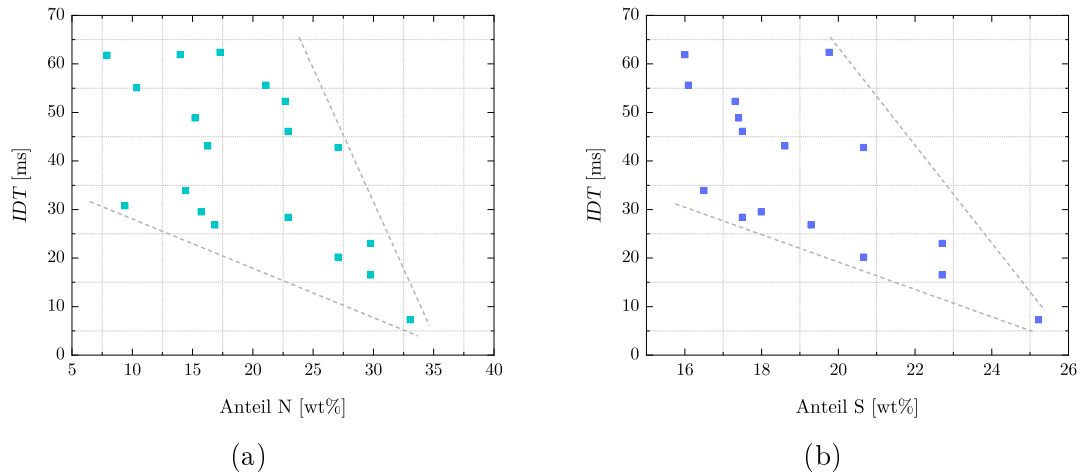


Abbildung 5.42: Zusammenhang zwischen dem (a) Stickstoff- und dem (b) Schwefelgehalt der ILs und deren Zündverzügen.

Dagegen findet sich in Abbildung 5.43 (a) ein konträres Verhalten: ein steigender Wasserstoffgehalt ist mit einer Erhöhung der Zündverzügen verbunden und deckt sich somit ebenfalls mit der oben aufgestellten Hypothese. Für den Kohlenstoffgehalt in Abbildung 5.43 (b) ist der Zusammenhang jedoch weniger deutlich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass nicht nur die Kationenkomponente Kohlenstoffatome enthält, sondern auch die Thiocyanatanionen jeweils ein Kohlenstoffatom enthalten. Somit steigert ein höherer relativer Anteil an Thiocyanatanionen den Kohlenstoffgehalt ebenfalls, was wiederum einen positiven Einfluss auf den Zündverzug hat.

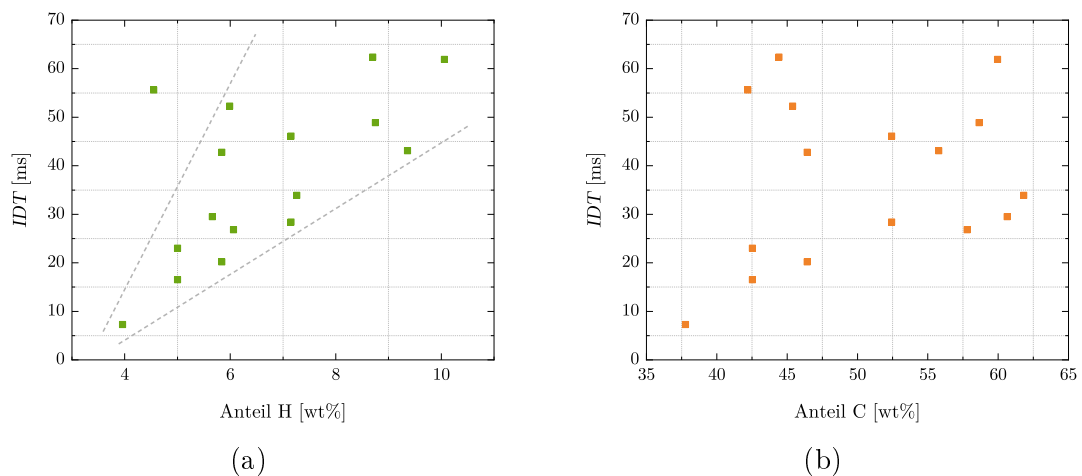


Abbildung 5.43: Zusammenhang zwischen dem (a) Wasserstoff- und dem (b) Kohlenstoffgehalt der ILs und deren Zündverzügen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Insgesamt konnten durch die verschiedenen Analysen einige strukturelle Parameter identifiziert werden, die kurze Zündverzögerungen der hypergolischen Treibstoffe begünstigen. Es wurde festgestellt, dass eine niedrige molare Masse (verbunden mit einem höheren relativen Anteil der Thiocyanatanionen), der feste Aggregatzustand und ein protischer Charakter der ILs sich positiv auf die Zündgeschwindigkeit in Tropfversuchen auswirken können. Bei flüssigen ILs kann auch eine niedrige Viskosität diesen Effekt haben. Weiterhin wurde ein Zusammenhang zwischen niedriger molarer Masse und hohem Schmelzpunkt der ILs gefunden. Dagegen konnte keine Korrelation zwischen dem Grad der Ungesättigtheit der ILs und dem Zündverzug ermittelt werden.

Besonders mit Blick auf die ionische Flüssigkeit [Him][SCN] lassen sich die gefundenen Zusammenhänge bestätigen. Sie weist mit durchschnittlich 7.3 ms den kürzesten Zündverzug auf. Die Substanz besitzt von allen untersuchten ILs die geringste molare Masse, außerdem ist ihr Kation protischer Natur und sie liegt bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand vor. Damit verkörpert diese Verbindung in optimaler Weise die Eigenschaften, für die Zusammenhänge mit kurzen Zündverzögerungen gefunden wurden.

## 5.6 Charakterisierung und Test einer entwickelten Treibstoffkombination

Im folgenden Kapitel werden, aufbauend auf den zuvor gewonnenen Erkenntnissen, der Entwicklungsprozess und die umfassende Charakterisierung des IL-Brennstoffs HIM\_35 erläutert. Abschließend wird in Abschnitt 5.6.3 die Durchführung von Heißgastests dieses Brennstoffs mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid beschrieben.

### 5.6.1 Kombination von protischen und aprotischen ILs

Die Verbindung [Him][SCN] weist in Bezug auf den Zündverzug die vorteilhaftesten Eigenschaften auf und liegt bei Umgebungsbedingungen als Feststoff vor. Aus diesem Grund wurden Mischungen von [Him][SCN] in einer bei Raumtemperatur flüssigen IL untersucht. Hierfür wurde die Verbindung [Emim][SCN] aufgrund ihrer niedrigen Viskosität, der kommerziellen Verfügbarkeit und der guten Mischbarkeit mit [Him][SCN] gewählt. Die Evaluation der Eigenschaften wurde für verschiedene Mischungsverhältnisse von [Him][SCN] und [Emim][SCN] vorgenommen (Tabelle 5.19).

Tabelle 5.19: Ermittelte Werte für Dichte und Viskosität für Lösungen von verschiedenen Anteilen an [Him][SCN] in [Emim][SCN] bei einer Temperatur von 25 °C.

IL	$\mu^a$ [mPa·s]	$\rho^b$ [g·cm <sup>-3</sup> ]
[Emim][SCN]	20.5	1.114
[Him <sub>0.05</sub> ][Emim <sub>0.95</sub> ][SCN] (HIM_05)	22.8	1.119
[Him <sub>0.15</sub> ][Emim <sub>0.85</sub> ][SCN] (HIM_15)	28.3	1.129
[Him <sub>0.25</sub> ][Emim <sub>0.75</sub> ][SCN] (HIM_25)	34.2	1.141
[Him <sub>0.35</sub> ][Emim <sub>0.65</sub> ][SCN] (HIM_35)	40.4	1.154

Wie in Abbildung 5.44 veranschaulicht, nehmen mit steigendem Anteil an [Him][SCN] sowohl die Viskosität als auch die Dichte der Mischungen zu. Aufgetragen sind die Messwerte für reines [Emim][SCN] sowie der Mischungen mit Anteilen von 5 wt%, 15 wt%, 25 wt% und 35 wt% von [Him][SCN]. Höhere [Him][SCN]-Konzentrationen wurden aufgrund der Löslichkeitsgrenze bei RT nicht berücksichtigt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

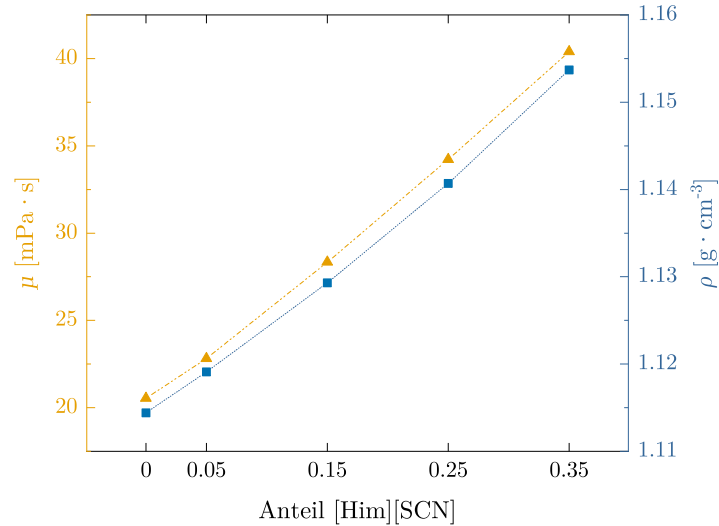


Abbildung 5.44: Gemessene Dichte und Viskosität bei 25 °C für verschiedene Anteile von [Him][SCN] in [Emim][SCN].

Die berechneten Verbrennungsdaten von [Emim][SCN] sowie von den vier Mischungen dieser ionischen Flüssigkeit mit [Him][SCN] sind in Tabelle 5.20 aufgeführt. Der theoretische maximale spezifische Impuls der Mischungen nimmt mit zunehmendem Anteil von [Him][SCN] leicht ab. So wurde für reines [Emim][SCN] als Brennstoff ein  $I_{\text{sp max}}$  von 317 s bei einem  $ROF$  von 3.8 ermittelt. Für die 35 wt%-ige Mischung wurde ein  $I_{\text{sp max}}$  von 313 s bei einem  $ROF$  von 3.6 bestimmt. Diese Tendenz wird durch die reziprok steigende Dichte der Mischungen (Tabelle 5.19) im Hinblick auf den volumenspezifischen Impuls fast vollständig kompensiert: Die Werte für den  $\rho I_{\text{sp max}}$  aller Treibstoffkombinationen betragen zwischen  $428 \text{ s}\cdot\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  und  $430 \text{ s}\cdot\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Auch die berechneten adiabatischen Flammentemperaturen aller Kombinationen liegen sehr nah beieinander.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.20: Berechnete Verbrennungsdaten (angenommen: eingefrorene Überschall-expansion,  $\varepsilon = 330$ ,  $p_c = 10$  bar) der verschiedenen Mischungen von [Him][SCN] in [Emim][SCN] als Brennstoffe und  $H_2O_2$  (98 wt%) als Oxidator.

Brennstoff	$I_{sp \max}$ [s]	$ROF_{I_{sp \max}}$	$\rho I_{sp \max}$ [ $s \cdot g \cdot cm^{-3}$ ]	$T_c$ bei $I_{sp \max}$ [K]
[Emim][SCN]	317	3.8	430	2828
[Him <sub>0.05</sub> ][Emim <sub>0.95</sub> ][SCN]	316	3.8	430	2827
[Him <sub>0.15</sub> ][Emim <sub>0.85</sub> ][SCN]	315	3.7	429	2823
[Him <sub>0.25</sub> ][Emim <sub>0.75</sub> ][SCN]	314	3.6	428	2818
[Him <sub>0.35</sub> ][Emim <sub>0.65</sub> ][SCN]	313	3.6	428	2814

Weiterhin wurden die Zündverzögerungen der Mischungen von [Him][SCN] und [Emim][SCN] als Brennstoffe und  $H_2O_2$  (97 wt%) als Oxidator mit Hilfe hypergolischer Tropfversuche bestimmt (Tabelle 5.21).

Tabelle 5.21: Ergebnisse der Tropfversuche der verschiedenen Mischungen von [Him][SCN] in [Emim][SCN] als Brennstoffe und  $H_2O_2$  (97 wt%) als Oxidator: durchschnittliche Zündverzögerungen aus drei Versuchen und zugehörige Standardabweichungen.

Brennstoff	$IDT$ [ms]	$SD_{IDT}$ [ms]
[Emim][SCN]	27.6	2.7
[Him <sub>0.05</sub> ][Emim <sub>0.95</sub> ][SCN] (HIM_05)	25.5	0.3
[Him <sub>0.15</sub> ][Emim <sub>0.85</sub> ][SCN] (HIM_15)	20.8	0.4
[Him <sub>0.25</sub> ][Emim <sub>0.75</sub> ][SCN] (HIM_25)	17.9	0.9
[Him <sub>0.35</sub> ][Emim <sub>0.65</sub> ][SCN] (HIM_35)	16.7	0.7

Die Zündverzögerungen nehmen – trotz steigender Viskosität der flüssigen Brennstoffe (siehe Tabelle 5.19) – von einem Wert von 27.6 ms für [Emim][SCN] bis hin zu 16.7 ms für die Mischung [Him<sub>0.35</sub>][Emim<sub>0.65</sub>][SCN] ab. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.45 visualisiert. Der Zündverzögerung von [Him<sub>0.35</sub>][Emim<sub>0.65</sub>][SCN] ist für einen Übergangsmetall-, bor- und hydridfreien Flüssigbrennstoff mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid bisher einzigartig. Diese neue hypergole Treibstoffkombination wird fortan HIM\_35 (Hypergolic

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Ionic Mixture 35) genannt und im nachfolgenden Kapitel weiterführend charakterisiert. Die Nomenklatur für andere Mischungsverhältnisse wird analog verwendet, z. B. HIM\_05 für  $[\text{Him}_{0.05}][\text{Emim}_{0.95}][\text{SCN}]$ .

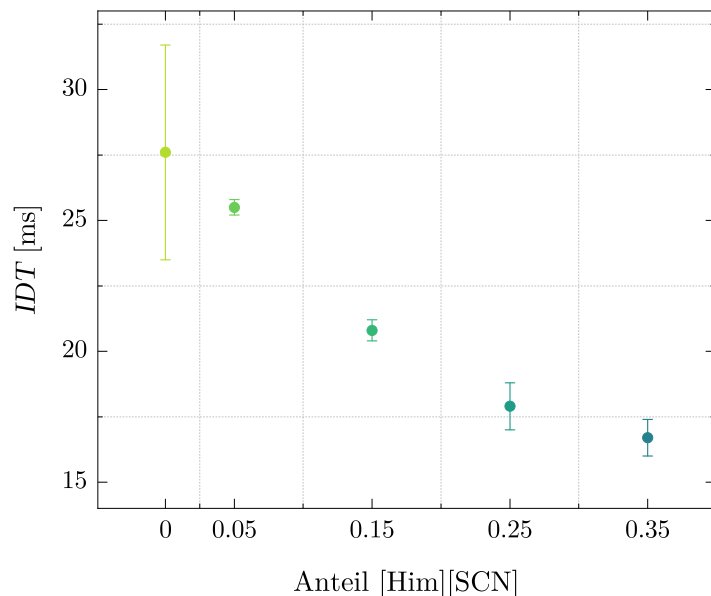


Abbildung 5.45: Graphische Darstellung der Zündverzüge für verschiedene Anteile von  $[\text{Him}][\text{SCN}]$  in  $[\text{Emim}][\text{SCN}]$ .

In den folgenden Abbildungen 5.46, 5.47 und 5.48 sind exemplarisch Sequenzen der Tropfversuche von  $[\text{Emim}][\text{SCN}]$ , HIM\_05 und HIM\_35 gezeigt. Der Zündverzug reduziert sich von reinem  $[\text{Emim}][\text{SCN}]$  ( $IDT = 27.6$  ms) um 39 % auf 16.7 ms für HIM\_35.

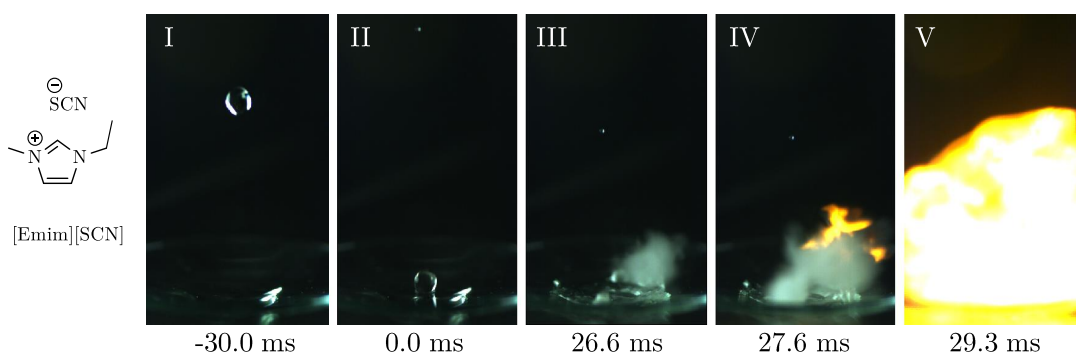


Abbildung 5.46: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit  $[\text{Emim}][\text{SCN}]$  als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

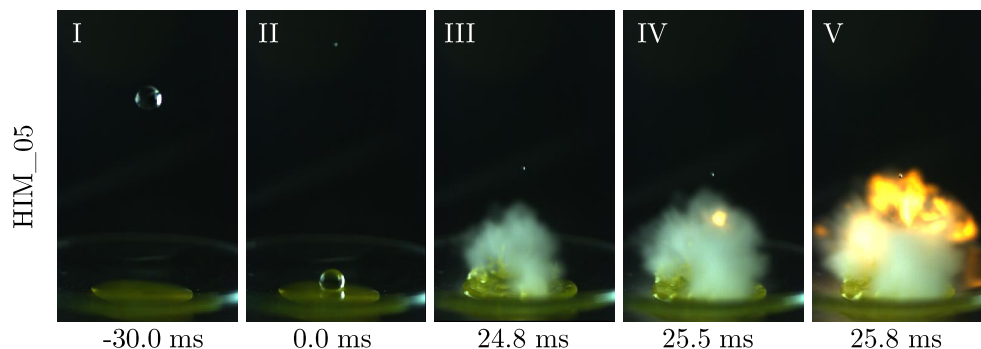


Abbildung 5.47: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit HIM\_05 als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.

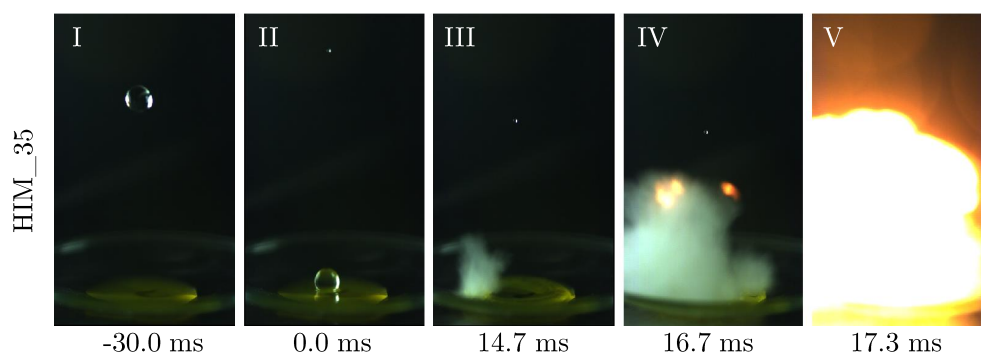


Abbildung 5.48: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit HIM\_35 als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.

### 5.6.2 Charakterisierung von HIM\_35

#### FTIR-Spektroskopie

In Abbildung 5.49 (a) sind Fotos von HIM\_35 sowie der Bestandteile [Him][SCN] und [Emim][SCN] dargestellt. Daneben sind in Abbildung 5.49 (b) die zugehörigen FTIR-Spektren von HIM\_35 (grün) sowie von [Him][SCN] (blau) und [Emim][SCN] (grau) gezeigt. Allen drei Kurven ist das ausgeprägte  $\nu(\text{SCN})$ -Signal, genauer das der CN-Streckschwingung [161], gemein. Dieses liegt bei einer Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  von ca.  $2050\text{ cm}^{-1}$  (grün hinterlegt). Im Fall von [Him][SCN] ist der protische Charakter in Form der breiten Bande der N-H-Streckschwingung um  $3000\text{ cm}^{-1}$  deutlich sichtbar. Letztere Schwingungsbande ist auch im FTIR-Spektrum von HIM\_35 in abgeschwächter Form vorhanden.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

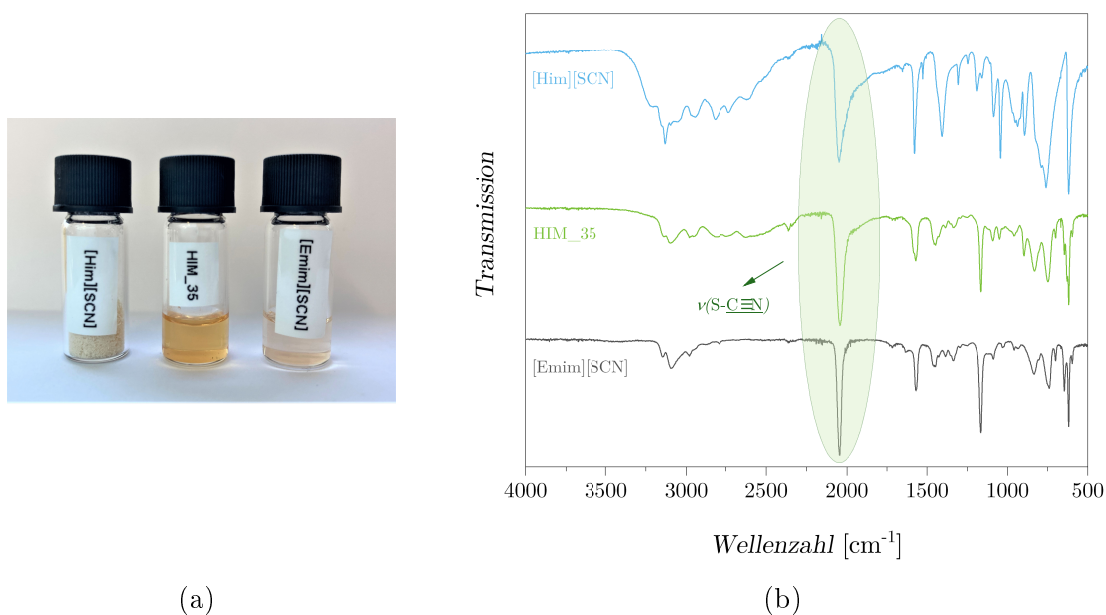


Abbildung 5.49: (a) Fotos und (b) FTIR-Spektren von [Him][SCN], HIM\_35 und [Emim][SCN].

### Thermische Stabilität

Um das thermische Verhalten der IL-Kombination zu charakterisieren, wurden simultane TG- (Thermogravimetrie) und DSC- (Dynamische Differenzkalorimetrie) Messungen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Für die Analysen wurden Aluminiumtiegel mit Deckeln verwendet. Bei den in Abbildung 5.50 gezeigten Messkurven wurde die Anfangstemperatur von 30 °C mit einer Heizrate von 10 K·min<sup>-1</sup> auf eine Endtemperatur von 600 °C erhöht. Die Zersetzungstemperatur von HIM\_35 liegt bei 256 °C.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

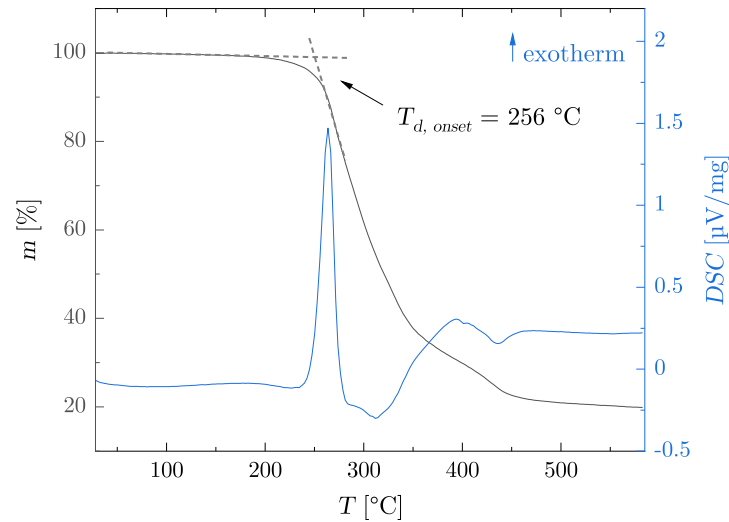


Abbildung 5.50: TG- (schwarz) and DSC-Diagramm (blau) von HIM\_35, Messung unter Stickstoffatmosphäre in Al-Tiegeln.

Für die TG- und DSC-Langzeitmessung von HIM\_35 wurde die Ausgangstemperatur von  $30^{\circ}\text{C}$  um  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  gesteigert, bis ein Wert von knapp  $100^{\circ}\text{C}$  erreicht wurde. Diese Temperatur wurde über eine Zeitspanne von 12 h konstant gehalten. Die Analyse der TG-Kurve in Abbildung 5.51 zeigt, dass über den gesamten Messzeitraum ein Gewichtsverlust von  $< 1\%$  zu verzeichnen ist. Somit ist die Langzeitstabilität des Brennstoffs unter den untersuchten Bedingungen gegeben und demzufolge ist nicht zu erwarten, dass der Brennstoff unter Standardlagerbedingungen in Tanks aus Aluminium einer thermisch induzierten Zersetzung unterliegt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

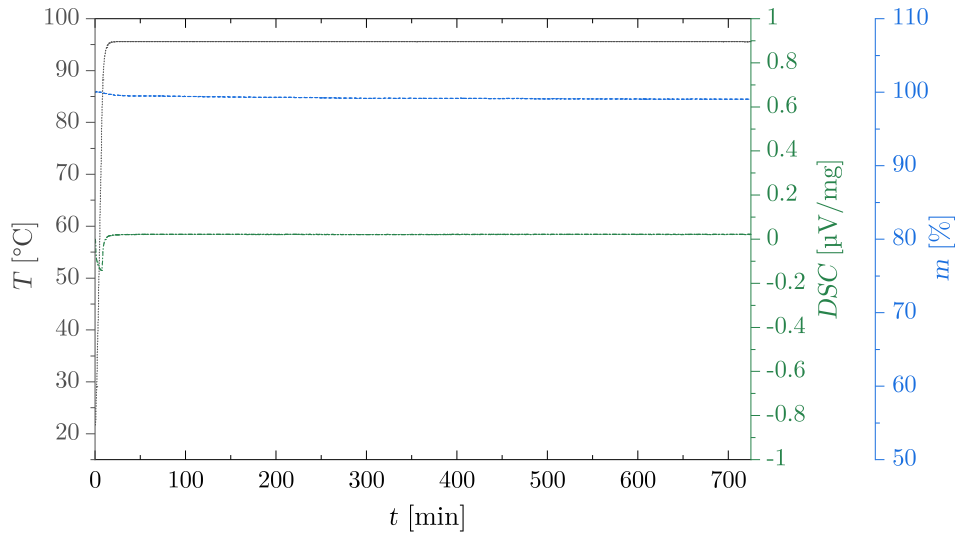


Abbildung 5.51: Temperatur (grau), DSC- (grün) and TG- (blau) Diagramm von HIM\_35, Messung unter Stickstoffatmosphäre in Al-Tiegeln.

### Temperaturabhängiges Zündverhalten

Im vorherigen Kapitel wurde das Zündverhalten der Treibstoffe bei Standardbedingungen diskutiert. Im Folgenden soll die Zündgeschwindigkeit in Abhängigkeit von äußeren Faktoren genauer betrachtet werden. Wie bereits in Kapitel 5.2.4 beschrieben, ist die Brennstofftemperatur ein ausschlaggebender Parameter. Deshalb wurde die Veränderung der Zündverzögerung von HIM\_35 bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Für diese Versuche wurde der Brennstoff mit einem Heißluftgebläse vorsichtig bis zur gewünschten Temperatur erhitzt und die Brennstofftemperatur mit einem *Optris CTlaser 4ML* Pyrometer mit einer Aufnahmegeschwindigkeit von 1000 Hz aufgezeichnet. Details zum Versuchsaufbau sind aus [162] zu entnehmen.

In Abbildung 5.52 sind die ermittelten Zündverzögerungen von HIM\_35 und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) im Temperaturbereich zwischen 20.9 °C und 68.7 °C abgebildet. Über die einzelnen Werte wurde eine auf der Arrhenius-Gleichung 5.20 basierende Fitfunktion gelegt, hierbei bezeichnet  $k$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,  $A$  den präexponentiellen Faktor,  $E_A$  die Aktivierungsenergie,  $R$  die universelle Gaskonstante von  $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $T$  die Temperatur. [143]

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (5.20)$$

## 5 Ergebnisse und Diskussion

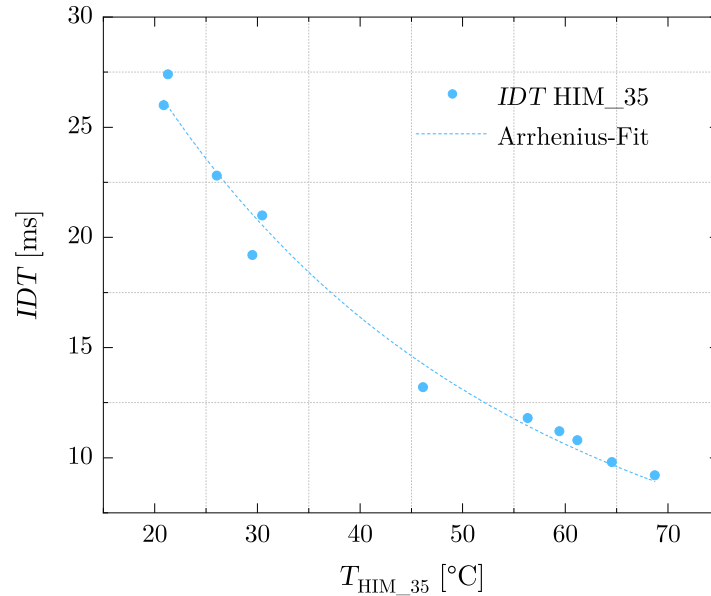


Abbildung 5.52: Temperaturabhängige Bestimmung der Zündverzögerungen von HIM\_35 in Tropfversuchen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%).

Abbildung 5.52 zeigt, dass die Zündverzögerungen mit steigenden Brennstofftemperaturen rapide sinken. Es ist anzumerken, dass die Tropfversuche für dieses Diagramm und für die Abbildungen 5.54 und 5.55 nicht mit dem Aufbau aus Kapitel 4.4 durchgeführt wurden, sondern mit dem in [162] beschriebenen. Aus diesem Grund sind die  $IDT$ s nicht vollständig mit den zuvor aufgeführten für HIM\_35 vergleichbar und die absoluten Werte stimmen nicht überein.

Der Zündverzug bei der Maximaltemperatur von  $68.7^{\circ}\text{C}$  beträgt nur etwa ein Drittel der Zündzeit bei der minimalen Temperatur von  $20.9^{\circ}\text{C}$ . Dies ist einerseits mit der allgemein vergrößerten Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen zu erklären. Andererseits spielt auch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Brennstoffs eine Rolle. Tabelle 5.22 enthält die Viskositätswerte für HIM\_35 im Temperaturbereich zwischen  $10^{\circ}\text{C}$  und  $100^{\circ}\text{C}$  in Intervallen von  $10\text{ K}$ . Zusätzlich sind auch die Werte für die IL-Mischung HIM\_30 aufgeführt, welche sich entsprechend aus 30 wt% [Him][SCN] und 70 wt% [Emim][SCN] zusammensetzt. Es ist anzumerken, dass die mittlere Laufzeit bei den Temperaturen  $90^{\circ}\text{C}$  und  $100^{\circ}\text{C}$  laut Systemstatus zu kurz waren und daher mit Vorsicht betrachtet werden müssen, wie im Anhang in Abschnitt 8.4.4 in den Tabellen 8.8 und 8.9 vermerkt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.22: Viskositätsmessungen von HIM\_30 und HIM\_35 im Temperaturbereich zwischen 10 °C und 100 °C.

$T$ [°C]	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\mu_{\text{HIM}_30}$ [mPa·s]	76.2	45.6	30.4	20.8	15.6	11.9	9.4	7.6	6.3	5.4
$\mu_{\text{HIM}_35}$ [mPa·s]	83.8	49.2	31.9	22.4	15.9	12.2	9.6	7.8	6.5	5.6

Die einzelnen Viskositätswerte von HIM\_30 und HIM\_35 sind in Abbildung 5.53 visualisiert. Mit steigender Temperatur reduziert sich die dynamische Viskosität der Substanzen. Für HIM\_35 fällt sie von 83.8 mPa·s bei 10 °C auf 5.6 mPa·s bei 100 °C. Die Viskositätskurve dieser Substanz zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die temperaturabhängige Funktion der Zündverzüge in Abbildung 5.52. Dies untermauert die bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutierte These, dass sich eine niedrige Viskosität positiv auf das Zündverhalten der hypergolen Treibstoffe auswirken kann; obgleich hier – wie zuvor angemerkt – auch die höhere Brennstofftemperatur und damit insgesamt gesteigerte Reaktivität berücksichtigt werden muss.

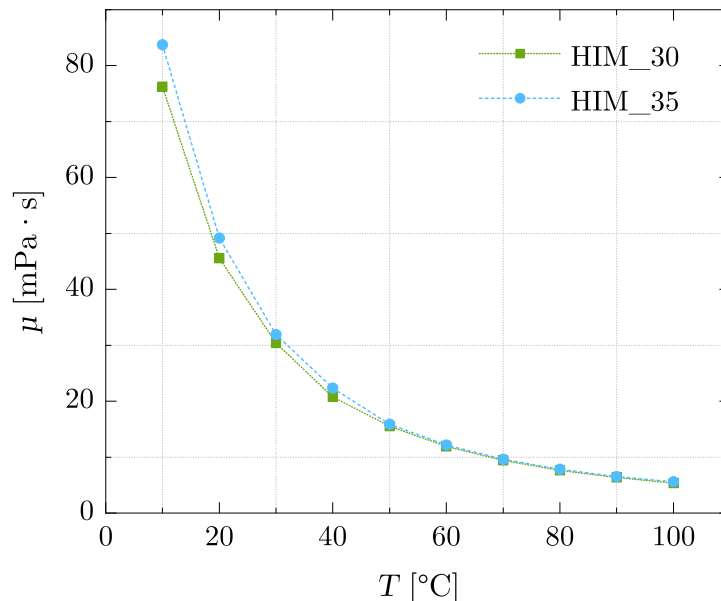


Abbildung 5.53: Temperaturabhängige Messung der dynamischen Viskosität von HIM\_30 und HIM\_35.

### Zündverhalten bei verschiedenen Wasserstoffperoxidkonzentrationen

Ein weiterer Parameter der die Geschwindigkeit der hypergolen Zündung maßgeblich beeinflusst ist die Konzentration des Oxidationsmittels Wasserstoffperoxid. Um zu evaluieren wie ausgeprägt dieser Einfluss ist, wurden Tropfversuche mit verschiedenen  $H_2O_2$ -Konzentrationen durchgeführt. Hierfür wurde ausgehend vom kommerziell verfügbaren Wasserstoffperoxid (97 wt%) durch Zugabe von Reinstwasser die Konzentration verringert und der  $H_2O_2$ -Gehalt dieser Verdünnungen durch Dichtemessungen überprüft.

Abbildung 5.54 zeigt den Vergleich der ermittelten Zündverzüge von [Emim][SCN] (grau) und HIM\_35 (blau). Die durchschnittlichen Zündverzüge beider Brennstoffe wurden durch einen Arrhenius-Fit miteinander verbunden.

Die durchschnittlichen Zündverzüge von [Emim][SCN] steigen bei niedrigeren Wasserstoffperoxidkonzentrationen signifikant stärker an als die von HIM\_35. So hat sich der Zündverzug hier zwischen den Konzentrationen 80 wt% und 97 wt% nahezu verfünffacht, während sich der der von HIM\_35 in diesem Bereich nicht einmal verdreifacht hat. Durch den Zusatz von [Him][SCN] bleibt demnach auch bei niedrigeren Oxidatorkonzentrationen eine höhere Reaktivität des Treibstoffs erhalten. Dies ist vor allem beim Einsatz des Treibstoffs in längeren Missionen relevant, da die Zersetzungsreaktion des Wasserstoffperoxids nicht vollständig verhindert werden kann und somit auch bei niedrigeren Konzentrationen eine zuverlässige Zündfähigkeit gegeben sein muss.

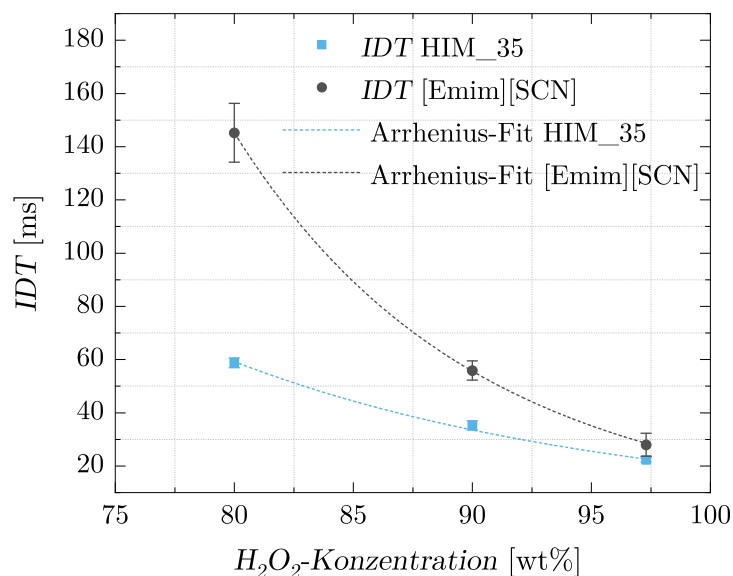


Abbildung 5.54: Zündverzüge mit Standardabweichungen von und HIM\_35 und [Emim][SCN] in hypergolen mit Wasserstoffperoxid verschiedener Konzentrationen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 5.55 sind zusätzlich zu den Zündverzügen (blau) von HIM\_35 auch die Zeiten  $t$  bis zur Dampferzeugung (*TVG*, engl. *time to vapour generation*; grau) aufgetragen. Die Werte sind für  $H_2O_2$ -Konzentrationen von 70 wt% bis 97 wt% gezeigt, wobei bei 70 wt% Wasserstoffperoxid keine Zündung mehr auftrat. Auch hier wurden die einzelnen Punkte durch einen Arrhenius-Fit verknüpft. Es zeigt sich, dass der zeitliche Abstand zwischen dem Entstehen der Dampfphase und der Zündung mit steigender  $H_2O_2$ -Konzentration abnimmt.

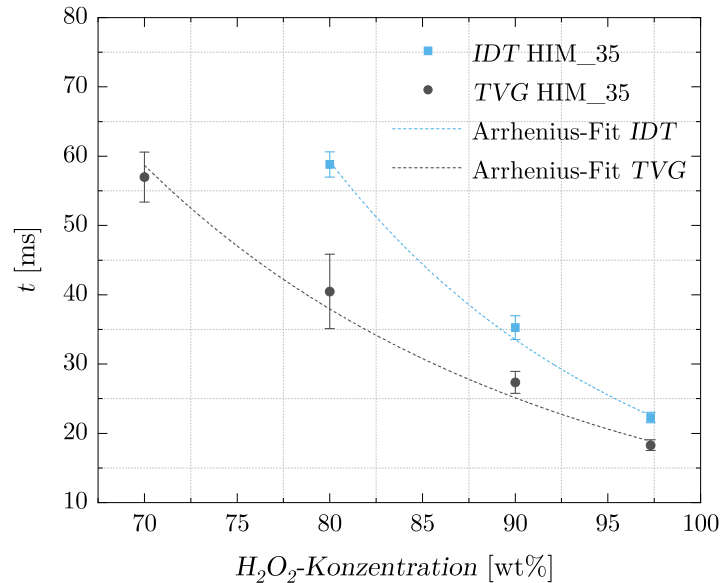


Abbildung 5.55: *IDT* und *TVG* von HIM\_35 in hypergolen Tropfversuchen mit Wasserstoffperoxid verschiedener Konzentrationen.

Für die längeren Zündverzögerungen bei niedrigeren Oxidatorkonzentrationen ist der geringere  $H_2O_2$ -Gehalt und die damit gesunkene Konzentration der reaktiven Spezies verantwortlich. Außerdem wird die Reaktion durch die erhöhte Wassermenge zusätzlich gehemmt. Bei Betrachtung der Werte für die spezifische Wärmekapazität bei 25 °C von  $H_2O$  ( $4.17 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) und  $H_2O_2$  ( $2.63 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) [163] wird ersichtlich, dass ein höherer Wassergehalt des Oxidators zur Steigerung dessen Wärmekapazität führt. Somit ist die erforderliche Energiemenge für die Temperaturerhöhung bis zur Zündtemperatur des Treibstoffs bei höherem Wassergehalt im Oxidator größer, was ebenfalls einen Beitrag zur Erklärung des Verhaltens liefert.

### Vergleich mit einer konventionellen Treibstoffkombination

In Tabelle 5.23 sind die Anforderungen hinsichtlich der optimalen und zufriedenstellenden Eigenschaften der Brennstoffe aus der Zielsetzung der Arbeit in Kapitel 3 aufgeführt. Es werden zunächst die Eigenschaften des kommerziell genutzten Brennstoffs MMH (Monomethylhydrazin) und von HIM\_35 miteinander verglichen.

Hinsichtlich der Dichte übertrifft der IL-Brennstoff die Anforderung mit einem Wert von  $1.154 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die Dichte von MMH liegt mit  $0.884 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [164] bei einem niedrigeren Wert. Dies hat insbesondere Auswirkungen auf den volumenspezifischen Impuls der Treibstoffe, wie weiter unten diskutiert wird. Die Siedetemperatur von MMH liegt bei einer Temperatur von  $87 \text{ }^\circ\text{C}$  [11]. HIM\_35 liegt dagegen bis zur Zersetzungstemperatur von  $256 \text{ }^\circ\text{C}$  flüssig vor.

Die Viskosität der molekularen Flüssigkeit MMH liegt mit  $0.96 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [164] deutlich unter der der IL-Kombination von  $40.4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Eine niedrige Viskosität ist für das Pump- und Sprühverhalten der Treibstoffe relevant. Da ILs im Allgemeinen tendenziell im höheren Viskositätsbereich liegen [139] sind sie diesbezüglich eher weniger vorteilhaft. Insgesamt liegt die Viskosität von HIM\_35 jedoch auch bei Raumtemperatur noch in einem akzeptablen Bereich. Wie aus Abbildung 5.53 hervorgeht, kann durch Aufheizen der Treibstofftanks und Strukturelemente die Viskosität signifikant verringert und damit den Anforderungen verschiedener Systeme angepasst werden.

Tabelle 5.23: Übersicht über die angestrebten Charakteristika der ILs sowie die Eigenschaften der Brennstoffe MMH und HIM\_35.

	Optimale Eigenschaften	Zufriedenstellende Eigenschaften	MMH	HIM_35
$\mu^a$ [mPa·s]	< 20	< 40	0.96 ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [164]	40.4 ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )
$\rho^b$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	> 1.0	> 0.8	0.884 ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [164]	1.154 ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )
$T_b$ bzw. $T_d$ [ $^\circ\text{C}$ ]	> 100	> 80	$T_b = 87$ [11]	$T_d = 256$

In Tabelle 5.24 erfolgt die Gegenüberstellung der beiden Brennstoffe in Kombination mit den entsprechenden Oxidationsmitteln. Der Zündverzug von MMH und NTO (Distickstofftetroxid) liegt in der Größenordnung einer Millisekunde. [118] Damit ist er deutlich geringer als die Zündverzögerungen der untersuchten IL-basierten Treibstoffe. Trotzdem ist auch die Kombination von HIM\_35 und 98 wt%igem Wasserstoffperoxid mit einem Zündverzug von weniger als 20 ms für die praktische Anwendung optimal geeignet. [136]



## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.24: Vergleich der Eigenschaften der Treibstoffkombination MMH / NTO und HIM\_35 / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (98 wt%) Parameter für die berechneten Verbrennungsdaten:  $\varepsilon = 330$ ,  $p_c = 10$  bar.

	Optimale Eigenschaften	Zufriedenstellende Eigenschaften	MMH / NTO	HIM_35 / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (98 wt%)
$IDT$ [ms]	< 20	< 50	1 [118]	16.7
$I_{sp \max}$ [s]	> 330	> 310	337	313
$\rho I_{sp \max}$ [s·g·cm <sup>-3</sup> ]	> 390	> 370	392	428
$T_c$ bei $I_{sp \max}$ [K]	< 3000	< 3100	3122	2814
Rückstandsfreie Verbrennung	✓	✓	✓	✓

In Abbildung 5.56 sind die  $I_{sp}$ -Verläufe über  $ROF$ -Werte zwischen 1 und 6 von HIM\_35 und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (98 wt%) in blau sowie von MMH und NTO in orange dargestellt. Wie in Tabelle 5.24 vermerkt ist, übersteigt der  $I_{sp \max}$  von MMH / NTO mit einem Wert von 337 s den  $I_{sp \max}$  von HIM\_35 / 98 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von 313 s.

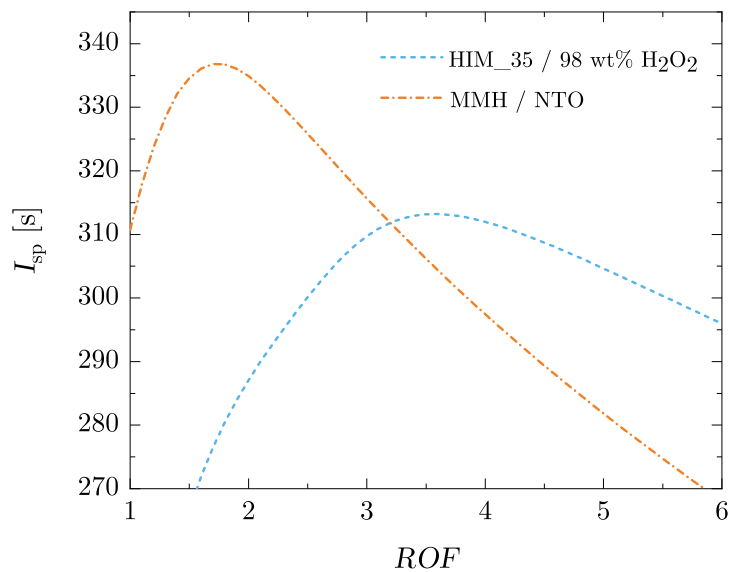


Abbildung 5.56: Vergleich des spezifischen Impulses von HIM\_35 / 98 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und von MMH / NTO.

Abbildung 5.57 zeigt die Entwicklung der volumenspezifischen Impulse dieser Treibstoffe über das  $ROF$ . Wie aus dieser Abbildung und Tabelle 5.24 zu entnehmen ist, übertrifft der

## 5 Ergebnisse und Diskussion

maximale  $\rho I_{sp \max}$  von HIM\_35 / 98 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit 428 s·g·cm<sup>-3</sup> den Wert von 392 s·g·cm<sup>-3</sup> von MMH / NTO. Somit ist die alternative Treibstoffkombination unter diesem Gesichtspunkt zu bevorzugen, da diese Eigenschaft zu kleineren Volumina der Treibstofftanks und somit einer insgesamt geringeren Strukturmasse führt.

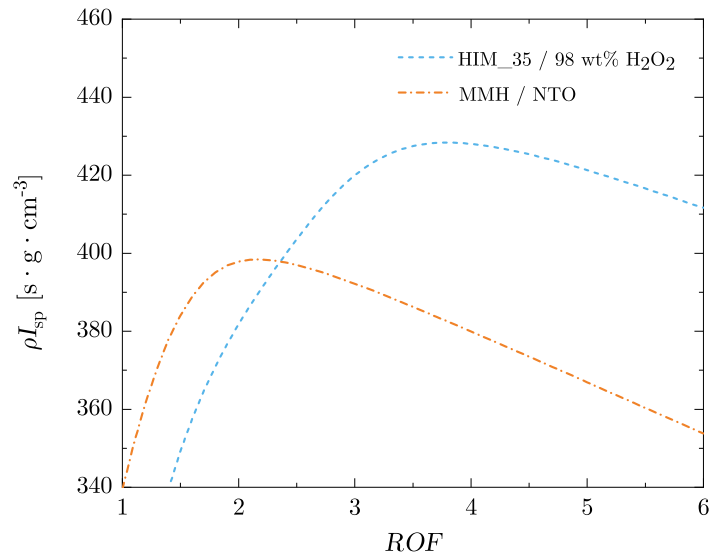


Abbildung 5.57: Vergleich des volumenspezifischen Impulses von HIM\_35 / 98 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und von MMH / NTO.

Beim Vergleich der adiabatischen Flammentemperatur  $T_c$  erreicht die Kombination aus HIM\_35 und 98 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit 2814 K beim maximalen  $I_{sp}$  einen geringeren Wert als MMH und NTO mit einer Temperatur von 3122 K. Durch das Verbrennen bei tieferen Temperaturen werden die Triebwerkskomponenten weniger stark beansprucht und es ist somit eine höhere Bandbreite an Materialien einsetzbar, die diesen Temperaturen standhalten. Ein Vorteil beider Brennstoffkombinationen ist die rückstandsfreie Verbrennung. Dies unterscheidet den Brennstoff HIM\_35 insbesondere von den zahlreichen Brennstoffkombinationen, die mangan-, kupfer- oder eisenbasierte Katalysatoren beinhalten und auf diese Weise hypergol mit Wasserstoffperoxid reagieren.

### 5.6.3 Tests der neuen Treibstoffkombination am Prüfstand M11

#### Brennstoffsynthese im großen Maßstab

In den vorangegangenen Kapiteln lag der Fokus auf der Beschreibung des IL-basierten Brennstoffs HIM\_35. Für die Heißgastests wurde jedoch die Kombination HIM\_30 herge-

## 5 Ergebnisse und Diskussion

stellt, da diese, wie in Tabelle 5.22 vermerkt, eine etwas geringe Viskosität aufweist. Der Wert für HIM\_30 liegt näher an jener, für welche die verwendeten Injektoren ausgelegt wurden. Was die physikalischen Eigenschaften betrifft verhalten sich die Brennstoffe jedoch sehr ähnlich, da sie sich in ihrer Zusammensetzung nur geringfügig unterscheiden (siehe Abschnitt 5.6.2).

Die Synthese von [Him][SCN] erfolgte analog dem in Kapitel 7.2.5 beschriebenen Vorgehen. Imidazol (43.2 g, 634 mmol) wurde in 145 ml Reinstwasser gelöst und 57.8 ml konzentrierte Salzsäure (37 wt%) hinzugefügt. Daraufhin wurde das Wasser und die überschüssige Salzsäure destillativ entfernt und das Rohprodukt Imidazoliumchlorid ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. Imidazoliumchlorid (66.3 g, 634 mmol) wurde in 350 ml Aceton und 350 ml Isopropanol gelöst. Es wurden 1.1 Äquivalente Kaliumthiocyanat (67.8 g, 697 mmol) hinzugefügt und 3 h bei RT gerührt. Nach destillativer Entfernung der Lösungsmittel wurde das Rohprodukt in Isopropanol umkristallisiert und das Endprodukt im Vakuum getrocknet. Es wurden 65.0 g (523 mmol) eines hellgelben Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 82 % entspricht.

Die Komponente [Emim][SCN] wurde bei der Firma iolitec GmbH in einer Reinheit von > 98% bezogen. Für die Herstellung des Brennstoffs HIM\_30 wurde [Him][SCN] (60.0 g, 472 mmol) bei RT unter Rühren in [Emim][SCN] (140 g, 827 mmol) gelöst. In Abbildung 5.58 ist links ein Foto der synthetisierten festen IL [Him][SCN] und rechts des Brennstoffs HIM\_30 zu sehen.

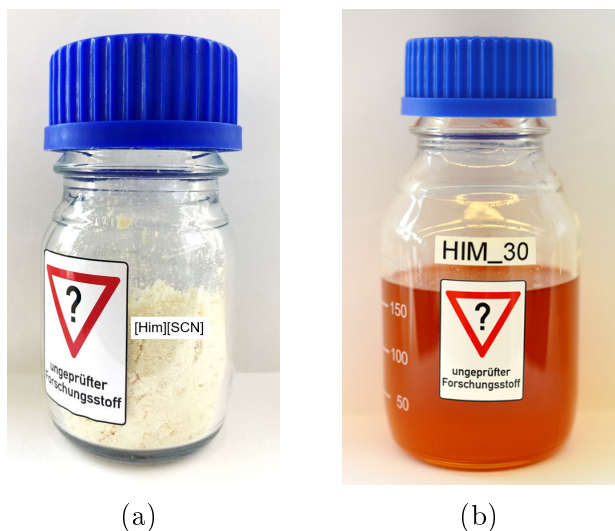


Abbildung 5.58: (a) [Him][SCN] aus Synthese im großen Maßstab. (b) Brennstoff HIM\_30 zur Verwendung in Heißgastests.

In Tabelle 5.25 finden sich die Werte der Viskosität und Dichte der IL-Kombination HIM\_30. Wie zu erwarten liegen diese zwischen denen der beiden unteren Einträge in Tabelle 5.19.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.25: Ermittelte Werte für Dichte und Viskosität von HIM\_30 bei einer Temperatur von 25 °C.

IL	$\mu^a$ [mPa·s]	$\rho^b$ [g·cm <sup>-3</sup> ]
[Him <sub>0.30</sub> ][Emim <sub>0.70</sub> ][SCN] (HIM_30)	37.4	1.148

Die theoretischen thermodynamischen Leistungsparameter von HIM\_30 wurden in Kombination mit Wasserstoffperoxid (98 wt%) berechnet (Tabelle 5.26). Der maximale spezifische Impuls von 314 s wird bei einem Oxidator- zu Brennstoffverhältnis von 3.6 erreicht. Der volumenspezifische Impuls liegt mit 428 s·g·cm<sup>-3</sup> ebenfalls sehr hoch, die adiabatische Flammentemperatur beim  $I_{sp \max}$  beträgt 2816 K.

Tabelle 5.26: Berechnete Verbrennungsdaten (angenommen: eingefrorene Überschallexpansion,  $\varepsilon = 330$ ,  $p_c = 10$  bar) von HIM\_30 als Brennstoff und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (98 wt%) als Oxidator.

Brennstoff	$I_{sp \max}$ [s]	$ROF_{I_{sp \max}}$	$\rho I_{sp \max}$ [s·g·cm <sup>-3</sup> ]	$T_c$ bei $I_{sp \max}$ [K]
HIM_30	314	3.6	428	2816

Zur Vorbereitung auf die Heißgastests wurden auch mit dem Brennstoff HIM\_30 hypergole Tropfversuche durchgeführt. Abbildung 5.59 zeigt Ausschnitte aus einem Hochgeschwindigkeitsvideo dieser Versuche. Es ist anzumerken, dass der hier ermittelte durchschnittliche Zündverzug von 19.7 ms nicht ideal zu den Werte aus Tabelle 5.21 passt. Dies ist vor allem mit der Differenz der Umgebungstemperatur an den beiden Versuchstagen zu begründen: Während bei der Versuchsreihe der Werte aus Tabelle 5.21 eine Temperatur von etwa 23 °C vorherrschte, betrug diese für den diskutierten Wert von HIM\_30 zwei Grad Celsius weniger. Die starke Temperaturabhängigkeit der Zündverzüge in diesem Temperaturbereich (siehe Abbildung 5.52) ist beim Vergleich von Daten verschiedener Testtage zu beachten.

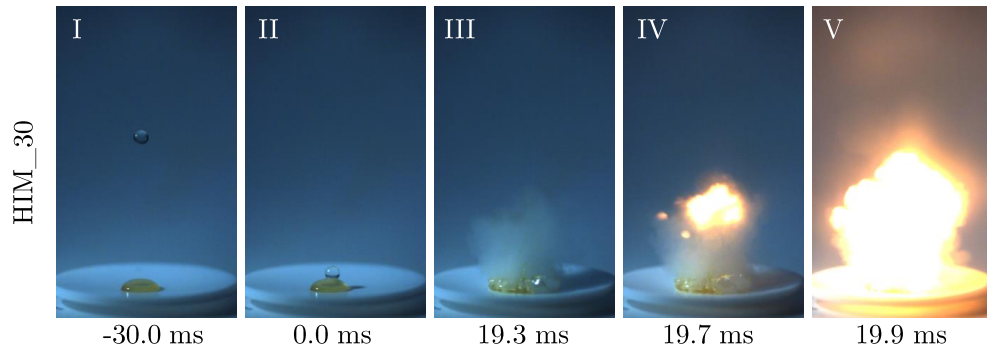


Abbildung 5.59: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit HIM\_30 als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.

#### 5.6.4 Durchführung der Heißgastests

Der hypergole Treibstoff, bestehend aus HIM\_30 und hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid, wurde an zwei Versuchstagen am Prüfstand M11 des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Lampoldshausen in einem 40 N Triebwerk erfolgreich getestet. Es wurden Heißgastests mit einer Dauer von bis zu drei Sekunden mit einem Impinging-Injektor und zwei verschiedenen Brennkammern aus Edelstahl und Inconel durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass eine schnelle und zuverlässige Zündung erreicht werden kann. Der Testaufbau und die Versuchsdurchführung sind nicht Gegenstand dieser Arbeit und werden im Folgenden deshalb nicht genauer erläutert. Die Funktionsfähigkeit des neuen Treibstoffs wird jedoch anhand einiger Bildausschnitte der Versuchsvideos demonstriert. Eine ausführliche Evaluation der Ergebnisse sind [165] zu entnehmen.

Abbildung 5.60 zeigt zwei Sequenzen eines Tests, bei dem die Verbrennung in der Edelstahlbrennkammer stattfand.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

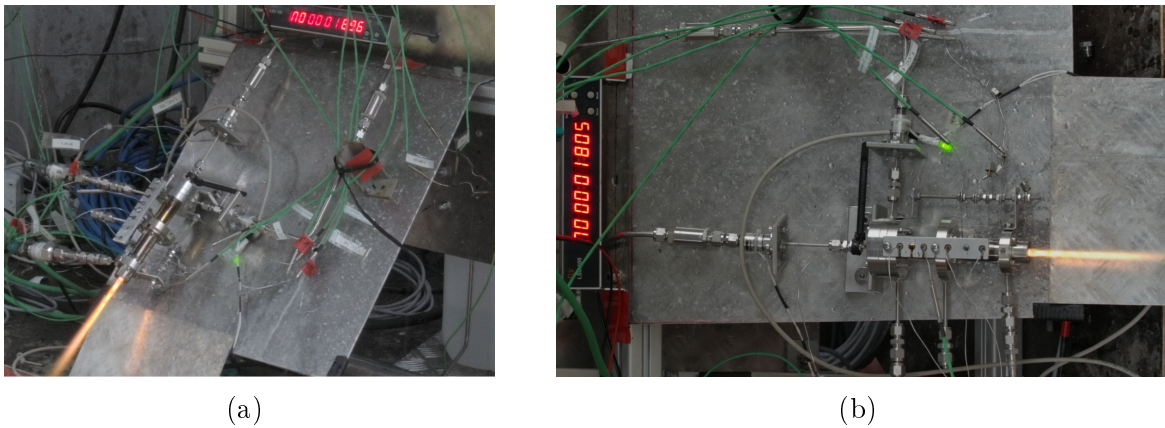


Abbildung 5.60: Zwei Sequenzen von Videos der Heißgastests mit der Edelstahlbrennkammer aus verschiedenen Perspektiven.

In Abbildung 5.61 sind zwei Ausschnitte eines Heißgastests zu sehen, bei dem die Brennkammer aus Inconel verwendet wurde.

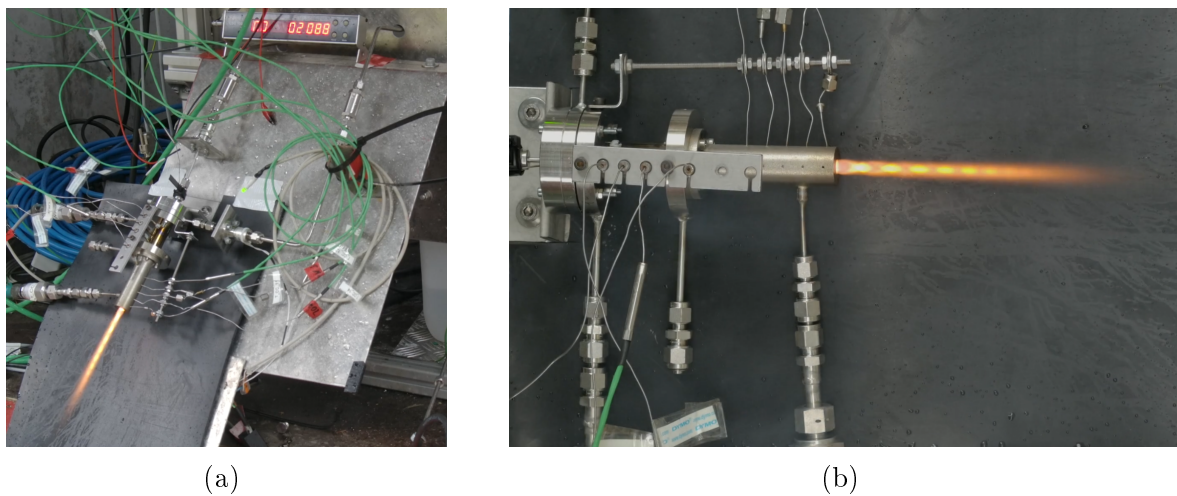


Abbildung 5.61: Zwei Sequenzen von Videos der Heißgastests mit der Inconelbrennkammer aus verschiedenen Perspektiven.

# 6 Zusammenfassung und Ausblick

## 6.1 Zusammenfassung

Es wurden 19 ionische Flüssigkeiten (ILs) mit Thiocyanatanionen synthetisiert und hinsichtlich ihrer Eigenschaften sowie ihrer Eignung als Brennstoffe mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel charakterisiert. Das Ziel war einerseits, einen adäquaten Ersatz für hydrazinbasierte hypergole Raumfahrttreibstoffe zu finden. Andererseits sollte die Rolle der Kationenstruktur für diese Art von ionischen Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer Anwendung als Raumfahrttreibstoffe evaluiert werden. Ein weiteres Ziel war, dass die neuen Brennstoffe keine Hydrid-, Bor- oder Übergangsmetallkomponenten enthalten. Die Abwesenheit dieser Bestandteile gewährleistet eine einfache und sichere Handhabung und dient der Vermeidung fester Verbrennungsprodukte.

Die strukturelle Charakterisierung der Verbindungen erfolgte durch Kernspinresonanz- und Infrarotspektroskopie sowie Einkristalldiffraktometrie. Weiterhin wurde die Reinheit der Substanzen mittels Ionenchromatographie bestimmt und der Wassergehalt durch volumetrische oder coulometrische Karl-Fischer-Titration gemessen.

Insgesamt liegen elf der ILs bei Raumtemperatur im flüssigen und acht im festen Aggregatzustand vor. Die relevanten thermischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt und Zersetzungstemperatur wurden durch simultane Thermogravimetrie und dynamische Differenzkalorimetrie bestimmt. Die Zersetzungstemperaturen der charakterisierten Substanzen liegen zwischen 116 °C für  $[S_{111}][SCN]$  und 286 °C für  $[Hemim][SCN]$ . Die Verbindung  $[S_{112}][SCN]$  besitzt mit 26.3 mPa·s die niedrigste Viskosität, der höchste Wert von 549.0 mPa·s wurde für  $[Pyr_{14}][SCN]$  gefunden. Die Dichte aller Verbindungen liegt über einem Wert von  $1.00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Die Verbrennungswärmen der ILs wurden durch bombenkalorimetrische Messungen bestimmt. Daraus wurden, unter Berücksichtigung der den Verbrennungsvorgängen zugrunde liegenden Reaktionsgleichungen, die Standardbildungsenthalpien ermittelt. Die theoretischen thermodynamischen Leistungsparameter für die Verbrennung der ILs mit Wasserstoffperoxid (98 wt%) als Oxidationsmittel wurden mit Hilfe von NASA CEA berechnet. Unter den angenommenen Parametern (eingefrorene Überschall-expansion,  $\varepsilon = 330$ ,

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

$p_c = 10$  bar) wies die Verbindung [Pyrr<sub>12</sub>][SCN] den höchsten spezifischen Impuls von 320 s bei einem Oxidator- zu Brennstoffverhältnis von 4.5 auf. Der höchste volumenspezifische Impuls von  $435 \text{ s}\cdot\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  wurde für die beiden ILs [Hmim][SCN] und [H2eim][SCN] gefunden. Die adiabatischen Flammentemperaturen beim jeweiligen maximalen spezifischen Impuls liegen zwischen 2732 K für [Hemim][SCN] und 2852 K für [APy][SCN].

In den Kapiteln 5.1 bis 5.4 wurden die ILs gemäß der strukturellen Eigenschaften ihrer Kationen in verschiedene Kategorien unterteilt. Besonderer Fokus bei den Untersuchungen lag auf der hypergolen Zündung der Treibstoffe. Die Zündverzögerungen wurden durch Tropfversuche bestimmt, welche mit einer Hochgeschwindigkeitskamera gefilmt wurden.

In Kapitel 5.1 wurden sechs ILs mit pyridinium- und pyrrolidiniumbasierten Kationen untersucht. Es zeigte sich, dass kurze Alkylsubstituenten der Kationen einen positiven Einfluss auf das Zündverhalten der hypergolen Treibstoffe haben. Weiterhin wurde eine Korrelation zwischen niedriger Viskosität der ILs und kurzen Zündverzögerungen gefunden. Zudem wurde festgestellt, dass der Grad der Ungesättigtheit der Alkylseitenketten in diesem Treibstoffsystem keinen signifikanten Einfluss auf die Zündverzögerungszeiten hat.

Kapitel 5.2 beschreibt die Synthese und Charakterisierung dreier trialkylsulfoniumbasierter ILs. Besonders hervorzuheben ist hier, dass die Zündfähigkeit dieser Verbindungen nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bei Brennstofftemperaturen von  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $-25 \text{ }^\circ\text{C}$  getestet wurde. Aus diesen Versuchen resultiert die Erkenntnis, dass sich die Zündverzögerungen bei tieferen Brennstofftemperaturen zwar reziprok erhöhen, jedoch waren alle drei getesteten ILs auch bis  $-25 \text{ }^\circ\text{C}$  noch zuverlässig hypergol.

Die Eigenschaften von drei ILs mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Kationenstruktur wurden in Kapitel 5.3 charakterisiert und deren Eignung als Treibstoffe untersucht. Von diesen drei Substanzen besaß [Hemim][SCN] mit 52.3 ms den kürzesten Zündverzögerung, die Verbindung [Cmmim][SCN] wies mit 62.4 ms den höchsten Wert auf. Insgesamt konnte durch Einfügen der Hydroxy- bzw. Carboxyeinheiten im Vergleich zu den sauerstofffreien ILs keine verbesserte Hypergolität festgestellt werden.

Kapitel 5.4 umfasst die Untersuchung von protischen imidazoliumbasierten ILs. Es wurden sieben Verbindungen synthetisiert und charakterisiert, die sich durch ihre Alkylsubstituenten an der 1- bzw. 2-Position der Imidazoliumkationen voneinander unterscheiden. Diese Substanzen zeigten im Vergleich zu den zuvor analysierten aprotischen ILs tendenziell eine Verbesserung der Zündeigenschaften. Mit [Him][SCN] wurde eine Substanz mit einem bemerkenswert kurzen Zündverzögerung von 7.3 ms gefunden.

Zusammenfassend wurden in Kapitel 5.5 Zusammenhänge zwischen den Kationenstrukturen der verschiedenen ILs und deren Eigenschaften abgeleitet. So konnten diverse Kriterien identifiziert werden, die mit einem kurzen Zündverzögerung der hypergolen Treibstoffe in Korrelation stehen. Es wurde erkannt, dass ein niedriges Molekulargewicht und eine niedrige



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Viskosität der ILs sowie ein protischer Charakter der Kationen sich vorteilhaft auf das hypergole Zündverhalten auswirken. Damit wurde eine Grundlage geschaffen, die das systemangepasste Design von ionischen Flüssigkeiten zukünftig möglich macht.

Die bei Raumtemperatur feste Verbindung [Him][SCN] hat zum einen das Potenzial in Kombination mit Wasserstoffperoxid als hypergoler, grüner Hybridtreibstoff genutzt zu werden. Zum anderen wurde in Kapitel 5.6 untersucht, inwiefern die herausragenden Zünd-eigenschaften der Substanz auch in Form eines Additivs in flüssigen ILs genutzt werden können. Bei entsprechenden Untersuchungen wurde eine IL-basierte Treibstoffkombination gefunden, welche umfassend analysiert wurde. Darüber hinaus wurde die Synthese des Brennstoffs in größerem Maßstab sowie die erfolgreiche Durchführung von Heißgastests erläutert. Somit wurden erstmalig Treibstoffe auf Basis von ionischen Flüssigkeiten entwickelt, welche keine hydrid-, bor- oder übergangsmetallhaltigen Bestandteile beinhalten und in Tropfversuchen einen Zündverzug von  $< 20$  ms im Fall einer Flüssigkeit und  $< 10$  ms im Fall eines Feststoffs aufweisen.

Insgesamt leistet diese Arbeit einen Beitrag zur Entwicklung ionischer Flüssigkeiten, die das Potenzial haben, Hydrazin als gängigen Brennstoff in hypergolen Raumfahrttriebwerken künftig zu ersetzen.

### 6.2 Ausblick

Die aus dieser Arbeit ableitbaren Designkriterien können als Grundlage für die Entwicklung neuer ionischer Flüssigkeiten in zukünftigen Forschungsprojekten dienen. So können die relevanten Eigenschaften für speziellere Anwendungen adaptiert und dadurch weitere systemangepasste Treibstoffe entwickelt werden. Es ist auch denkbar, die hier gewonnenen Daten als Grundlage für das Training eines KI-Modells zu nutzen, um daraus möglicherweise eine optimierte Kationenstruktur zu generieren.

Das Potenzial der bei Raumtemperatur festen ILs, die ohne hydrid-, bor- oder übergangsmetallhaltige Komponenten sehr kurze Zündverzögerungen mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid aufweisen, wurde für die Nutzung als hypergole Hybridtreibstoffe erkannt. Hierbei ist sowohl die Applikation des Stoffs in reiner Form, als auch dessen Einbindung in eine organische Polymermatrix denkbar. Darauf aufbauend soll der Einsatz eines IL-basierten, festen Brennstoffs in einer Hybridraketenbrennkammer erfolgen, um dessen Effizienz zu testen.

Bezüglich der hier entwickelten, vielversprechenden flüssigen Brennstoffe HIM\_30 bzw. HIM\_35 wird eine Erhöhung des TRLs (Technologie-Reifegrads) angestrebt. Ein nächster Schritt hierfür ist die Durchführung von Kompatibilitätstests, um geeignete Materialien

## *6 Zusammenfassung und Ausblick*

für beispielsweise Tanks, Leitungen oder Dichtungen eines späteren Triebwerks zu identifizieren. Weiterhin soll die Auslegung von Injektoren erfolgen, die an die Eigenschaften der IL-basierten Brennstoffe angepasst sind. Anschließend sollen weitere Heißgastests durchgeführt werden, um den Weg für die Nutzung der Treibstoffe in Raumfahrtantrieben zu ebnen.

# 7 Experimentaltteil

Im Folgenden werden die experimentellen Arbeiten beschrieben. Zusätzliche Angaben und Abbildungen sind im Anhang 7.2.5 zu finden. Es werden einheitlich Punkte als Dezimaltrennzeichen und Kommas als Tausendertrennzeichen verwendet.

## 7.1 Analytische und spektroskopische Methoden

### **NMR- (Kernspinresonanz) Spektroskopie**

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance I 500-MHz-NMR-Spektrometer mit einem Prodigy-Kryoprobekopf unter Verwendung von deuteriertem Dimethylsulfoxid ( $\text{DMSO-}d_6$ ) als Lösungsmittel mit TMS (Tetramethylsilan) als internen Standard aufgenommen. Die relativen Verschiebungen  $\delta$  werden in [ppm] angegeben. Die Kopplungskonstante  $J$  werden in Hz angegeben.

### **Infrarotspektroskopie**

Die FTIR- (Fourier-Transform-Infrarot) Spektren wurden mit einem Shimadzu IRAFFINITY-1S-Spektrometer gemessen. Die zu untersuchenden Substanzen wurden direkt auf einen Diamantkristall gelegt und mit der ATR-Technik (abgeschwächte Totalreflexion) gemessen.

### **Ionenchromatographie**

Die Ionenchromatographie wurde mit einem 930 Compact IC Flex von Metrohm durchgeführt. Für die Anionenanalyse wurde ein wässriger Carbonat-Eluent verwendet, der aus 3.2 mM Dinatriumcarbonat und 1.0 mM Natriumhydrogencarbonat bestand. Für die Kationenanalyse wurde ein wässriger Eluent, bestehend aus 2.0 mM Salpetersäure und 2.0 mM Pyridin-2,6-dicarbonsäure, verwendet.

### **Karl-Fischer-Titration**

Der Wassergehalt der ionischen Flüssigkeiten wurde mittels Karl-Fischer-Titration entweder volumetrisch mit einem 702 SM Titrino und 703 Ti Standplus oder coulometrisch mit einem Titrand 888 der Firma Metrohm gemessen.

### **Kristallstrukturanalyse**

Die Beugungsdaten wurden auf Bruker X8 Apex II 4-Kreis-Diffraktometern mit CCD-Flächendetektoren unter Verwendung von MoK $\alpha$ -Strahlung, die durch Mehrschicht-Fokussierspiegel monochromatisiert wurde, gesammelt. Detailliertere Informationen zur Kristallstrukturanalyse sind Abschnitt 8.3.1 des Anhangs zu entnehmen.

### **Thermogravimetrie und dynamische Differenzkalorimetrie**

Für die simultanen TG- und DSC-Analysen wurde ein Netzsch STA 449 F3 Jupiter Gerät verwendet. Die Hochtemperaturmessungen wurden mit IL-Proben in Aluminiumtiegel mit Deckeln unter Stickstoffgas mit einer Durchflussrate von 50 ml·min<sup>-1</sup> durchgeführt. Die Ausgangstemperatur von 30 °C wurde mit einer Heizrate von 10 K pro Minute auf eine Endtemperatur von 600 °C erhöht. Die Messungen bei niedrigen Temperaturen wurden ebenfalls in geschlossenen Aluminiumtiegel unter Heliumatmosphäre mit einer Durchflussrate von 50 ml·min<sup>-1</sup> durchgeführt. Die Ausgangstemperatur von 25 °C wurde mit einer Abkühlungsrate von 5 K pro Minute auf eine Endtemperatur von -100 °C gesenkt. Nachdem diese Temperatur fünf Minuten lang gehalten wurde, wurde sie mit einer Heizrate von 5 K pro Minute auf eine Endtemperatur von 50 °C erhöht. Für alle Schmelz- und Zersetzungstemperaturen wurden zwei Messungen durchgeführt und jeweils der Mittelwert reportiert. Die Zersetzungstemperaturen wurden jeweils aus dem Schnittpunkt der beiden Tangenten der TG-Kurven ermittelt (siehe graue gestrichelte Linien in den entsprechenden Diagrammen in Kapitel 5). Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte analog aus den DSC-Kurven.

### **Viskositätsmessungen**

Die Viskositätsmessungen wurden mit dem Mikroviskosimeter LOVIS 2000 M der Firma Anton Paar bei 25 °C durchgeführt. Es wurde eine Glaskapillare mit einem Durchmesser von 1.8 mm mit dazugehörigen Stahlkugeln verwendet. Jede Messung wurde im Triplikat (Kugel vorwärts und rückwärts) mit einem Variationskoeffizienten von 0.5 % und einem manuellen Winkel von 50° durchgeführt. Die Messstrecke betrug jeweils 24.96 mm.

### **Dichtemessungen**

Die Dichtewerte der RTILs wurden mit einem Easy D40 Messgerät der Firma Mettler-Toledo bei 25 °C bestimmt. Die Messunsicherheit betrug  $\pm 0,0005$  g·cm<sup>-3</sup>. Für die temperaturabhängigen Viskositätsmessungen wurde die Dichte für einzelne ILs zusätzlich bei 40 °C bzw. 50 °C gemessen. Die Dichte der festen ILs wurde mit einem Ultrapyc 5000 Micro Gaspycnometer der Firma Anton Paar bei 25 °C gemessen. Für alle Substanzen wurden zwei Messungen durchgeführt und jeweils der Mittelwert angegeben.

### **Verbrennungskalorimetrie**

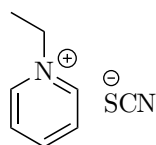
Die Verbrennungswärme wurde mit einem IKA C 200 auto gemessen. Eine detaillierte Beschreibung der Berechnung der Standardbildungsenthalpien finden sich in Abschnitt 4.1. Für jede Substanz wurden drei Messungen und Titrations durchgeführt.

## 7.2 Synthese und Charakterisierung der ionischen Flüssigkeiten

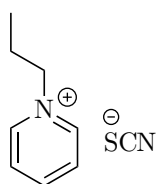
Alle Ausgangsmaterialien wurden von kommerziellen Anbietern erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

### 7.2.1 Übersicht über alle ionischen Flüssigkeiten

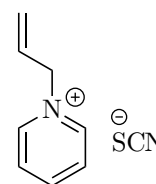
Abbildung 7.1 gibt einen Überblick über alle ionischen Flüssigkeiten, die in dieser Arbeit näher betrachtet werden.



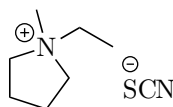
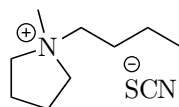
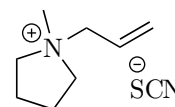
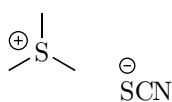
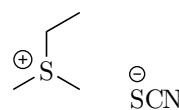
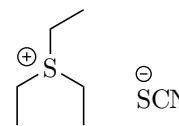
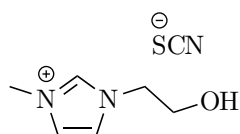
[EPy][SCN]



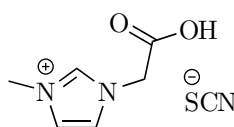
[BPy][SCN]



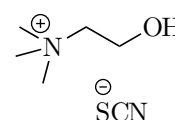
[APy][SCN]

[Pyr<sub>12</sub>][SCN][Pyr<sub>14</sub>][SCN][Pyr<sub>1A</sub>][SCN][S<sub>111</sub>][SCN][S<sub>112</sub>][SCN][S<sub>222</sub>][SCN]

[Hemim][SCN]



[Cmmim][SCN]



[Ch][SCN]

## 7 Experimentarteil

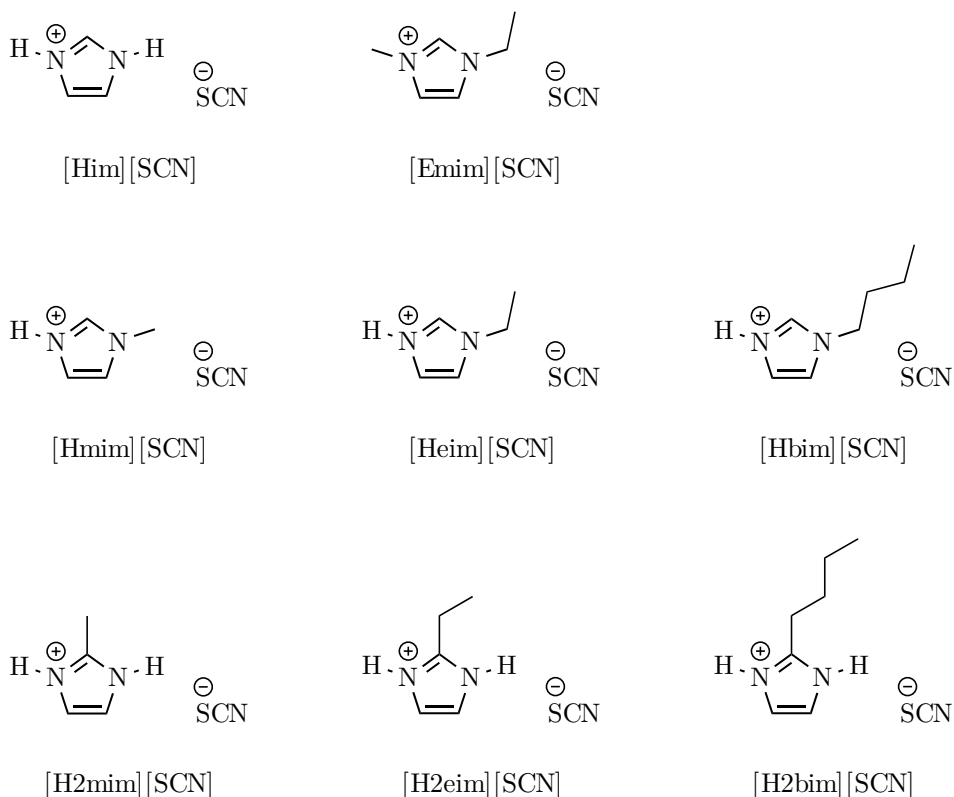


Abbildung 7.1: Strukturformeln der ionischen Flüssigkeiten im Überblick.

### 7.2.2 Pyridinium- und pyrrolidiniumbasierte ionische Flüssigkeiten

#### Synthese der Halogenidpräkursoren [56, 80, 166]

1-Methylpyrrolidin und Pyridin wurden jeweils sowohl mittels 1-Chlorbutan und Allyliodid alkyliert. Bei der Alkylierung mit 1-Chlorbutan wurde das Alkylhalogenid (432 mmol, 1,05 Äq.) unter Rühren bei Raumtemperatur langsam zu 1-Methylpyrrolidin oder Pyridin (412 mmol, 1,00 Äq.) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 72 h unter Lichtabschluss refluxiert. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Bei der Alkylierung mit Allyliodid wurde das Alkylierungsmittel (60,0 mmol, 1,20 Äq.) bei 0 °C unter konstantem Stickstoffstrom langsam zu 1-Methylpyrrolidin oder Pyridin (50,0 mmol, 1,00 Äq.) in Acetonitril (30 ml) gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 4 h bei 50 °C gerührt. Durch Zugabe von Ethylacetat bildete sich ein Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeuten:

1-Butylpyridiniumchlorid: 27,6 g, 161 mmol, 39 % eines helloranen Feststoffs

## 7 Experimentarteil

1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumchlorid: 26.4 g, 148 mmol, 36;% eines hellgelben Feststoffs

*N*-Allylpyridiniumiodid eines 11.4 g, 46 mmol, 92 % hellgelben Feststoffs

*N*-Methyl-*N*-allylpyrrolidiniumiodid: 11.9 g, 47.0 mmol, 94 % eines gelben Feststoffs

### Synthese der Thiocyanat-ILs

#### [EPy][SCN] und [Pyrr<sub>12</sub>][SCN].

1-Ethylpyridiniumbromid oder 1-Ethyl-1-methylpyrrolidiniumbromid (53.0 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Acetonitril (100 ml) gelöst. Nach Zugabe von Kaliumthiocyanat (106 mmol, 2.00 Äq.) fiel sofort ein weißer Feststoff aus. Die überschüssigen Kaliumsalze wurden abfiltriert, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck destillativ entfernt.

#### [BPY][SCN] und [Pyrr<sub>14</sub>][SCN].

1-Butylpyridiniumchlorid oder 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumchlorid (31.0 mmol, 1.00 Äq.) wurde zu Natriumthiocyanat (32.8 mmol, 1.06 Äq.) gegeben, in Aceton (50 ml) gelöst und 12 h gerührt. Nach anschließender Filtration des weißen Niederschlags und Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt erhalten.

#### [APy][SCN] und [Pyrr<sub>1A</sub>][SCN]. [80]

Silbernitrat (18.2 mmol, 1.08 Äq.) wurde in 50 ml Wasser gelöst und zu einer wässrigen Lösung von Kaliumthiocyanat (18.2 mmol, 1.08 Äq.) gegeben. Dies führte zum Ausfallen von Silberthiocyanat, das mit Wasser über einen Filter gewaschen und anschließend zu einer wässrigen Lösung von entweder *N*-Allylpyridiniumiodid oder *N*-Methyl-*N*-allylpyrrolidiniumiodid (16.8 mmol, 1.00 Äq.) gegeben wurde. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 40 °C gerührt. Anschließend erfolgte die Filtration der Silbersalze und das Entfernen des Wassers unter vermindertem Druck.

### Aufreinigung der ILs

Zur weiteren Reinigung der Verbindungen wurde den Rohprodukten Dichlormethan zugesetzt, und die Lösung 24 h in einem Gefrierschrank aufbewahrt, um eine vollständige Ausfällung der Salzreste zu bewirken. Durch Filtration der Salze und destillativer Entfernung des Dichlormethans wurden die ionischen Flüssigkeiten erhalten, welche anschließend 4 h bei 160 °C im Hochvakuum getrocknet wurden.

[EPy][SCN]. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta$  = 1.55 (t, 3H, CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub>), 4.63 (q, 2H, 8.16 (t, 2H, 2 x CH), 8.60 (tt, 1H, CH), 9.10 (dd, 2H, 2 x CH). IR (cm<sup>-1</sup>): 3129 (w), 3055 (m), 2974 (m), 2939 (w), 2047 (vs, [ $\nu$ (SCN)]), 1633 (m), 1582 (w), 1484 (vs), 1385 (w), 1316 (m), 1244 (w), 1214 (m), 1172 (s), 1060 (m), 973 (m), 776 (s), 737 (m), 678 (vs), 554 (m). Ausbeute: 7.31 g, 44.0 mmol, 83 % einer orangen Flüssigkeit.

[BPY][SCN]. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta$  = 0.91 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (sext, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.90 (quint, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.60 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 8.17 (t, 2H, 2 x CH), 9.09 (dd, 2H, 2 x CH), 8.61 (tt, 1H, CH). IR (cm<sup>-1</sup>): 3125 (w), 3053 (m), 2960 (m), 2872 (m), 2793 (w), 2049 (vs, [ $\nu$ (SCN)]), 1739 (m), 1634 (s), 1581 (w), 1486 (vs), 1377 (m), 1320 (m), 1216

## 7 Experimentalfteil

(m), 1170 (s), 1117 (w), 1057 (w), 1027 (w), 949 (m), 767 (s), 745 (m), 680 (vs), 646 (m), 576 (w). Ausbeute: 6.12 g, 31.5 mmol, 96 % einer orangen Flüssigkeit.

**[APy][SCN]**.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta$  = 5.40 (dd, 1H, CH) (5.28 (d, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.46 (dd, 1H, CH), 6.17 (ddt, 1H, CH), 8.19 (t, 2H, 2 x CH), 8.64 (tt, 1H, CH), 9.04 (dd, 2H, 2 x CH). IR (cm<sup>-1</sup>): 3124 (w), 3051 (m), 2965 (m), 2791 (w), 2047 (vs, [ $\nu(\text{SCN})$ ]), 1739 (m), 1629 (m), 1580 (w), 1483 (vs), 1420 (m), 1367 (m), 1307 (m), 1258 (m), 1216 (m), 1160 (s), 997 (s), 767 (vs), 681 (vs), 541 (m). Ausbeute: 2.95 g, 16.6 mmol, 91 % einer orange-braunen Flüssigkeit.

**[Pyrr<sub>12</sub>][SCN]**.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta$  = 1.27 (tt, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.08 (m, 4H, 2x CH<sub>2</sub>), 2.96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.43 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>). IR (cm<sup>-1</sup>): 2980 (m), 2890 (m), 2795 (w), 2049 (vs, [ $\nu(\text{SCN})$ ]), 1460 (s), 1304 (w), 1111 (w), 1034 (m), 996 (m), 934 (m), 809 (m), 735 (m), 585 (w). Ausbeute: 7.12 g, 41.3 mmol, 78 % eines orange-braunen Feststoffs.

**[Pyrr<sub>14</sub>][SCN]**.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta$  = 0.93 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (sext, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.08 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 1.68 (quint, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.29 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.44 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>). IR (cm<sup>-1</sup>): 2960 (m), 2875 (w), 2051 (vs, [ $\nu(\text{SCN})$ ]), 1739 (m), 1463 (s), 1365 (m), 1217 (m), 1004 (m), 928 (s), 738 (m). Ausbeute: 5.98 g, 29.8 mmol, 91 % einer orange-braunen Flüssigkeit.

**[Pyrr<sub>1A</sub>][SCN]**.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta$  = 2.09 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 2.97 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.44 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 3.97 (d, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.61 (m, 1H, CH), 5.64 (dd, 1H, CH), 6.06 (ddt, 1H, CH). IR (cm<sup>-1</sup>): 3018 (w), 2970 (m), 2892 (w), 2791 (w), 2047 (vs, [ $\nu(\text{SCN})$ ]), 1738 (m), 1459 (s), 1365 (m), 1304 (m), 1217 (m), 949 (s), 825 (w), 736 (m), 682 (s), 569 (m). Ausbeute: 2.99 g, 16.2 mmol, 89 % einer orange-braunen Flüssigkeit.

### 7.2.3 Sulfoniumbasierte ionische Flüssigkeiten

#### Synthese von Ethyldimethylsulfoniumiodid [167]

Dimethylsulfid (134 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Aceton (20 ml) gelöst und Ethyliodid (134 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugefügt. Die Mischung wurde 3 d bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in Acetonitril gelöst und mit Ethylacetat versetzt. Die Lösung wurde im Gefrierschrank aufbewahrt, um die Kristallisation einzuleiten. Das feste Produkt wurde filtriert und unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute: 10.1 g, 46.2 mmol, 35 % eines farblosen Feststoffs.

#### Synthese und Aufreinigung der Thiocyanat-ILs

Silbernitrat (50.8 mmol, 1.10 Äq.) und Kaliumthiocyanat (50.8 mmol, 1.10 Äq.) wurden



## 7 Experimentarteil

jeweils in Wasser (80 ml) gelöst und die Lösungen wurden zusammengeführt. Das gebildete Silberthiocyanat wurde abfiltriert und sofort zu einer in Wasser (120 ml) verdünnten Lösung der ursprünglichen Iodidverbindung (Trimethylsulfoniumiodid, Ethyldimethylsulfoniumiodid oder Triethylsulfoniumiodid; 46.2 mmol, 1.00 Äq.), gegeben. Die Suspension wurde 16 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde das ausgefallene Silberiodid abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde in Aceton gelöst und im Gefrierschrank aufbewahrt, um die restlichen Silbersalze auszufällen. Die Endprodukte wurden im Hochvakuum getrocknet.

**[S<sub>111</sub>][SCN].** <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 2.85$  (s, 9H, 3 x CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 26.2$  (CH<sub>3</sub>), 129.5 (SCN). IR (cm<sup>-1</sup>): 3010 (m), 2982 (m), 2927 (w), 2910 (w), 2797 (w), 2049 (vs, [ $\nu$ (SCN)]), 1445 (m), 1419 (m), 1404 (m), 1345 (m), 1302 (w), 1037 (vs), 952 (m), 933 (m), 897 (w), 824 (w), 742 (s), 654 (m). Ausbeute: 5.62 g, 41.6 mmol, 90 % eines farblosen Feststoffs.

**[S<sub>112</sub>][SCN].** <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 1.33$  (t, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz 3H, CH<sub>3</sub>), 2.85 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 3.28 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 8.14$  (CH<sub>3</sub>), 23.5 (CH<sub>3</sub>), 26.2 (CH<sub>3</sub>), 36.5 (CH<sub>2</sub>), 129.6 (SCN). IR (cm<sup>-1</sup>): 3002 (m), 2920 (m), 2854 (w), 2793 (w), 2044 (vs, [ $\nu$ (SCN)]), 1421 (m), 1386 (m), 1339 (m), 1280 (m), 1044 (m), 982 (m), 928 (m), 779 (m), 739 (m), 699 (w), 632 (w) 609 (w). Ausbeute: 6.00 g, 40.2 mmol, 87 % einer farblosen Flüssigkeit.

**[S<sub>222</sub>][SCN].** <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 1.34$  (t, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, 9H, 3 x CH<sub>3</sub>), 3.33 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, 6H, 3 x CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 8.55$  (CH<sub>3</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 129.2 (SCN). IR (cm<sup>-1</sup>): 2968 (m), 2935 (m), 2878 (w), 2792 (w), 2046 (vs, [ $\nu$ (SCN)]), 1450 (m), 1421 (m), 1388 (m), 1271 (m), 1079 (m), 1041 (w), 976 (m), 932 (w), 793 (m), 757 (w), 738 (m), 660 (w), 596 (w). Ausbeute: 7.29 g, 40.2 mmol, 87 % einer farblosen Flüssigkeit.

### 7.2.4 Sauerstoffhaltige ionische Flüssigkeiten

#### Synthese und Aufreinigung

Die Ausgangsverbindung (1-(2'-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumchlorid, 1-Carboxymethyl-3-methylimidazoliumchlorid oder Cholinchlorid; 81.0 mmol, 1.00 Äq.) wurde in 75 ml Aceton und 75 ml Isopropanol gelöst. Nach Zugabe von Kaliumthiocyanat (89.1 mmol, 1.10 Äq.) fiel sofort ein weißer Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Die überschüssigen Kaliumsalze wurden abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Für [Cmmim][SCN] war ein weiterer Aufreinigungsschritt notwendig, hierfür wurde das Rohprodukt in Acetonitril bei einer Temperatur von 60 °C unter Rückfluss erhitzt und daraufhin eine Heißfiltration durchgeführt. Das im Filtrat

## 7 Experimentarteil

enthaltene Acetonitril wurde schließlich destillativ entfernt und das verbleibende Produkt unter vermindertem Druck getrocknet.

**[Hemim][SCN].**  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 3.71$  (t,  $^3J = 5.0$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.87 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.21 (t,  $^3J = 5.0$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.14 (s, 1H, OH), 7.6 (m, 2H, 2 x CH), 9.04 (s, 1H, CH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 35.80$  (CH<sub>3</sub>), 51.76 (CH<sub>2</sub>), 59.39 (CH<sub>2</sub>), 122.67 (CH), 123.38 (CH), 130.02 (SCN), 136.80 (CH). IR (cm<sup>-1</sup>): 3291 (m), 3149 (m), 3102 (m), 2957 (w), 2925 (m), 2852 (w), 2045 (vs, [ $\nu(\text{SCN})$ ]), 1561 (m), 1448 (m), 1424 (m), 1339 (m), 1259 (m), 1163 (s), 1064 (s), 941 (w), 832 (m), 745 (m), 701 (m), 648 (s), 619 (s). Ausbeute: 13.1 g, 70.5 mmol, 87 % einer farblosen Flüssigkeit.

**[Cmmim][SCN].**  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 3.90$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.13 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.71 (m, 2H, 2 x CH), 9.06 (s, 1H, CH), 13.67 (s, 1H, COOH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 35.94$  (CH<sub>3</sub>), 49.70 (CH<sub>2</sub>), 123.25 (CH), 123.75 (CH), 129.67 (SCN), 137.61 (CH), 168.19 (COOH). IR (cm<sup>-1</sup>): 3170 (w), 3154 (w), 3112 (m), 2999 (w), 2797 (w), 2714 (w), 2606 (w), 2414 (m), 2044 (vs, [ $\nu(\text{SCN})$ ]), 1829 (m), 1799 (m), 1718 (vs), 1653 (w), 1628 (w), 1572 (m), 1442 (w), 1431 (w), 1405 (m), 1386 (w), 1341 (m), 1230 (vs), 1171 (s), 1087 (w), 1035 (m), 1020 (w), 949 (m), 899 (m), 854 (m), 786 (m), 760 (s), 684 (s), 622 (vs), 559 (w). Ausbeute: 1.78 g, 8.91 mmol, 11 % eines farblosen Feststoffs.

**[Ch][SCN].**  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 3.10$  (s, 9H, 3 x CH<sub>3</sub>), 3.39 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.83 (tt, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.27 (t, 1H, OH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 53.15$  (3 x CH<sub>3</sub>), 55.13 (CH<sub>2</sub>), 66.92 (CH<sub>2</sub>), 129.51 (SCN). IR (cm<sup>-1</sup>): 3232 (s), 3022 (w), 2955 (w), 2868 (w), 3827 (w), 2052 (vs, [ $\nu(\text{SCN})$ ]), 1470 (s), 1413 (m), 1363 (w), 1339 (w), 1285 (w), 1236 (w), 1131 (w), 1082 (s), 1052 (m), 1006 (s), 943 (vs), 889 (m), 862 (s), 770 (w), 712 (w), 660 (s), 728 (m). Ausbeute: 8.54 g, 52.7 mmol, 65 % eines farblosen Feststoffs.

### 7.2.5 Protische imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten

#### Synthese und Aufreinigung

Die Ausgangssubstanz (1*H*-Imidazol, 1-Methylimidazol, 1-Ethylimidazol, 1-Butylimidazol, 2-Methylimidazol, 2-Ethylimidazol oder 2-Butylimidazol; 39.8 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Wasser (50 ml) gelöst. Salzsäure (10 Vol.-%, 18 ml,  $n(\text{HCl}) = 51.7$  mmol, 1.30 Äq.) wurde langsam zugegeben und die Lösung 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingedampft, und die Produkte wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Diese Chloridvorstufen (39.8 mmol, 1.00 Äq.) wurden in 150 ml einer 1:1-Mischung aus Aceton und Isopropanol (Imidazoliumchlorid) oder Acetonitril (alle anderen Chloridverbindungen) gelöst. Nach Zugabe von Kaliumthiocyanat (43.8 mmol, 1.10 Äq.) fiel sofort ein farbloser Feststoff aus. Die Suspension wurde 2 h bei RT gerührt. Daraufhin wurden die überschüssigen Kaliumsalze abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Zur weiteren Reinigung der ILs wurden die

## 7 Experimentarteil

Rohprodukte mit Isopropanol oder Dichlormethan versetzt und die Lösungen 24 h im Gefrierschrank aufbewahrt, um eine Ausfällung der Salzreste zu erreichen. Durch anschließende Filtration der Salze wurden die ionischen Flüssigkeiten erhalten, welche schließlich im Hochvakuum getrocknet wurden.

**[Him][SCN].**  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 7.64$  (d,  $^4J = 1.3$  Hz, 2H, 2 x CH), 8.97 (t,  $^4J = 1.3$  Hz 1H, CH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 119.5$  (2 x CH), 129.6 (SCN), 134.4 (CH). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3129 (m), 2947 (m), 2815 (m), 2730 (m), 2048 (s,  $[\nu(\text{SCN})]$ ), 1590 (s), 1521 (w), 1409 (m), 1308 (w), 1188 (w), 1083 (m), 1045 (s), 933 (m), 893 (m), 758 (vs), 615 (vs). Ausbeute: 4.30 g, 33.8 mmol, 85 % eines hellgelben Feststoffs.

**[Hmim][SCN].**  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 3.87$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.65 (dd,  $^3J = 1.7$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, CH), 7.68 (dd,  $^3J = 1.7$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, CH), 9.03 (m, 1H, CH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 35.5$  ( $\text{CH}_3$ ), 119.8 (CH), 123.2 (CH), 129.8 (SCN), 135.8 (CH). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3106 (m), 3063 (m), 2957 (w), 2811 (m), 2716 (m), 2621 (m), 2048 (vs,  $[\nu(\text{SCN})]$ ), 1874 (w), 1587 (m), 1552 (m), 1469 (m), 1334 (m), 1283 (m), 1191 (w), 1092 (m), 944 (m), 905 (m), 843 (m), 753 (s), 624 (s). Ausbeute: 3.37 g, 23.9 mmol, 60 % eines gelben Feststoffs.

**[Heim][SCN].**  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 1.42$  (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.21 (q,  $^3J = 7.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.68 (dd,  $^3J = 1.7$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, CH), 7.79 (dd,  $^3J = 1.7$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, CH), 9.011 (m, 1H, CH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 15.2$  ( $\text{CH}_3$ ), 44.0 ( $\text{CH}_2$ ), 119.8 (CH), 121.7 (CH), 129.8 (SCN), 132.9 (CH). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3129 (m), 3056 (m), 2948 (m), 2809 (m), 2718 (m), 2619 (m), 2043 (vs,  $[\nu(\text{SCN})]$ ), 1576 (m), 1545 (m), 1446 (m), 1406 (w), 1290 (m), 1085 (m), 959 (w), 895 (m), 828 (m), 751 (s), 659 (m), 623 (s). Ausbeute: 5.62 g, 36.2 mmol, 91 % einer gelben Flüssigkeit.

**[Hbim][SCN].**  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 0.89$  (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 (sext, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 (quint, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.19 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.68 (dd,  $^3J = 1.7$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, CH), 7.79 (dd,  $^3J = 1.7$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, CH), 9.12 (m, 1H, CH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 13.3$  ( $\text{CH}_3$ ), 18.9 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 48.3 ( $\text{CH}_2$ ), 119.9 (CH), 122.0 (CH), 129.8 (SCN), 135.2 (CH). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3125 (m), 3053 (m), 2959 (m), 2869 (m), 2713 (m), 2619 (m), 2046 (vs,  $[\nu(\text{SCN})]$ ), 1738 (m), 1576 (m), 1545 (m), 1460 (m), 1406 (w), 1375 (w), 1276 (m), 1217 (w), 1180(w), 1086 (m), 947 (w), 897 (m), 833 (m), 751 (s), 624 (s). Ausbeute: 6.64 g, 36.2 mmol, 91 % einer gelben Flüssigkeit.

**[H2mim][SCN].**  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 2.54$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.51 (s, 2H, 2 x CH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 11.1$  ( $\text{CH}_3$ ), 118.7 (2 x CH), 129.6 (SCN), 144.1 (C). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3155 (m), 3122 (m), 2978 (m), 2912 (m), 2863 (m), 2722 (m), 2008 (vs,  $[\nu(\text{SCN})]$ ), 1687 (w), 1628 (s), 1451 (w), 1315 (s), 1148 (w), 1126 (m), 1101 (w), 1043 (w), 1014 (w), 987 (m), 950 (w), 863 (s), 749 (vs), 657 (vs), 507 (s). Ausbeute: 5.28g, 37.4 mmol, 94 % eines hellgelben Feststoffs.

## 7 Experimentalteil

**[H2eim][SCN].**  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 1.27$  (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.90 (q,  $^3J = 7.6$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.54 (s, 2H, 2 x CH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 11.3$  (CH<sub>3</sub>), 18.9 (CH<sub>2</sub>), 118.6 (2 x CH), 129.9 (SCN), 148.7 (C). IR (cm<sup>-1</sup>): 3103 (m), 2971 (m), 2917 (m), 2782 (m), 2709 (m), 2036 (vs, [ $\nu(\text{SCN})$ ]), 1738 (m), 1623 (s), 1560 (w), 1499 (w), 1442 (m), 1350 (m), 1313 (w), 1282 (m), 1217 (m), 1127 (w), 1106 (m), 1054 (m), 933 (m), 910 (s), 873 (s), 771 (vs), 684 (m), 635 (m). Ausbeute: 5.25 g, 33.8 mmol, 85 % eines hellgelben Feststoffs.

**[H2bim][SCN].**  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 0.88$  (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (sext, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.68 (quint, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.89 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.55 (s, 2H, 2 x CH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (500 MHz, DMSO-*d*6):  $\delta = 13.4$  (CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>2</sub>), 24.8 (CH<sub>2</sub>), 28.7 (CH<sub>2</sub>), 118.7 (2 x CH), 129.8 (SCN), 147.6 (C). IR (cm<sup>-1</sup>): 3097 (m), 2959 (m), 2930 (m), 2872 (m), 2700 (m), 2055 (vs, [ $\nu(\text{SCN})$ ]), 1733 (w), 1617 (s), 1560 (w), 1541 (w), 1506 (w), 1457 (m), 1380 (w), 1340 (w), 1320 (w), 1293 (w), 1116 (m), 1072 (m), 913 (s), 744 (s). Ausbeute: 5.62 g, 30.6 mmol, 77 % einer orangen Flüssigkeit.

## 8 Literatur

- [1] J. E. Schnee. „Predicting the unpredictable: The impact of meteorological satellites on weather forecasting“. In: *Technological Forecasting and Social Change* 10.3 (1977), S. 299–307. DOI: 10.1016/0040-1625(77)90026-9.
- [2] D. A. Rothery. „Volcano monitoring by satellite“. In: *Geology Today* 5.4 (1989), S. 128–132. DOI: 10.1111/j.1365-2451.1989.tb00644.x.
- [3] R. M. Parinussa, V. Lakshmi, F. M. Johnson und A. Sharma. „A new framework for monitoring flood inundation using readily available satellite data“. In: *Geophysical Research Letters* 43.6 (2016), S. 2599–2605. DOI: 10.1002/2016gl068192.
- [4] K. E. Eichensehr. „Ukraine, Cyberattacks, and the Lessons for International Law“. In: *AJIL Unbound* 116 (2022), S. 145–149. DOI: 10.1017/aju.2022.20.
- [5] E. Gill, B. M. Fox und J. Kreisel. „Emerging commercial opportunities based on combined communication–navigation services“. In: *Acta Astronautica* 59.1-5 (2006), S. 100–106. DOI: 10.1016/j.actaastro.2006.02.004.
- [6] J. N. Pelton, S. Madry und S. Camacho-Lara, Hrsg. *Handbook of Satellite Applications*. Springer New York, (2013). DOI: 10.1007/978-1-4419-7671-0.
- [7] J. D. Clark. *Ignition!* New Jersey: Rutgers University Press, (2018). ISBN: 0813595835.
- [8] C. Kohlhasse und P. Penzo. „Voyager mission description“. In: *Space Science Reviews* 21.2 (1977). DOI: 10.1007/bf00200846.
- [9] H. Rodriguez, T. Cakiraga, A. Olsen und R. Rehagan. „Non-toxic system architecture for Space Shuttle applications“. In: *34th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*. American Institute of Aeronautics und Astronautics, (1998). DOI: 10.2514/6.1998-3821.
- [10] GESTIS-Stoffdatenbank. *Eintrag zur Sustanz Hydrazin*. Aufgerufen am 12.01.2023. URL: <https://gestis.dguv.de/data?name=002010>.
- [11] GESTIS-Stoffdatenbank. *Eintrag zur Sustanz Monomethylhydrazin*. Aufgerufen am 12.01.2023. URL: <https://gestis.dguv.de/data?name=510635>.
- [12] GESTIS-Stoffdatenbank. *Eintrag zur Sustanz 1,1-Dimethylhydrazin*. Aufgerufen am 12.01.2023. URL: <https://gestis.dguv.de/data?name=034100>.
- [13] GESTIS-Stoffdatenbank. *Eintrag zur Sustanz Distickstofftetroxid*. Aufgerufen am 12.01.2023. URL: <https://gestis.dguv.de/data?name=001950>.

## 8 Literatur

- [14] E. C. Agency. *Candidate List of substances of very high concern for Authorisation*. Aufgerufen am 12.01.2023. URL: <https://echa.europa.eu/en/candidate-list-table>.
- [15] J. Waymer. *SpaceX Crew Dragon anomaly at Cape Canaveral AFS*. Aufgerufen am 03.01.2023, Florida Today. URL: <https://eu.floridatoday.com/story/news/local/environment/2019/04/25/spacexs-crew-dragon-incident-sent-hazardous-chemicals-into-environment/3548180002/>.
- [16] E. S. Agency. *Webb fuelled for launch*. Aufgerufen am 12.01.2023, CC BY-SA 3.0 IGO. URL: [https://www.esa.int/ESA\\_Multimedia/Images/2021/12/Webb\\_fuelled\\_for\\_launch](https://www.esa.int/ESA_Multimedia/Images/2021/12/Webb_fuelled_for_launch).
- [17] E. S. Agency. *Vega C VV21 liftoff 13 July 2022*. Aufgerufen am 12.01.2023, CC BY-SA 3.0 IGO. URL: [https://www.esa.int/ESA\\_Multimedia/Images/2022/07/Vega\\_C\\_VV21\\_liftoff\\_13\\_July\\_2022](https://www.esa.int/ESA_Multimedia/Images/2022/07/Vega_C_VV21_liftoff_13_July_2022).
- [18] P. M. Sforza. *Theory of Aerospace Propulsion*. Elsevier Science & Technology Books, (2016), S. 848. ISBN: 9780128093269.
- [19] I. Isaac Sam, S. Gayathri, G. Santhosh, J. Cyriac und S. Reshmi. „Exploring the Possibilities of Energetic Ionic Liquids as Non-toxic Hypergolic Bipropellants in Liquid Rocket Engines“. In: *Journal of Molecular Liquids* (2021), S. 118217. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118217.
- [20] F. Kamal, B. Yann, B. Rachid und K. Charles. *Applications of ionic liquids in science and technology*. Hrsg. von S. T. Handy. InTech, (2011), S. 516. ISBN: 978953307-6058.
- [21] S. M. Davis und N. Yilmaz. „Advances in Hypergolic Propellants: Ignition, Hydrazine, and Hydrogen Peroxide Research“. In: *Advances in Aerospace Engineering 2014* (2014), S. 1–9. DOI: 10.1155/2014/729313.
- [22] S. Schneider, T. Hawkins, M. Rosander, G. Vaghjiani, S. Chambreau und G. Drake. „Ionic Liquids as Hypergolic Fuels“. In: *Energy & Fuels* 22.4 (2008), S. 2871–2872. ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/ef800286b.
- [23] M. Negri und F. Lauck. „Hot Firing Tests of a Novel Green Hypergolic Propellant in a Thruster“. In: *Journal of Propulsion and Power* (2022), S. 1–11. DOI: 10.2514/1.B38413.
- [24] S. Frolik und B. Austin. „Development of hypergolic liquid fuels for use with hydrogen peroxide“. In: *39th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. American Institute of Aeronautics und Astronautics, (2001). DOI: 10.2514/6.2001-13.
- [25] P. Nancarrow und H. Mohammed. „Ionic Liquids in Space Technology - Current and Future Trends“. In: *ChemBioEng Reviews* 4.2 (2017), S. 106–119. ISSN: 21969744. DOI: 10.1002/cben.201600021.

## 8 Literatur

- [26] D. K. Stumpf. *Titan II: A History of a Cold War Missile Program. A History of a Cold War Missile Program*. University of Arkansas Press, (2002), S. 320. ISBN: 9781557286017.
- [27] M. N. Ross, M. Y. Danilin, D. K. Weisenstein und M. K. W. Ko. „Ozone depletion caused by NO and H<sub>2</sub>O emissions from hydrazine-fueled rockets“. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109.D21 (2004), n/a–n/a. DOI: 10.1029/2003jd004370.
- [28] A. Larsson und N. Wingborg. *Advances in Spacecraft Technologies*. Hrsg. von J. Hall. InTech, (2011). ISBN: 9789533075518.
- [29] W. H. Wilfried Ley Klaus Wittmann. *Handbuch der Raumfahrttechnik, 5., aktualisierte und erweiterte Auflage*. Hanser Fachbuchverlag, (2019). ISBN: 9783446454293.
- [30] L. O. Mays, M. J. Farmer und J. E. Smith. „A Laser Diagnostic Technique to Measure Chemical Delay Time in Hypergolic Combustion“. In: *Combustion Science and Technology* 134.1-6 (1998), S. 127–138. DOI: 10.1080/00102209808924129.
- [31] X. Weng, C. Tang, J. Li, Q. Zhang und Z. Huang. „Coulomb explosion and ultrafast hypergolic ignition of borohydride-rich ionic liquids with WFNA“. In: *Combustion and Flame* 194 (2018), S. 464–471. ISSN: 0010-2180. DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.05.015.
- [32] D. J. Ladanyi und R. O. Miller. „Two Methods for Measuring Ignition Delays of Self-Igniting Rocket Propellant Combinations“. In: *Journal of Jet Propulsion* 26.3 (1956), S. 157–163. DOI: 10.2514/8.6948.
- [33] M. A. Pino. „A Versatile Ignition Delay Tester for Self-Igniting Rocket Propellants“. In: *Journal of Jet Propulsion* 25.9 (1955), S. 463–467. DOI: 10.2514/8.6790.
- [34] T. Pourpoint und W. Anderson. „Environmental Effects on Hypergolic Ignition“. In: *41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*. American Institute of Aeronautics und Astronautics, (2005). DOI: 10.2514/6.2005-3581.
- [35] A. Dadiou, R. Damm und E. W. Schmidt. *Raketentreibstoffe*. Springer, (1969), S. 824. ISBN: 9783211808566.
- [36] Z. Slocum-Wang, L. Felton, T. Turner und W. Stevenson. „Ignition Delay Screening Techniques: Drop Testing vs. Engine Testing“. In: *42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*. American Institute of Aeronautics und Astronautics, (2006). DOI: 10.2514/6.2006-4543.
- [37] N. Zohari, R. Fareghi-Alamdari und N. Sheibani. „Model development and design criteria of hypergolic imidazolium ionic liquids from ignition delay time and viscosity viewpoints“. In: *New Journal of Chemistry* 44.18 (2020), S. 7436–7449. DOI: 10.1039/d0nj00521e.
- [38] A. Pasini, L. Torre, L. Romeo, A. Cervone und L. d’Agostino. „Testing and Characterization of a Hydrogen Peroxide Monopropellant Thruster“. In: *Journal of Propulsion and Power* 24.3 (2008), S. 507–515. DOI: 10.2514/1.33121.

- [39] W. H. *Hydrogen Peroxide Rockets*, in „*History of German Guided Missile Developments*“. Hrsg. von T. Benecke und A. Quick. AGARDograph No.20, (1956).
- [40] S. L. Guseinov, S. G. Fedorov, V. A. Kosykh und P. A. Storozhenko. „Hypergolic propellants based on hydrogen peroxide and organic compounds: historical aspect and current state“. In: *Russian Chemical Bulletin* 67.11 (2018), S. 1943–1954. DOI: 10.1007/s11172-018-2314-1.
- [41] R. D. Roach. „Control Rocket Experiences on Project Mercury“. In: *SAE Technical Paper Series*. SAE International, (1964). DOI: 10.4271/640231.
- [42] A. Pasini, L. Torre, L. Romeo, A. Cervone, L. d’Agostino, A. J. Musker und G. Saccoccia. „Experimental Characterization of a 5 N Hydrogen Peroxide Monopropellant Thruster Prototype“. In: *43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*. American Institute of Aeronautics und Astronautics, (2007). DOI: 10.2514/6.2007-5465.
- [43] G. Rarata und W. Florczuk. „Novel Liquid Compounds as Hypergolic Propellants with HTP“. In: *Journal of KONES. Powertrain and Transport* 23.1 (2016), S. 271–278. ISSN: 1231-4005. DOI: 10.5604/12314005.1213587.
- [44] W. Florczuk und G. P. Rarata. „Performance evaluation of the hypergolic green propellants based on the HTP for a future next generation spacecrafts“. In: *53rd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*. American Institute of Aeronautics and Astronautics, (2017). DOI: 10.2514/6.2017-4849.
- [45] W. C. Schumb, C. N. Satterfield und R. L. Wentworth. *Hydrogen Peroxide*. American Chemical Society Monograph Series. no. 128. New York, (1955). URL: <https://books.google.de/books?id=GZgVMwEACAAJ>.
- [46] Y. Yun, J. Huh und S. Kwon. „Port diameter design of multiport solid fuel in hydrogen peroxide hybrid rockets“. In: *Aerospace Science and Technology* 110 (2021), S. 106485. DOI: 10.1016/j.ast.2020.106485.
- [47] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Gruyter, (1995), S. 2033. ISBN: 9783110126419.
- [48] N. Okroj, K. Michalska, J. Hnatek und D. Reglinska. „Optimization and Effectiveness Study of Stabilizers for 98 % Hydrogen Peroxide“. In: *Proceedings of the 8th Edition of the Space Propulsion Conference* (2022).
- [49] S. Gabriel und J. Weiner. „Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins“. In: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 21.2 (1888), S. 2669–2679. DOI: 10.1002/cber.18880210288.
- [50] T. L. Cottrell und J. E. Gill. „392. The preparation and heats of combustion of some amine nitrates“. In: *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1951), S. 1798. ISSN: 0368-1769. DOI: 10.1039/jr9510001798.
- [51] T. L. Greaves und C. J. Drummond. „Protic ionic liquids: properties and applications“. In: *Chemical Reviews* 108.1 (2008), S. 206–237. DOI: 10.1021/cr068040u.



## 8 Literatur

- [52] T. Welton. „Ionic liquids: a brief history“. In: *Biophysical Reviews* 10.3 (2018), S. 691–706. DOI: 10.1007/s12551-018-0419-2.
- [53] P. Walden. „Über die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze.“ In: *Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences* 8 (1914), S. 405–422.
- [54] F. H. Hurley und T. P. Wier. „Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 98.5 (1951), S. 203. DOI: 10.1149/1.2778132.
- [55] F. H. Hurley und T. P. Wier. „The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 98.5 (1951), S. 207. DOI: 10.1149/1.2778133.
- [56] J. Robinson und R. A. Osteryoung. „An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminum chloride-*n*-butylpyridinium chloride“. In: *Journal of the American Chemical Society* 101.2 (1979), S. 323–327. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00496a008.
- [57] F. Pacholec, H. T. Butler und C. F. Poole. „Molten organic salt phase for gas-liquid chromatography“. In: *Analytical Chemistry* 54.12 (1982), S. 1938–1941. DOI: 10.1021/ac00249a006.
- [58] C. F. Poole, K. G. Furton und B. R. Kersten. „Liquid Organic Salt Phases for Gas Chromatography“. In: *Journal of Chromatographic Science* 24.9 (1986), S. 400–409. DOI: 10.1093/chromsci/24.9.400.
- [59] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug und J. S. Wilkes. „Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts“. In: *The Journal of Organic Chemistry* 51.4 (1986), S. 480–483. DOI: 10.1021/jo00354a013.
- [60] D. F. Evans, S.-H. Chen, G. W. Schriver und E. M. Arnett. „Thermodynamics of solution of nonpolar gases in a fused salt. Hydrophobic bonding behavior in a nonaqueous system“. In: *Journal of the American Chemical Society* 103.2 (1981), S. 481–482. DOI: 10.1021/ja00392a049.
- [61] S. K. Singh und A. W. Savoy. „Ionic liquids synthesis and applications: An overview“. In: *Journal of Molecular Liquids* 297 (2020), S. 112038. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112038.
- [62] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna und D. Morvan. „Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications“. In: *Applied Catalysis A: General* 373.1-2 (2010), S. 1–56. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.10.008.
- [63] V. Gutmann. *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*. Wien, New York: Springer, (1968). ISBN: 9783709181966.
- [64] P. Wasserscheid und W. Keim. „Ionic Liquids – New Solutions for Transition Metal Catalysis“. In: *Angewandte Chemie* 39.21 (2000), S. 3772–3789. DOI: 10.1002/1521-3773(20001103)39:21<3772::aid-anie3772>3.0.co;2-5.

- [65] W. A. Henderson, P. Fylstra, H. C. D. Long, P. C. Trulove und S. Parsons. „Crystal structure of the ionic liquid EtNH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> - Insights into the thermal phase behavior of protic ionic liquids“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 14.46 (2012), S. 16041. DOI: 10.1039/c2cp43079g.
- [66] G.-R. Zhang und B. J. Etzold. „Ionic liquids in electrocatalysis“. In: *Journal of Energy Chemistry* 25.2 (2016), S. 199–207. ISSN: 20954956. DOI: 10.1016/j.jechem.2016.01.007.
- [67] A. R. Katritzky, A. Lomaka, R. Petrukhin, R. Jain, M. Karelson, A. E. Visser und R. D. Rogers. „QSPR correlation of the melting point for pyridinium bromides, potential ionic liquids“. In: *Journal of chemical information and computer sciences* 42.1 (2002), S. 71–74. ISSN: 0095-2338. DOI: 10.1021/ci0100503.
- [68] A. Vashchuk, A. M. Fainleib, O. Starostenko und D. Grande. „Application of ionic liquids in thermosetting polymers: Epoxy and cyanate ester resins“. In: *Express Polymer Letters* 12.10 (2018), S. 898–917. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2018.77.
- [69] J. Han, C. Zhou, A. D. French, G. Han und Q. Wu. „Characterization of cellulose II nanoparticles regenerated from 1-butyl-3-methylimidazolium chloride“. In: *Carbohydrate Polymers* 94.2 (2013), S. 773–781. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.02.003.
- [70] I. Krossing, J. M. Slattey, C. Daguene, P. J. Dyson, A. Oleinikova und H. Weingärtner. „Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies“. In: *Journal of the American Chemical Society* 128.41 (2006), S. 13427–13434. DOI: 10.1021/ja0619612.
- [71] K. Marsh, J. Boxall und R. Lichtenthaler. „Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review“. In: *Fluid Phase Equilibria* 219.1 (2004), S. 93–98. DOI: 10.1016/j.fluid.2004.02.003.
- [72] E. W. Castner und J. F. Wishart. „Spotlight on ionic liquids“. In: *The Journal of Chemical Physics* 132.12 (2010), S. 120901. DOI: 10.1063/1.3373178.
- [73] F. Atefi, M. T. Garcia, R. D. Singer und P. J. Scammells. „Phosphonium ionic liquids: design, synthesis and evaluation of biodegradability“. In: *Green Chemistry* 11.10 (2009), S. 1595. DOI: 10.1039/b913057h.
- [74] Q. Zhang, S. Liu, Z. Li, J. Li, Z. Chen, R. Wang, L. Lu und Y. Deng. „Novel Cyclic Sulfonium-Based Ionic Liquids: Synthesis, Characterization, and Physicochemical Properties“. In: *Chemistry - A European Journal* 15.3 (2009), S. 765–778. DOI: 10.1002/chem.200800610.
- [75] V. F. Scalfani, A. Al Shaikh und J. E. Bara. „Analysis of the Frequency and Diversity of 1,3-Dialkylimidazolium Ionic Liquids Appearing in the Literature“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57.47 (2018), S. 15971–15981. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b02573.

- [76] L. C. Brown, J. M. Hogg und M. Swadźba-Kwaśny. „Lewis Acidic Ionic Liquids“. In: *Topics in Current Chemistry* 375.5 (2017). DOI: 10.1007/s41061-017-0166-z.
- [77] I. A. Andreev, N. K. Ratmanova, A. U. Augustin, O. A. Ivanova, I. I. Levina, V. N. Khrustalev, D. B. Werz und I. V. Trushkov. „Protic Ionic Liquid as Reagent, Catalyst, and Solvent: 1-Methylimidazolium Thiocyanate“. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 60.14 (2021), S. 7927–7934. DOI: 10.1002/anie.202016593.
- [78] K. C. Lethesh, S. N. Shah und M. I. A. Mutalib. „Synthesis, Characterization, and Thermophysical Properties of 1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-ene Based Thiocyanate Ionic Liquids“. In: *Journal of Chemical Engineering Data* 59.6 (2014), S. 1788–1795. DOI: 10.1021/je400991s.
- [79] N. Papaiconomou, J. Estager, Y. Traore, P. Bauduin, C. Bas, S. Legeai, S. Viboud und M. Draye. „Synthesis, Physicochemical Properties, and Toxicity Data of New Hydrophobic Ionic Liquids Containing Dimethylpyridinium and Trimethylpyridinium Cations“. In: *Journal of Chemical Engineering Data* 55.5 (2010), S. 1971–1979. DOI: 10.1021/je9009283.
- [80] N. Cai, J. Zhang, D. Zhou, Z. Yi, J. Guo und P. Wang. „N -Methyl- N-Allylpyrrolidinium Based Ionic Liquids for Solvent-Free Dye-Sensitized Solar Cells“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113.10 (2009), S. 4215–4221. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/jp810973q.
- [81] J. M. Pringle, J. Golding, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, M. Forsyth und D. R. MacFarlane. „Physical trends and structural features in organic salts of the thiocyanate anion“. In: *Journal of Materials Chemistry* 12.12 (2002), S. 3475–3480. DOI: 10.1039/b208372h.
- [82] G. Kaur, H. Kumar und M. Singla. „Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review“. In: *Journal of Molecular Liquids* 351 (2022), S. 118556. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.118556.
- [83] T. Welton. „Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis“. In: *Chemical Reviews* 99.8 (1999), S. 2071–2084. DOI: 10.1021/cr980032t.
- [84] M. Haumann und A. Riisager. „Hydroformylation in Room Temperature Ionic Liquids (RTILs): Catalyst and Process Developments“. In: *Chemical Reviews* 108.4 (2008), S. 1474–1497. DOI: 10.1021/cr078374z.
- [85] P. Kubisa. „Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes“. In: *Progress in Polymer Science* 29.1 (2004), S. 3–12. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2003.10.002.
- [86] P. A. Suarez, J. E. Dullius, S. Einloft, R. F. D. Souza und J. Dupont. „The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes“. In: *Polyhedron* 15.7 (1996), S. 1217–1219. DOI: 10.1016/0277-5387(95)00365-7.
- [87] F. Bellina und C. Chiappe. „The Heck Reaction in Ionic Liquids: Progress and Challenges“. In: *Molecules* 15.4 (2010), S. 2211–2245. DOI: 10.3390/molecules15042211.

## 8 Literatur

- [88] C. W. Lee. „Diels-Alder reactions in chloroaluminate ionic liquids: acceleration and selectivity enhancement“. In: *Tetrahedron Letters* 40.13 (1999), S. 2461–2464. DOI: 10.1016/s0040-4039(99)00249-x.
- [89] R. Kaliszan, M. P. Marszał, M. J. Markuszewski, T. Bączek und J. Pernak. „Suppression of deleterious effects of free silanols in liquid chromatography by imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids“. In: *Journal of Chromatography A* 1030.1-2 (2004), S. 263–271. DOI: 10.1016/j.chroma.2003.09.020.
- [90] T. Bączek, M. P. Marszał, R. Kaliszan, L. Walijewski, W. Makowiecka, B. Spzarak, Z. Grzonka, K. Wisniewska und P. Juszczak. „Behavior of peptides and computer-assisted optimization of peptides separations in a normal-phase thin-layer chromatography system with and without the addition of ionic liquid in the eluent“. In: *Biomedical Chromatography* 19.1 (2005), S. 1–8. DOI: 10.1002/bmc.405.
- [91] D. W. Armstrong, L. He und Y.-S. Liu. „Examination of Ionic Liquids and Their Interaction with Molecules, When Used as Stationary Phases in Gas Chromatography“. In: *Analytical Chemistry* 71.17 (1999), S. 3873–3876. DOI: 10.1021/ac990443p.
- [92] J. L. Anderson und D. W. Armstrong. „High-Stability Ionic Liquids. A New Class of Stationary Phases for Gas Chromatography“. In: *Analytical Chemistry* 75.18 (2003), S. 4851–4858. DOI: 10.1021/ac0345749.
- [93] E. G. Yanes, S. R. Gratz, M. J. Baldwin, S. E. Robison und A. M. Stalcup. „Capillary Electrophoretic Application of 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids“. In: *Analytical Chemistry* 73.16 (2001), S. 3838–3844. DOI: 10.1021/ac010263r.
- [94] M. Vaheer, M. Koel und M. Kaljurand. „Ionic liquids as electrolytes for nonaqueous capillary electrophoresis“. In: *Electrophoresis* 23.3 (2002), S. 426. DOI: 10.1002/1522-2683(200202)23:3<426::aid-elps426>3.0.co;2-8.
- [95] D. W. Armstrong, L.-K. Zhang, L. He und M. L. Gross. „Ionic Liquids as Matrixes for Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry“. In: *Analytical Chemistry* 73.15 (2001), S. 3679–3686. DOI: 10.1021/ac010259f.
- [96] J. A. Crank und D. W. Armstrong. „Towards a second generation of ionic liquid matrixes (ILMs) for MALDI-MS of Peptides, proteins, and carbohydrates“. In: *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 20.10 (2009), S. 1790–1800. DOI: 10.1016/j.jasms.2009.05.020.
- [97] S. Arzhantsev, N. Ito, M. Heitz und M. Maroncelli. „Solvation dynamics of coumarin 153 in several classes of ionic liquids: cation dependence of the ultrafast component“. In: *Chemical Physics Letters* 381.3-4 (2003), S. 278–286. DOI: 10.1016/j.cplett.2003.09.131.

## 8 Literatur

- [98] S. G. Kazarian, B. J. Briscoe und T. Welton. „Combining ionic liquids and supercritical fluids: in situ ATR-IR study of CO<sub>2</sub> dissolved in two ionic liquids at high pressures“. In: *Chemical Communications* 20 (2000), S. 2047–2048. DOI: 10.1039/b005514j.
- [99] C. D. Tran und S. H. D. P. Lacerda. „Determination of Binding Constants of Cyclodextrins in Room-Temperature Ionic Liquids by Near-Infrared Spectrometry“. In: *Analytical Chemistry* 74.20 (2002), S. 5337–5341. DOI: 10.1021/ac020320w.
- [100] R. Giernoth, D. Bankmann und N. Schlörer. „High performance NMR in ionic liquids“. In: *Green Chemistry* 7.5 (2005), S. 279. DOI: 10.1039/b417783e.
- [101] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon und C. A. Angell. „Energy applications of ionic liquids“. In: *Energy & Environmental Science* 7.1 (2014), S. 232–250. DOI: 10.1039/c3ee42099j.
- [102] A. Lewandowski und A. Świdarska-Mocek. „Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries - An overview of electrochemical studies“. In: *Journal of Power Sources* 194.2 (2009), S. 601–609. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.089.
- [103] A. Balducci. „Ionic Liquids in Lithium-Ion Batteries“. In: *Topics in Current Chemistry Collections*. Springer International Publishing, (2017), S. 1–27. DOI: 10.1007/978-3-319-89794-3\_1.
- [104] P. Wang, B. Wenger, R. Humphry-Baker, J.-E. Moser, J. Teuscher, W. Kantlehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeeruddin und M. Grätzel. „Charge Separation and Efficient Light Energy Conversion in Sensitized Mesoscopic Solar Cells Based on Binary Ionic Liquids“. In: *Journal of the American Chemical Society* 127.18 (2005), S. 6850–6856. DOI: 10.1021/ja042232u.
- [105] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin und M. Grätzel. „Stable Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Tetracyanoborate Ionic Liquid Electrolyte“. In: *Journal of the American Chemical Society* 128.24 (2006), S. 7732–7733. DOI: 10.1021/ja061714y.
- [106] A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci und S. Passerini. „Ionic liquids in supercapacitors“. In: *MRS Bulletin* 38.7 (2013), S. 554–559. DOI: 10.1557/mrs.2013.151.
- [107] A. Eftekhari. „Supercapacitors utilising ionic liquids“. In: *Energy Storage Materials* 9 (2017), S. 47–69. DOI: 10.1016/j.ensm.2017.06.009.
- [108] K. S. Egorova, E. G. Gordeev und V. P. Ananikov. „Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine“. In: *Chemical Reviews* 117.10 (2017), S. 7132–7189. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00562.
- [109] K. M. Docherty und J. Charles F. Kulpa. „Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids“. In: *Green Chemistry* 7.4 (2005), S. 185. DOI: 10.1039/b419172b.

- [110] V. Kumar und S. V. Malhotra. „Study on the potential anti-cancer activity of phosphonium and ammonium-based ionic liquids“. In: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 19.16 (2009), S. 4643–4646. DOI: 10.1016/j.bmc.2009.06.086.
- [111] R. Ferraz, L. C. Branco, C. Prudêncio, J. P. Noronha und Ž. Petrovski. „Ionic Liquids as Active Pharmaceutical Ingredients“. In: *ChemMedChem* 6.6 (2011), S. 975–985. DOI: 10.1002/cmdc.201100082.
- [112] J. L. Shamshina, P. S. Barber und R. D. Rogers. „Ionic liquids in drug delivery“. In: *Expert Opinion on Drug Delivery* 10.10 (2013), S. 1367–1381. DOI: 10.1517/17425247.2013.808185.
- [113] B. D. Prince, B. A. Fritz und Y.-H. Chiu. „Ionic Liquids in Electrospray Propulsion Systems“. In: *ACS Symposium Series*. American Chemical Society, (2012), S. 27–49. DOI: 10.1021/bk-2012-1117.ch002.
- [114] A. Borner, P. Wang und D. A. Levin. „Influence of electrical boundary conditions on molecular dynamics simulations of ionic liquid electrosprays“. In: *Physical Review E* 90.6 (2014), S. 063303. DOI: 10.1103/physreve.90.063303.
- [115] B. ECAPS. *1 N HPGP Thruster*. Aufgerufen am 03.01.2023. URL: <https://www.ecaps.space/products-1n.php>.
- [116] B. ECAPS. *PRISMA – 150 kg Spacecraft*. Aufgerufen am 03.01.2023. URL: <https://www.ecaps.space/missions-ecaps.php>.
- [117] D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth und G. B. Deacon. „Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion“. In: *Chemical Communications* 16 (2001), S. 1430–1431. DOI: 10.1039/b103064g.
- [118] S. D. Chambreau, S. Schneider, M. Rosander, T. Hawkins, C. J. Gallegos, M. F. Pastewait und G. L. Vaghjiani. „Fourier Transform Infrared Studies in Hypergolic Ignition of Ionic Liquids“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 112.34 (2008), S. 7816–7824. DOI: 10.1021/jp8038175.
- [119] H. Gao, Y.-H. Joo, B. Twamley, Z. Zhou und J. M. Shreeve. „Hypergolic ionic liquids with the 2,2-dialkyltriazanium cation“. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 48.15 (2009), S. 2792–2795. DOI: 10.1002/anie.200900094.
- [120] P. D. McCrary, G. Chatel, S. A. Alaniz, O. A. Cojocar, P. A. Beasley, L. A. Flores, S. P. Kelley, P. S. Barber und R. D. Rogers. „Evaluating Ionic Liquids as Hypergolic Fuels: Exploring Reactivity from Molecular Structure“. In: *Energy & Fuels* 28.5 (2014), S. 3460–3473. ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/ef500264z.
- [121] C. Sun, S. Tang und X. Zhang. „Role of Cation Structures for Energetic Performance of Hypergolic Ionic Liquids“. In: *Energy & Fuels* 31.9 (2017), S. 10055–10059. ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01259.

## 8 Literatur

- [122] S. Schneider, T. Hawkins, Y. Ahmed, M. Rosander, L. Hudgens und J. Mills. „Green Bipropellants: Hydrogen-Rich Ionic Liquids that Are Hypergolic with Hydrogen Peroxide“. In: *Angewandte Chemie* 123.26 (2011), S. 6008–6010. ISSN: 00448249. DOI: 10.1002/ange.201101752.
- [123] Y. A. S. Schneider T. Hawkins und M. Rosander. „Catalytic Hypergolic Bipropellants“. USA Patent US 8, 758, 531 B1, 24. (2014).
- [124] Y.-S. Kim, G.-H. Son, T.-K. Na und S.-H. Choi. „Synthesis and Physical and Chemical Properties of Hypergolic Chemicals such as N,N,N-Trimethylhydrazinium and 1-Ethyl-4-Methyl-1,2,4-Triazolium Salts“. In: *Applied Sciences* 5.4 (2015), S. 1547–1559. DOI: 10.3390/app5041547.
- [125] V. Weiser, J. Hürttlen, U. Schaller, A. Imiolek und S. Kelzenberg. „Green Liquid Oxidisers Basing on Solutions of ADN and AN in Hydrogen Peroxide for Hypergolic Propellants with High Performance“. In: *Proceedings of the 7th European Conference for Aeronautics and Space Sciences* (2017). DOI: 10.13009/EUCASS2017-364.
- [126] A. K. Chinnam, N. Petrutik, K. Wang, A. Shlomovich, O. Shamis, D. S. Tov, M. Sućeska, Q.-L. Yan, R. Dobrovetsky und M. Gozin. „Effects of closo-icosahedral periodoborane salts on hypergolic reactions of 70% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with energetic ionic liquids“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 6.41 (2018), S. 19989–19997. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/C8TA03780A.
- [127] K. Wang, A. K. Chinnam, N. Petrutik, E. P. Komarala, Q. Zhang, Q.-L. Yan, R. Dobrovetsky und M. Gozin. „Iodocuprate-containing ionic liquids as promoters for green propulsion“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 6.45 (2018), S. 22819–22829. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/C8TA08042A.
- [128] V. K. Bhosale, J. Jeong und S. Kwon. „Ignition of boron-based green hypergolic fuels with hydrogen peroxide“. In: *Fuel* 255 (2019), S. 115729. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115729.
- [129] V. K. Bhosale, J. Jeong, J. Choi, D. G. Churchill, Y. Lee und S. Kwon. „Additive-promoted hypergolic ignition of ionic liquid with hydrogen peroxide“. In: *Combustion and Flame* 214 (2020), S. 426–436. DOI: 10.1016/j.combustflame.2020.01.013.
- [130] V. K. Bhosale, K.-S. Kim, S. Kwon und D. G. Churchill. „Sodium Iodide: a Trigger for Hypergolic Ignition of Non-toxic Fuels With Hydrogen Peroxide“. In: *AIAA Propulsion and Energy 2020 Forum*. American Institute of Aeronautics und Astronautics, (2020). DOI: 10.2514/6.2020-3824.
- [131] V. K. Bhosale, J. Gwak, K.-S. Kim, D. G. Churchill, Y. Lee und S. Kwon. „Rapid ignition of “green” bipropellants enlisting hypergolic copper (II) promoter-in-fuel“. In: *Fuel* 297 (2021), S. 120734. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120734.

- [132] X. Zhao, Z. Wang, X. Qi, S. Song, S. Huang, K. Wang und Q. Zhang. „Hunting for Energetic Complexes as Hypergolic Promoters for Green Propellants Using Hydrogen Peroxide as Oxidizer“. In: *Inorg. Chem.* 60.22 (2021), S. 17033–17039. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c02149.
- [133] B. Wang, Z. Wang, Y. Jin und K. Wang. „Designing Difunctional Promoters for Hypergolic Ignitions of Green Bipropellants Combining Ionic Liquids with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 61.48 (2022), S. 17433–17439. DOI: 10.1021/acs.iecr.2c03065.
- [134] F. Lauck, J. Balkenhohl, M. Negri, D. Freudenmann und S. Schleichriem. „Green bipropellant development – A study on the hypergolicity of imidazole thiocyanate ionic liquids with hydrogen peroxide in an automated drop test setup“. In: *Comb. Flame* 226 (2021), S. 87–97. DOI: 10.1016/j.combustflame.2020.11.033.
- [135] A. Diede. „Reduced Toxicity Hypergolic Bipropellant Fuels“. US2003192633 A1. (2003).
- [136] U. C. Durgapal, P. K. Dutta, G. C. Pant, M. B. Ingalgaonkar, V. Y. Oka und B. B. Umap. „Studies on Hypergolicity of Several Liquid Fuels with fuming nitric acids as oxidizers“. In: *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 12.5 (1987), S. 149–153. DOI: 10.1002/prop.19870120503.
- [137] M. Kurilov, C. U. Kirchberger, D. Freudenmann, A. Stiefel und H. K. Ciezki. „A Method for Screening and Identification of Green Hypergolic Bipropellants“. In: *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion* 17.3 (2018), S. 183–203. DOI: 10.1615/intjenergeticmaterialschemprop.2018028057.
- [138] H. Kang, E. Lee und S. Kwon. „Suppression of Hard Start for Nontoxic Hypergolic Thruster Using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidizer“. In: *Journal of Propulsion and Power* 33.5 (2017), S. 1111–1117. DOI: 10.2514/1.b36510.
- [139] G. Yu, D. Zhao, L. Wen, S. Yang und X. Chen. „Viscosity of ionic liquids: Database, observation, and quantitative structure-property relationship analysis“. In: *AIChE Journal* 58.9 (2012), S. 2885–2899. ISSN: 00011541. DOI: 10.1002/aic.12786.
- [140] C. Maton, N. D. Vos und C. V. Stevens. „Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools“. In: *Chemical Society Reviews* 42.13 (2013), S. 5963. DOI: 10.1039/c3cs60071h.
- [141] J. R. Jones. „Mission and Micronozzle Flow Analysis of a High-Temperature Chemical Micropropulsion System“. In: *Master’s thesis, University of Washington* (2002).
- [142] P. Jadhav, H. Prasanth, J. Patil und C. G. Rao. „Ammonium Dodecahydrododecaborate (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]: Hydrogen and Boron Rich Fuel for Jet Propulsion Engines“. In: *Central European Journal of Energetic Materials* 19.2 (2022), S. 158–167. ISSN: 2353-1843. DOI: 10.22211/cejem/151579.
- [143] P. Atkins und J. de Paula. *Physical chemistry*. New York : W. H. Freeman und Co., c2010, (2010). ISBN: 9781429218122.



- [144] V. S. Vuppuluri, J. C. Bennion, R. A. Wiscons, I. E. Gunduz, A. J. Matzger und S. F. Son. „Detonation Velocity Measurement of a Hydrogen Peroxide Solvate of CL-20“. In: *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 44.3 (2019), S. 313–318. DOI: 10.1002/prop.201800202.
- [145] D. H. Zaitsau, V. N. Emel’yanenko, S. P. Verevkin und A. Heintz. „Sulfur-Containing Ionic Liquids. Rotating-Bomb Combustion Calorimetry and First-Principles Calculations for 1-Ethyl-3-methylimidazolium Thiocyanate“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 55.12 (2010), S. 5896–5899. ISSN: 0021-9568. DOI: 10.1021/je1009366.
- [146] E. Meister. *Grundpraktikum Physikalische Chemie, Theorie und Experimente*. Hrsg. von Meister. Bd. 12, 2., Aufl. UTB, (2012).
- [147] Z.-J. Wang, S.-P. Chen, Q. Yang und S.-L. Gao. „Thermodynamics of Sodium 5-Nitro-isophthalic Acid Monohydrate“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 55.7 (2010), S. 2558–2562. DOI: 10.1021/je900936t.
- [148] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney und R. L. Nuttall. „Erratum: The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units [J. Phys. Chem. Ref. Data 11, Suppl. 2 (1982)]“. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 18.4 (1989), S. 1807–1812. ISSN: 0047-2689. DOI: 10.1063/1.555845.
- [149] J. D. Cox, D. D. Wagman und V. A. Medvedev. *CODATA key values for thermodynamics: Hemisphere: New York*. (1989).
- [150] B. J. McBride und S. Gordon. „Chemical Equilibrium and Applications, NASA“. In: *Chemical Equilibrium and Applications, NASA* (2004).
- [151] ArianeGroupOrbital Propulsion. „Chemical Bi-Propellant Thruster Family, Taufkirchen“. In: *Chemical Bi-Propellant Thruster Family, Taufkirchen* (2017).
- [152] NASA. „Fire, Explosion, Compatibility and Safety Hazards of Hydrogen Peroxide“. In: *Technical Manual NASA/TM-2004-213151* (2004).
- [153] D. M. Eike, J. F. Brennecke und E. J. Maginn. „Predicting melting points of quaternary ammonium ionic liquids.“ In: *Green Chemistry* 5.3 (2003), S. 323. DOI: 10.1039/b301217d.
- [154] Y. Zhang und E. J. Maginn. „Molecular dynamics study of the effect of alkyl chain length on melting points of [C<sub>n</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] ionic liquids“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 16.26 (2014), S. 13489–13499. DOI: 10.1039/c4cp01048e.
- [155] Y. Jin, Y. Shi, W. Zhang, X. Qi, H. Xia und Q. Zhang. „Cationic effect on properties related to thermal stability and ignition delay for hypergolic ionic liquids“. In: *Journal of Molecular Liquids* 336 (2021), S. 116572. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116572.

## 8 Literatur

- [156] R. Gusain und O. P. Khatri. „Fatty acid ionic liquids as environmentally friendly lubricants for low friction and wear“. In: *RSC Advances* 6.5 (2016), S. 3462–3469. DOI: 10.1039/c5ra25001c.
- [157] D. Gerhard, S. C. Alpaslan, H. J. Gores, M. Uerdingen und P. Wasserscheid. „Trialkylsulfonium dicyanamides—a new family of ionic liquids with very low viscosities“. In: *Chemical communications (Cambridge, England)* 40 (2005), S. 5080–5082. ISSN: 1359-7345. DOI: 10.1039/B510736A.
- [158] M. D. Fayer. „Dynamics and structure of room temperature ionic liquids“. In: *Chemical Physics Letters* 616–617 (2014), S. 259–274. ISSN: 0009-2614. DOI: 10.1016/j.cplett.2014.09.062.
- [159] S. H. Zeisel. „Choline: Needed for Normal Development of Memory“. In: *Journal of the American College of Nutrition* 19.5 (2000), 528S–531S. DOI: 10.1080/07315724.2000.10718976.
- [160] K. D. Corbin und S. H. Zeisel. „Choline metabolism provides novel insights into nonalcoholic fatty liver disease and its progression“. In: *Current Opinion in Gastroenterology* 28.2 (2012), S. 159–165. DOI: 10.1097/mog.0b013e32834e7b4b.
- [161] A. Biswas und B. S. Mallik. „Molecular Simulation-Guided Spectroscopy of Imidazolium-Based Ionic Liquids and Effects of Methylation on Ion-Cage and -Pair Dynamics“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 126.43 (2022), S. 8838–8850. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c04901.
- [162] J. Neeser. *Praktikumsbericht: "Investigation of Hypergolic Ignition of Hydrogen Peroxide and Ionic Liquids"*. Techn. Ber. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), (2023).
- [163] G. P. Bienert, J. K. Schjoerring und T. P. Jahn. „Membrane transport of hydrogen peroxide“. In: *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* 1758.8 (2006), S. 994–1003. DOI: 10.1016/j.bbamem.2006.02.015.
- [164] A. Laachach, M. Ferriol, M. Cohen-Adad, J. Huck, L. Jorat, G. Noyel, F. Getzen und J. Bureau. „Densities, molar volumes and viscosities in the systems water-hydrazine, water-methylhydrazine and water-1,1-dimethylhydrazine“. In: *Fluid Phase Equilibria* 71.3 (1992), S. 301–312. DOI: 10.1016/0378-3812(92)80005-t.
- [165] S. C. Ricker, F. Lauck, P. Teuffel, F. Merz, D. Freudenmann und C. Kirchberger. „HIM\_30: Hot-Firing Tests and Characterization of a Green Hypergolic Propellant based on Ionic Liquids and Hydrogen Peroxide“. In: *Proceedings of the 9th Edition of the Space Propulsion Conference* (2024).
- [166] A. K. Burrell, R. E. Del Sesto, S. N. Baker, T. M. McCleskey und G. A. Baker. „The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids“. In: *Green Chemistry* 9.5 (2007), S. 449. ISSN: 1463-9262.

## 8 Literatur

- [167] H. Paulsson, M. Berggrund, E. Svantesson, A. Hagfeldt und L. Kloo. „Molten and solid metal-iodide-doped trialkylsulphonium iodides and polyiodides as electrolytes in dye-sensitized nanocrystalline solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 82.3 (2004), S. 345–360. ISSN: 09270248. DOI: 10.1016/j.solmat.2003.12.005.
- [168] G. M. Sheldrick. „SHELXT - integrated space-group and crystal-structure determination“. In: *Acta crystallographica. Section A, Foundations and advances* A71 (2015), S. 3–8. DOI: 10.1107/S2053273314026370.
- [169] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard und H. Puschmann. „OLEX2 : a complete structure solution, refinement and analysis program“. In: *Journal of Applied Crystallography* 42.2 (2009), S. 339–341. ISSN: 0021-8898. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

# Anhang

## 8.1 NMR-Spektren der ionischen Flüssigkeiten

### 8.1.1 $^1\text{H}$ NMR-Spektren

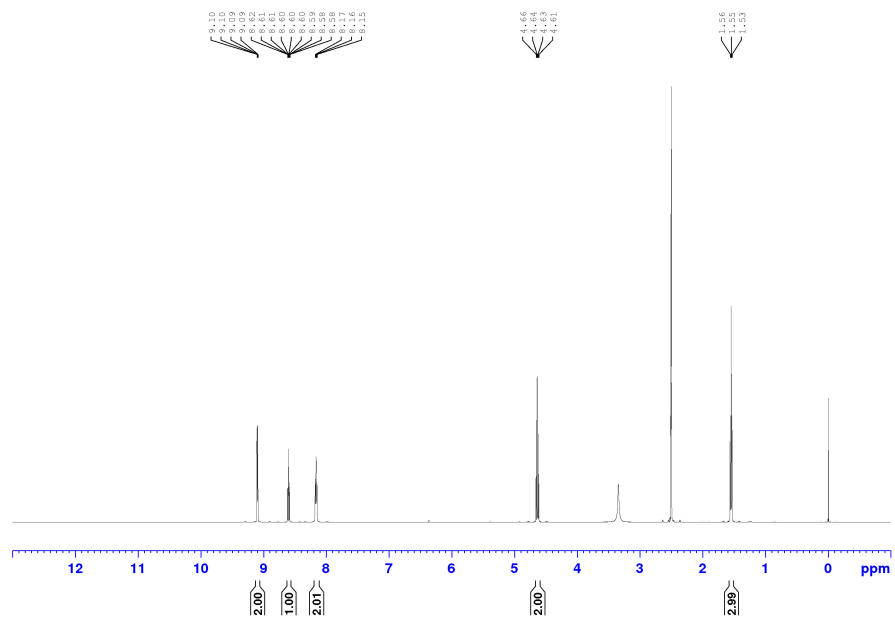


Abbildung 8.1:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $[\text{EPy}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

# Anhang

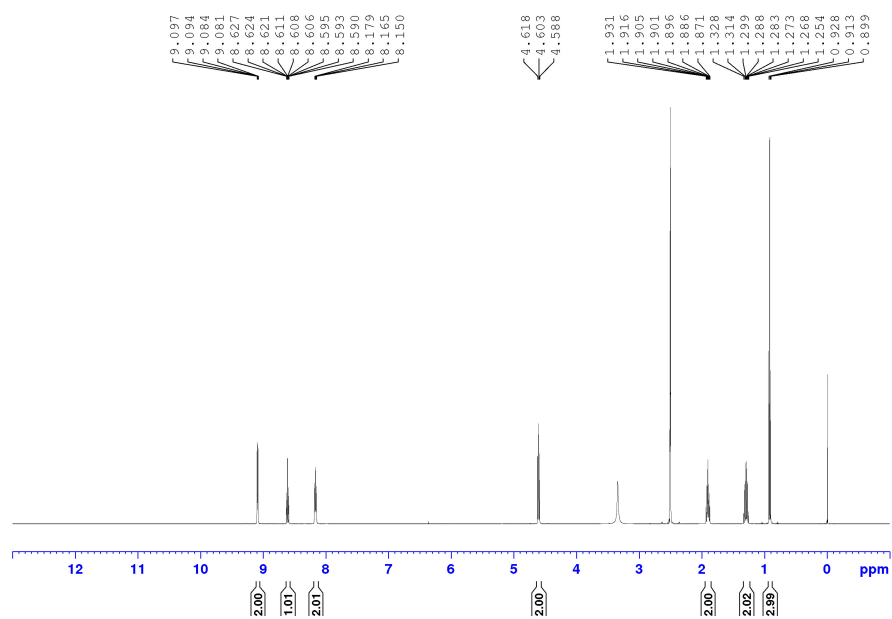


Abbildung 8.2:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $[\text{BPy}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

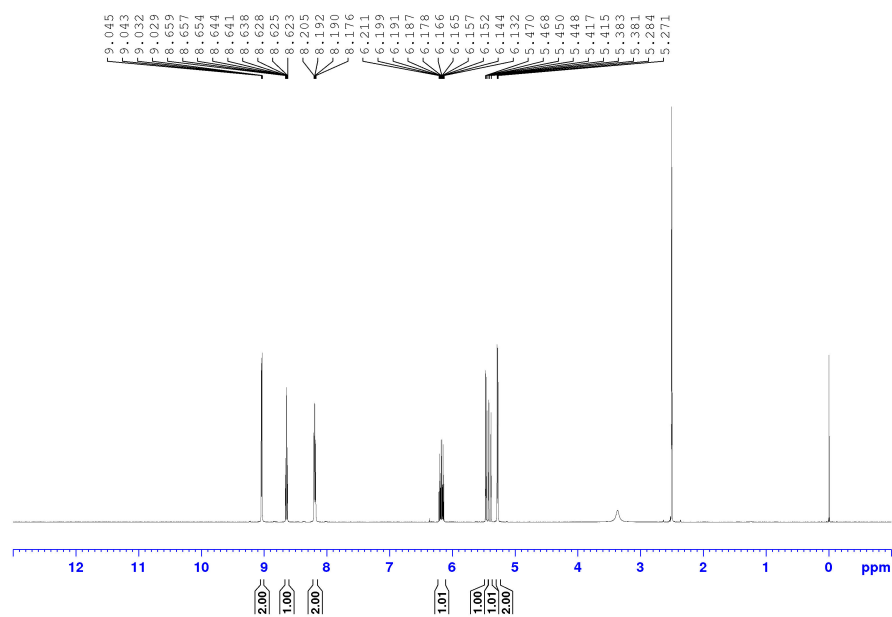


Abbildung 8.3:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $[\text{APy}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

# Anhang

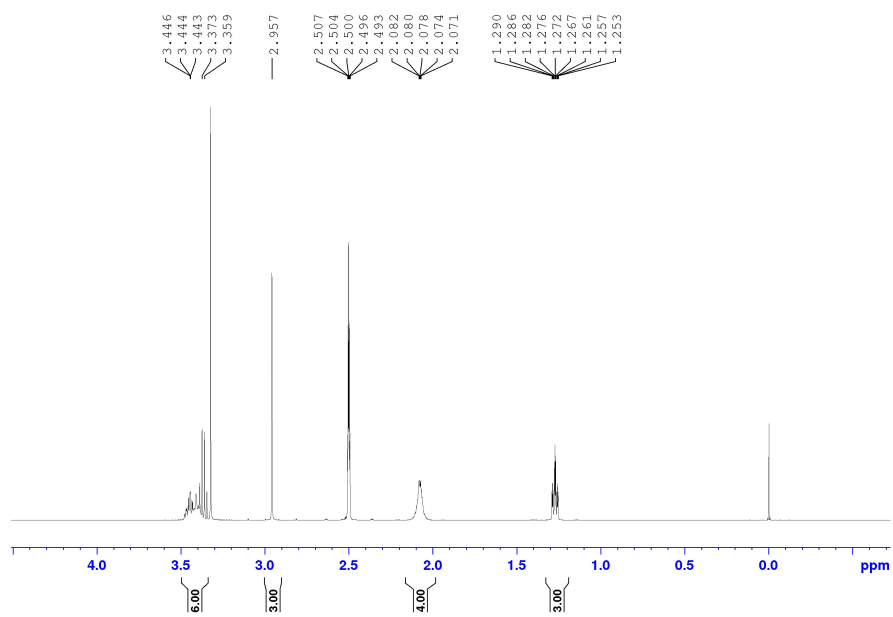


Abbildung 8.4:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $[\text{Pyrr}_{12}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

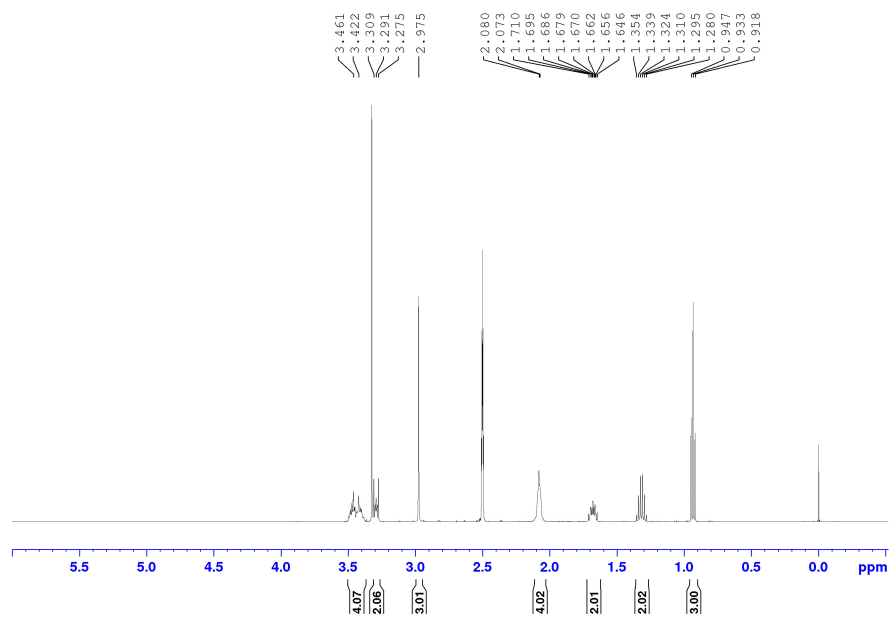


Abbildung 8.5:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $[\text{Pyrr}_{14}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

## Anhang

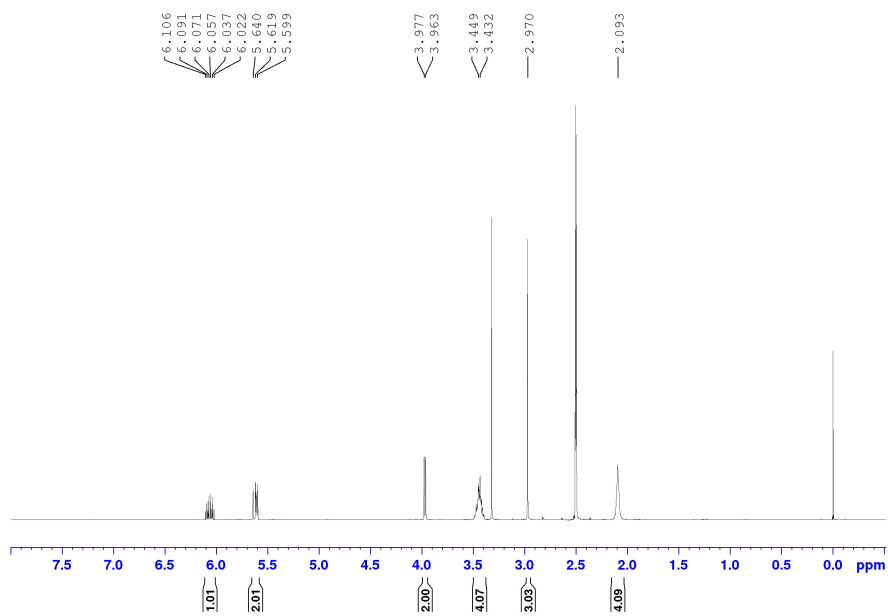


Abbildung 8.6:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $[\text{Pyrr}_{1\text{A}}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

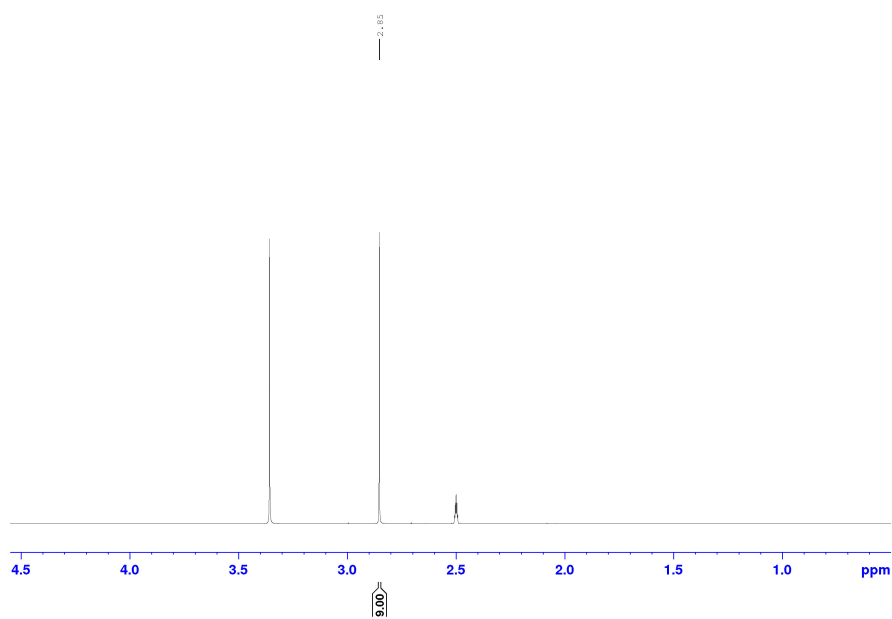


Abbildung 8.7:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $[\text{S}_{111}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

## Anhang

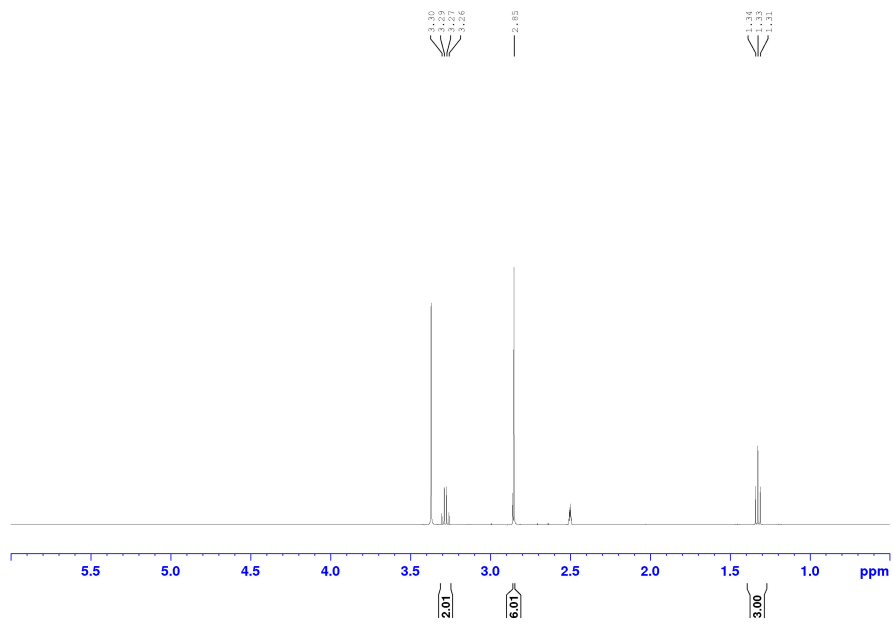


Abbildung 8.8:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $[\text{S}_{112}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

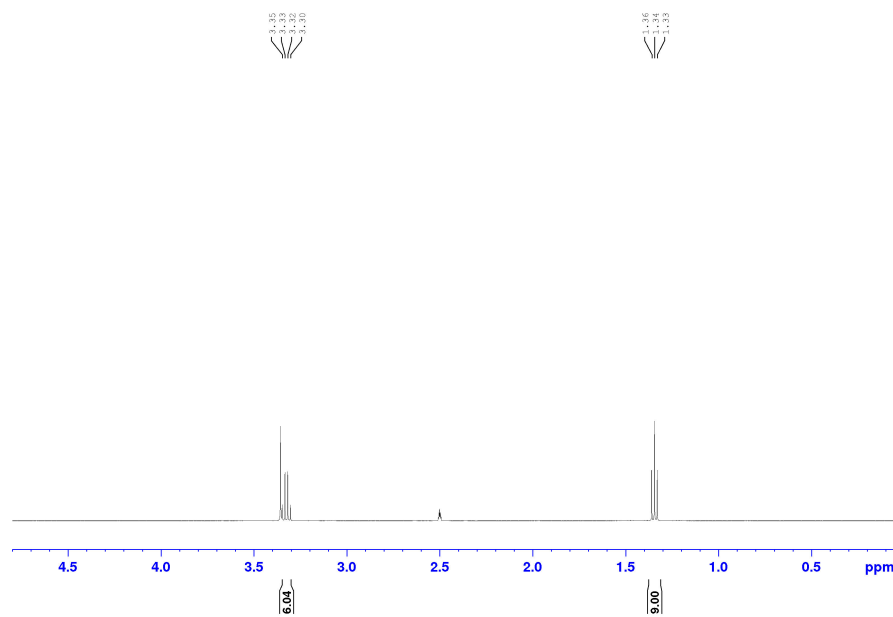


Abbildung 8.9:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $[\text{S}_{222}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .



# Anhang

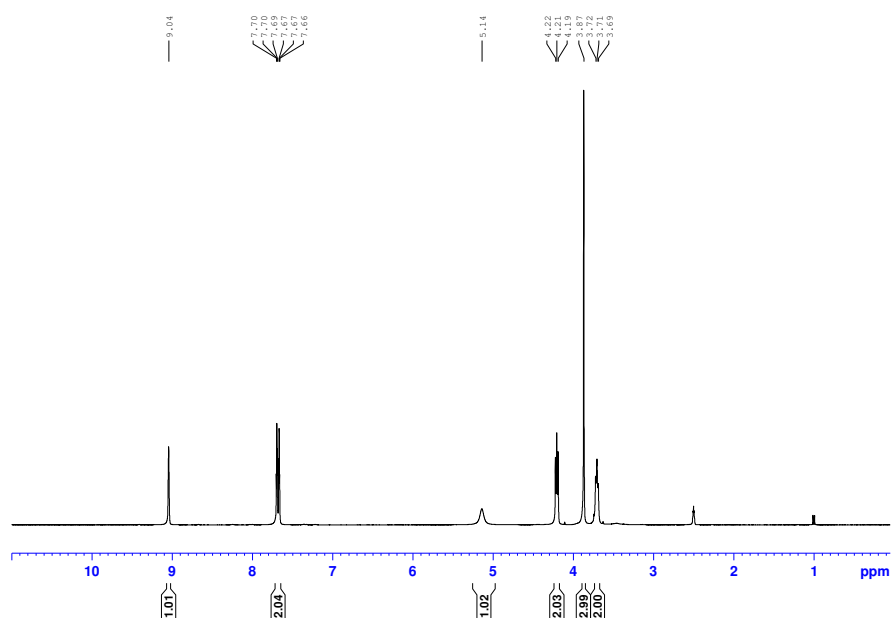


Abbildung 8.10:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von [Hemim][SCN] in DMSO-*d*6.

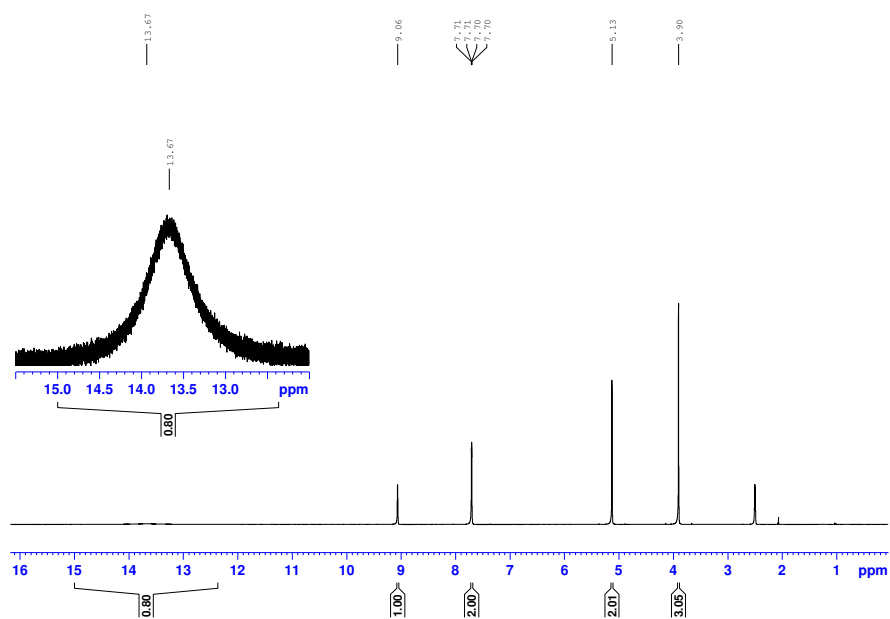


Abbildung 8.11:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von [Cmmim][SCN] in DMSO-*d*6.

## Anhang

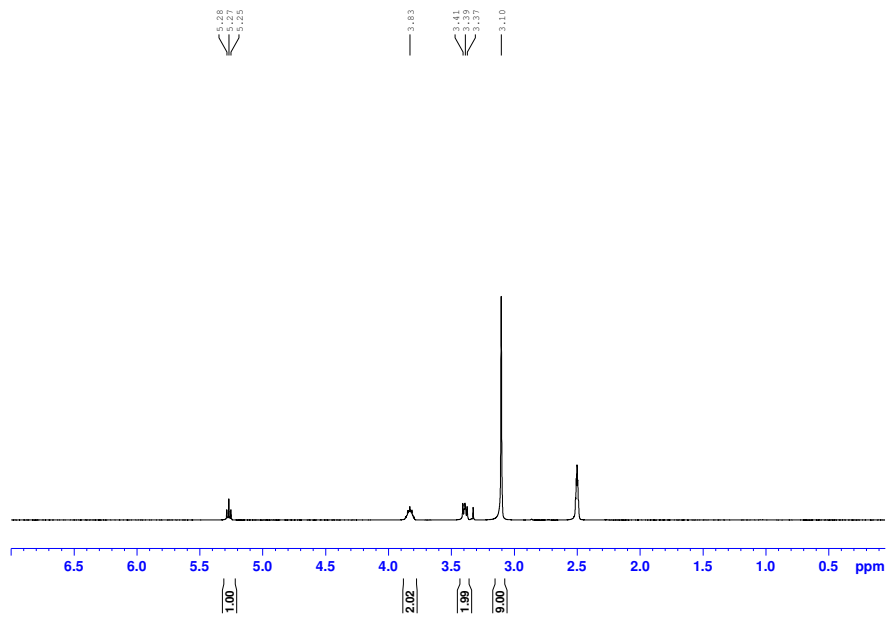


Abbildung 8.12:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $[\text{Ch}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

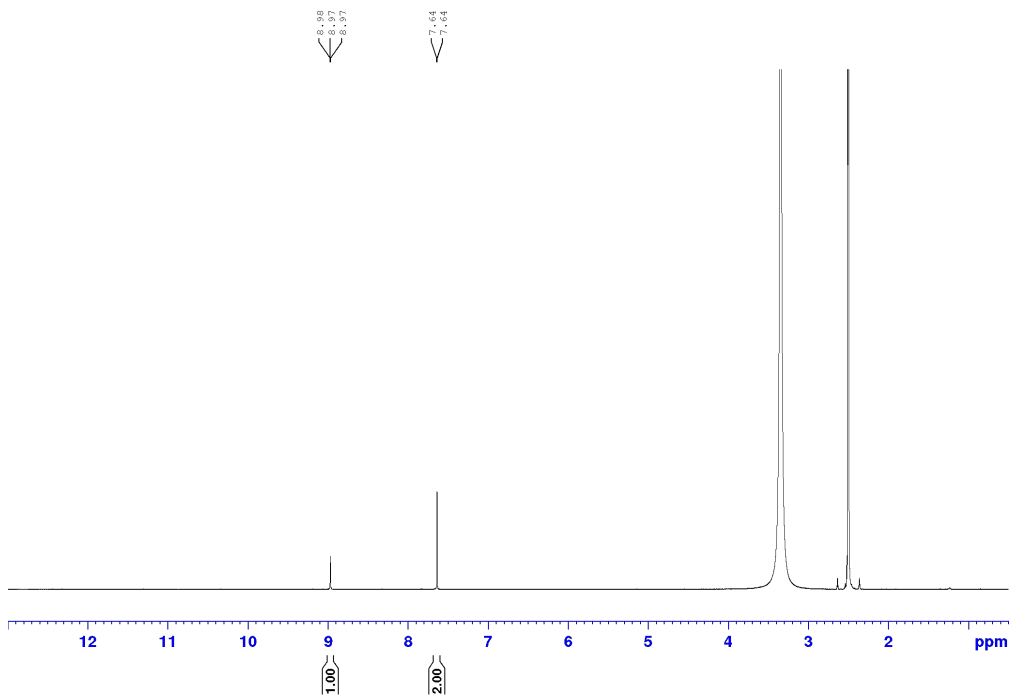


Abbildung 8.13:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $[\text{Him}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

# Anhang

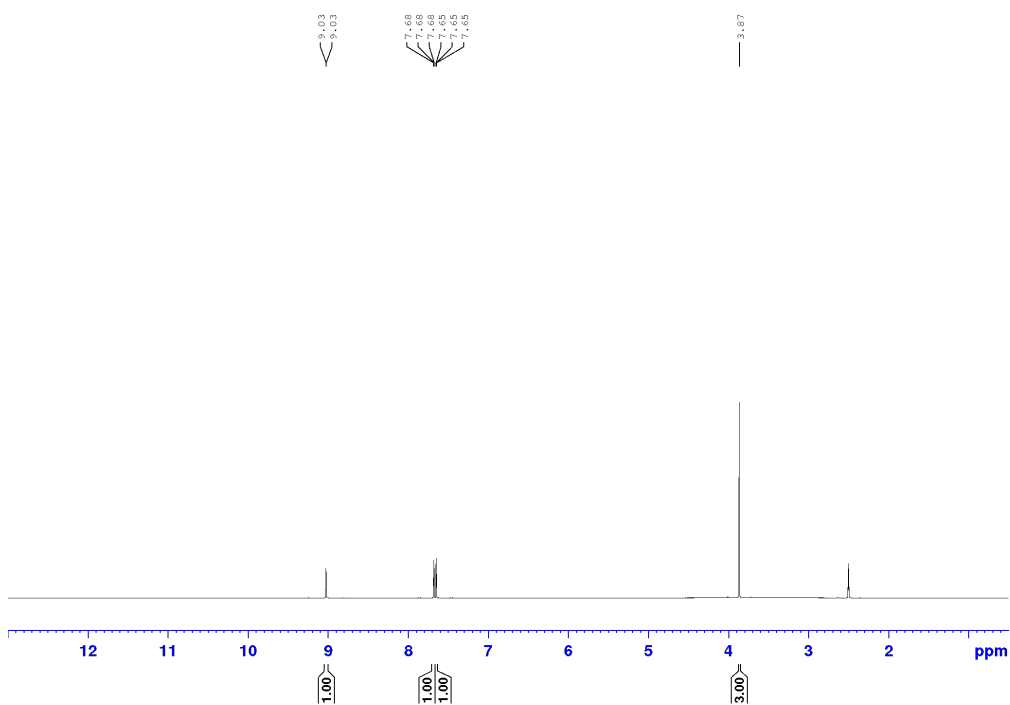


Abbildung 8.14:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $[\text{Hmim}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

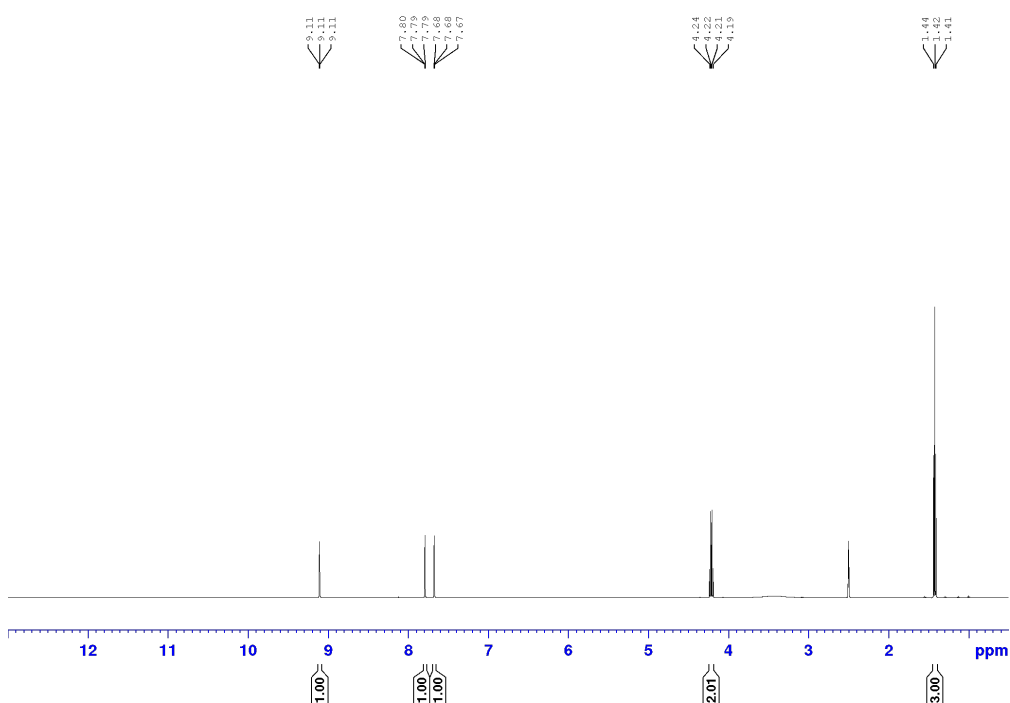


Abbildung 8.15:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $[\text{Heim}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

# Anhang

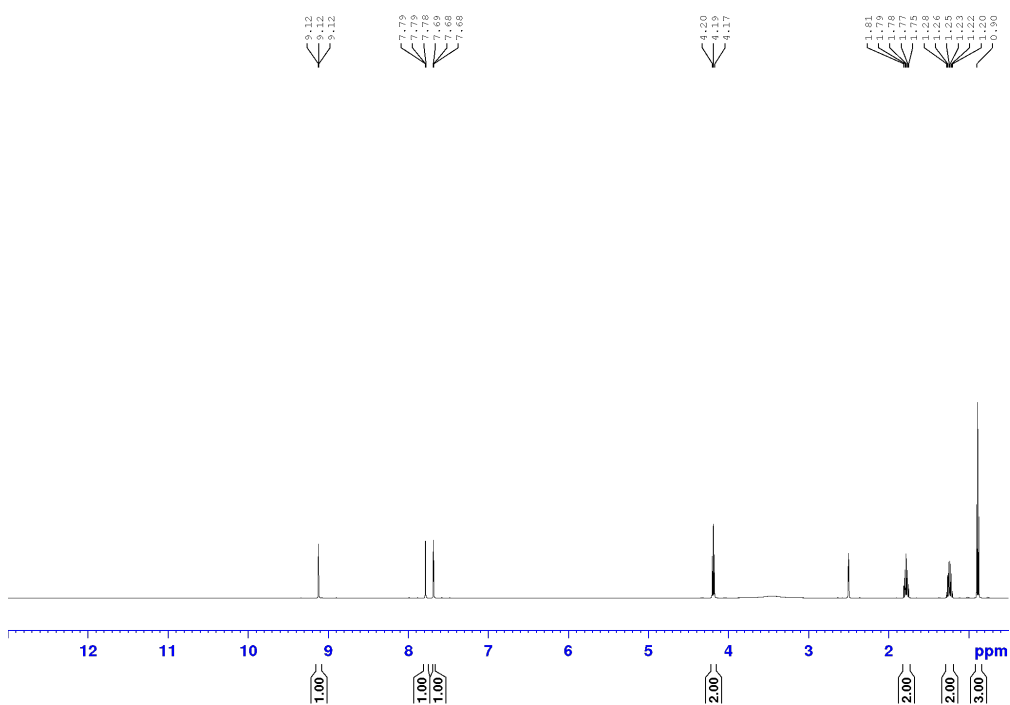


Abbildung 8.16:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $[\text{Hbim}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

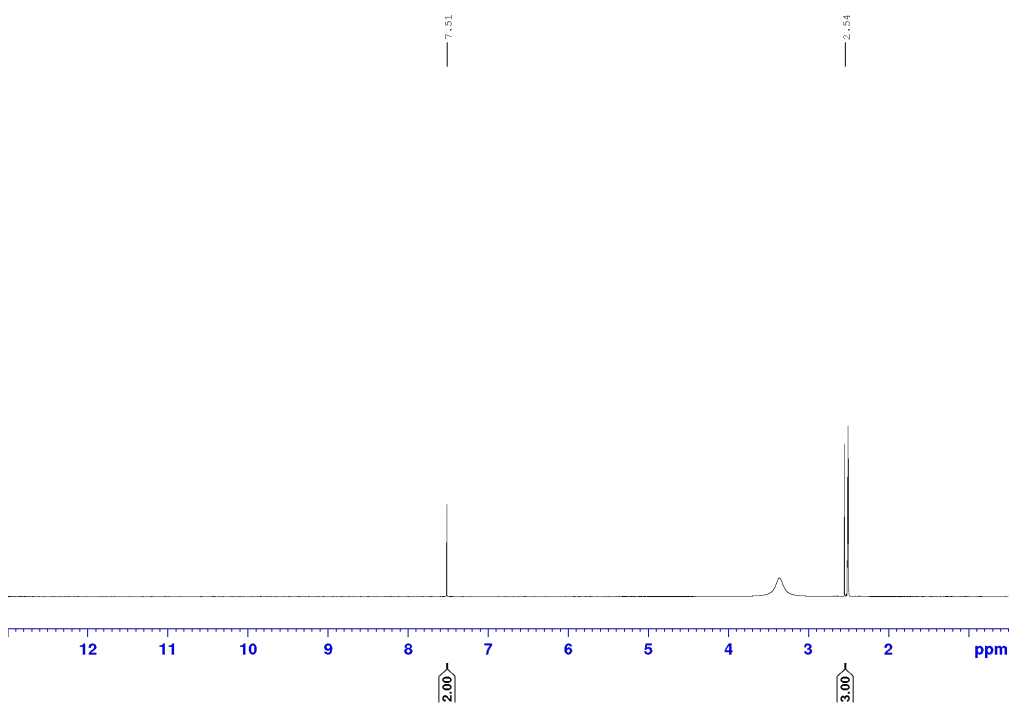


Abbildung 8.17:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $[\text{H}_2\text{mim}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

# Anhang

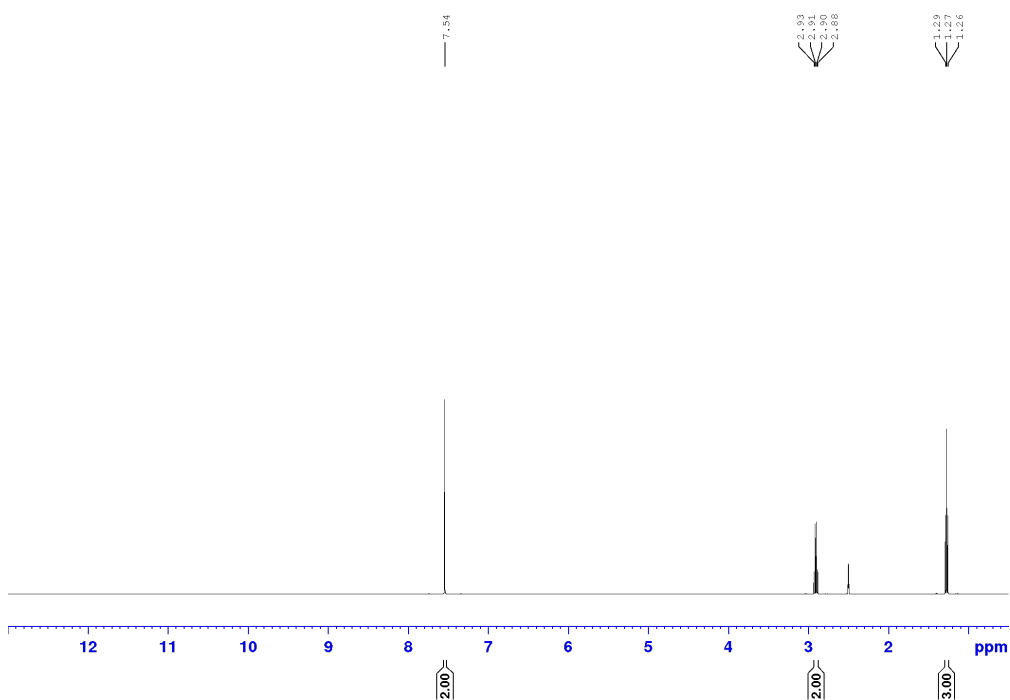


Abbildung 8.18:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $[\text{H2eim}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

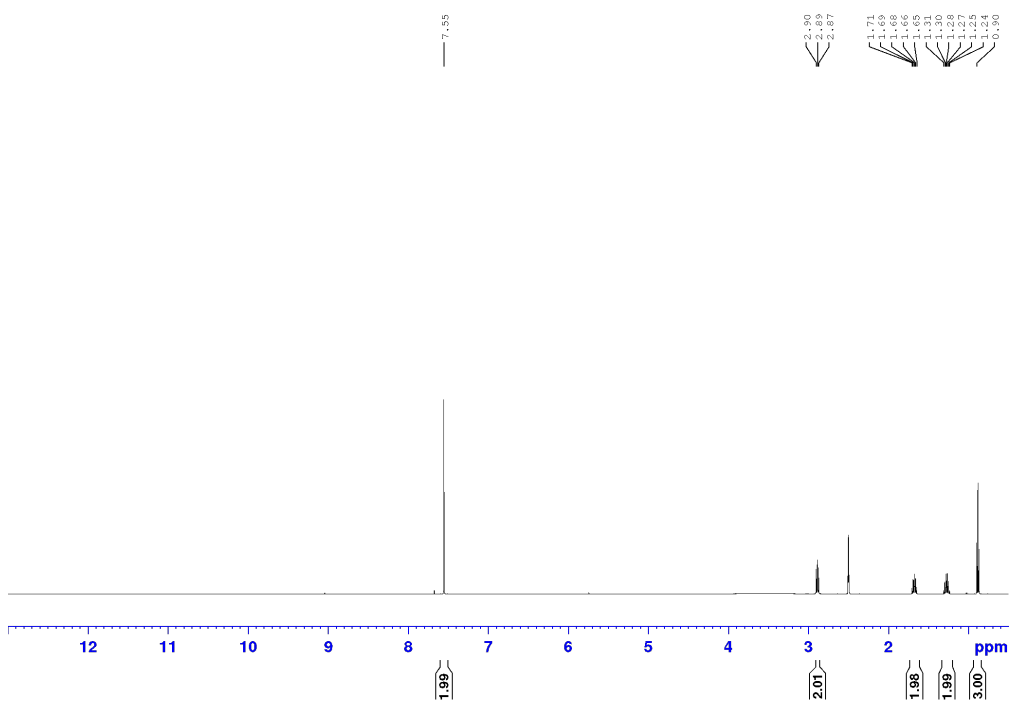


Abbildung 8.19:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $[\text{H2bim}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

### 8.1.2 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren

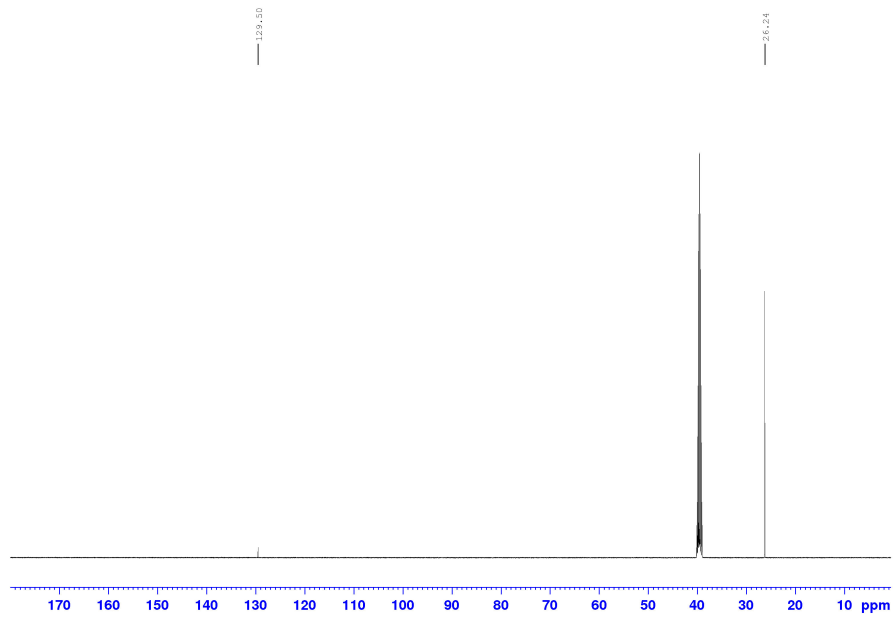


Abbildung 8.20:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von  $[\text{S}_{111}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

## Anhang

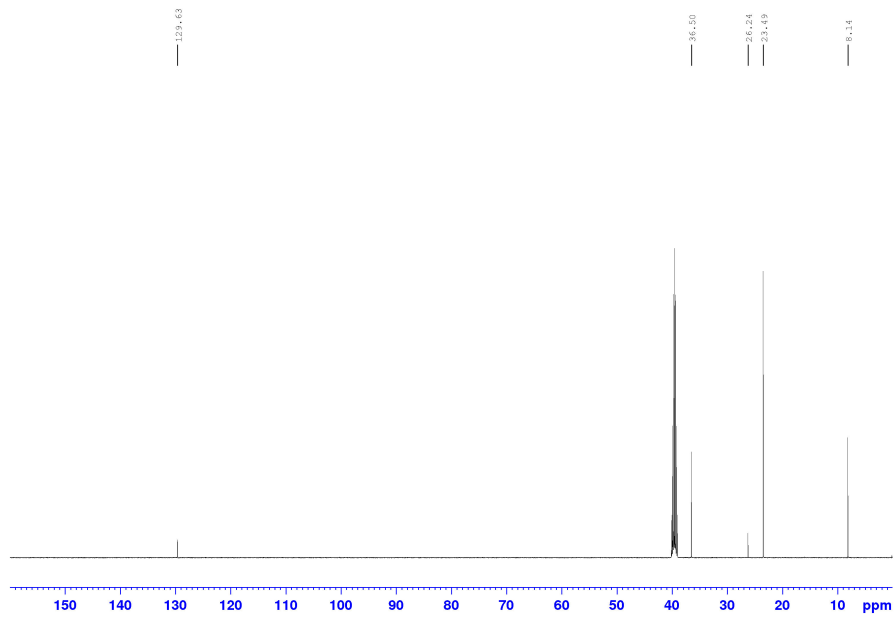


Abbildung 8.21:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von  $[\text{S}_{112}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

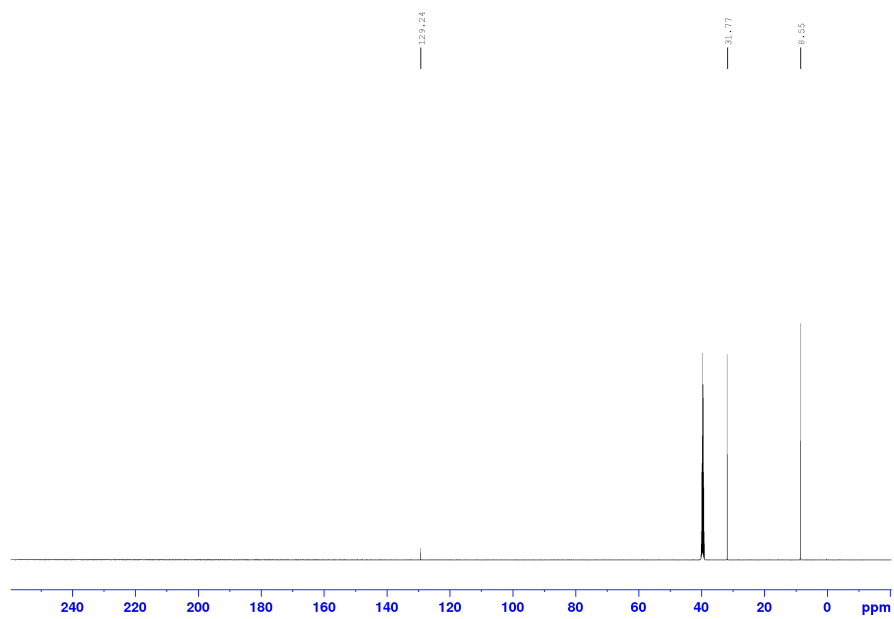


Abbildung 8.22:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von  $[\text{S}_{222}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

## Anhang

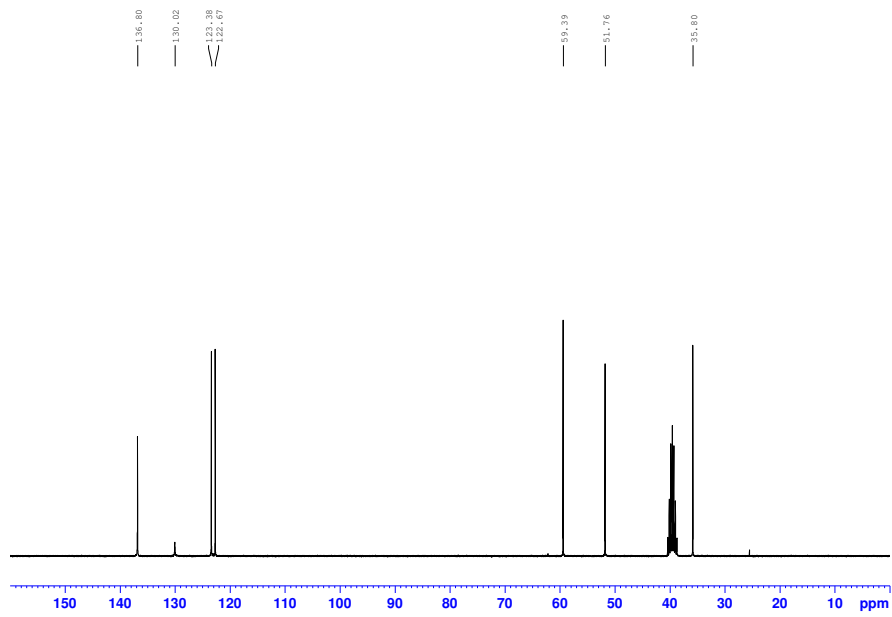


Abbildung 8.23:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von [Hemim][SCN] in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

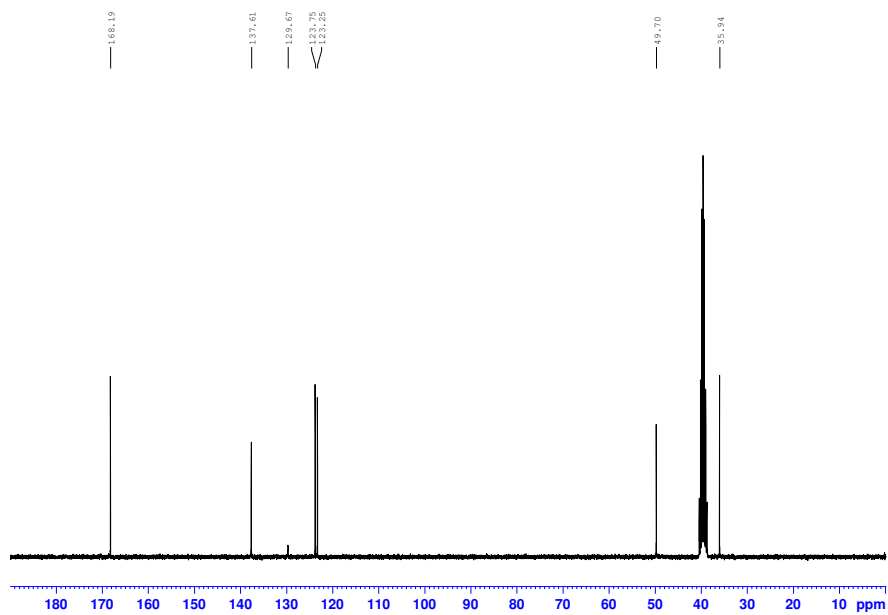


Abbildung 8.24:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von [Cmmim][SCN] in DMSO-*d*<sub>6</sub>.



Anhang

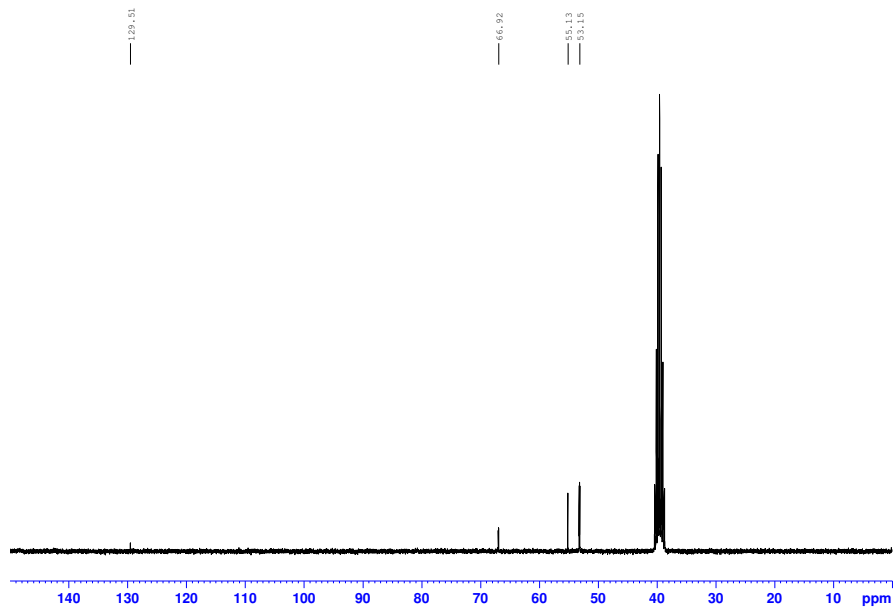


Abbildung 8.25:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von [Ch][SCN] in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

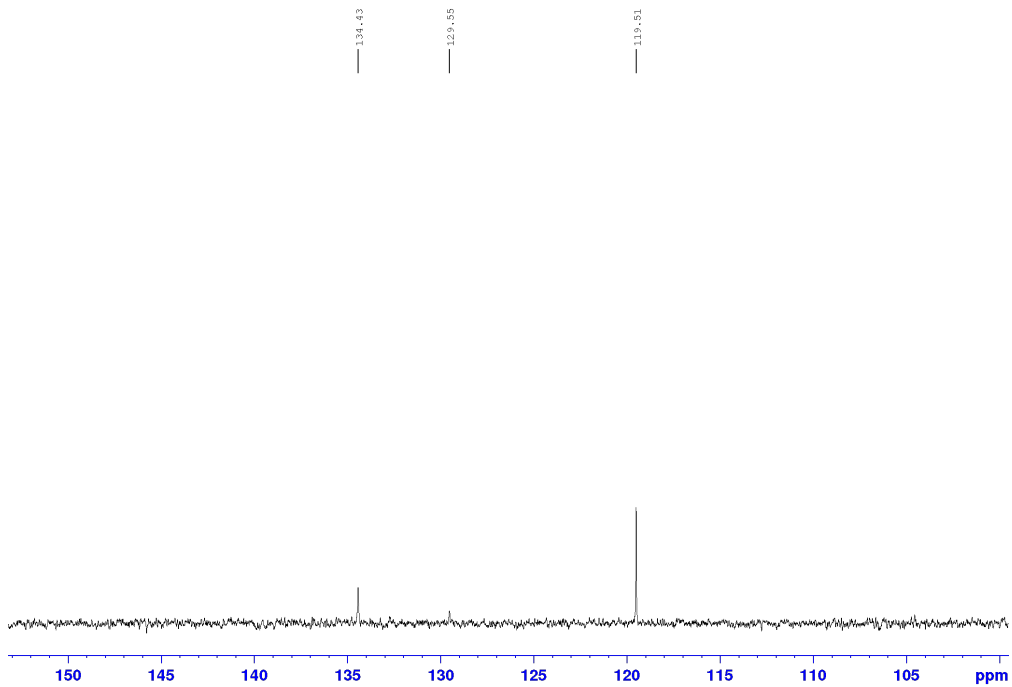


Abbildung 8.26:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von [Him][SCN] in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

## Anhang

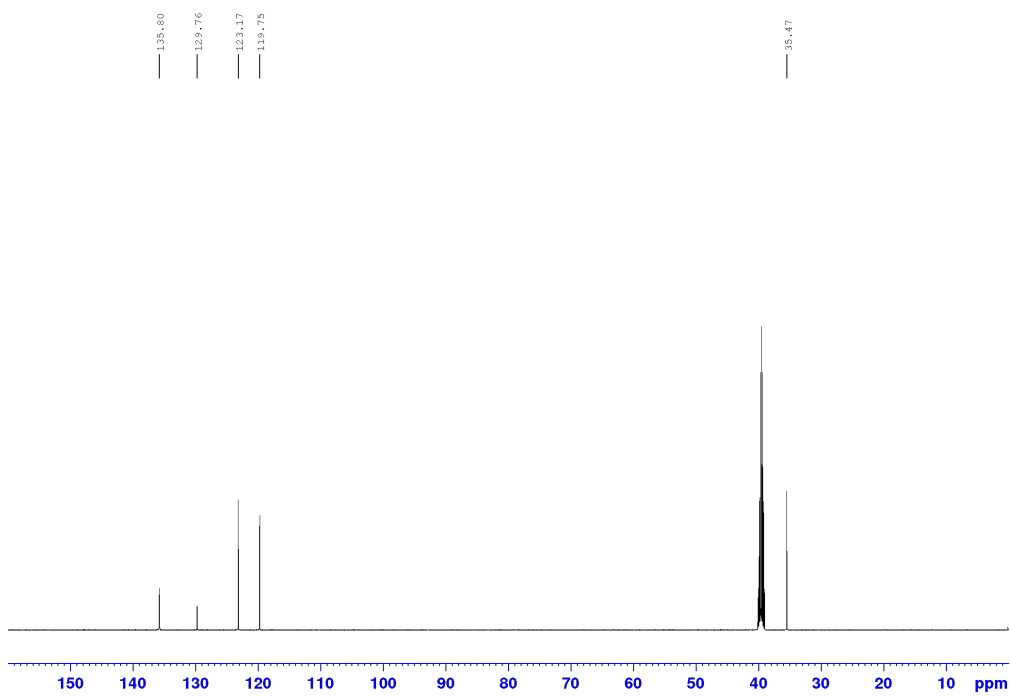


Abbildung 8.27:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von [Hmim][SCN] in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

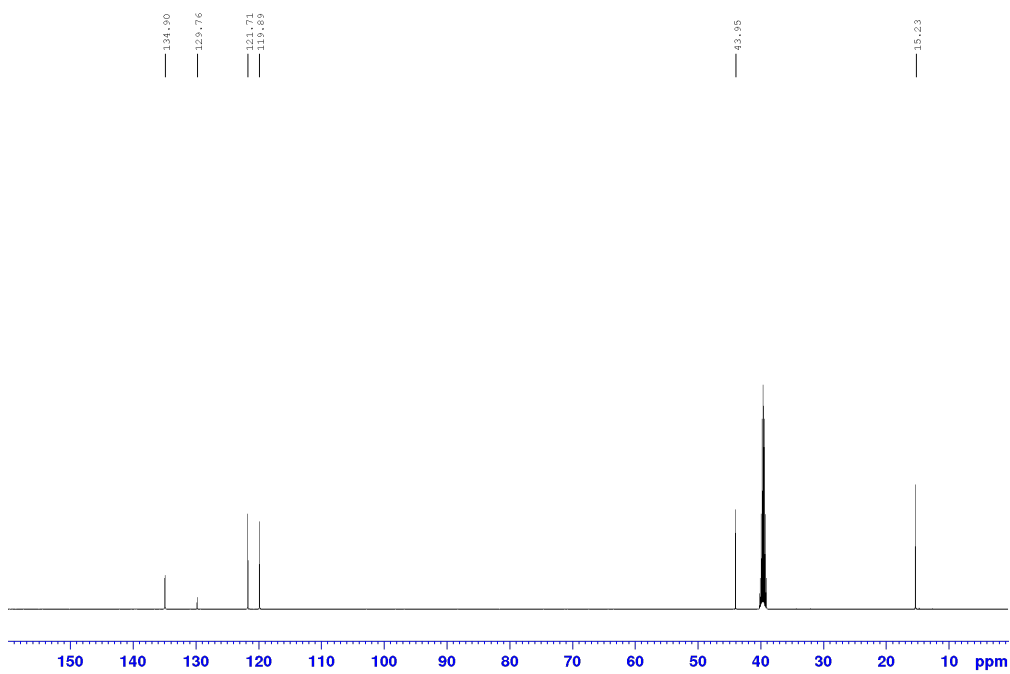


Abbildung 8.28:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von [Heim][SCN] in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

## Anhang

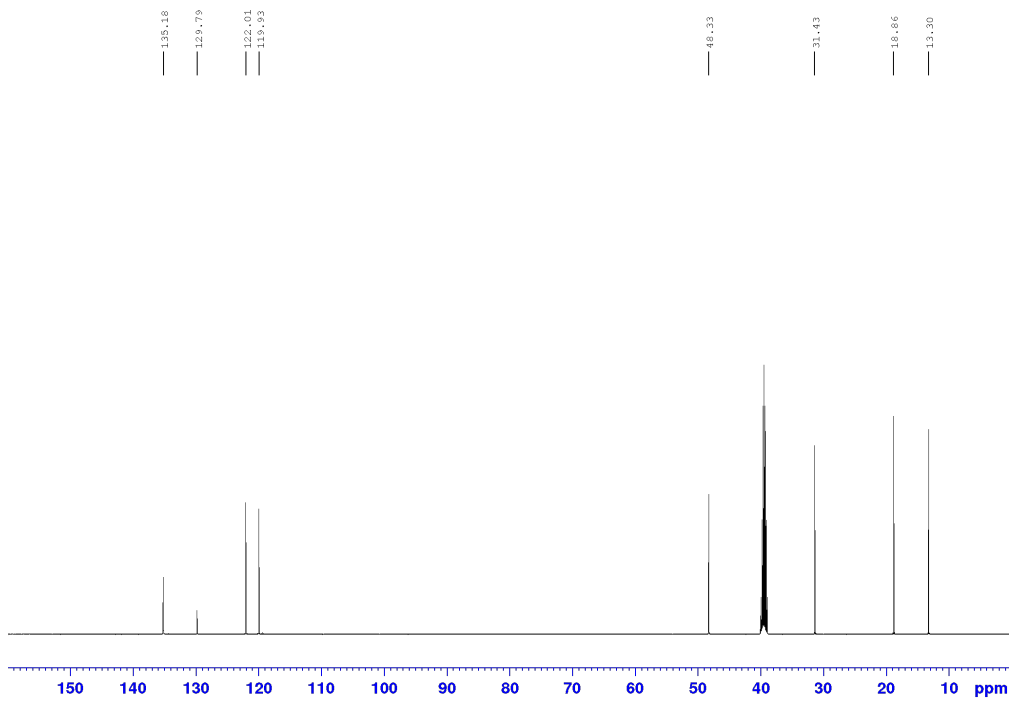


Abbildung 8.29:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von [Hbim][SCN] in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

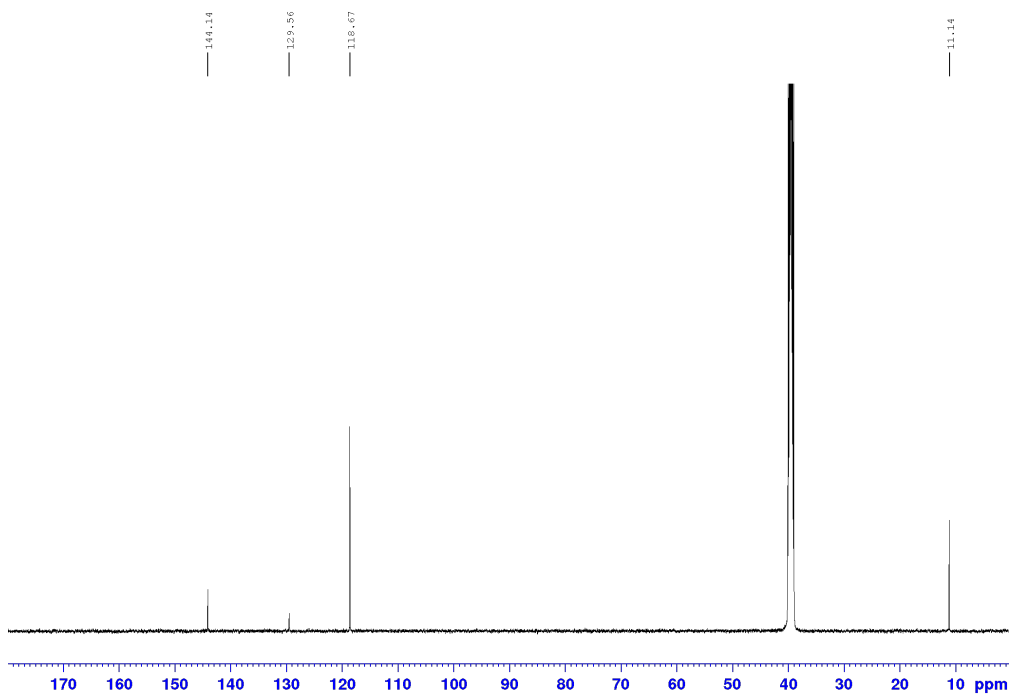


Abbildung 8.30:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von [H2mim][SCN] in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

## Anhang

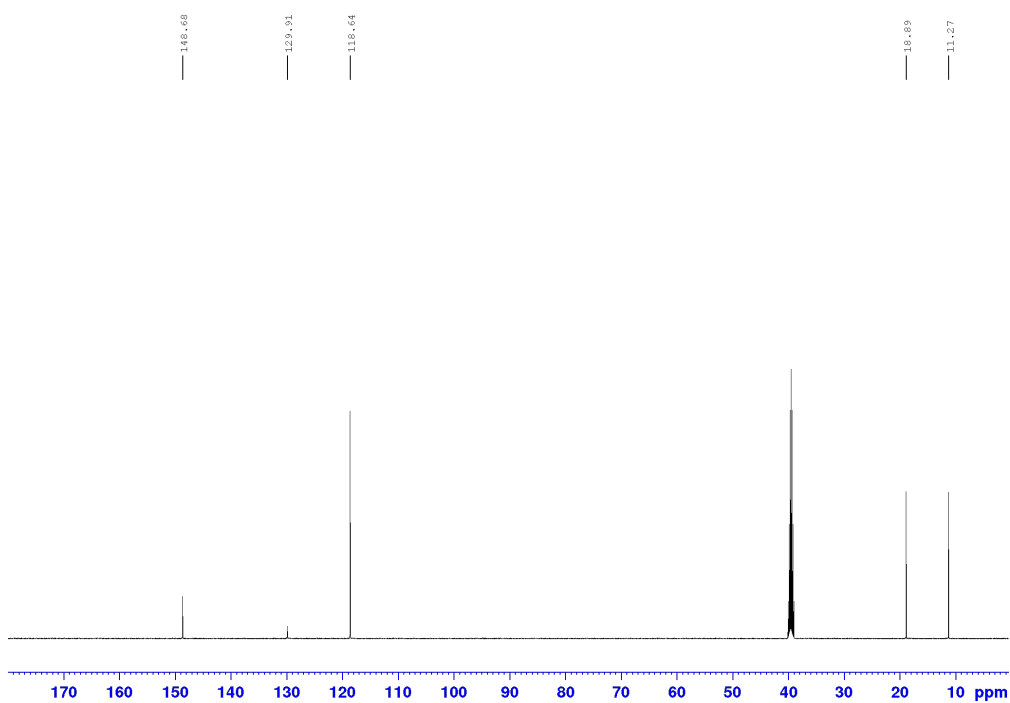


Abbildung 8.31:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von  $[\text{H2eim}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

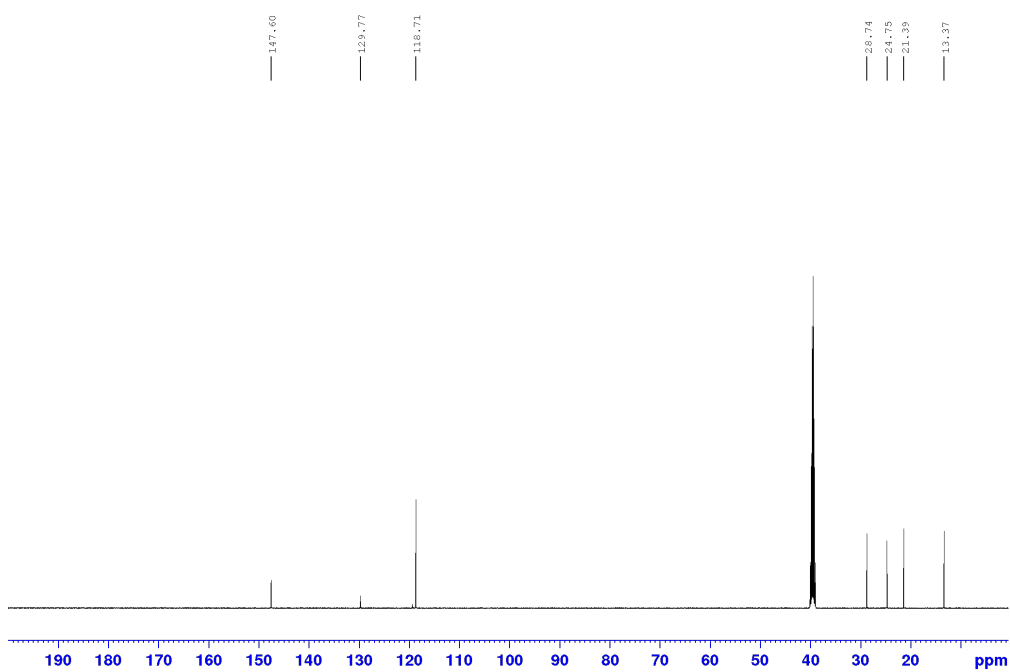


Abbildung 8.32:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von  $[\text{H2bim}][\text{SCN}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

## 8.2 IR-Spektren der ionischen Flüssigkeiten

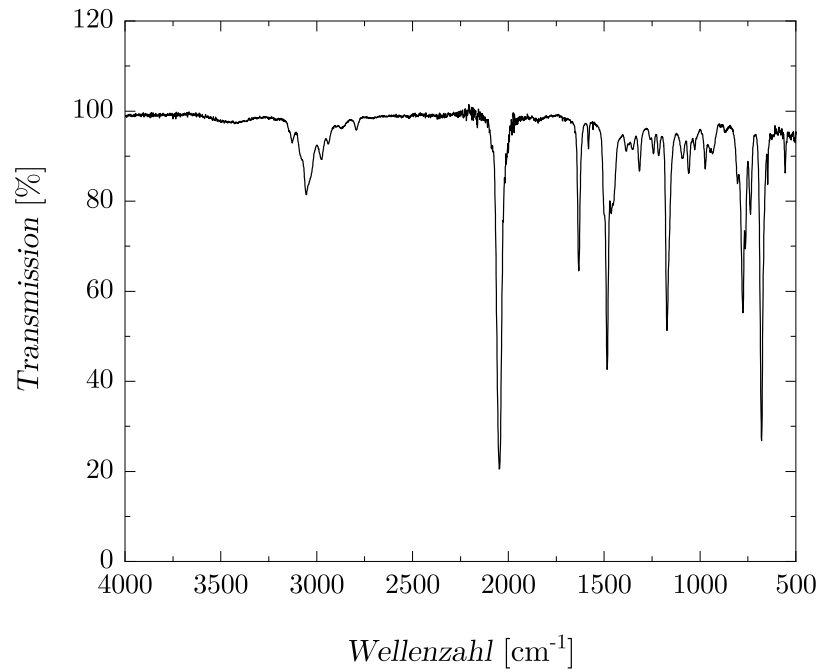


Abbildung 8.33: IR-Spektrum von [EPy][SCN].

*Anhang*

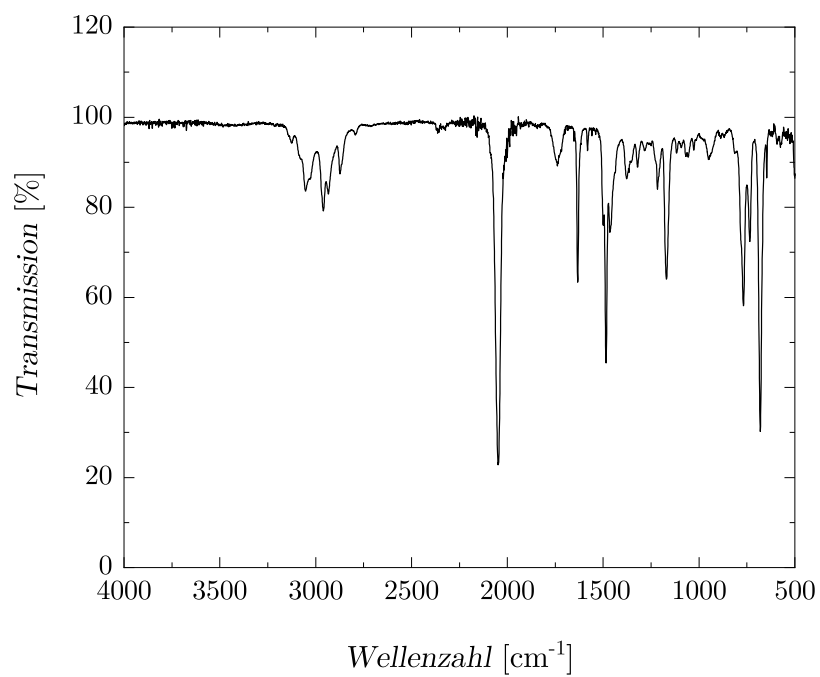


Abbildung 8.34: IR-Spektrum von [BPy][SCN].

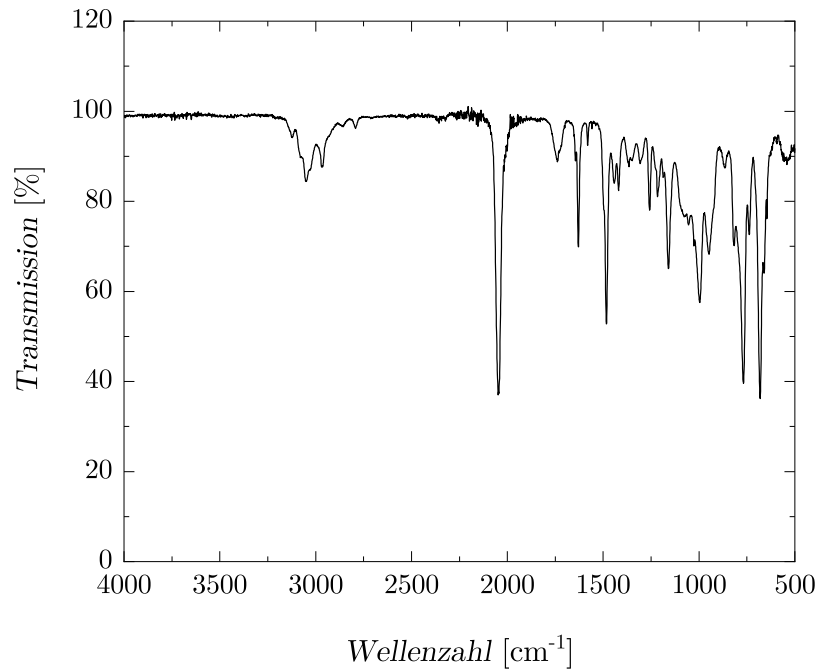


Abbildung 8.35: IR-Spektrum von [APy][SCN].

Anhang

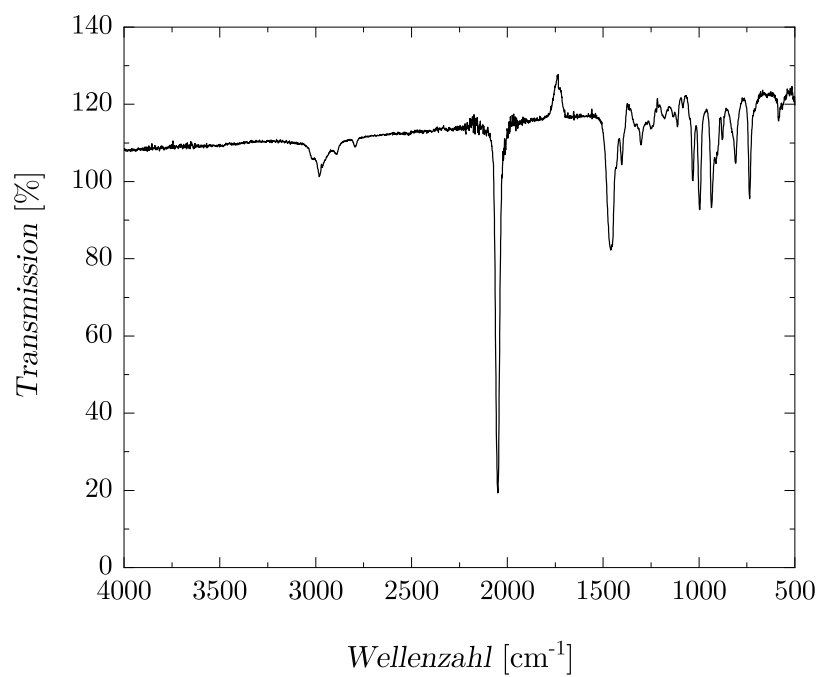


Abbildung 8.36: IR-Spektrum von [Pyrr<sub>12</sub>][SCN].

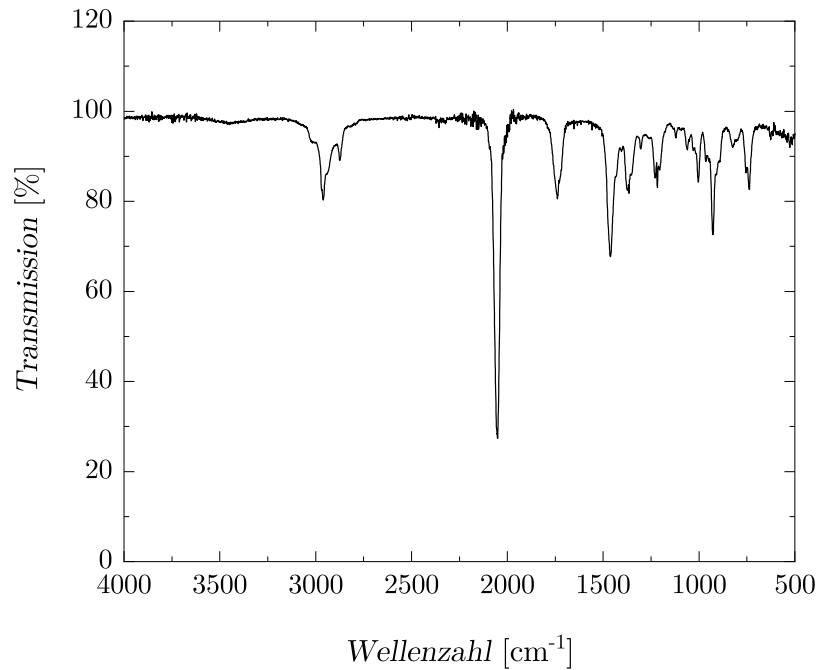


Abbildung 8.37: IR-Spektrum von [Pyrr<sub>14</sub>][SCN].

*Anhang*

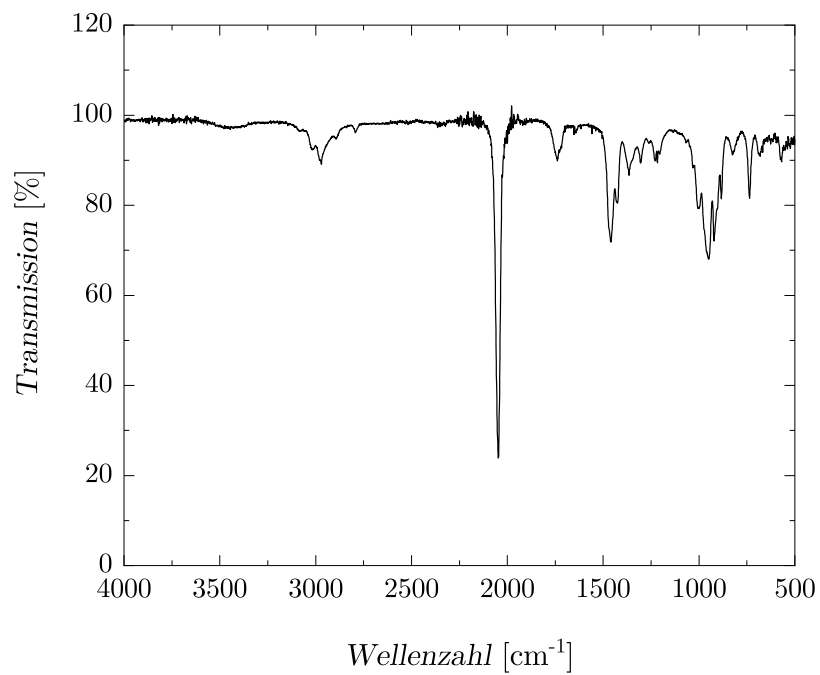


Abbildung 8.38: IR-Spektrum von [Pyrr<sub>1A</sub>][SCN].

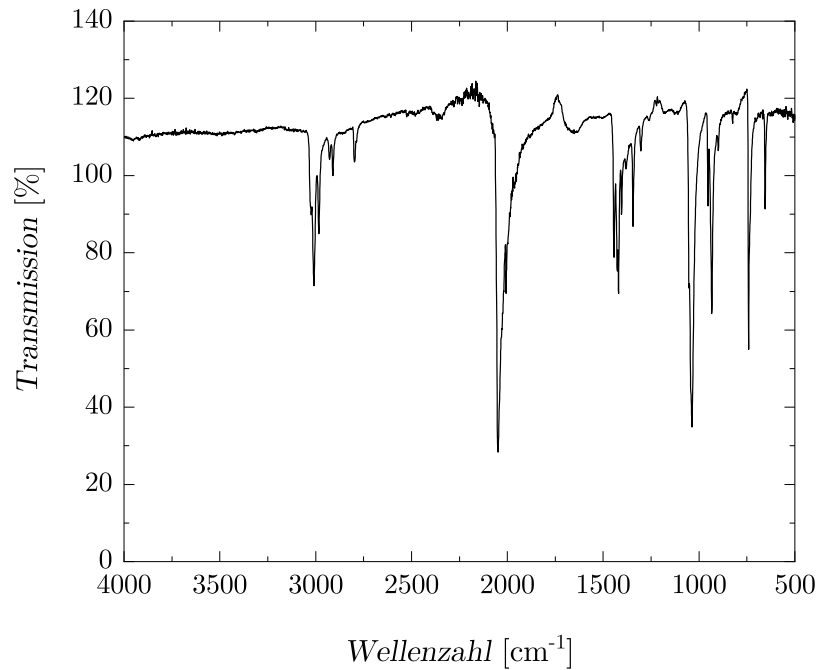


Abbildung 8.39: IR-Spektrum von [S<sub>111</sub>][SCN].



*Anhang*

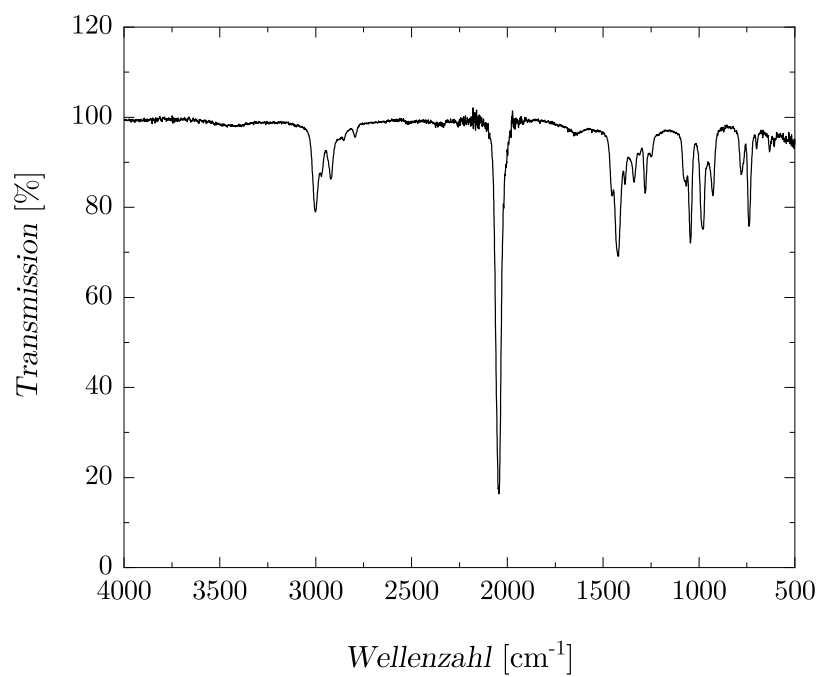


Abbildung 8.40: IR-Spektrum von [S<sub>112</sub>][SCN].

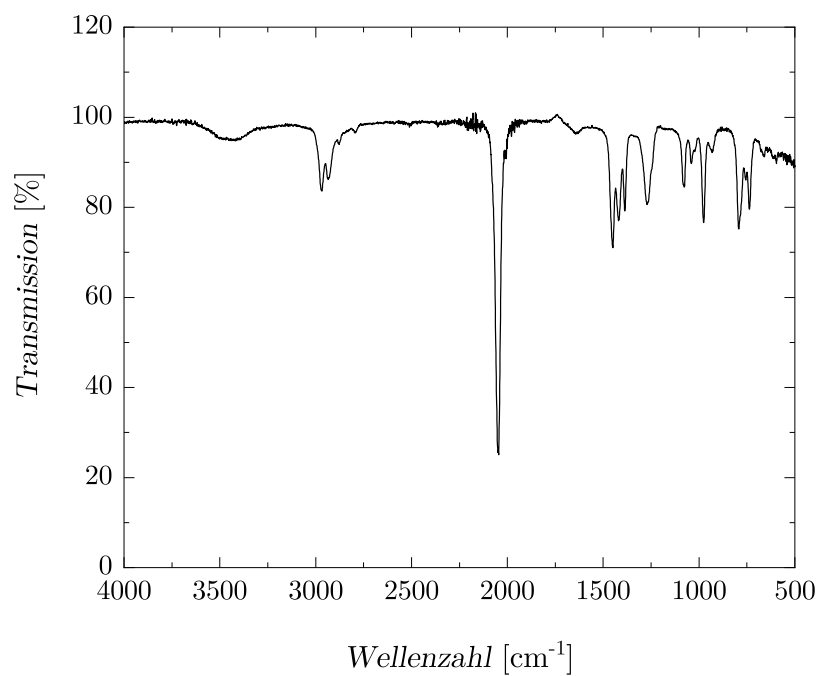


Abbildung 8.41: IR-Spektrum von [S<sub>222</sub>][SCN].

*Anhang*

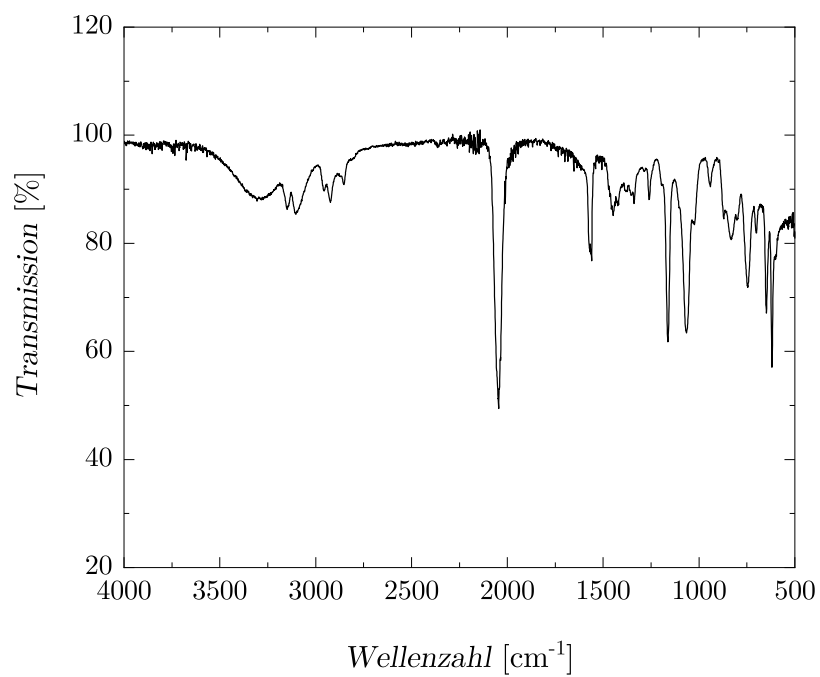


Abbildung 8.42: IR-Spektrum von [Hemim][SCN].

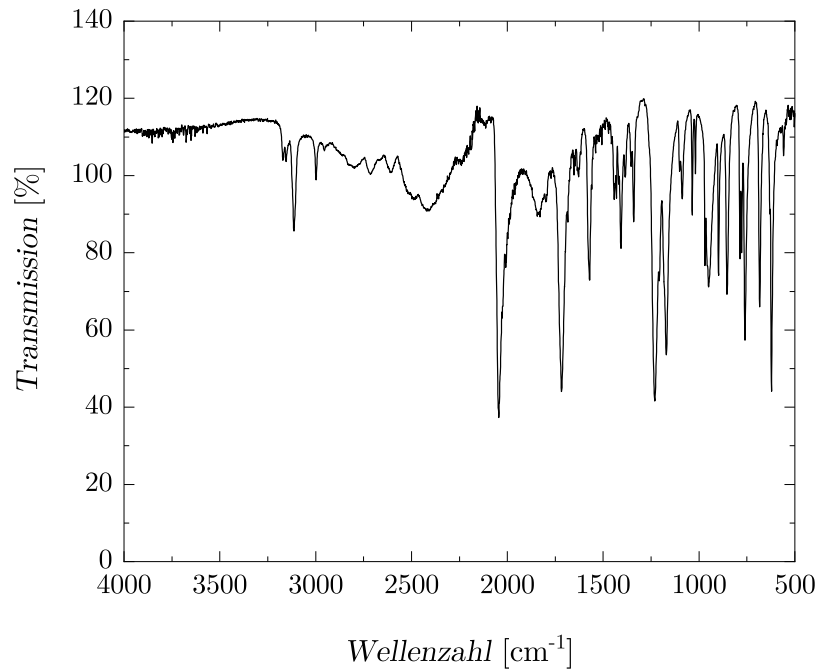


Abbildung 8.43: IR-Spektrum von [Cmmim][SCN].

*Anhang*

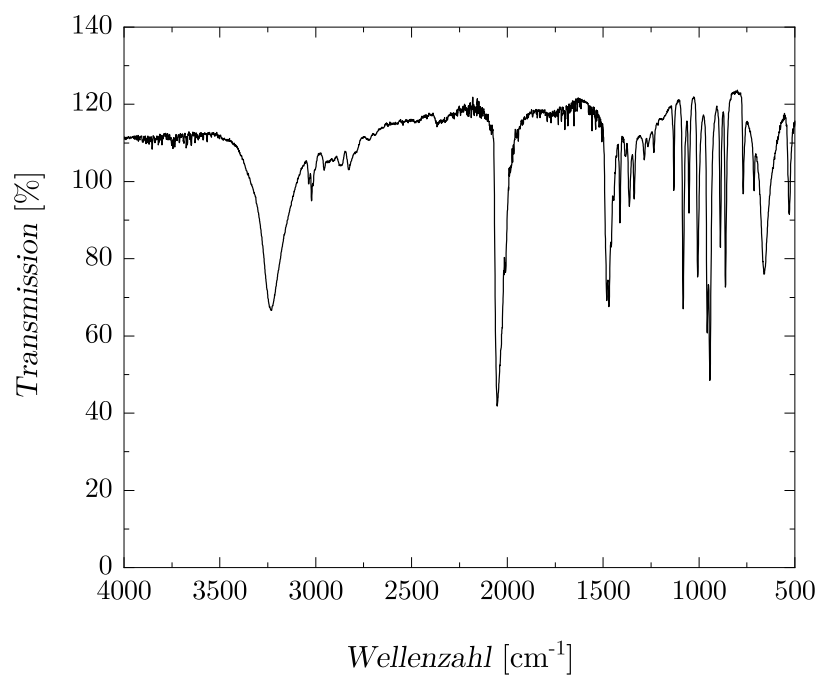


Abbildung 8.44: IR-Spektrum von [Ch][SCN].

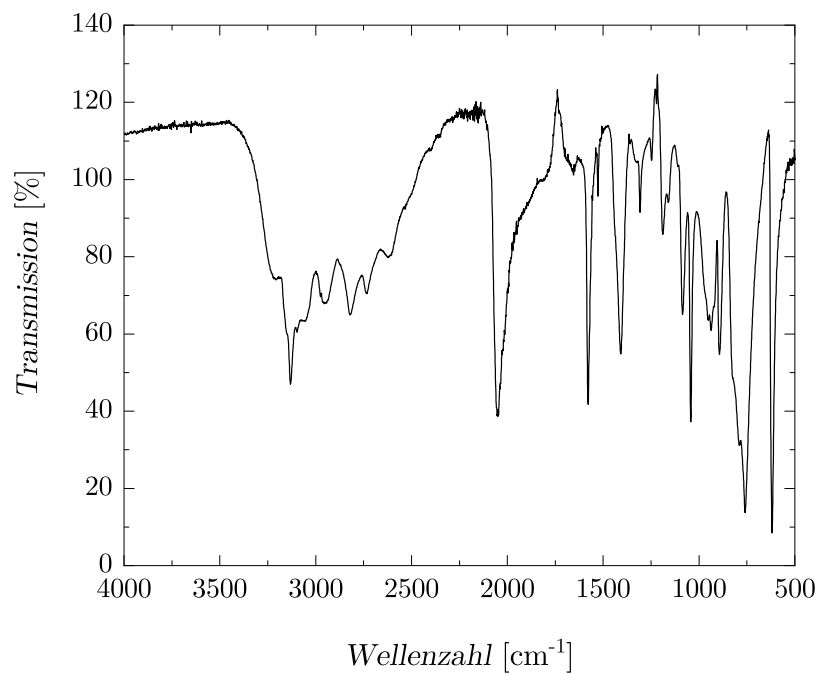


Abbildung 8.45: IR-Spektrum von [Him][SCN].

Anhang

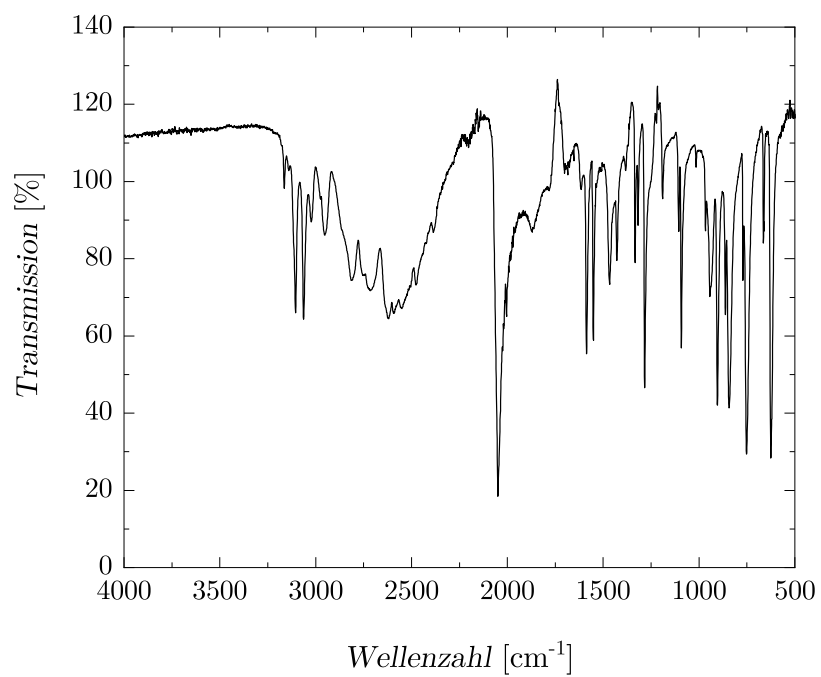


Abbildung 8.46: IR-Spektrum von [Hmim][SCN].

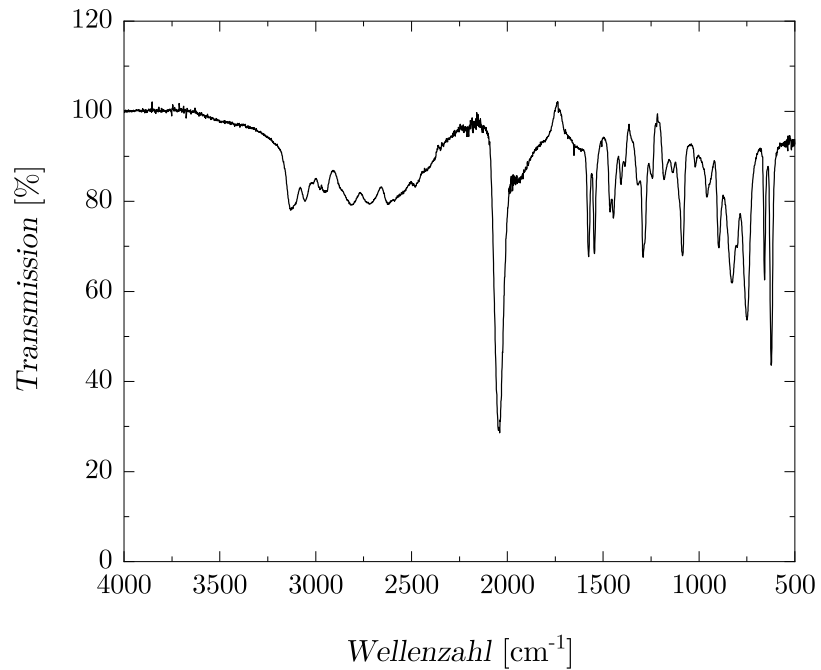


Abbildung 8.47: IR-Spektrum von [Heim][SCN].

*Anhang*

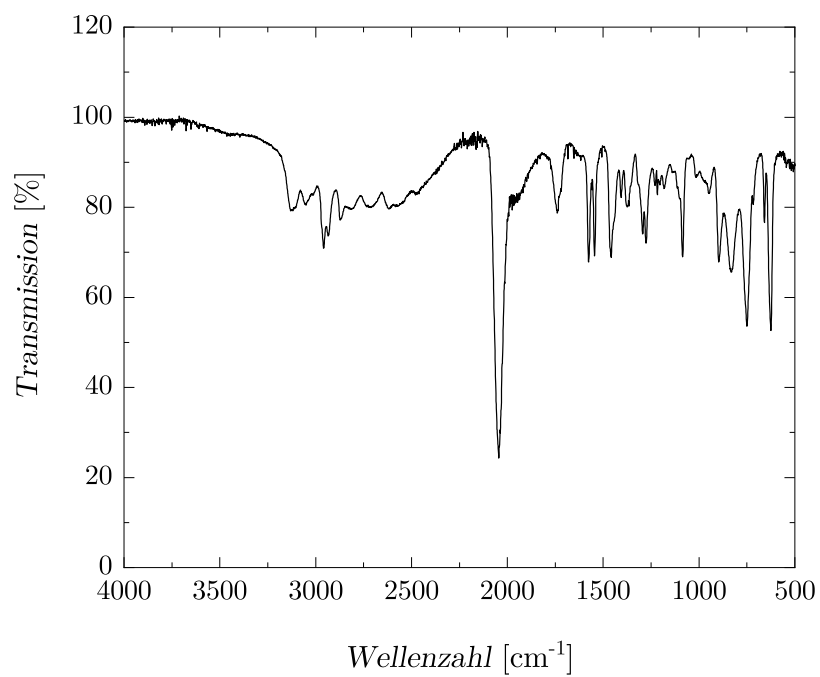


Abbildung 8.48: IR-Spektrum von [Hbim][SCN].

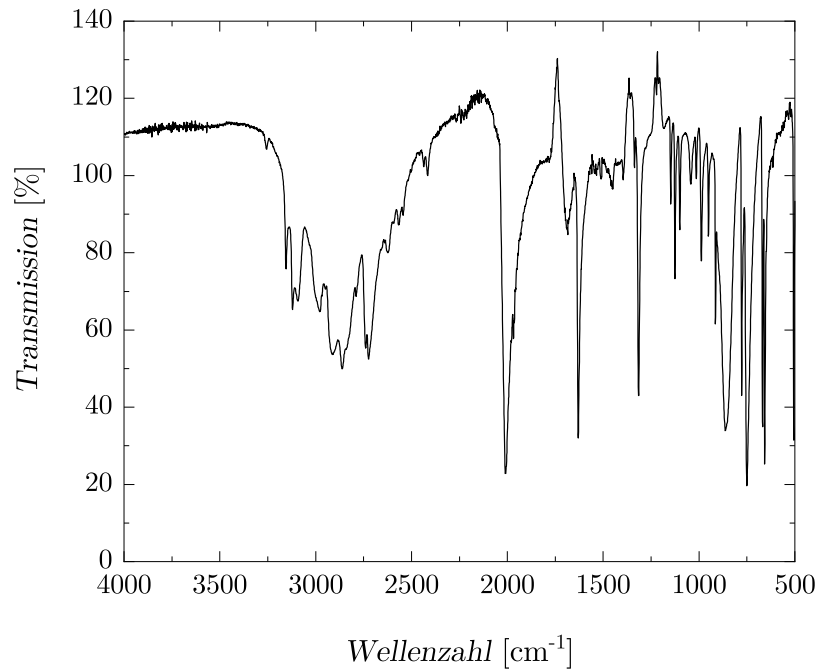


Abbildung 8.49: IR-Spektrum von [H2mim][SCN].

Anhang

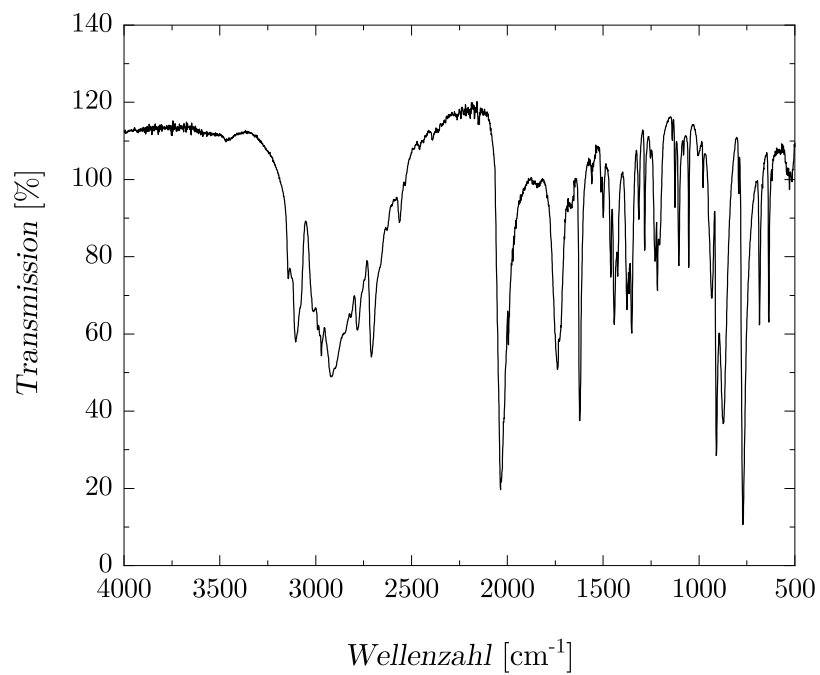


Abbildung 8.50: IR-Spektrum von [H2eim][SCN].

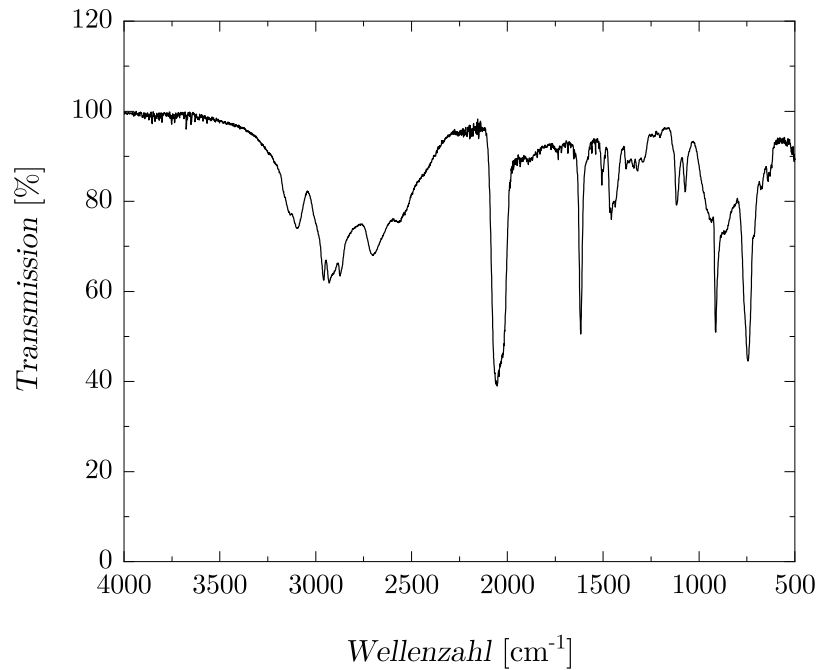


Abbildung 8.51: IR-Spektrum von [H2bim][SCN].

### 8.3 Karl-Fischer-Titration und Ionenaustauschchromatographie

Tabelle 8.1: Übersicht über die ermittelten Wassergehalte der ILs sowie die prozentuale Verunreinigung dieser durch Halogenidionen (Anionen) und Kaliumionen (Kationen).

IL	Wassergehalt [%]	Halogenidionengehalt [%]	Kaliumionengehalt [%]
[EPy][SCN]	0.1	0.32	n.n.
[BPY][SCN]	< 0.05	n.n.	n.n.
[APy][SCN]	< 0.05	n.n.	n.n.
[Pyrr <sub>12</sub> ][SCN]	0.3	0.15	0.31
[Pyrr <sub>14</sub> ][SCN]	0.4	n.n.	-
[Pyrr <sub>1A</sub> ][SCN]	< 0.05	n.n.	n.n.
[S <sub>111</sub> ][SCN]	< 0.05	0.03	0.29
[S <sub>112</sub> ][SCN]	< 1.5	n.n.	0.39
[S <sub>222</sub> ][SCN]	< 1.5	0.09	n.n.
[Hemim][SCN]	-	0.06	1.76
[Cmmim][SCN]	-	0.14	1.03
[Ch][SCN]	< 1.5	-	-
[Him][SCN]	< 0.05	0.03	1.4
[Hmim][SCN]	< 0.05	n.n.	n.n.
[Heim][SCN]	0.3	n.n.	0.13
[Hbim][SCN]	0.05	n.n.	0.15
[H2mim][SCN]	< 0.05	0.12	1.51
[H2eim][SCN]	< 0.05	n.n.	0.98
[H2bim][SCN]	< 0.05	0.05	n.n.

### 8.3.1 Kristallstrukturanalyse

**[Him][SCN]**. Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde ein für die Einkristall-Röntgenbeugung geeigneter Kristall ausgewählt und auf eine Glaskapillare montiert. Die Beugungsdaten wurden auf Bruker X8 Apex II 4-Kreis-Diffraktometern mit CCD-Flächendetektoren unter Verwendung von  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, die durch Mehrschicht-Fokussierspiegel monochromatisiert wurde, aufgenommen. Die Daten wurden bei 296 K gesammelt. Die Bilder wurden verarbeitet und für Lorentz-Polarisationseffekte und Absorption korrigiert, wie in den Bruker-Softwarepaketen implementiert. Die Struktur wurde mit Hilfe der intrinsischen Phasenmethode [168] gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden in anisotroper Näherung verfeinert, wobei die Wasserstoffatome auf idealisierten Positionen mit Hilfe von Kleinstquadratmatrixen gegen  $F^2$  aller Daten unter Verwendung der SHELXL-Software [168] und der grafischen Benutzeroberfläche Olex2 „reiten“. [169] Die vollständigen Strukturinformationen wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt und können kostenlos bezogen werden. CCDC-2143194.

**[Cmmim][SCN]**. Vorgehen analog zu [Him][SCN], allerdings wurde der ausgewählte Kristall mit Perfluorpolyetheröl beschichtet und auf eine Probenschleife montiert. Die Daten wurden bei 120 K gesammelt.



Anhang

Tabelle 8.2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Him][SCN].

[Him][SCN]	
Empirical formula	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S
Formula weight	127.17
Temperature/K	296.15
Crystal system	orthorhombic
Space group	Cmcm
a/Å	7.447(4)
b/Å	8.457(4)
c/Å	10.120(5)
$\alpha$ /°	90
$\beta$ /°	90
$\gamma$ /°	90
Volume/Å <sup>3</sup>	637.3(5)
Z	4
$\rho$ calc/cm <sup>3</sup>	1.325
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.402
F(000)	264
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.516 × 0.312 × 0.236
Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
2 $\Theta$ range for data collection/°	7.29 to 65.11
Index ranges	-11 ≤ $h$ ≤ 11, -12 ≤ $k$ ≤ 12, -15 ≤ $l$ ≤ 15
Reflections collected	4550
Independent reflections	646 [Rint = 0.0248, Rsigma = 0.0175]
Data/restraints/parameters	646/30/58
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.088
Final R indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0507, wR2 = 0.1589
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0646, wR2 = 0.1750
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.34/-0.27

Anhang

Tabelle 8.3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Cmmim][SCN].

[Cmmim][SCN]	
Empirical formula	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S
Formula weight	199.23
Temperature/K	119.78
Crystal system	monoclinic
Space group	P21/n
a/Å	6.090(6)
b/Å	18.044(18)
c/Å	8.665(8)
α/°	90
β/°	93.95(4)
γ/°	90
Volume/Å <sup>3</sup>	950.0(16)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.393
μ/mm <sup>-1</sup>	0.312
F(000)	416
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.719 × 0.598 × 0.384
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ range for data collection/°	4.514 to 61.188
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -25 ≤ k ≤ 25, -12 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	23706
Independent reflections	2911 [R <sub>int</sub> = 0.0646, R <sub>sigma</sub> = 0.0393]
Data/restraints/parameters	2911/0/120
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.062
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0.0475, wR2 = 0.1336
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0511, wR2 = 0.1361
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.51/-0.25

## 8.4 Physikalische Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten

In Kapitel 5 werden die ermittelten Eigenschaften der ILs diskutiert. Die den angegebenen Durchschnittswerten zugrundeliegenden Messwerte werden im Folgenden aufgeführt.

### 8.4.1 Übersicht Messergebnisse Schmelzpunkte

Tabelle 8.4: Übersicht über die einzelnen ermittelten Schmelztemperaturen sowie die Durchschnittswerten aller synthetisierten ILs.

IL	$T_d$ (1) [°C]	$T_d$ (2) [°C]	$\bar{T}_d$ [°C]
[Pyr <sub>12</sub> ][SCN]	54.7	54.5	55
[S <sub>111</sub> ][SCN]	63.7	68.8	66
[S <sub>112</sub> ][SCN]	-1.3	1.1	0
[S <sub>222</sub> ][SCN]	-12.5	-13.5	-13
[Hemim][SCN]	12.0	15.6	14
[Cmmim][SCN]	142.5	143.7	143
[Ch][SCN]	71.1	71.4	71
[Him][SCN]	106.1	106.6	106
[Hmim][SCN]	46.3	43.9	45
[Heim][SCN]	1.8	1.9	2
[Hbim][SCN]	-18	-18.7	-18
[H2mim][SCN]	83.2	85.7	84
[H2eim][SCN]	87.4	86.9	87
[H2bim][SCN]	-74.0	-74.3	-74

### 8.4.2 Übersicht Messergebnisse Zersetzungstemperaturen

Tabelle 8.5: Übersicht über die einzelnen ermittelten Zersetzungstemperaturen sowie deren Durchschnittswerten aller synthetisierten ILs.

IL	$T_d$ (1) [°C]	$T_d$ (2) [°C]	$\bar{T}_d$ [°C]
[EPy][SCN]	245.2	247.7	247
[BPy][SCN]	264.7	250.8	258
[APy][SCN]	195.6	197.9	197
[Pyrr <sub>12</sub> ][SCN]	264.5	264.0	264
[Pyrr <sub>14</sub> ][SCN]	260.8	260.9	261
[Pyrr <sub>1A</sub> ][SCN]	232.3	232.1	232
[S <sub>111</sub> ][SCN]	117.1	115.5	116
[S <sub>112</sub> ][SCN]	118.9	118.6	119
[S <sub>222</sub> ][SCN]	121.2	124.2	123
[Hemim][SCN]	287.5	285.0	286
[Cmmim][SCN]	238.5	239.0	239
[Ch][SCN]	248.1	248.6	248
[Him][SCN]	218.7	220.0	219
[Hmim][SCN]	229.9	227.4	229
[Heim][SCN]	237.5	236.2	237
[Hbim][SCN]	253.3	245.6	250
[H2mim][SCN]	248.6	254.8	252
[H2eim][SCN]	261.0	257.1	259
[H2bim][SCN]	270.3	269.1	270
HIM_35	255.0	257.6	256

### **8.4.3 Übersicht Messergebnisse Dichtebestimmungen**

Einteilung in bei RT feste und flüssige ILs aufgrund der verschiedenen Messmethoden (siehe Kapitel 7.1).

## Anhang

Tabelle 8.6: Übersicht über die ermittelten Dichtewerte aller synthetisierten ILs.

IL (flüssig)	Aggregatzustand bei 25 °C	$\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ] bei 25 °C
[EPy][SCN]	flüssig	1.130
[BPy][SCN]	flüssig	1.086
[APy][SCN]	flüssig	1.135
[Pyr <sub>14</sub> ][SCN]	flüssig	1.051
[Pyr <sub>1A</sub> ][SCN]	flüssig	1.074
[S <sub>112</sub> ][SCN]	flüssig	1.133
[S <sub>222</sub> ][SCN]	flüssig	1.087
[Hemim][SCN]	flüssig	1.219
[Heim][SCN]	flüssig	1.142
[Hbim][SCN]	flüssig	1.085
[H2bim][SCN]	flüssig	1.082
[Emim][SCN]	flüssig	1.114
HIM_05	flüssig	1.119
HIM_15	flüssig	1.129
HIM_25	flüssig	1.141
HIM_30	flüssig	1.148
HIM_35	flüssig	1.154
[Pyr <sub>12</sub> ][SCN]	fest	1.071 (20 °C, siehe Tab. 5.1)
[S <sub>111</sub> ][SCN]	fest	1.255
[Cmmim][SCN]	fest	1.257
[Ch][SCN]	fest	1.164
[Him][SCN]	fest	1.355
[Hmim][SCN]	fest	1.267
[H2mim][SCN]	fest	1.277
[H2eim][SCN]	fest	1.244

### 8.4.4 Übersicht Messergebnisse Viskositätsbestimmungen

#### Viskositätsbestimmungen bei 25 °C

Tabelle 8.7: Viskositätsdaten der ILs bei 25 °C, inkl. Variationskoeffizient, V/R-Abweichung, mittlerer Kugellaufzeit und Systemstatus.

IL	$\mu$ [mPa·s]	Variationskoeffizient [%]	V/R-Abweichung [%]	Mittlere Laufzeit [s]	Systemstatus <sup>a</sup>
[EPy][SCN]	27.50	0.10	0.09	9.630	gültig
[BPy][SCN]	87.21	0.18	0.32	30.341	gültig
[APy][SCN]	38.13	0.23	0.59	13.367	gültig
[P <sub>YRR14</sub> ][SCN]	549.0	0.03	0.15	189.985	gültig
[P <sub>YRR1A</sub> ][SCN]	81.15	0.32	0.50	28.182	gültig
[S <sub>112</sub> ][SCN]	26.25	0.28	0.42	9.197	gültig
[S <sub>222</sub> ][SCN]	34.20	0.07	0.26	11.900	gültig
[Hemim][SCN]	147.2	0.24	0.61	52.251	gültig
[Heim][SCN]	77.01	0.39	0.44	27.028	gültig
[Hbim][SCN]	169.5	0.34	0.73	58.979	gültig
[H2bim][SCN]	125.5	0.14	0.24	43.649	gültig
[Emim][SCN]	20.54	0.07	0.51	7.180	gültig
HIM_05	22.82	0.09	0.59	7.983	gültig
HIM_15	28.34	0.15	0.46	9.930	gültig
HIM_25	34.22	0.05	0.65	12.009	gültig
HIM_30	37.44	0.43	0.30	13.152	gültig
HIM_35	40.40	0.02	0.30	14.205	gültig

<sup>a</sup> Bei Laufzeiten < 2.5 s ist die Viskosität der Probe für den gewählten Kapillarendurchmesser und Messwinkel zu gering.

## Anhang

### Temperaturabhängige Viskositätsmessungen

Tabelle 8.8: Temperaturabhängige Viskositätsdaten von HIM\_30, inkl. Variationskoeffizient, V/R-Abweichung, mittlerer Kugellaufzeit und Systemstatus.

$T$ [°C]	$\mu$ [mPa·s]	Variationskoeffizient [%]	V/R-Abweichung [%]	Mittlere Laufzeit [s]	Systemstatus <sup>a</sup>
10.00	76.24	0.43	0.44	26.778	gültig
20.00	45.58	0.20	0.12	16.012	gültig
30.00	30.40	0.33	0.26	10.679	gültig
40.00	20.76	0.13	0.10	7.295	gültig
50.00	15.55	0.40	0.44	5.463	gültig
60.00	11.93	0.42	0.30	4.192	gültig
70.00	9.427	0.23	0.23	3.313	gültig
80.00	7.632	0.25	0.26	2.682	gültig
90.00	6.344	0.19	0.13	2.230	Laufzeit zu kurz
100.00	5.368	0.03	0.14	1.887	Laufzeit zu kurz

<sup>a</sup> Bei Laufzeiten < 2.5 s ist die Viskosität der Probe für den gewählten Kapillarendurchmesser und Messwinkel zu gering.



## Anhang

Tabelle 8.9: Temperaturabhängige Viskositätsdaten von HIM\_35, inkl. Variationskoeffizient, V/R-Abweichung, mittlerer Kugellaufzeit und Systemstatus.

$T$ [°C]	$\mu$ [mPa·s]	Variationskoeffizient [%]	V/R-Abweichung [%]	Mittlere Laufzeit [s]	Systemstatus <sup>a</sup>
10.00	83.75	0.24	0.31	29.440	gültig
20.00	49.16	0.27	0.26	17.284	gültig
30.00	31.94	0.43	0.34	11.232	gültig
40.00	22.37	0.49	0.21	7.867	gültig
50.01	15.87	0.17	0.07	5.584	gültig
60.00	12.15	0.15	0.07	4.274	gültig
70.00	9.632	0.06	0.12	3.390	gültig
80.00	7.828	0.16	0.07	2.756	gültig
90.00	6.527	0.08	0.05	2.298	Laufzeit zu kurz
100.00	5.579	0.09	0.18	1.965	Laufzeit zu kurz

<sup>a</sup> Bei Laufzeiten < 2.5 s ist die Viskosität der Probe für den gewählten Kapillarendurchmesser und Messwinkel zu gering.

### 8.4.5 Übersicht Messergebnisse Standardbildungsenthalpien

Tabelle 8.10: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [EPy][SCN].

	[EPy][SCN] (1)	[EPy][SCN] (2)	[EPy][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	166.25	166.25	166.25
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.09121	0.09358	0.11725
$m_{\text{C9-Kapsel}}$ [g]	0.11726	0.11575	0.11807
$\Delta_c U^\circ_{\text{C9-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18782	18782	18782
$Q_{\text{ext. 1, C9-Kapsel}}$ [J]	2202	2174	2218
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	0.5004	0.5018	0.5759
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-30612	-30290	-30296
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	12.7	14.0	16.7
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	10.31	16.37	15.49
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-30499	-30115	-30164
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-5070	-5007	-5015
$\Delta_f H_m^\circ(1)$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-108.9	-172.7	-164.6
<b><math>\emptyset \Delta_f H_m^\circ(1) = 148.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 34.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>			

Anhang

Tabelle 8.11: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [BP<sub>y</sub>][SCN].

	[BP <sub>y</sub> ][SCN] (1)	[BP <sub>y</sub> ][SCN] (2)	[BP <sub>y</sub> ][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	194.30	194.30	194.30
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.09979	0.0953	0.09242
$m_{\text{C9-Kapsel}}$ [g]	0.11795	0.12066	0.1157
$\Delta_c U^\circ_{\text{C9-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18782	18782	18782
$Q_{\text{ext. 1, C9-Kapsel}}$ [J]	2215	2266	2173
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	0.5537	0.5428	0.5238
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-33340	-33200	-33128
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	14.0	13.7	12.5
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	22.26	23.23	17.83
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-33117	-32956	-32935
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-6435	-6403	-6399
$\Delta_f H_m^\circ(l)$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-103.2	-134.5	-138.6
<b><math>\emptyset \Delta_f H_m^\circ(l) = -125.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 19.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>			

## Anhang

Tabelle 8.12: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [APy][SCN].

	[APy][SCN] (1)	[APy][SCN] (2)	[APy][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	178.26	178.26	178.26
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.10478	0.1075	0.13612
$m_{\text{C9-Kapsel}}$ [g]	0.11780	0.11586	0.11700
$\Delta_c U^\circ_{\text{C9-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18782	18782	18782
$Q_{\text{ext. 1, C9-Kapsel}}$ [J]	2213	2176	2197
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	0.5538	0.5614	0.6522
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-31781	-32048	-32013
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	15.8	14.1	18.6
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	24.14	12.17	19.87
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-31551	-31935	-31867
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-5624	-5693	-5681
$\Delta_f H_m^\circ(1)$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	51.4	119.9	107.8
$\varnothing \Delta_f H_m^\circ(1) =$	<b>93.1 kJ·mol<sup>-1</sup> ± 36.6 kJ·mol<sup>-1</sup></b>		

Anhang

Tabelle 8.13: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Pyrr<sub>12</sub>][SCN].

	[Pyrr <sub>12</sub> ][SCN] (1)	[Pyrr <sub>12</sub> ][SCN] (2)	[Pyrr <sub>12</sub> ][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	172.29	172.29	172.29
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.47515	0.51315	0.54935
$m_{\text{C9-Kapsel}}$ [g]	0.11503	0.11716	0.11726
$\Delta_c U^\circ_{\text{C9-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18782	18782	18782
$Q_{\text{ext. 1, C9-Kapsel}}$ [J]	2160	2200	2202
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.8089	1.9396	2.0479
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-34274	-34277	-34041
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	62.4	68.8	73.5
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	43.25	55.12	58.10
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-34183	-34170	-33935
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-5890	-5887	-5847
$\Delta_f H_m^\circ(\text{s})$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-147.2	-149.5	-189.8
<b><math>\varnothing \Delta_f H_m^\circ(\text{s}) = -162.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 24.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>			

Anhang

Tabelle 8.14: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Pyrr<sub>14</sub>][SCN].

	[Pyrr <sub>14</sub> ][SCN] (1)	[Pyrr <sub>14</sub> ][SCN] (2)	[Pyrr <sub>14</sub> ][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	200.35	200.35	200.35
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.34936	0.36305	0.35888
$m_{\text{C9-Kapsel}}$ [g]	0.11362	0.11660	0.11676
$\Delta_c U^\circ_{\text{C9-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18782	18782	18782
$Q_{\text{ext. 1, C9-Kapsel}}$ [J]	2134	2190	2193
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.4008	1.452	1.4373
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-34681	-34669	-34642
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	42.2	44.2	44.1
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	43.73	47.51	49.40
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-34556	-34538	-34504
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-6923	-6920	-6913
$\Delta_f H_m^\circ(1)$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-472.2	-475.7	-482.5
<b><math>\emptyset \Delta_f H_m^\circ(1) = -476.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 5.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>			

Anhang

Tabelle 8.15: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Pyrr<sub>1A</sub>][SCN].

	[Pyrr <sub>1A</sub> ][SCN] (1)	[Pyrr <sub>1A</sub> ][SCN] (2)	[Pyrr <sub>1A</sub> ][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	184.31	184.31	184.31
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.10256	0.10772	0.10385
$m_{\text{C9-Kapsel}}$ [g]	0.11863	0.11735	0.11754
$\Delta_c U^\circ_{\text{C9-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18782	18782	18782
$Q_{\text{ext. 1, C9-Kapsel}}$ [J]	2228	2204	2208
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	0.5742	0.5885	0.5763
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-34368	-34309	-34341
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	15.5	15.1	14.6
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	26.09	20.36	19.88
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-34114	-34120	-34150
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-6287	-6288	-6294
$\Delta_f H_m^\circ(l)$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-142.9	-141.7	-136.3
	$\varnothing \Delta_f H_m^\circ(l) = -140.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 3.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		

Anhang

Tabelle 8.16: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [S<sub>111</sub>][SCN].

	[S <sub>111</sub> ][SCN] (1)	[S <sub>111</sub> ][SCN] (2)	[S <sub>111</sub> ][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	135.25	135.25	135.25
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.42789	0.48253	0.48431
$m_{\text{C9-Kapsel}}$ [g]	0.11634	0.11575	0.11552
$\Delta_c U^\circ_{\text{C9-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18782	18782	18782
$Q_{\text{ext. 1, C9-Kapsel}}$ [J]	2185	2174	2170
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.427	1.5802	1.5745
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-28826	-28849	-28630
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	128.12	145.42	143.82
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	9.41	16.22	3.52
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-28804	-28815	-28623
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-3896	-389	-3871
$\Delta_f H_m^\circ(\text{s})$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-168.4	-166.8	-192.9
<b><math>\emptyset \Delta_f H_m^\circ(\text{s}) = -176.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 14.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>			



Anhang

Tabelle 8.17: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [S<sub>112</sub>][SCN].

	[S <sub>112</sub> ][SCN] (1)	[S <sub>112</sub> ][SCN] (2)	[S <sub>112</sub> ][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	149.28	149.28	149.28
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.49627	0.49566	0.49974
$m_{\text{C9-Kapsel}}$ [g]	0.11647	0.11676	0.11569
$\Delta_c U^\circ_{\text{C9-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18782	18782	18782
$Q_{\text{ext. 1, C9-Kapsel}}$ [J]	2188	2193	2173
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.7130	1.6991	1.7233
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-30773	-30512	-30801
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	139.15	135.15	139.15
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	36.86	13.95	31.31
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-30699	-30484	-30738
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-4583	-4551	-4589
$\Delta_f H_m^\circ(l)$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-160.8	-192.9	-154.9
<b><math>\varnothing \Delta_f H_m^\circ(l) = -169.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 20.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>			

Anhang

Tabelle 8.18: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [S<sub>222</sub>][SCN].

	[S <sub>222</sub> ][SCN] (1)	[S <sub>222</sub> ][SCN] (2)	[S <sub>222</sub> ][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	177.33	177.33	177.33
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.50262	0.50376	0.50312
$m_{\text{C9-Kapsel}}$ [g]	0.11760	0.11817	0.11450
$\Delta_c U^\circ_{\text{C9-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18782	18782	18782
$Q_{\text{ext. 1, C9-Kapsel}}$ [J]	2209	2219	2151
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.8368	1.8450	1.8346
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-32874	-32947	-32912
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	114.45	114.95	115.35
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	6.43	7.88	11.13
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-32861	-32931	-32890
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-5827	-5840	-5833
$\Delta_f H_m^\circ(1)$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-274.8	-262.4	-269.7
$\varnothing \Delta_f H_m^\circ(1) = -269.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 6.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			

Anhang

Tabelle 8.19: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Hemim][SCN].

	[Hemim][SCN] (1)	[Hemim][SCN] (2)	[Hemim][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	185.25	185.25	185.25
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.49891	0.49474	0.49918
$m_{\text{C10-Kapsel}}$ [g]	0.17444	0.18307	0.19064
$\Delta_c U^\circ_{\text{C10-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18607	18607	18607
$Q_{\text{ext. 1, C10-Kapsel}}$ [J]	3246	3406	3547
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.5071	1.512	1.5363
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	24247	24230	24232
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	57.7	57	57.5
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	22.90	21.41	21.54
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-24201	-24187	-24189
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-4483	-4481	-4481
$\Delta_f H_m^\circ(1)$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-445.4	-448.0	-447.6
<b><math>\varnothing \Delta_f H_m^\circ(1) = -447.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 1.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>			

Anhang

Tabelle 8.20: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Ch][SCN].

	[Ch][SCN] (1)	[Ch][SCN] (2)	[Ch][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	162.26	162.26	162.26
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.4929	0.51665	0.4946
$m_{\text{C10-Kapsel}}$ [g]	0.18176	0.18867	0.18202
$\Delta_c U^\circ_{\text{C10-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18607	18607	18607
$Q_{\text{ext. 1, C10-Kapsel}}$ [J]	3382	3511	3387
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.6745	1.747	1.6899
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	2 7758	27675	27972
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	64.7	68.1	66.1
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	23.55	26.37	30.65
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-27710	-27624	-27910
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-4496	-4482	-4529
$\Delta_f H_m^\circ(\text{s})$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-467.7	-481.7	-435.3
	<b><math>\varnothing \Delta_f H_m^\circ(\text{s}) = -461.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 23.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>		

Anhang

Tabelle 8.21: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Him][SCN].

	[Him][SCN] (1)	[Him][SCN] (2)	[Him][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	127.17	127.17	127.17
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.47293	0.47773	0.47538
$m_{\text{10-Kapsel}}$ [g]	0.15511	0.17395	0.18154
$\Delta_c U^\circ_{\text{C10-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18607	18607	18607
$Q_{\text{ext. 1, C10-Kapsel}}$ [J]	2886	3237	3378
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.3394	1.3811	1.3919
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-22695	-22629	-22678
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	75.4	76.9	77.4
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	6.11	10.55	15.75
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-22682	-22607	-22645
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-2884	-2875	-2880
$\Delta_f H_m^\circ(\text{s})$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-6.1	-15.7	-10.8
<b><math>\varnothing \Delta_f H_m^\circ(\text{s}) = -10.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 4.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>			

## Anhang

Tabelle 8.22: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Hmim][SCN].

	[Hmim][SCN] (1)	[Hmim][SCN] (2)	[Hmim][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	141.20	141.20	141.20
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.48263	0.48688	0.51217
$m_{\text{C9-Kapsel}}$ [g]	0.11567	0.11288	0.11361
$\Delta_c U^\circ_{\text{C9-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18782	18782	18782
$Q_{\text{ext. 1, C9-Kapsel}}$ [J]	2173	2120	2134
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.4393	1.4340	1.5127
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-25844	-25615	-25903
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	75.4	76.3	81.5
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	42.01	43.79	53.45
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-25757	-25525	-25799
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-3637	-3604	-3643
$\Delta_f H_m^\circ(\text{s})$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	66.9	34.1	72.8
	$\emptyset \Delta_f H_m^\circ(\text{s}) =$	<b>57.9 kJ·mol<sup>-1</sup></b>	<b>± 20.8 kJ·mol<sup>-1</sup></b>

Anhang

Tabelle 8.23: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Heim][SCN].

	[Heim][SCN] (1)	[Heim][SCN] (2)	[Heim][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	155.22	155.22	155.22
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.49969	0.50155	0.50473
$m_{\text{C9-Kapsel}}$ [g]	0.11494	0.11666	0.11499
$\Delta_c U^\circ_{\text{C9-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18782	18782	18782
$Q_{\text{ext. 1, C9-Kapsel}}$ [J]	2159	2191	2160
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.5743	1.5846	1.5901
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-27767	-27811	-27809
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	73.0	74.0	73.8
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	52.04	57.77	52.34
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-27663	-27696	-27705
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-4294	-4299	-4301
$\Delta_f H_m^\circ(l)$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	44.7	49.8	51.3
<b><math>\varnothing \Delta_f H_m^\circ(l) = 48.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 3.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>			

Anhang

Tabelle 8.24: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [Hbim][SCN].

	[Hbim][SCN] (1)	[Hbim][SCN] (2)	[Hbim][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	183.28	183.28	183.28
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.49911	0.50536	0.506
$m_{\text{C9-Kapsel}}$ [g]	0.11636	0.11678	0.11218
$\Delta_c U^\circ_{\text{C9-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18782	18782	18782
$Q_{\text{ext. 1, C9-Kapsel}}$ [J]	2185	2193	2107
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.7266	1.7402	1.7283
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-30884	-30763	-30652
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	62.8	64.1	64.8
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	49.76	53.45	57.21
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-30784	-30657	-30539
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-5642	-5619	-5597
$\Delta_f H_m^\circ(\text{l})$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	34.1	10.8	-10.9
	$\varnothing \Delta_f H_m^\circ(\text{l}) =$	$11.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\pm 22.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



Anhang

Tabelle 8.25: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [H2mim][SCN].

	[H2mim][SCN] (1)	[H2mim][SCN] (2)	[H2mim][SCN] (3)
$C_{\text{System}} \text{ [J}\cdot\text{K}^{-1}]$	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}} \text{ [g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	141.20	141.20	141.20
$m_{\text{IL}} \text{ [g]}$	0.48103	0.4736	0.49465
$m_{\text{C10-Kapsel}} \text{ [g]}$	0.16525	0.18707	0.15854
$\Delta_c U^\circ_{\text{C10-Kapsel}} \text{ [J}\cdot\text{g}^{-1}]$	18607	18607	18607
$Q_{\text{ext. 1, C10-Kapsel}} \text{ [J]}$	3075	3481	2950
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}} \text{ [J]}$	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}} \text{ [J]}$	100	100	100
$\Delta T \text{ [K]}$	1.4758	1.4977	1.4994
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}} \text{ [J}\cdot\text{g}^{-1}]$	-24835	-24842	-24894
$V_{0.1 \text{ M NaOH}} \text{ [ml]}$	72.5	71.6	74.4
$Q_{\text{HNO}_3} \text{ [J]}$	26.05	26.96	25.88
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}} \text{ [J}\cdot\text{g}^{-1}]$	-24781	-24785	-24842
$\Delta_c H_m^\circ \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	-3499	-3500	-3508
$\Delta_f H_m^\circ(\text{s}) \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	-70.9	-70.4	-62.4
<b><math>\varnothing \Delta_f H_m^\circ(\text{s}) = -67.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 4.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>			

Anhang

Tabelle 8.26: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [H2eim][SCN].

	[H2eim][SCN] (1)	[H2eim][SCN] (2)	[H2eim][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	155.22	155.22	155.22
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.52626	0.49928	0.51708
$m_{\text{C9-Kapsel}}$ [g]	0.11529	0.11548	0.11429
$\Delta_c U^\circ_{\text{C9-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18782	18782	18782
$Q_{\text{ext. 1, C9-Kapsel}}$ [J]	2165	2169	2147
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.6042	1.5369	1.5811
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-26938	-27000	-26991
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	73.4	70.7	73.4
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	33.39	38.03	40.45
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-26875	-26924	-26913
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-4172	-4179	-4178
$\Delta_f H_m^\circ(\text{s})$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-77.7	-70.0	-71.8
$\varnothing \Delta_f H_m^\circ(\text{s}) =$	$-73.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\pm 4.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	

## Anhang

Tabelle 8.27: Einwaage der Probe und der verwendeten Kapseln, Verbrennungsenergie, Volumen der 0.1 M NaOH<sub>aq</sub> und molare Standardbildungsenthalpien der drei Bombenkalorimetermessungen der Substanz [H2bim][SCN].

	[H2bim][SCN] (1)	[H2bim][SCN] (2)	[H2bim][SCN] (3)
$C_{\text{System}}$ [J·K <sup>-1</sup> ]	10280	10280	10280
$M_{\text{IL}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	183.28	183.28	183.28
$m_{\text{IL}}$ [g]	0.49343	0.48082	0.48236
$m_{\text{C10-Kapsel}}$ [g]	0.16525	0.18707	0.15854
$\Delta_c U^\circ_{\text{C10-Kapsel}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	18607	18607	18607
$Q_{\text{ext. 1, C10-Kapsel}}$ [J]	3075	3481	2950
$Q_{\text{ext. 2, Zündfaden}}$ [J]	50	50	50
$Q_{\text{ext. 3, Zündenergie}}$ [J]	100	100	100
$\Delta T$ [K]	1.4758	1.4977	1.4994
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, unkor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-28257	-28285	-28213
$V_{0.1 \text{ M NaOH}}$ [ml]	57.5	55.9	56.4
$Q_{\text{HNO}_3}$ [J]	21.82	20.48	22.46
$\Delta_c U^\circ_{\text{IL, kor.}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	-28213	-28242	-28166
$\Delta_c H_m^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-5171	-5176	-5162
$\Delta_f H_m^\circ(\text{x})$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	-437.2	-431.8	-445.7
$\emptyset \Delta_f H_m^\circ(\mathbf{1}) =$	$\mathbf{-438.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\pm \mathbf{7.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	

### **8.4.6 Übersicht Messergebnisse Zündverzögerungen**

Von allen untersuchten Substanzen wurden die Zündverzögerungszeiten aus drei Tropfversuchen ermittelt. Die Zündverzögerungen und daraus gebildeten Durchschnittswerte und Standardabweichungen finden sich in Tabelle 8.28.

## Anhang

Tabelle 8.28: Übersicht über die einzelnen ermittelten Zündverzögerungen sowie den Durchschnittswerten und den Standardabweichungen. Alle Tropfversuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

IL	<i>IDT</i> (1) [ms]	<i>IDT</i> (2) [ms]	<i>IDT</i> (3) [ms]	$\bar{IDT}$ [ms]	$SD_{IDT}$ [ms]
[EPy][SCN]	24.3	27.0	29.0	26.8	1.9
[BPy][SCN]	34.0	34.3	33.3	33.9	0.4
[APy][SCN]	27.7	31.0	29.7	29.5	1.4
[Pyrr <sub>12</sub> ][SCN]	49.3	41.7	38.3	43.1	4.6
[Pyrr <sub>14</sub> ][SCN]	59.0	66.0	60.7	61.9	3.0
[Pyrr <sub>1A</sub> ][SCN]	59.7	41.0	46.0	48.9	7.9
[Hemim][SCN]	53.0	52.3	51.7	52.3	0.5
[Cmmim][SCN]	62.3	52.7	51.7	55.6	4.8
[Ch][SCN]	55.3	68.0	64.0	62.4	5.3
[Him][SCN]	7.0	8.3	6.7	7.3	0.7
[Hmim][SCN]	21.0	25.3	22.7	23.0	1.8
[Heim][SCN]	44.0	42.3	42.0	42.8	0.9
[Hbim][SCN]	47.3	45.0	46.0	46.1	0.9
[H2mim][SCN]	16.0	17.0	15.7	16.5	0.5
[H2eim][SCN]	21.0	20.0	19.7	20.2	0.5
[H2bim][SCN]	30.0	26.3	29.0	28.4	1.6
[Emim][SCN]	24.3	31.0	27.5	27.6	2.7
HIM_05	25.0	25.7	25.7	25.5	0.3
HIM_15	21.3	20.7	20.3	20.8	0.4
HIM_25	19.0	16.7	18.0	17.9	0.9
HIM_35	15.7	17.0	17.3	16.7	0.7
HIM_30	20.2	19.4	19.4	19.7	0.4

## Anhang

Tabelle 8.29: Übersicht über die einzelnen ermittelten Zündverzögerungen sowie den Durchschnittswerten und den Standardabweichungen aller synthetisierten ILs. Alle Tropfversuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

IL	<i>IDT (1)</i> [ms]	<i>IDT (2)</i> [ms]	<i>IDT (3)</i> [ms]	$\bar{IDT}$ [ms]	$SD_{IDT}$ [ms]
[S <sub>111</sub> ][SCN] (-25 °C)	88.7	80.3	81.7	83.6	3.7
[S <sub>112</sub> ][SCN] (-25 °C)	49.0	58.7	47.7	51.8	4.9
[S <sub>222</sub> ][SCN] (-25 °C)	73.7	79.0	85.0	79.2	4.6
[S <sub>111</sub> ][SCN] (1 °C)	63.7	65	66.7	65.1	1.2
[S <sub>112</sub> ][SCN] (1 °C)	35.3	32.3	30.7	32.8	1.9
[S <sub>222</sub> ][SCN] (1 °C)	67.0	67.0	73.7	69.2	3.2
[S <sub>111</sub> ][SCN] (21 °C)	62.3	52.0	51.0	55.1	5.1
[S <sub>112</sub> ][SCN] (21 °C)	31.3	30.0	31.0	30.8	0.6
[S <sub>222</sub> ][SCN] (21 °C)	63.7	66.3	55.3	61.8	4.7

### 8.4.7 Ausschnitte aus Hochgeschwindigkeitsvideos der Tropfversuche

Im folgenden sind jeweils Sequenzen der Hochgeschwindigkeitsvideos der verschiedenen IL-basierten Treibstoffkombinationen abgebildet.

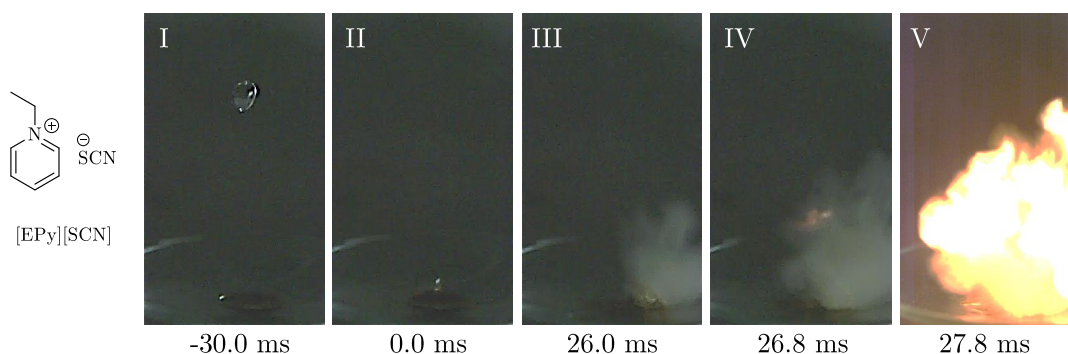


Abbildung 8.52: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [EPy][SCN] als Brennstoff und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator.

## Anhang

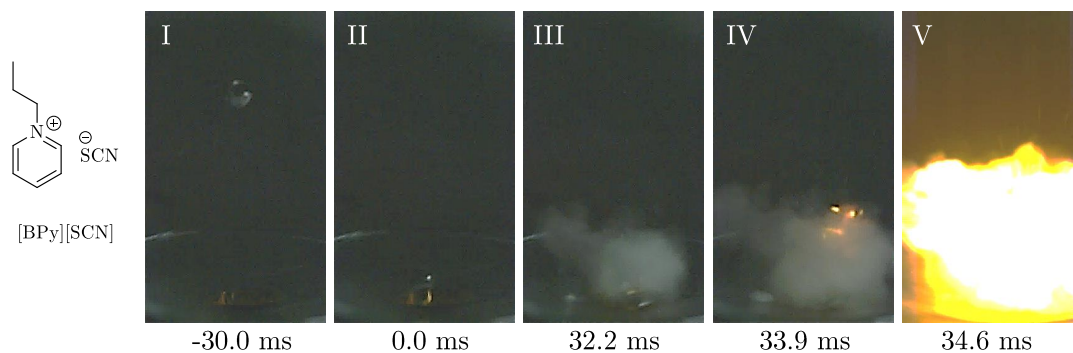


Abbildung 8.53: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [BPy][SCN] als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator.

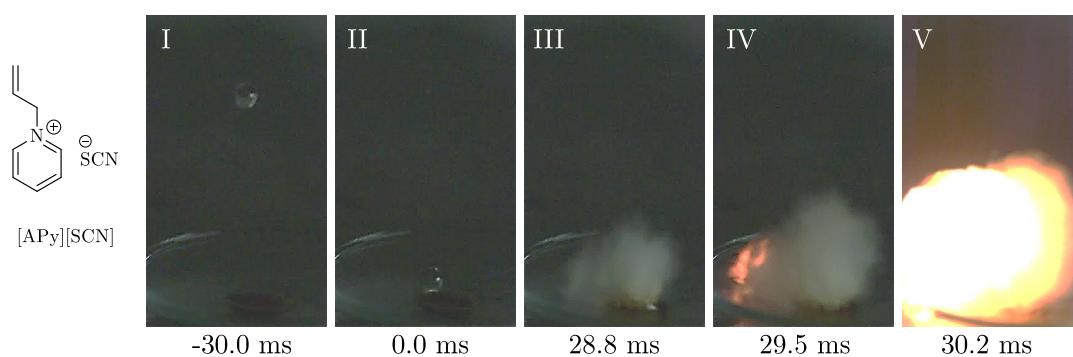


Abbildung 8.54: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [APy][SCN] als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator.

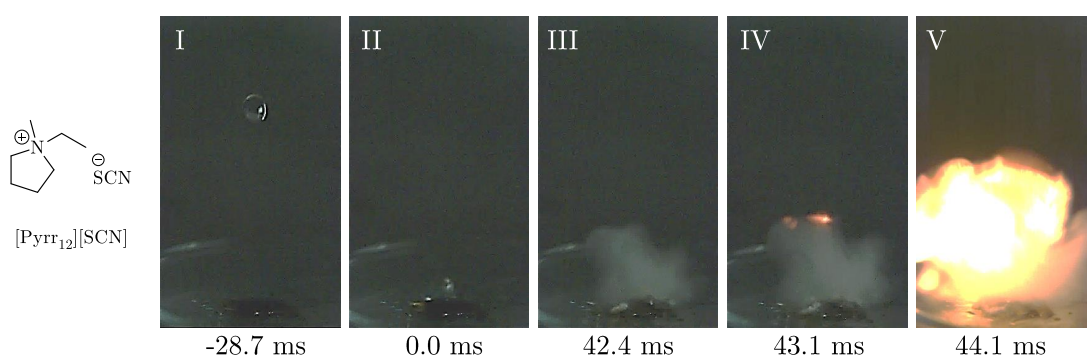


Abbildung 8.55: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Pyr<sub>12</sub>][SCN] als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator.

## Anhang

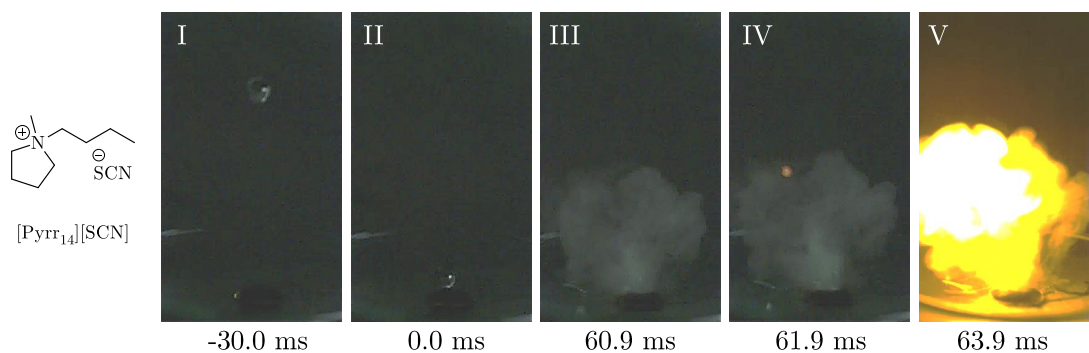


Abbildung 8.56: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Pyr<sub>14</sub>][SCN] als Brennstoff und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator.

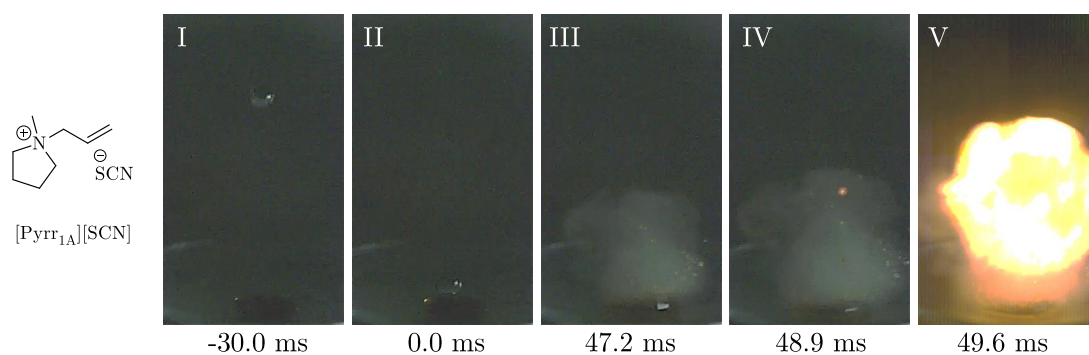


Abbildung 8.57: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Pyr<sub>1A</sub>][SCN] als Brennstoff und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator.

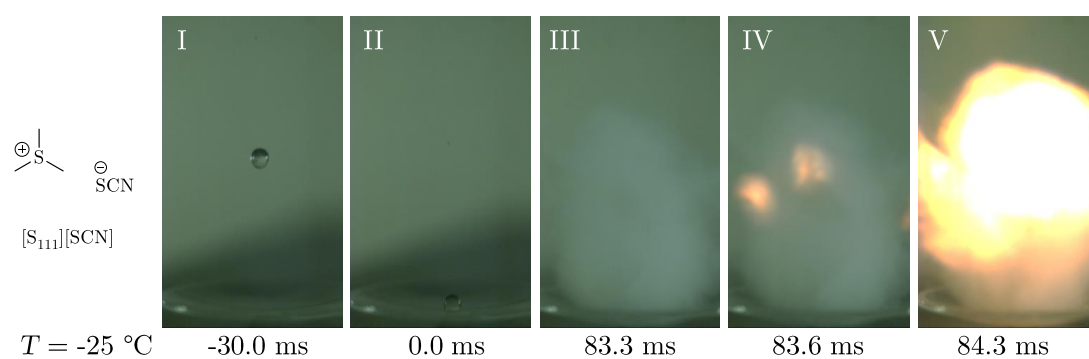


Abbildung 8.58: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [S<sub>111</sub>][SCN] als Brennstoff und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei -25 °C.



## Anhang

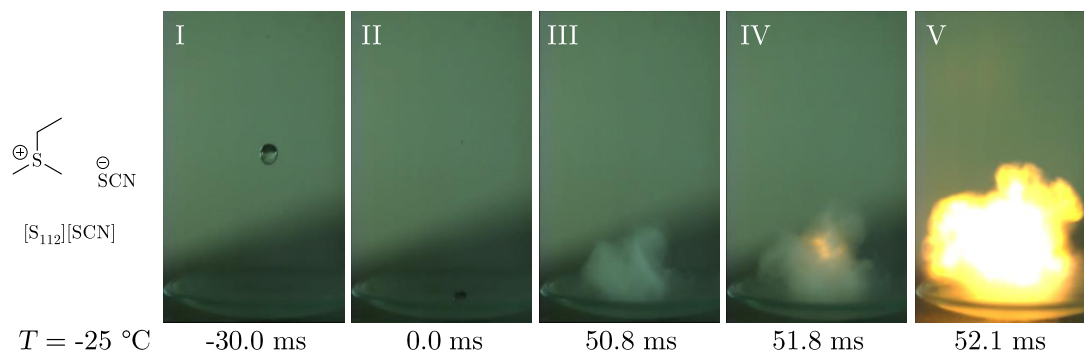


Abbildung 8.59: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit  $\text{[S}_{112}\text{][SCN]}$  als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator bei  $-25\text{ °C}$ .

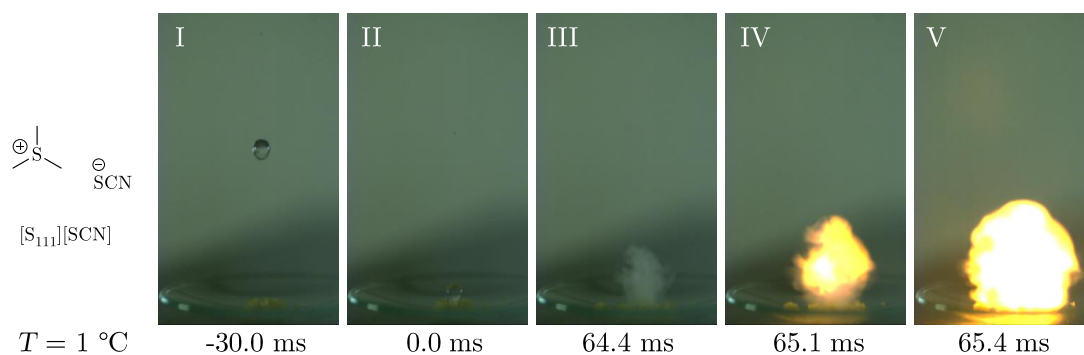


Abbildung 8.60: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit  $\text{[S}_{111}\text{][SCN]}$  als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator bei  $1\text{ °C}$ .

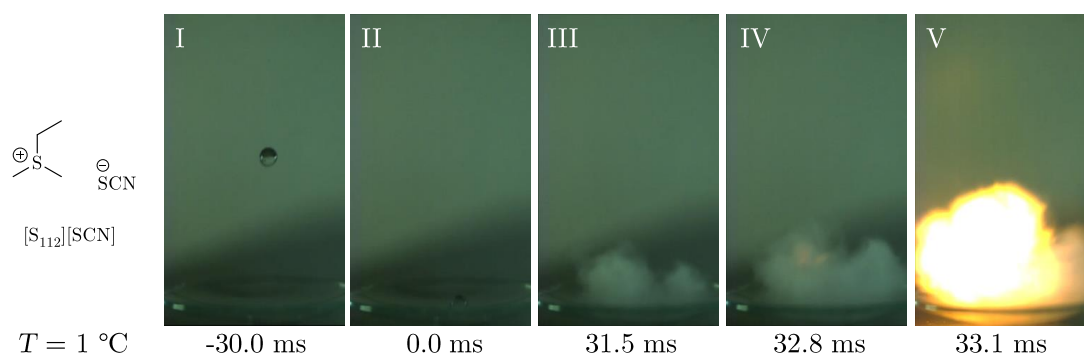


Abbildung 8.61: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit  $\text{[S}_{112}\text{][SCN]}$  als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator bei  $1\text{ °C}$ .

## Anhang

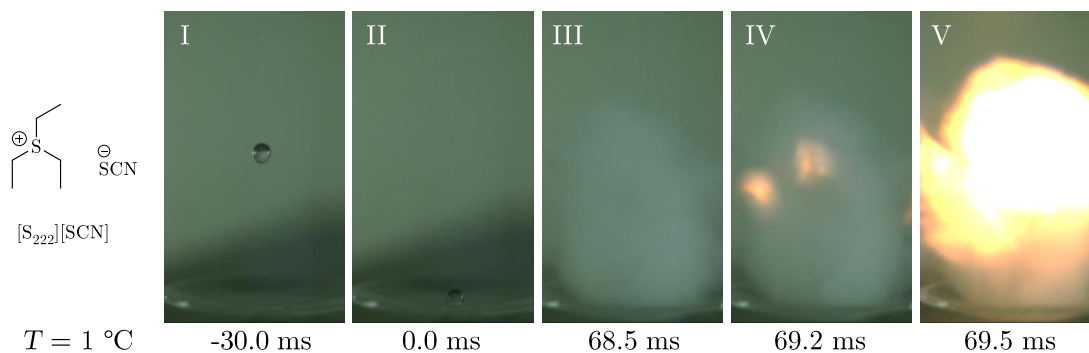


Abbildung 8.62: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit  $[S_{222}][SCN]$  als Brennstoff und  $H_2O_2$  (97 wt%) als Oxidator bei 1 °C.

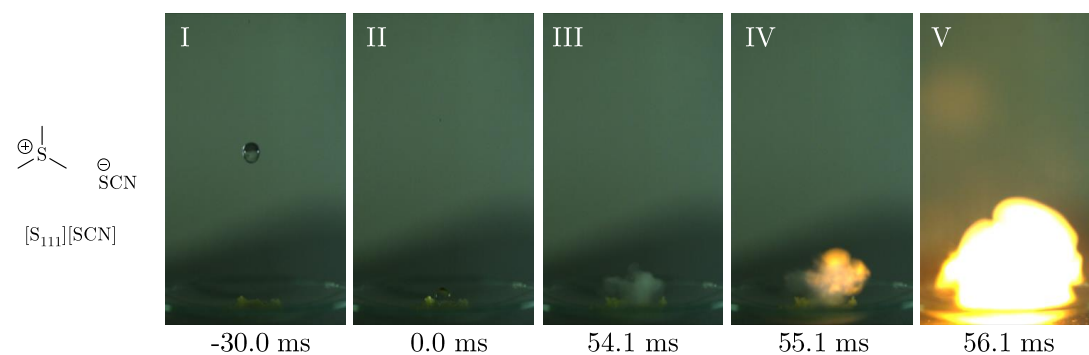


Abbildung 8.63: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit  $[S_{111}][SCN]$  als Brennstoff und  $H_2O_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.

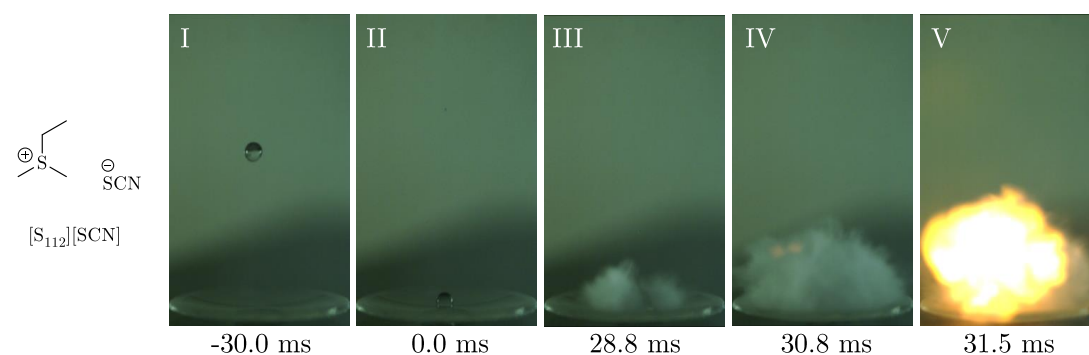


Abbildung 8.64: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit  $[S_{112}][SCN]$  als Brennstoff und  $H_2O_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.

## Anhang

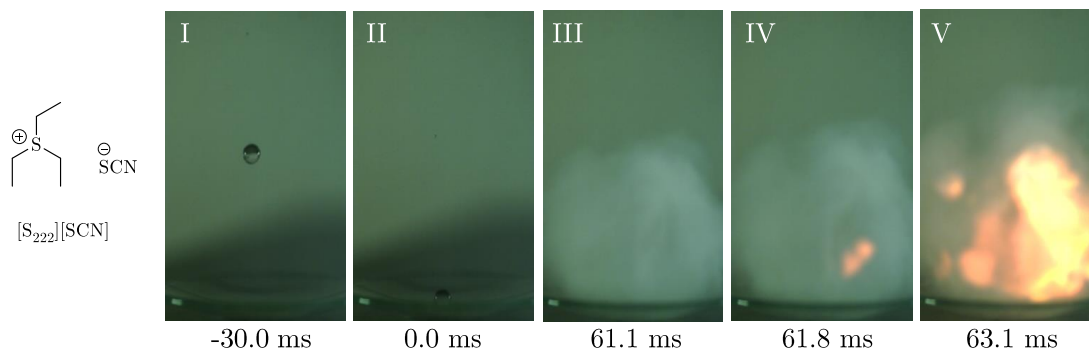


Abbildung 8.65: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit  $[S_{222}][SCN]$  als Brennstoff und  $H_2O_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.

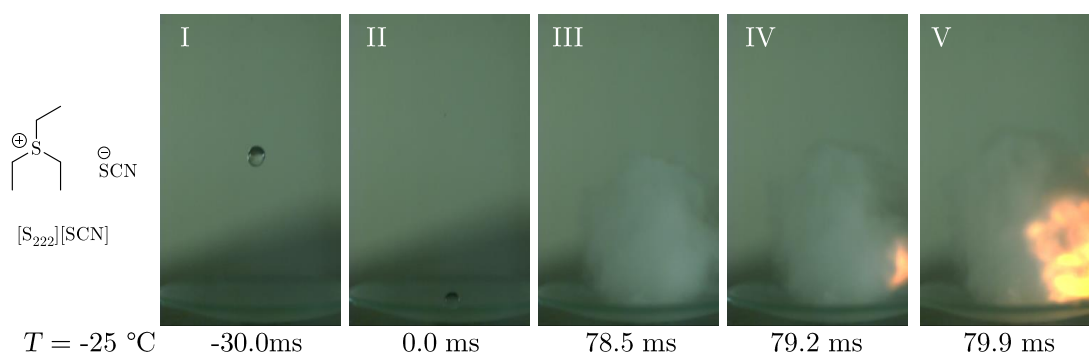


Abbildung 8.66: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit  $[S_{222}][SCN]$  als Brennstoff und  $H_2O_2$  (97 wt%) als Oxidator bei  $-25\text{ °C}$ .

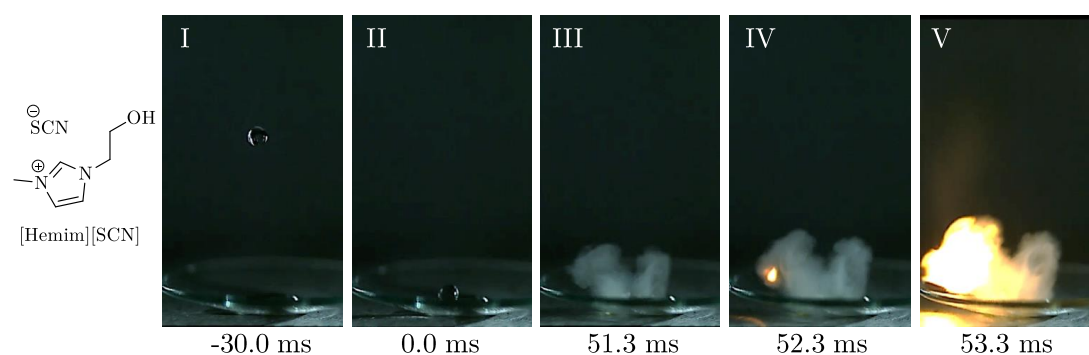


Abbildung 8.67: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit  $[Hemim][SCN]$  als Brennstoff und  $H_2O_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.

## Anhang

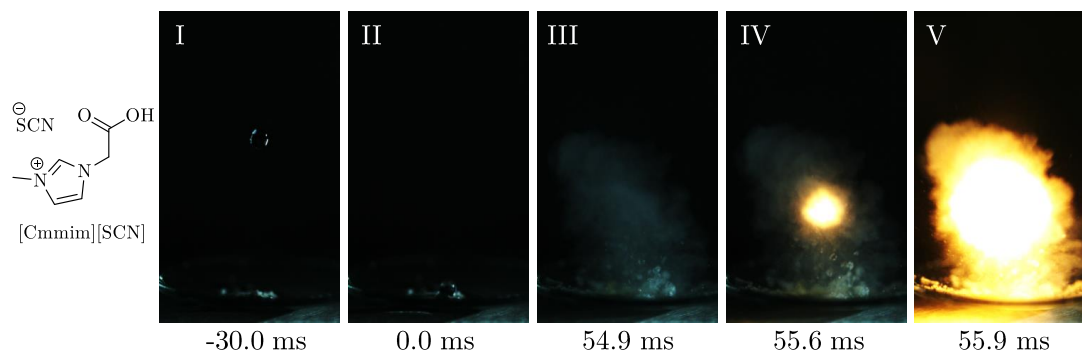


Abbildung 8.68: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Cmmim][SCN] als Brennstoff und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT.

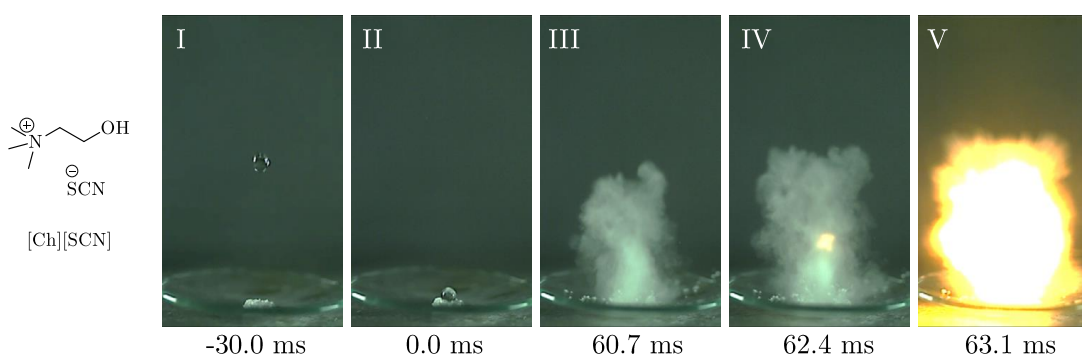


Abbildung 8.69: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Ch][SCN] als Brennstoff und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT.

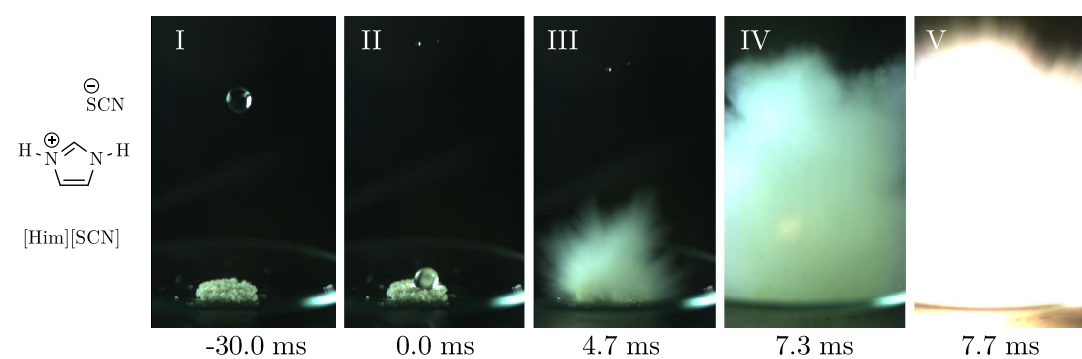


Abbildung 8.70: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Him][SCN] als Brennstoff und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT.

## Anhang

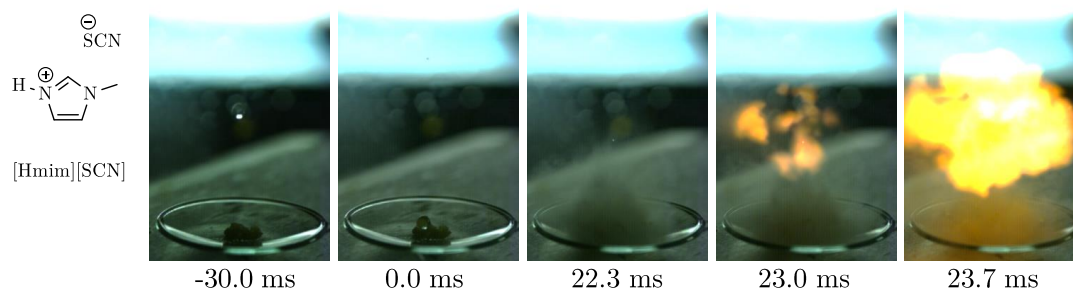


Abbildung 8.71: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Hmim][SCN] als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.

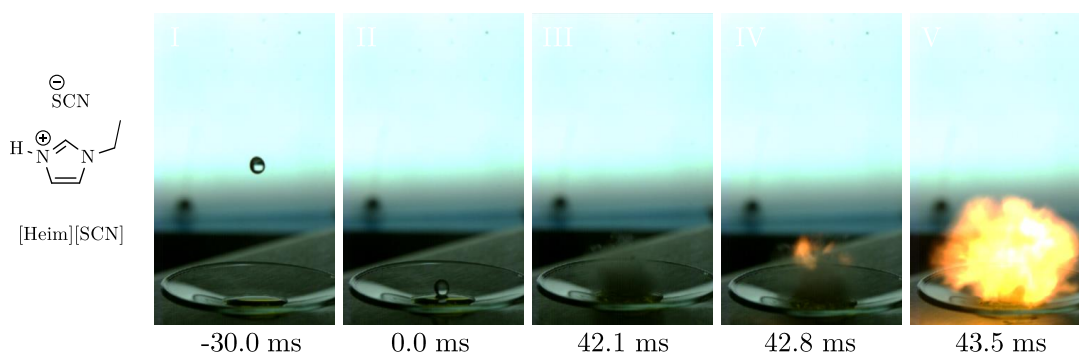


Abbildung 8.72: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Heim][SCN] als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.

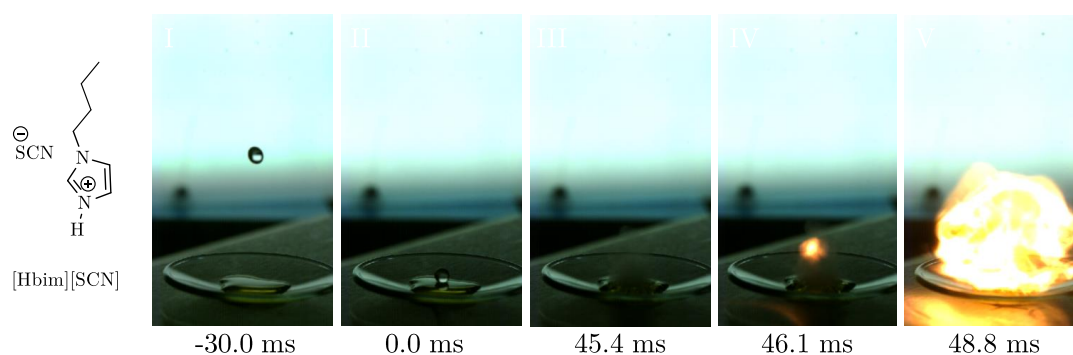


Abbildung 8.73: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Hbim][SCN] als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.

## Anhang

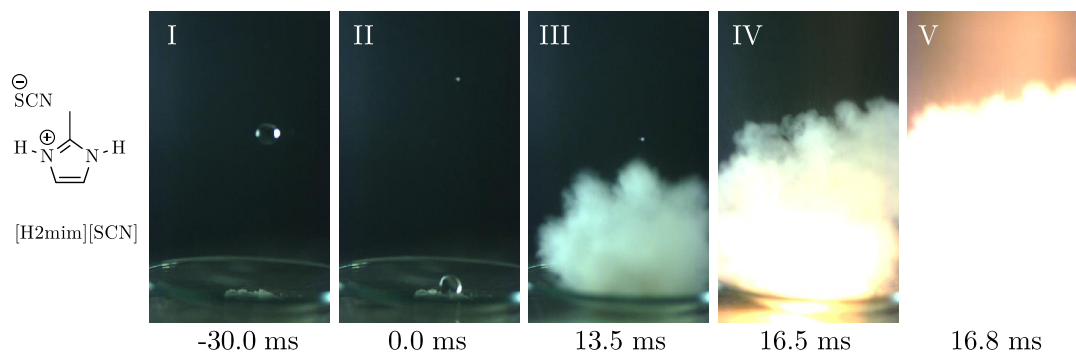


Abbildung 8.74: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [H2mim][SCN] als Brennstoff und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT.

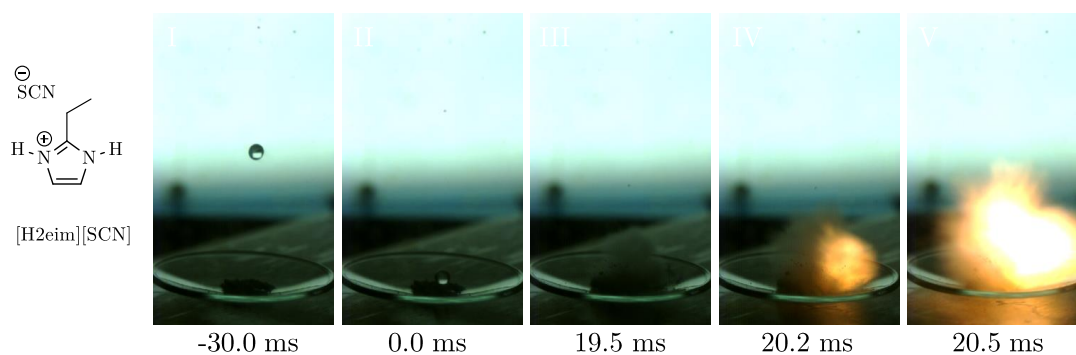


Abbildung 8.75: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [H2eim][SCN] als Brennstoff und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT.

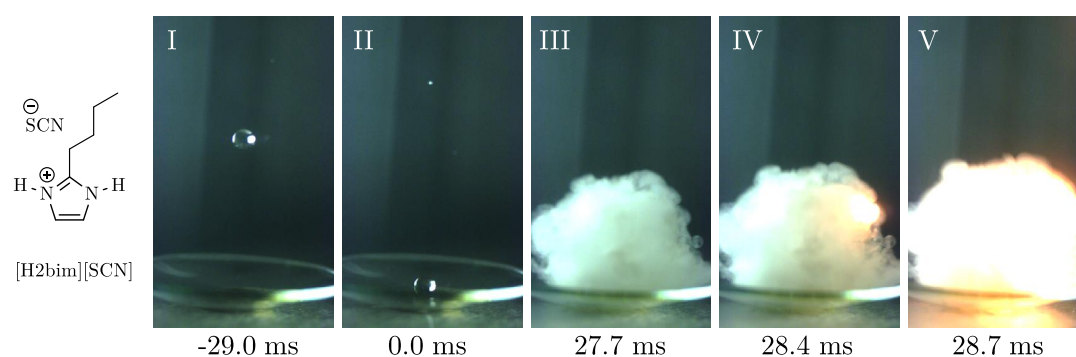


Abbildung 8.76: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [H2bim][SCN] als Brennstoff und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT.

## Anhang

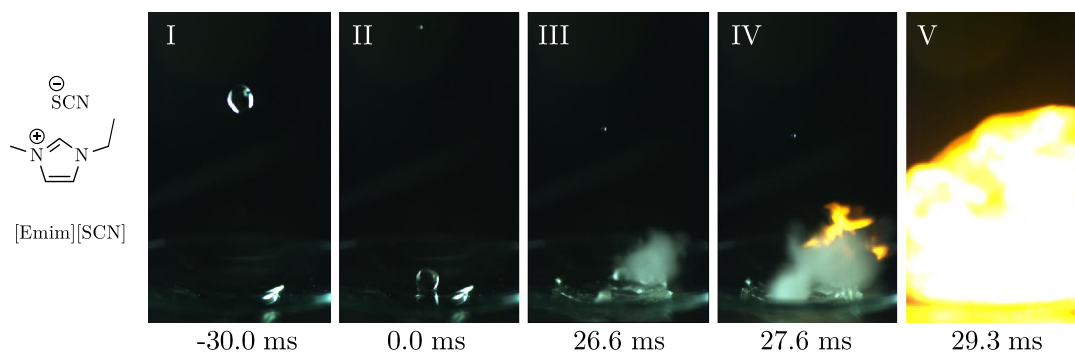


Abbildung 8.77: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit [Emim][SCN] als Brennstoff und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT.

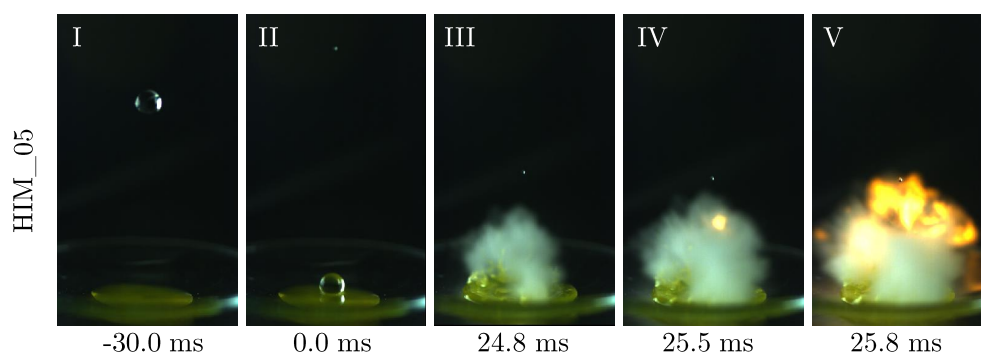


Abbildung 8.78: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit HIM\_05 als Brennstoff und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT.

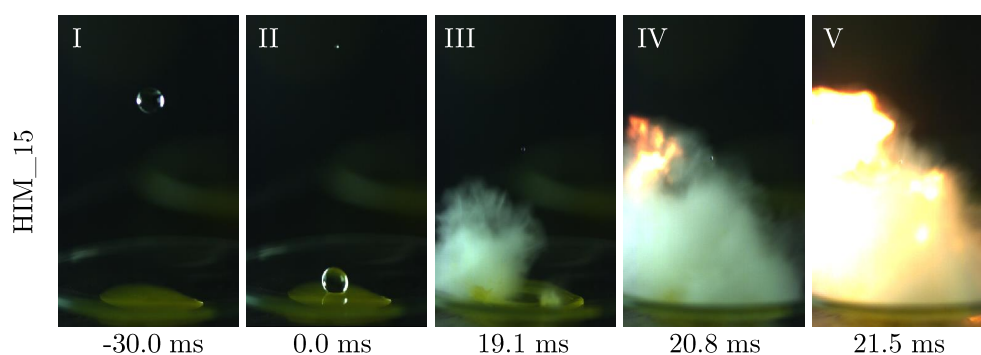


Abbildung 8.79: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit HIM\_15 als Brennstoff und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97 wt%) als Oxidator bei RT.



Anhang

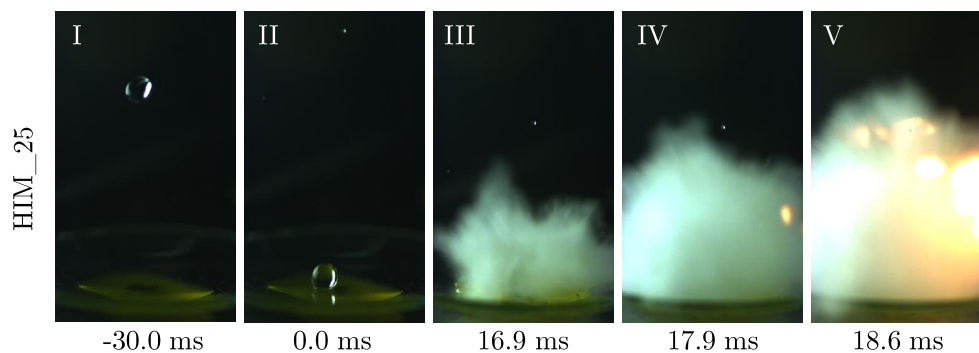


Abbildung 8.80: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit HIM\_25 als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.

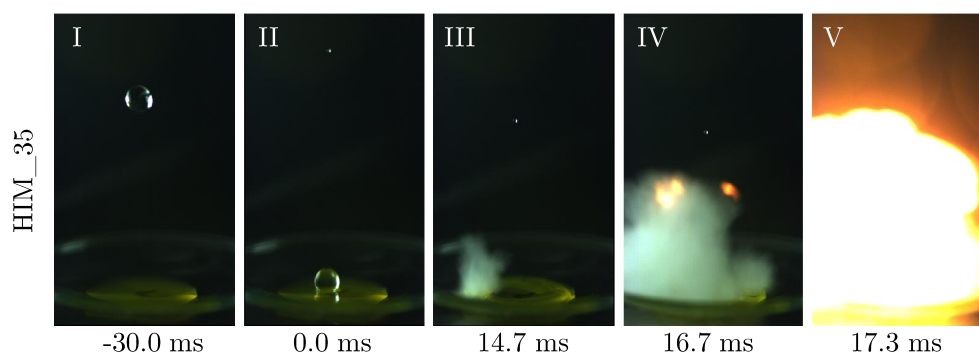


Abbildung 8.81: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit HIM\_35 als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.

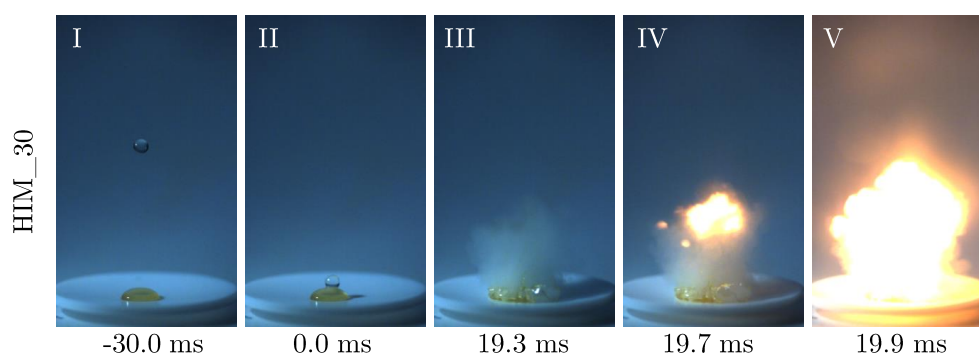


Abbildung 8.82: Sequenzen eines Hochgeschwindigkeitsvideos eines Tropfversuchs mit HIM\_30 als Brennstoff und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (97 wt%) als Oxidator bei RT.



# L E B E N S L A U F

## Persönliche Daten

---

Name Sophie Clara Ricker  
Staatsangehörigkeit deutsch  
Geburtsdaten 28. Dezember 1994 in Schwäbisch Hall

## Studium und Schulbildung

---

2019 – heute **Promotion**  
an der Universität Stuttgart, Anfertigung der Arbeit  
am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) am  
Institut für Raumfahrtantriebe, Lampoldshausen

2017 –2019 **Masterstudium Chemie**  
Universität Würzburg  
Abschlussnote: 1.1 (mit Auszeichnung)  
Abschlussarbeit: Hypergolisierung von Geltreibstoffen mit Hilfe  
von Nanopartikeln, Note: 1.0

2014 –2017 **Bachelorstudium Chemie**  
Universität Würzburg  
Abschlussnote: 1.7  
Abschlussarbeit: Synthese und spektroskopische Charakterisierung  
eines starr-verbrückten *trans*-Squarains, Note: 1.3

2005 –2013 **Allgemeine Hochschulreife**  
Hohenlohe-Gymnasium Öhringen

## Beruflicher Werdegang

---

2018 – heute Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)  
Institut für Raumfahrtantriebe, Lampoldshausen

- 09/2022 – heute:  
Teilprojektleiterin „Green Propellants“ im DLR internen  
Projekt „NeoFuels“
- 01/2022 – heute:  
Projektleiterin des DLR internen Vorhabens „NatAs“
- 05/2019 – heute:  
Wissenschaftliche Mitarbeiterin
- 10/2018 – 05/2019  
Masterarbeit und Hilfwissenschaftliche Mitarbeiterin