

**Computer Simulationen als Hilfsmittel
zur Kristallisation polymorpher organischer Substanzen
am Beispiel von HNIW**

Statistische Versuchsplanung und Röntgenanalytik

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen-Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt

von

Diplom-Mineraloge

Volker Thome

aus

Forst

-2004-

Erklärung

Ich erkläre hiermit gemäss § 8, Abs. 3b der Promotionsordnung der Universität Heidelberg für die Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät vom 3. Juli 2003, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Volker Thome

Heidelberg, den 3. Mai 2004

Gutachter: Prof. Dr. H. Schöler

Prof. Dr. H. Pentinghaus

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juni 2004

Widmung

für

meine Eltern und die KJG Forst

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. H.-F. Schöler, dass er mir das Thema dieser Arbeit zur selbständigen Bearbeitung überlassen hat und für die Unterstützung, die er mir dabei zukommen ließ.

Herrn Prof. Dr. H. Pentinghaus (FZK) danke ich für seine Unterstützung und dass er mir in zahlreichen Fragestellungen beratend zur Seite stand.

Dr. M. Herrmann danke ich für die engagierte Betreuung der Arbeit am Fraunhofer Institut für Chemische Technologie.

Dr. Walter Engel danke ich für die kritische Durchsicht der Dissertation und anregenden Diskussionen.

Bedanken möchte ich mich bei allen Kollegen im Produktbereich Energetische Materialien (EM) für die gute Zusammenarbeit und das kameradschaftliche Arbeitsverhältnis. Namentlich hervorheben möchte ich Frau Indra Fuhr, Herrn Jürgen Antes, Herrn Hartmut Kröber und Herrn Dr. Manfred Bohn.

Ein besonderer Dank gilt folgenden Personen, da ohne sie diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre:

Herrn Dr. P. B. Kempa für die Durchführung semiempirischer Berechnungen

Herrn H. Fietzek für die Betreuung des Röntgen-Diffraktometers

Frau Dr. H. Pontius und Frau M. Dörich für die Betreuung des Kristallisationsautomaten

Frau Dr. M. J. Lorenzo für die REM-Aufnahmen

Liste der Abkürzungen

DMF: Dimethylformamid

DMSO: Dimethylsulfoxid

ESA: Essigsäureanhydrid

FEFO: Bisfluorodinitroethylformal

HBIW: Hexabenzylhexaazaisowurtzitan

HMPT: Hexamethylphosphorsäuretriamid

HMX: Tetramethylen tetranitramin, „Oktogen“

HNIW: Hexanitrohexaazaisowurtzitan

IBMK: Isobutylmethylketon

NMP: N-Methylpyrrolidon

PC: Propylencarbonat

RDX: Trimethylen trinitramin, „Hexogen“

TADF: Tetraacetyldiformylhexaazaisowurtzitan

THF: Tetrahydrofuran

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Umkristallisation von Hexanitrohexaaza-isowurtzitan (HNIW) mit dem Ziel, phasenreine Kristalle hoher Qualität zeitsparend unter Verwendung von Computer-Simulationen herzustellen.

ϵ -HNIW ist im Moment die dichteste organische Substanz und besitzt als Nitramin mit einer Käfigstruktur aussergewöhnliche Eigenschaften, was es als Sprengstoff interessant macht. HNIW kann bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur in vier polymorphen Phasen auftreten. Aus bisherigen Kristallisationsverfahren entstehen ϵ -HNIW Kristalle mit rauen und defektreichen Oberflächen, welche die mechanischen Eigenschaften von HNIW negativ beeinflussen und eine sichere Verarbeitung des Materials verhindern.

Für die Lösung der Aufgabe wurde zunächst eine Datenbank aus experimentellen Lösungsmittelparametern zusammengestellt und mit Computer Simulationen vervollständigt. Ausserdem wurden mit einer Monte Carlo-Methode die spezifischen Wechselwirkungsenergien zwischen HNIW und Lösungsmitteln berechnet. Anhand der Daten wurde ein Versuchsplan mit den Faktoren: Dipolmoment, Molvolumen, $E_T(30)$ -Wert und spezifischer Wechselwirkungsenergie unter Verwendung von 40 Lösungsmitteln erstellt, welche die Faktoren möglichst unterschiedlich vertreten. ϵ -HNIW wurde in diesen Lösungsmitteln umkristallisiert, die Löslichkeiten wurden qualitativ gemessen, die erhaltenen Phasen röntgenographisch analysiert und ihre mechanische Stabilität bestimmt.

Es zeigte sich, dass die spezifische elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen Solvent und HNIW der grösste Einflussfaktor für die Zielgrösse „Löslichkeit von HNIW bei RT“ darstellt. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde ein spezieller Versuchsplan für HNIW erstellt, mit dem potentielle Lösungsmittelkandidaten zur Kristallisation von ϵ -HNIW ermittelt werden konnten. Weiterhin wurde festgestellt, dass in Lösungsmittelgemischen auf Basis von t-Butylacetat anstelle des bisherigen verwendeten Ethylacetat höhere Ausbeuten an ϵ -HNIW ohne Verwendung von Impfkristallen möglich werden. Es konnte ausserdem ein Verfahren gefunden werden, um die Morphologie von HNIW-Kristallen durch Rekristallisationsprozesse zu verbessern. Überraschenderweise liess sich eine Verringerung der Reibempfindlichkeit in ϵ -HNIW Kristallen bei einer Lagerung in bestimmten Antilösungsmitteln bei erhöhten Temperaturen erzielen.

Die entwickelte Methode erlaubt aufgrund der Lösungsmittelsystematik eine deutliche Zeit- und Materialersparnis im Gegensatz zu herkömmlichen „trial and error“-Methoden. Die Methode soll zur gezielten Verbesserung von Kristallisationsverfahren nicht nur für energetische, sondern allgemein für organische Substanzen eingesetzt werden.

Summary

The presented doctoral thesis deals with the recrystallisation of HNIW in a time saving way by using Computer Simulations. The nitramine ϵ -HNIW is an energetic organic substance with the highest density at the moment. Due to the fact of its cage structure ϵ -HNIW possesses extraordinary properties, which makes it very interesting as a high explosive. At room temperature and normal pressure HNIW can crystallise in four polymorphic phases. The current crystallisation technique produces HNIW-crystals with rough and defect-rich surfaces, decreasing the mechanical stability and preventing a safe handling of the substance.

The objective of this work was to develop a screening method by using Computer Simulations to find suitable solvents for producing crystals with a high polymorphic purity and a high quality in a systematical way. Therefore a data base for solvent parameters was created as a combination of experimentally obtained values and calculated ones. On the basis of these data a general screening plan was established with the factors: dipole moment, molar volume, solvent polarity and the specific interaction energy between HNIW and solvents, calculated by Monte Carlo simulations. The screening plan includes 40 solvents, representing different combinations of solvent parameter values. ϵ -HNIW was recrystallised in these solvents and the obtained polymorphic phases were analysed by X-ray diffraction. The solubility was determined qualitatively and the samples were tested with regard to mechanical stability.

One important result was that the electrostatic interaction energy between solvent and HNIW is the most important influence factor on the solubility of HNIW. With this knowledge a special screening plan was developed to identify suitable solvents to crystallise the ϵ -HNIW phase. Furthermore it was found, that the replacement of the hitherto used ethyl acetate by t-butyl acetate in solvent mixtures leads to higher yields of ϵ -HNIW without the application of seed crystals. Additionally with recrystallisation processes it was possible to improve the crystal morphologies. Surprisingly it was found that HNIW stored in specific anti-solvents at higher temperatures gives crystals with lower friction sensitivity.

The developed screening plan allows a systematical search for solvents and thereby saves considerably time and substance amount in contrast to conventional trial and error methods. The Monte Carlo simulation has proven as an essential tool for polymorphic screening. This method will be useful in improving the crystallisation procedures not only for energetic materials but also for other organic substances.

Inhaltsverzeichnis

- 1 Einleitung 1**
- 2 HNIW 2**
 - 2.1 Synthese 3
 - 2.2 Struktur 5
 - 2.2.1 Molekülstruktur 5
 - 2.2.2 Kristallstrukturen und Polymorphie von HNIW 6
 - 2.2.3 thermodynamische Stabilität 9
 - 2.3 Lösungen 9
- 3 Lösungsmittelparameter und Lösungsvorgang 12**
 - 3.1 Modell-unabhängige Skalen und physikalische Eigenschaften 12
 - 3.2 Modell-abhängige Skalen und physikalische Eigenschaften 15
 - 3.3 Physikalisch-chemischer Prozess des Lösungsvorgangs 16
 - 3.4 Löslichkeitsmodelle 19
- 4 Computer-Simulation 22**
 - 4.1 Connolly-Methode zur Berechnung des Lösungsmittel-Molvolumens 22
 - 4.2 semiempirische Verfahren mit MOPAC 97 zur Berechnung des Dipolmomentes 23
 - 4.3 Kraftfeld-Methoden 24
 - 4.3.1 Berechnung von Kristall-Morphologien mit Kraftfeld-Methoden 26
 - 4.3.2 Berechnung von Wechselwirkungsenergien zwischen Lösungsmittel und HNIW mit COMPASS und Monte Carlo-Methode 28
- 5 Experimentelle Details 30**
 - 5.1 Kristallisationsversuche 30
 - 5.1.1 Spezifikation des Ausgangsmaterials 30
 - 5.1.2 Versuche im Kristallisationsautomat 31
 - 5.1.3 Testversuche zur Überprüfung des Versuchsplans 32
 - 5.1.4 Lösungsmittelmischungen 32
 - 5.2 Analyse der Kristallisate 33
 - 5.2.1 Röntgenbeugungsmessungen zur Identifizierung der Phasen 33
 - 5.2.2 Rietveld-Analyse zur quantitativen Bestimmung der Phasen 34
 - 5.2.3 Aufnahmen mit Rasterelektronenmikroskop 35
 - 5.2.4 Aufnahmen mit Lichtmikroskop 35
 - 5.2.5 DSC (Differential Scanning Microscopy) zur Charakterisierung der thermischen Stabilität 36
 - 5.2.6 Reib- und Schlagempfindlichkeit 37

5.3	statistische Versuchsplanung	37
5.3.1	allgemeiner Faktorversuchsplan/kybernetisches Modell	37
5.3.2	Auswertung des Versuchsplans mit STAVEX	39
6	Ergebnisse	41
6.1	Erstellung der Lösungsmitteldatenbank aus empirischen und simulierten Daten	41
6.1.1	Zusammenstellung empirischer Daten aus Literaturdatenbanken	41
6.1.2	semiempirische Daten mit MOPAC 97	42
6.1.3	Daten aus Kraftfeldmethoden, berechnet mit Cerius 4.2	43
6.2	Ergebnisse der Simulation der spezifischen Wechselwirkungsenergien Lösungsmittel / HNIW mit der Monte Carlo-Methode	44
6.3	Ermittlung der Versuchsplan-Parameter	47
6.4	Ergebnisse der quantitativen XRD-Phasenanalyse und Bestimmung der qualitativen Löslichkeit nach dem Versuchsplan	52
6.5	Kristallisation bei optimierter Temperatur	57
6.6	Kristallisation aus Lösungsmittel-Mischungen	58
6.7	thermische und mechanische Eigenschaften ausgewählter ϵ -HNIW-Proben	60
6.8	Auswertung der Versuchsplandaten mit STAVEX	62
6.8.1	Berechnung der Einflussfaktoren für den Zielfaktor: Löslichkeit	63
6.8.2	Berechnung der Einflussfaktoren für den Zielfaktor: hohe Ausbeute an ϵ -HNIW Polymorph	67
6.9	spezieller Versuchsplan für ϵ -HNIW	73
6.10	Morphologien der HNIW-Phasen	80
6.10.1	Gitterenergien der HNIW-Phasen, berechnet mit Kraftfeld-Methoden	80
6.10.2	Morphologie von ϵ -HNIW nach Anlagerungsenergie-Methode	81
6.10.3	REM-Aufnahmen von ϵ -HNIW-Kristallen	83
7	Diskussion	85
7.1	Einfluss der Lösungsmittelparameter	85
7.1.1	thermodynamische Stabilität der HNIW-Phasen	85
7.1.2	Löslichkeit	89
7.1.3	Komplexbildung bzw. Zersetzung	93
7.2	Kritische Analyse des Verfahrens	95
7.2.1	Korrelation von Lösungsmittelparametern mit Ergebnissen der Phasenanalyse	95
7.2.2	STAVEX: Korrelationen mit Lösungsmittelauswahl	97
7.2.3	Problematik mit bestimmten Lösungsmitteln	98

7.3 Allgemeine Gültigkeit des Verfahrens	100
7.3.1 Vorhersagbarkeit der Ergebnisse der Testversuche	100
7.3.2 Übertragbarkeit des Versuchsplanes auf andere Nitramine	102
7.4 mögliches Kristallisationsverfahren für phasenreines ϵ -HNIW	105
7.5 Morphologie von ϵ -HNIW-Kristallen	110
7.6 Verbesserung der Kristallqualität von ϵ -HNIW durch Rekristallisation	111
8	Schlußfolgerungen 114
9	Literatur 115
10	Anhang 125
10.1 Atomkoordinaten der HNIW-Phasen	125
10.1.1 ϵ -HNIW	125
10.1.2 α -HNIW	126
10.1.3 β -HNIW	127
10.1.4 γ -HNIW	128
10.2 Bindungslängen	129
10.3 Mathematische Beschreibung der Potentiale durch CFF-Kraftfelder	130
10.4 Methodik der kleinsten Quadrate	131
10.5 Korrelation zwischen Lösungsmittelparametern	132
10.6 Monte Carlo-Methoden	132
10.7 Ergebnisse	133
10.7.1 empirische Daten	133
10.7.2 semiempirische Daten nach MOPAC 97	138
10.7.3 Daten aus Kraftfeldmethoden, berechnet mit Cerius 4.2	139
10.7.4 Wechselwirkungsenergien zwischen Lösungsmitteln und ϵ -HNIW	142
10.8 Morphologien von weiteren HNIW-Phasen	145
10.8.1 berechnet mit Kraftfeld-Methoden	145
10.8.2 REM und lichtmikroskopische Aufnahmen von weiteren HNIW-Phasen und HNIW-Komplexen	151
11	Lebenslauf 156

1 Einleitung

Auf dem Gebiet energiereicher Verbindungen spielen Nitramine seit einem Jahrhundert eine wichtige Rolle, da sie sich durch geringe mechanische Empfindlichkeit und eine hohe thermische Stabilität auszeichnen. Die Familie der Nitramine, die mit der Herstellung von Nitroguanidin begann und sich mit den cyclischen Nitraminen Hexogen und Oktogen fortsetzte, erhielt mit der Herstellung von HNIW ein neues Mitglied. Seine dichteste Phase, ϵ -HNIW, ist mit $\rho = 2,04 \text{ g/cm}^3$ bei RT die z. Z. dichteste organische Substanz. Durch seine Käfigstruktur besitzt ϵ -HNIW zudem eine hohe Bildungsenthalpie. Diese Eigenschaften machen ϵ -HNIW interessant für den Einsatz als Energieträger. HNIW wurde deshalb in Formulierungen für Festtreibstoffe [1], Treibladungspulvern [2] und Sprengstoffen [3] getestet.

Der Einsatz der polymorphen Substanz – HNIW kann bei RT und $p(\text{atm})$ in vier verschiedenen Phasen kristallisieren – erfordert die Herstellung der reinen ϵ -Phase durch Umkristallisation aus der α -Phase, welches sich als schwierig erweist. Das bisherige, auf Ethylacetat basierende Kristallisationsverfahren erzeugt Kristalle mit schlechter Qualität in Bezug auf Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit. Dies beeinträchtigt eine sichere Verarbeitung des Materials. Die bei den bisherigen Kristallisationsversuchen eingesetzten Lösungsmittel beruhten auf „trial and error“ Methoden und führten zu uneinheitlichen Ergebnissen. Deswegen soll in dieser Arbeit versucht werden, über eine systematische Auswahl unter Heranziehung von allgemeinen Lösungsmittelparametern geeignete Lösungsmittel aufzufinden.

Neben den reinen Lösungsmitteldaten erschien die Einbeziehung der spezifischen Wechselwirkungen von Substrat und Lösungsmittel als sinnvoll, welche sich mit Hilfe von Computersimulationen berechnen lassen. Daneben empfahl sich die Simulation auch dazu, Lücken verfügbarer Lösungsmittelparameter zu schliessen. Es wurden die physikalisch-chemischen Parameter einer Reihe organischer Lösungsmittel zusammen mit den simulierten Wechselwirkungsenergien Lösungsmittel/HNIW zusammengestellt. Daraus wurden vier Parameter nach Plausibilitätskriterien ausgewählt und nach einem Faktorplan für die Zielgrößen Löslichkeit und dem Phasengehalt an ϵ -HNIW rekristallisierter Proben auf Signifikanz getestet. Durch die systematische Bewertung der Parameter: Spezifische Wechselwirkungsenergie, Dipolmoment, Molvolumen und Lösungsmittelpolaritäts-Parameter $E_T(30)$ bezüglich der Zielgrößen, konnten geeignete Lösungsmittel zur phasenreinen Herstellung von ϵ -HNIW aufgefunden bzw. vorhergesagt werden.

2 HNIW

Die Entwicklung energiereicher Substanzen hat eine lange Geschichte. Im europäischen Bereich stellen die Herstellung von Nitrocellulose und Nitroglycerin sowie des Dynamits wichtige Zeitmarken dar. Die Entwicklung wurde wesentlich, wenn auch nicht ausschliesslich, vorangetrieben durch Anforderungen aus dem militärischen Bereich. Die neuen Treibladungspulver auf der Basis der Nitrocellulose, des Nitroglycerins und Explosivstoffe brachten neben erwünschten Eigenschaften eine Reihe von Problemen mit sich. Dazu gehörte neben der sicheren Verarbeitung die Langzeitstabilität der Produkte. Mit den hochkalorischen Pulvern traten ausserdem erhebliche Erosionsprobleme an den Geschützrohren auf. Sie führten dazu, dass beispielsweise an der 8,8 cm Flak zu Beginn des 2. Weltkrieges die Geschützrohre nach etwa 100 Schuss ausgewechselt werden mussten.

Dies machte die Entwicklung sog. „kalter Pulver“ erforderlich. Darunter versteht man Artillerie-Schiesspulver, deren Explosionswärme niedrig gehalten werden und mündungsfeuerdämpfend wirken. Die Lademenge muss zwar dementsprechend erhöht werden, aber die Geschützrohre werden wesentlich weniger erodiert. Durch die Einführung des Diglykoldinitrates und des unempfindlichen und langzeitstabilen Nitroguanidins anstelle des Nitroglycerins als Pulverkomponente wurden die Leistungen der heutigen Hochleistungskanonen ermöglicht. Mit dem Nitroguanidin war zum ersten Male eine Substanz aus der Klasse der Nitramine verwendet worden. Weitere präparative Anstrengungen führten zur Herstellung der cyclischen Nitramine Hexogen (RDX) und Oktogen (HMX), die mit ihren hohen Dichten und Detonationsgeschwindigkeiten leistungsstarke Sprengmittel mit hoher Brisanz darstellen. Sie wurden deswegen im 2. Weltkrieg in grossem Ausmass für Hohlladungen [4] zur Panzerbekämpfung und in Torpedos gegen Schiffe eingesetzt. Dass die Substanzen nicht nur für militärische Zwecke, sondern auch zivil verwendbar sind, mag die Verwendung des Oktogens zum Abtrennen von Bohrwellen bei der Erdölexploration zeigen.

In der Zeit nach dem 2. Weltkrieg lagen die Forschungsaktivitäten in Europa hauptsächlich auf der Entwicklung von polycyclischen Analogen des Oktogens, welche die chemischen Fragmente $N(NO_2)-CH_2-R$ enthalten sollten. In den USA war man bestrebt die cyclische Struktur dieser Nitramine durch eine dreidimensionale Anordnung zu ersetzen, um die Dichte weiter zu erhöhen. A. T. Nielsen und seinen Mitarbeitern am Naval Surface Weapons Center in China Lake, Kalifornien, USA, gelang es erstmals 1987 nach 20 Syntheseversuchen das HNIW (Hexanitrohexaazaisowurtzitan), ein Nitramin mit einer Käfigstruktur herzustellen [5]. Deshalb ist für HNIW auch der Name **CL-20** gebräuchlich.

2.1 Synthese

Die Synthese von HNIW ist aufgrund der gespannten Käfigstruktur schwierig. Bisher wurden nur wenige Patente über dieses Thema veröffentlicht [6], [7], [8]. Der Original-Syntheseweg von Nielsen et al. (s. Abb. 2-1) erfolgt in drei Schritten [9]:

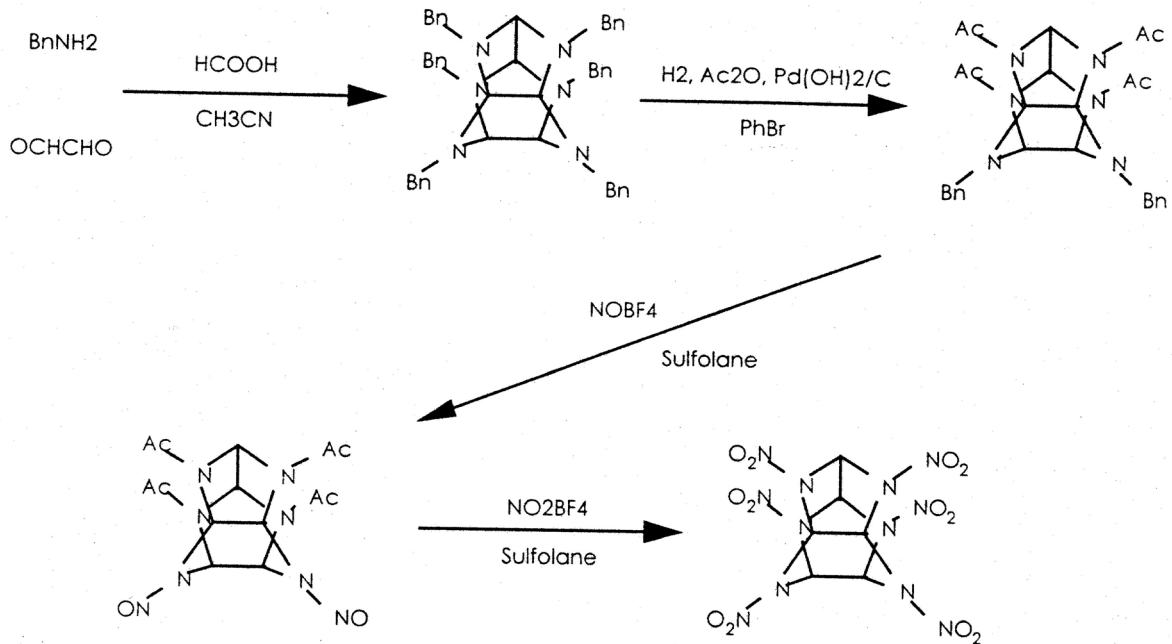


Abb. 2-1: Syntheseweg nach der original Nielsen Methode, aus [9], [10].

1. Zunächst wird HBIW durch eine Kondensationsreaktion aus stöchiometrischen Mengen von Benzylamin und Glyoxal in einer wässrigen Lösung aus Acetonitril bei 25 °C synthetisiert [11], [12]. Als Katalysator wird Ameisensäure oder Perchlorsäure verwendet [13].

2. Das HBIW wird durch eine Acetylierung reduziert. Dabei werden vier Benzylgruppen durch Acetylgruppen substituiert und es entsteht als Zwischenverbindung 4,10-Dibenzyl-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan [10], [14]. Diese Reaktion erfolgt in Essigsäureanhydrid (H_2 , 1 - 50 psi; 10 - 30 °C, 2 - 24 h), die mit einem Pd/C-Katalysator (Pearlman's Katalysator) versetzt ist. Zur Dehydrierung wird eine Mineralsäure benötigt, z. B. H_2SO_4 , HCl, oder HBr. Die besten Resultate wurden mit HBr erzielt. Das Produkt (Precursor) fällt aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in der Essigsäureanhydrid-Lösung aus, ist aber in Essigsäure löslich und stabil.

3. Als letzter Schritt wird das HNIW direkt aus dem Tetraacetyl-Precursor hergestellt. Ein japanisches Verfahren geht von Hexakis(trimethylsilylethylcarbamyl)hexaazaisowurtzitan [15], [16] als Precursor aus. Über verschiedene Zwischenverbindungen wird der Precursor zunächst in einer Sulfolan-Lösung mit NOBF_4 behandelt; dadurch werden die zwei Benzylgruppen durch NO-Gruppen ersetzt und es entsteht eine Dinitroso-Zwischenverbindung. Anschliessend wird diese mit NO_2BF_4 zu HNIW umgesetzt, indem die restlichen vier Acetylgruppen durch NO_2 -Gruppen ersetzt und die Nitroso-Gruppen oxidiert werden.

Der Nachteil an diesem Verfahren ist, dass grosse Mengen an Pd/C benötigt werden und die nitrierende Substanz NOBF_4 sehr teuer ist. Deshalb wurde von Thiokol ein alternatives Verfahren entwickelt (s. Abb. 2-2), wobei TADF anstatt der Dinitroso-Zwischenverbindung verwendet wird. Dadurch können die bei der Synthese benötigten Benzylgruppen in Form von Toluol wiedergewonnen und als Ausgangsmaterial für die Benzylamin-Synthese verwendet werden [10].

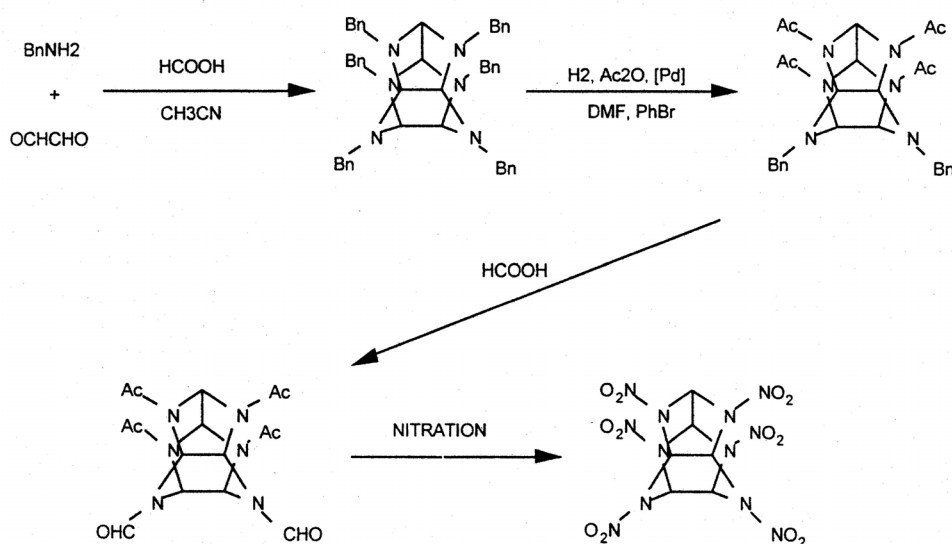


Abb. 2-2: Von Thiokol entwickelter Syntheseweg als Alternative zu dem original Nielsen-Verfahren.

Bei der Synthese von HNIW entsteht nach der Nitrierung der Vorstufe α -HNIW, ein wasserhaltiges Clathrat, welches zu ϵ -HNIW umgelagert werden muss. Dazu wird die α -Phase in Ethylacetat gelöst. Nach Zugabe einer wässrigen Na_2CO_3 Lösung und MgSO_4 wird die Lösung konzentriert. Danach werden ϵ -HNIW-Impfkristalle zugegeben und ϵ -Kristalle werden aus der Lösung durch langsames Zugeben von Heptan oder anderen Antisolventien ausgefällt [17]. Bei einem anderen Verfahren entsteht bei der Nitrierung des Vorproduktes in HNO_3 konz. bei 115°C γ -HNIW [18]. Anschliessend wird die γ -Phase in einer 4:1-Mischung

aus Ethylacetat und Essigsäure gelöst und es wird unter Zusatz von Impfkristallen und Heptan die ϵ -Phase ausgefällt.

Diese Kombinationen aus einem Solvens/Antisolvens-Verfahren und einer Impfkristallisation zeigt, dass die Umkristallisierung von der α - in die ϵ -Phase mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist. Die Verfahren führen zu Kristallen mit rauen Oberflächen, Blumenkohlstrukturen oder Lösungsmiteinschlüssen wie z. B. THF oder Ethanol [19]. Zudem bleibt die Frage unbeantwortet, wie man die Impfkristalle herstellt.

2.2 Struktur

2.2.1 Molekülstruktur

HNIW besteht aus einem starren verzerrten C-N-Käfig aus zwei fünfer- und einem sechser-Ring, dessen Struktur von dem anorganischen Mineral Wurtzit (ZnS) abgeleitet ist; daher die Bezeichnung Isowurtzitan. An die sechs Stickstoffatome des Käfigs ist je eine NO₂-Gruppe gebunden. Die sechs H-Atome sind mit je einem Kohlenstoffatom verknüpft (s. Abb. 2-3).

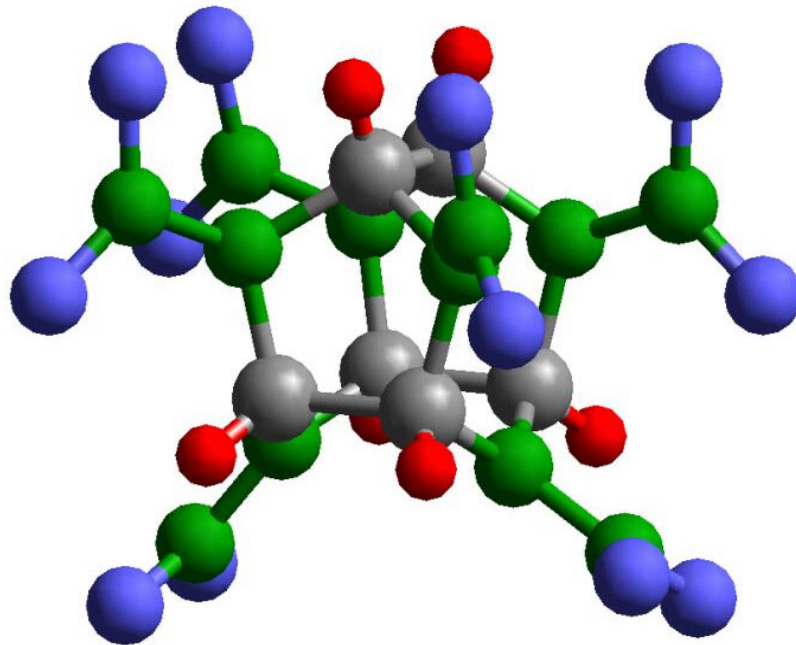


Abb. 2-3: Molekülstruktur von ϵ -HNIW, Legende: C: grau, N: grün, O: blau, H: rot.

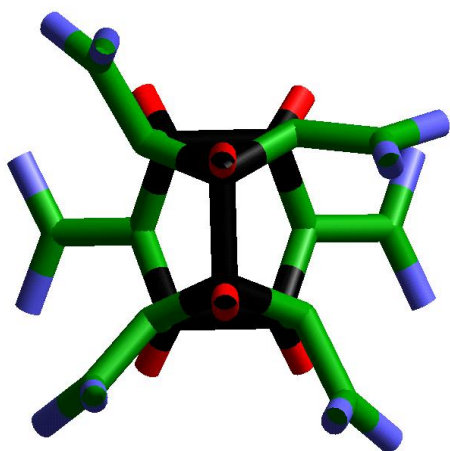
Die physikalischen Eigenschaften der ϵ -HNIW-Phase wurden in der Literatur [20] wie in Tab. 2-1 zusammengefasst:

Formel HNIW	$C_6H_6N_{12}O_{12}$
Aussehen	kristallines weisses Pulver
Mol. Gew. [g/mol]	438,19
Dichte [g/cm ³]	2,04
Bildungsenthalpie [kJ/mol]	372
Sauerstoffbilanz [%]	-10,95
Zersetzungspunkt [°C]	247
Explosionswärme [J/g]	6388,4 ± 100
Verbrennungswärme [J/g]	8359,0 ± 84,7
Detonationsgeschwindigkeit [m/sec]	9380-9650
Detonationsdruck [GPa]	47
Reibempfindlichkeit [N]	54-60
Schlagempfindlichkeit [Nm]	4-5

Tab. 2-1: physikalische Eigenschaften von HNIW.

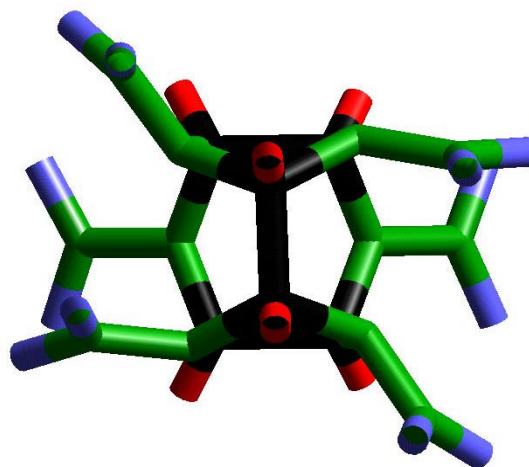
2.2.2 Kristallstrukturen und Polymorphie von HNIW

Erste Hinweise auf verschiedene Molekülkonformationen und Polymorphe von HNIW lieferten Kristallisationsversuche und molekulare Berechnungen. Pivina et al. [21] berechneten sechs mögliche Phasen (α , β , γ , δ , ϵ , ξ), die sich durch verschiedene räumliche Orientierungen (exo- oder endo-Stellung) der Nitrogruppen an den N-Atomen (N2, N6, N8, N12) der fünfer Imidazolidinringen unterscheiden. Abb. 2-4 zeigt die verschiedenen Molekülkonformationen. Die Kristallstrukturen wurden ebenfalls theoretisch berechnet [22].

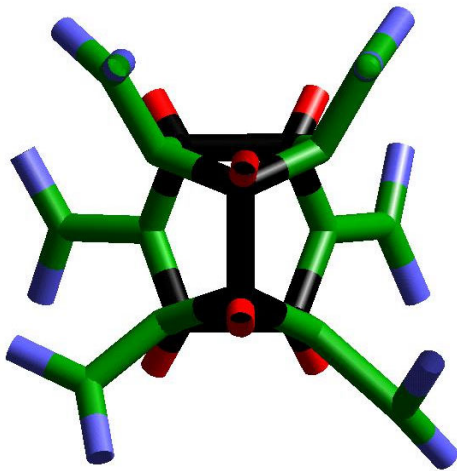


α -HNIW, Raumgruppe: Pbc_a bzw.

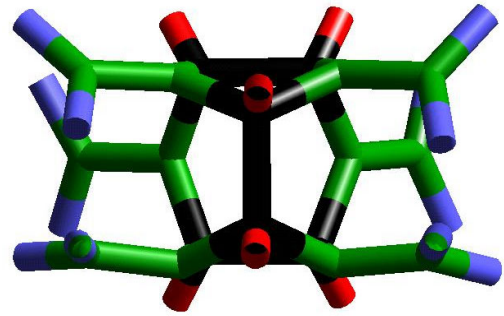
γ -HNIW, Raumgruppe: P2₁/c



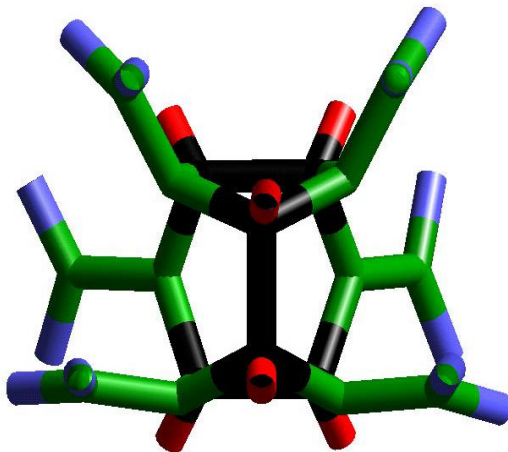
β -HNIW, Raumgruppe: Pca2₁



δ -HNIW, Raumgruppe: C2/c



ξ -HNIW, Raumgruppe: C2/c



ϵ -HNIW, Raumgruppe: P2₁/c

Abb. 2-4: Molekülkonformationen der HNIW-Phasen; die Phasen unterscheiden sich durch die endo- oder exo-Stellung der Nitrogruppen, nach Pivina et al. [21].

Die sechs Phasen basieren auf fünf verschiedenen Molekülkonformationen, die Konformationen der α - und der γ -Phase sind annähernd identisch. Bisher wurden die Phasen α -, β -, γ -, und die ϵ -Phase bei p(atm) und die ξ -Phase bei p > 0,7 GPa nachgewiesen [23]. Die δ -Phase wurde noch nicht detektiert und besitzt wahrscheinlich nur theoretisches Interesse. Der Nachweis und die Identifizierung der HNIW-Phasen wurden mit FTIR [24] oder mithilfe der Röntgenbeugung geführt. Strukturdaten, welche von Jacob et al. an Einkristallen der Phasen α , β , ϵ und γ bestimmt wurden [25], sind in Tab. 2-2 zusammengefasst und den Literaturdaten von Sorescu et al. [26] und Zhao et al. [27] gegenübergestellt. Die Bindungslängen und die Atomkoordinaten der HNIW-Phasen sind im Anhang in Tab. 10-1 bis Tab. 10-5 aufgeführt.

	Jacob	Jacob	Jacob	Jacob	Zhao	Sorescu
	α-Phase	β-Phase	γ-Phase	ϵ-Phase	ϵ-Phase	ϵ-Phase
Raumgruppe	Pbca	Pca2 ₁	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /a	P2 ₁ /n
Symmetrie	orthorho.	orthorho.	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Gitterparameter						
a	9,546	9,693	14,846	8,8596	13,69	8,7939
b	13,232	11,641	8,155	12,581	12,55	12,498
c	23,634	12,990	13,219	13,426	8,83	13,405
β	90	90	109,21	106,88	111,18	105,137
Vol. [Å³]	2985,2	1465,7	1511,3	1432	1416	1422,253
Dichte [g/cm³]	1,97	1,986	1,926	2,033	2,055	
Mol. Gewicht	443,23	438,23	438,23	438,23		
Mol/EZ	8	4	4	4	4	

Tab. 2-2: Strukturdaten der HNIW-Phasen.

In Tab. 2-2 ist auffallend, dass bei der Arbeit von Zhao die a- und c- Achse im Vergleich zur Arbeit von Jacob et al. und Sorescu vertauscht sind. Die Werte von Sorescu stimmen gut mit denen von Jacob überein.

Die α -Phase kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbca. Sie besitzt ein höheres Molekulargewicht als die anderen Phasen, da sie zwischen 17 und 50 % Wasser enthalten und Clathrate bilden kann [s. Abb. 2-5]. Pro Elementarzelle werden bis zu vier Moleküle Wasser aufgenommen [28]. Die Hohlräume in der α -Phase werden aufgrund einer nichtsymmetrischen Nitrogruppe bei N12 gebildet. Die Grösse eines Hohlraums beträgt ca. 0,3 x 0,5 nm [29].

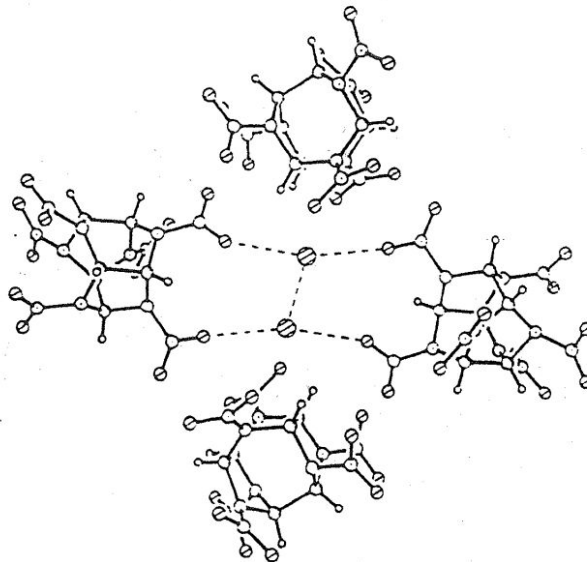


Abb. 2-5: Hohlräume in α -HNIW, aus Pace [29]; die schraffierten Kugeln im Inneren des Hohlraumes kennzeichnen zwei mögliche Positionen für ein Wassermolekül in der α -HNIW Kristallstruktur.

2.2.3 thermodynamische Stabilität

Die thermodynamische Stabilität der HNIW-Phasen wird in der Literatur unterschiedlich bewertet. Foltz [30] hält aufgrund von Löslichkeitsuntersuchungen in FEFO die ϵ -Phase für die thermodynamisch stabile Phase und stellt für die HNIW-Phasen folgende Abfolge der thermodynamischen Stabilität auf: $\epsilon > \gamma > \alpha > \beta$. Russell [31] ermittelte aus DSC-Messungen die Umwandlungsenergien der einzelnen Phasen in die γ -Phase und stellte die Stabilitätsabfolge auf: $\alpha(\text{H}_2\text{O}) > \epsilon > \alpha(\text{H}_2\text{O-frei}) > \beta > \gamma$. Er hält die α -Phase für die thermodynamisch stabile und γ -HNIW als die bei RT und $p(\text{atm})$ am wenigsten stabile Phase. Die Umwandlungsenergie ist für $\alpha(\text{H}_2\text{O})$ grösser als bei den anderen Phasen, da für die Freisetzung des Wassers aus den Kristallen zusätzliche Energie benötigt wird. Im ICT wurde neben XRD-Messungen auch anhand von FTIR-Messungen γ -HNIW als Hochtemperaturphase analysiert [32].

2.3 Lösungen

Da bei der Synthese von HNIW zunächst α -HNIW entsteht, für die Anwendung jedoch die dichteste ϵ -Phase benötigt wird, wurde das Lösungs- und Phasenverhalten von HNIW in einer Reihe von Arbeiten untersucht. Die Arbeiten konzentrieren sich auf eine kleine Auswahl von häufigen Lösungsmitteln, welche in Tab. 2-3 anhand ihrer funktionellen Gruppen aufgelistet

wurden. Die Phasenanalyse der umkristallisierten Proben wurde am ICT mittels FTIR durchgeführt.

1. Alipathische und cycloalipathische Monoalkohole (C-OH):

Ethanol, i-Propanol

2. Alipathische, cycloalipathische Ketone und Aldehyde (C=O):

Aceton, 5-Nonanon, Cyclohexanon, IBMK, Diethylketon, Ethylmethylketon

3. Alipathische, cycloalipathische und aromatische Ether (C-O-C):

Dioxan, THF

4. Alipathische, cycloalipathische und aromatische Ester (O-C=O):

Methylacetat, Ethylacetat, γ -Butyrolacton, n-Butylacetat

5. Carboxylsäuren und Carbonate (COOH, CO₃):

PC, Diethylcarbonat

6. Amide (HCON):

DMF, NMP, HMPT

7. Alipathische und aromatische Nitrile (CN):

Acetonitril

8. Schwefelhaltige (CS-OC, O=SO):

DMSO

9. Mineralsäuren (H⁺):

Salpetersäure

Tab. 2-3: Übersicht über Lösungsmittel, nach funktionellen Gruppen geordnet.

Löslichkeitsbestimmungen von HNIW in ausgewählten Lösungsmitteln wurden von Holtz et al. durchgeführt [33]. Nach dem SNPE-Datenblatt [20] ist HNIW sehr gut löslich in Ketonen und Estern und unlöslich in Wasser, Ethern, halogenierten Lösungsmitteln und Aromaten. Chemische Unverträglichkeiten wurden mit Basen, Aminen und Alkalicyanid-Derivaten wie NaCN gefunden. Ergebnisse von Zhao et al. [34], der Gruppen um Drees/Schmid/Dornick (ICT) [35] und Teipel/Leisinger (ICT) [36] sind in der Tab. 2-4 zusammengefasst.

	Dr, Sch, Do		Te, Lei	Zhao et al.
	RT	T = 55°C	RT	
Ethanol i-Propanol	ϵ		T > 64°C: γ	
Aceton	ϵ	ϵ	α	
5-Nonanon	ϵ	ϵ	ϵ	
Cyclohexanon			α	
IBMK			α	
Diethylketon	ϵ, α	ϵ, β, α		
Ethylmethylketon			α	
Dioxan				Komplex
THF			α	
Ethylacetat	ϵ	ϵ, α	ϵ, α	
γ -Butyrolacton	γ, β	γ	α	Komplex
Methylacetat	keine Probe	ϵ, α	α	
n-Butylacetat	ϵ	ϵ, α		
PC	ϵ, β	ϵ, α	α	
Diethylcarbonat			β	
DMF	β, ϵ	β	α	Komplex
NMP			α	
HMPT				Komplex
Acetonitril	β		β	
DMSO				Komplex

Tab. 2-4: Phasenanalyse nach Lösungsversuchen mit HNIW geordnet nach funktionellen Gruppen, nach ICT Arbeiten und Zhao et al. [34].

Zhao findet in einer Reihe von Lösungsmitteln die Bildung von HNIW-Komplexen. Die Untersuchungen liessen keinen Zusammenhang zwischen den funktionellen Gruppen des Lösungsmittels und dem Phasenverhalten erkennen. Dies legt den Schluss nahe, dass weitere Lösungsmiteleigenschaften in Betracht gezogen werden müssen. Erschwerend kommt hinzu, dass uneinheitliche Ergebnisse festgestellt werden, z. B. in DMF. Nach dieser Aufstellung wäre 5-Nonanon (gelb unterlegt) ein potentielles Lösungsmittel für ϵ -HNIW.

3 Lösungsmittelparameter und Lösungsvorgang

Für die angestrebte systematische Bewertung von Lösungsmitteln stehen deren physikalische Eigenschaften zur Verfügung. Daneben gibt es Modell-abhängige Lösungsmittelparameter, die den Einfluss von Lösungsmitteln auf eine Referenzsubstanz beschreiben. Weiterhin müssen der physikalisch-chemische Prozess des Lösungsvorgangs und in der Literatur vorhandene Löslichkeitsmodelle in Betracht gezogen werden.

3.1 Modell-unabhängige Skalen und physikalische Eigenschaften

Modell-unabhängige Grössen sind direkt messbare physikalische Eigenschaften eines Lösungsmittels. Die wichtigsten werden im folgenden kurz beschrieben.

1. Dipolmoment μ [D]

Ein elektrischer Dipol wird durch das elektrische Dipolmoment \vec{p} gekennzeichnet, das Produkt aus dem Abstand der Ladungsschwerpunkte und der Grösse der verschobenen Ladung. Es zeigt bei einer gegebenen Ladungsverteilung im Raum von negativen zu positiven Ladungen. Üblicherweise werden Dipolmomente mit der Mikrowellen-Spektroskopie in der Gasphase gemessen, aber je nach Labor differieren die experimentell bestimmten Werte zwischen 0,1 und 0,2 D [37]. Es gibt auch keine einheitliche Messmethodik für Dipolmomente, so dass die verfügbaren Werte nur bedingt für Korrelationen benutzt werden können.

2. Molvolumen V_{mol} [cm³/mol]

Das Molvolumen ist temperaturabhängig und wird standardmässig bei 25 °C gemessen.

3. Brechungsindex n

Der Brechungsindex n ist das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum zur Lichtgeschwindigkeit in einer bestimmten Substanz. Aus ihm lassen sich in Kombination mit anderen Lösungsmittleigenschaften weitere Lösungsmittelparameter ableiten, z. B. die Refraktion Π , die Molrefraktion R_D und die molare Polarisierbarkeit α .

Refraktion bzw. Polarisierbarkeit:
$$\Pi = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

Molrefraktion:
$$R_D = V_{mol} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

Molare Polarisierbarkeit:
$$\alpha = \frac{3}{4} \pi N_A R_D$$

N_A : Avogadro-Zahl

4. Relative Permittivität oder Dielektrizitätszahl ϵ_r

Die relative Permittivität oder Dielektrizitätskonstante ϵ_r zeigt das Verhältnis der durch Einschleichen eines Stoffes zwischen zwei Kondensatorplatten erhöhten Kapazität zu der im Vakuum. Die Konstante korreliert mit der molekularen Symmetrie des Lösungsmittels. Aus der relativen Permittivität lassen sich weitere Lösungsmittelparameter ableiten zur Beschreibung der Polarität eines Lösungsmittels, z. B. die Polarität Y und die molare Polarisation P . Es ist bekannt, dass manche Reaktionen mit speziellen dielektrischen Funktionen korrelieren, die bekannteste davon ist die Kirkwood-Funktion:

Polarität:
$$Y = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$$

Kirkwood-Funktion:
$$g = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$$

Molare Polarisation:
$$P = V_{mol} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$$

Aus der Differenz zwischen der Polarität Y oder speziellen Funktionen von ϵ_r und der Polarisierbarkeit Π lässt sich eine Permittivitätsfunktion oder die Orientierungspolarisation ermitteln, welche eine wichtige physikalische Bedeutung besitzt. In aromatischen und aliphatischen Hydrocarbonen ist $\epsilon_r \approx n^2$, wohingegen in Ketonen ϵ_r nur sehr schlecht mit dem Brechungsindex n korreliert. In Alkoholen, Estern und Ketonen korreliert die Dielektrizitätskonstante mit dem Molgewicht.

5. Spezifische Dichte ρ

Die Dichte ist das Verhältnis der Masse eines Körpers zu seinem Volumen. Die spezifische Dichte bei 25 °C ist definiert als das Verhältnis der Dichte des Lösungsmittels bei 25 °C zu der von Wasser bei 4 °C.

6. Molgewicht M [g/mol]

Viele Lösungsmittleigenschaften hängen direkt vom Molgewicht ab, z. B. das chemische Potential, der Diffusionskoeffizient, der Siede- oder Gefrierpunkt, die Dichte, die Viskosität oder die Verdampfungswärme.

7. Standardisierte molare Verdampfungsenthalpie ΔH [kJ/mol] bei 298,15 K

Die standardisierte molare Verdampfungsenthalpie bei 298,15 K ist definiert als die Differenz zwischen der molaren Enthalpie der Dampfphase und der gesättigten Flüssigkeit bei dem Standard-Druck $p = 10^5$ Pa bei $T = 298,15$ K.

8. Standardisierte innere Energie der Verdampfung ΔU [kJ/mol]

Die standardisierte innere Verdampfungsenergie oder kohäsive Energie ist die Differenz zwischen der Energie der Gasphase und der einer gesättigten Lösung bei gegebenem Druck und Temperatur. Sie steht nach Gl. 3-1 in direktem Zusammenhang mit der standardisierten molaren Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$. Die Grösse beschreibt diejenige Energie, welche aufgebracht werden muss, um die Moleküle von der Flüssigphase in die Gasphase zu überführen.

$$\text{Gl. 3-1:} \quad \Delta U = \Delta H - RT$$

9. Kohäsionsenergiedichte c bzw. Hildebrand'scher Löslichkeitsparameter δ_H [Mpa^{0,5}]

Die Kohäsionsenergiedichte c ist ein numerischer Wert für das Mass der intermolekularen Kräfte, welche überwunden werden müssen, damit ein Molekül verdunstet. Nach einer Faustregel von Yalkowski (1993) löst sich ein Substrat in einem Solvens, wenn die Kohäsionsenergiedichten zweier Moleküle ähnlich oder gleich sind.

$$\text{Gl. 3-2:} \quad c = \left[\frac{\Delta H - RT}{V_{\text{mol}}} \right]$$

c : Kohäsionsenergiedichte [cal/cm³]

ΔH : Verdunstungswärme [kcal/mol]

R : universelle Gaskonstante

T : Temperatur [°C]

V_{mol} : Molvolumen [cm³/mol]

3.2 Modell-abhängige Skalen und physikalische Eigenschaften

Unter Modell-abhängigen Lösungsmittelparametern versteht man die Änderung einer physikalischen oder chemischen Eigenschaft einer Referenzsubstanz unter dem Einfluss eines Lösungsmittels. Je nach Art der physikalisch-chemischen Eigenschaft wurden verschiedene Skalen erstellt. Man unterscheidet zwischen:

Allgemeinen Lösungsmittelparameter-Skalen:

$E_T(30)$, Z, G

Dipolarität-Polarisierbarkeit-Skalen:

π^* , KAT, SPP

H-Brücken-Basizität-Skalen:

$\Delta\nu_{OD}$, B, β , SB

Lewis Basizität-Skalen:

D_S , μ_M , SP, DN

Statistische Skalen:

A + B, S'

Im folgenden werden die wichtigsten oder am weitesten verbreiteten Lösungsmittelparameter-Skalen erläutert. Eine ausführliche Übersicht über alle aufgeführten Skalen findet sich in Abboud, J.-L. M. und Notario, R. [37].

Es gibt solvatochromatische Messmethoden zur Bestimmung von Lösungsmittelparametern, z. B. die Kamlet-Taft-Parameter [38] α (H-bond donating Parameter) und β (H-bond acceptor Parameter). Diese basieren auf Lösungsmittel induzierten Wellenlängenverschiebungen π^* des Absorptionsbandes mit der geringsten Energie von einigen solvatochromatischen Indikatoren im UV-Bereich. Neben den Kamlet-Taft-Parametern ist auch der Dimroth-Reichardt $E_T(30)$ -Wert [39] als Maß für die Lösungsmittelpolarität weit verbreitet und übertrifft alle anderen Skalen. Er beruht auf der Bandenverschiebung eines Betain-Indikators, dessen Spektrum sich mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels hypsochromatisch in den längerwelligen Bereich und zu höheren Energien hin verschiebt. Der $E_T(30)$ -Wert korreliert mit der Orientierungspolarisation als $f(n)-g(\epsilon)$ und steht damit mit der Polarität und der Polarisierbarkeit eines Lösungsmittels in Verbindung. Alle solvatochromatisch bestimm- baren Löslichkeitsparameter stehen zueinander in Korrelation (s. Anhang Kp. 10.5).

Es gibt unterschiedliche experimentelle Messmethoden, um Lewis-Säure/Basen-Stärken zu bestimmen. Kalorimetrisch messbar ist Gutmann's Donor-Number „DN“ (Gutmann and Vychera 1966). Sie ist definiert als die negative molare Standard-Reaktionswärme [kcal/mol] eines Lösungsmittels zur Bildung eines 1:1-Komplexes mit SbCl_5 . Die DN-Zahl ist ein Mass für das Bestreben eines Lösungsmittels Wasserstoffbrücken zu bilden unter Abgabe eines Elektronenpaares an das Substratmolekül. Gutmann's DN-Zahl beschreibt die Lewis-Basensstärke eines Lösungsmittels. Die Basizität von protischen Lösungen kann nicht nach Gutmann bestimmt werden (W. R. Fawcett, 14th NIST Symposium, Boulder, CO, 2000). Gutmann's Acceptor-Number AN (Mayer, Gutmann, Gerger 1975) beschreibt das Bestreben eines Lösungsmittels eine Wasserstoffbrückenbindung einzugehen unter Aufnahme eines Elektronenpaares von einem Substratmolekül. Die AN-Zahl kann NMR-spektroskopisch gemessen werden und ist definiert als die chemische Verschiebung von ^{31}P in Triethylphosphinoxid durch ein Lösungsmittel relativ zu n-Hexan. Die AN-Zahl korreliert mit dem $E_T(30)$ -Wert und beschreibt nach Kamlet et al. [38] eher die Grösse der Elektrophilizität.

3.3 Physikalisch-chemischer Prozess des Lösungsvorgangs

Das Lösungsvermögen eines Lösungsmittels für einen Festkörper ist bedingt durch drei Energie-abhängige Schritte [40]. Danach beruht der Lösungsvorgang auf den Termen:

- Hohlraumgrösse im Lösungsmittel (Cavity term)
- Dispersionskräfte
- elektrostatische Wechselwirkungen

Die Lösungsenergie $\Delta G^\circ_{\text{sol}}$ setzt sich somit aus drei Anteilen zusammen, siehe Gl. 3-3.

$$\text{Gl. 3-3:} \quad \Delta G^\circ_{\text{sol}} = \Delta G_{\text{Cavity}} + \Delta G_{\text{Dispersion}} + \Delta G_{\text{Electrostatics}}$$

Zunächst beschreibt der „Hohlraumterm“, dass in der flüssigen Phase Hohlräume gebildet werden müssen, in denen Moleküle oder Atome nach Herauslösen aus dem Festkörper aufgenommen werden können. Danach müssen zwischen dem Lösungsmittel und dem Substrat anziehende Kräfte wirken, um das Molekül oder Atom in Lösung zu halten. Der erste Schritt der Hohlraumbildung ist normalerweise endoergisch, läuft also unter Aufnahme von Energie ab, die beiden anderen sind exoergisch und setzen Energie frei. Die einzelnen Lösungsschritte werden im folgenden erläutert.

1: Hohlraumterm (Cavity term)

Der Hohlraumterm kann durch den Hildebrand'schen Löslichkeitsparameter δ_H beschrieben werden (s. Gl. 3-4). Er ist das Quadrat der Kohäsionsenergiedichte c des Lösungsmittels. Je grösser δ_H^2 , desto geringer die Löslichkeit.

$$\text{Gl. 3-4:} \quad \delta_H^2 = c$$

δ_H : Hildebrand-Parameter [$\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$]

c : Kohäsionsenergiedichte [cal/cm^3]

Der Hildebrand-Parameter steht mit der Oberflächenspannung γ des Lösungsmittels über Gl. 3-5 in Verbindung:

$$\text{Gl. 3-5:} \quad \delta_H = 2,1 K \left[\frac{\gamma}{V_{mol}^{1/3}} \right]^a$$

K, a : Konstanten

γ : Oberflächenspannung des Lösungsmittels

V_{mol} : Molvolumen

2: Dispersion durch Wechselwirkungskräfte

In einem zweiten Stadium erfolgt die Dispersion der Substratmoleküle in dem Lösungsmittel. Dispersionskräfte sind universell, d. h. sie sind sowohl wirksam zwischen unpolaren und schwer polarisierbaren Soluten und Lösungsmitteln als auch zwischen polaren und leicht polarisierbaren.

a) Induzierter Dipol/induzierter Dipol

In einer Mischung aus zwei unpolaren Lösungsmitteln, welche kein permanentes Dipolmoment besitzen, sind nur van-der-Waals-Kräfte (vdW) wirksam. Sie lassen sich als Summe von attraktiven und repulsiven Kräften vereinfacht durch ein Lennard-Jones-Potential beschreiben. Die attraktiven vdW-Kräfte werden auch als London'sche Dispersionskräfte bezeichnet. Sie beruhen auf induzierter Dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkung und sind um so grösser, je grösser die Moleküloberfläche ist. Die Wechselwirkungsenergie ist proportional der Ionisierungsenergie I_{ion} und dem Quadrat der molaren Polarisierbarkeit α sowie proportional zu r^{-6} (s. Gl. 3-6)

$$\text{Gl. 3-6: } E_{\text{Disp}} = \frac{3 I_i I_j}{2(4\pi\epsilon)^2 (I_i + I_j)} \frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6}$$

I_i, I_j : Ionisierungspotential

α_i, α_j : Polarisierbarkeit

r : intermolekularer Abstand

ϵ : Dielektrizitätskonstante

Dispersionskräfte sind verantwortlich für die Aggregation von Substanzen, welche keine permanenten Dipole besitzen und haben grossen Einfluss auf physikalische Eigenschaften wie Oberflächenspannung, Adhäsion oder Adsorption.

b) Polarisationskräfte: permanenter Dipol/induzierter Dipol

Neben den symmetrischen polaren Kräften handelt es sich bei den „Debye-Wechselwirkungen“ um Dipol-induzierte Dipol-Kräfte. Moleküle mit Momenten können in anderen Molekülen Momente induzieren, worauf das permanente und das induzierte Moment in Wechselwirkung treten. Diese Kräfte bezeichnet man als Induktions- oder Polarisationskräfte. Sie können durch Gl. 3-7 beschrieben werden.

$$\text{Gl. 3-7: } E_{\text{d-id}} = \frac{\alpha_j \mu_i^2}{(4\pi\epsilon)^2 r^6}$$

μ : Dipolmoment

α_j : Polarisierbarkeit

r : intermolekularer Abstand

ϵ : Dielektrizitätskonstante

Diese Wechselwirkungskräfte sind wenig temperaturabhängig, da sich ein induzierter Dipol auf einem unpolaren Molekül verschieben kann.

3: Elektrostatische Kräfte: Dipol/Dipol

Im 3. Stadium des Lösungsvorgangs können bei polaren Molekülen mit einem permanenten Dipolmoment neben Dispersionskräften weitere Kräfte wirken, welche auf elektrostatischer Anziehung beruhen. Das Dipolmoment μ ist ein wichtiger Lösungsmittelparame- ter. Dipol-Dipol-Kräfte können symmetrisch wirken, so dass sich die Moleküle ausrichten können, z. B. in einer „head to tail“-Orientierung. Diese Orientierungen führen zu weiteren intermolekularen Wechselwirkungen und hängen von den gleichen Eigenschaften in jedem Molekül ab.

Bei höheren Temperaturen nimmt die Stärke dieser sog. „Keesom-Wechselwirkungen“ aufgrund der höheren Molekülbewegungen wieder ab (J. Burke, 1984). Die mittlere Dipol-Dipolenergie ist umso grösser, je grösser die Momente der beiden Moleküle sind und je kleiner die Temperatur ist (s. Gl.3-8).

$$\text{Gl. 3-8: } E_{\text{d-d}} = \frac{2}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{(4\pi \epsilon)^2 kT r^6}$$

μ_i, μ_j : Dipolmomente

k : Boltzmann-Konstante

ϵ : Dielektrizitätskonstante

T : absolute Temperatur

r : intermolekularer Abstand

c) Spezielle Wechselwirkungen/ Wasserstoffbrückenbindungen

Neben den Dispersions-, Polarisations- und elektrostatischen Kräften können spezielle Wechselwirkungskräfte zwischen dem Lösungsmittel und dem Soluten entstehen. Es sind dies vor allem Lewis-Säure/Base-Wechselwirkungen, welche auf dem Bestreben eines Moleküls beruhen, entweder ein Proton bzw. ein nichtbindendes Elektronenpaar aufzunehmen oder abzugeben. Eine Wasserstoffbrücke entsteht, wenn sich das partiell positiv geladene H-Atom einer OH-, FH-, oder NH-Gruppe dem elektronenreichen Atom eines anderen Moleküls nähert. Obwohl diese Bindung weder rein kovalenten noch rein ionischen Charakter besitzt, wird sie am einfachsten ionisch behandelt (Barrow 1984).

3.4 Löslichkeitsmodelle

Es gibt verschiedene Modelle zur Vorhersage von Löslichkeiten in bestimmten Systemen. Die wichtigsten werden im folgenden vorgestellt:

a) Eindimensionale Näherung

Der Hildebrand'sche Löslichkeitsparameter δ_H ist eine gute Näherung zur Vorhersage der Löslichkeit von unpolaren Substraten. Das Modell basiert auf dem Ansatz, dass sich ein Substrat in einem Solvens löst, wenn deren Hildebrand-Werte nahezu identisch sind. Der Ansatz geht davon aus, dass z. B. ein Polymer und ein Solvens miteinander kompatibel sind, berücksichtigt aber keine funktionellen Gruppen, welche zu gegenseitigen Wechselwirkungen führen können. Um dieses Manko zu umgehen, wurden aus dem Ansatz nach Hildebrand weitere Modelle entwickelt.

b) Multidimensionale Näherung

Das Modell von Hansen [41] beruht auf der Idee, dass sich der Löslichkeitsparameter aus drei Teilen zusammensetzt (s. Gl. 3-9).

$$\text{Gl. 3-9: } \delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_h^2$$

δ^2 = Löslichkeitsparameter

δ_D^2 = Dispersionsanteil

δ_P^2 = Anteil an Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

δ_h^2 = Anteil an H-Brückenbindungen

Mit dem Hansen-Modell ist die Vorhersage der Löslichkeit von Polymeren in einem Lösungsmittel möglich, sofern die Energie-Anteile des Löslichkeitsparameters sowohl von dem Polymer als auch von dem Lösungsmittel bekannt sind. Es versagt jedoch bei Polymeren, welche starke H-Brücken bilden können.

c) Dreidimensionales dualistisches Modell (TDM)

V. Yu. Senichev und V. V. Tereshatov [42] beschrieben den H-Brücken-Anteil δ_h^2 als Kombination aus Proton-Donor- und Proton-Acceptor-Parametern und konnten damit das Hansen-Modell verbessern. Für komplexe Systeme ist dieses Modell die beste Wahl, da es Anti-Synergien von Lösungsmittelmischungen berücksichtigt.

d) Verschiedene Regressions-Modelle

Kamlet et al. [43] entwickelten das Löslichkeitsmodell „Linear Solvation Energy Relationships“ (LSER). Diese multiple lineare Regressionsgleichung leitet sich aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (s. Gl. 3-10) ab, welche sich aus einem Enthalpie- und einem Entropieterm zusammensetzt.

$$\text{Gl. 3-10: } \ln K = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S}{R}$$

$\ln K$: Löslichkeitskonstante

Nach Parametrisierung der Gleichung erhält man

$$\text{Gl. 3-11: } \log K_c^i = c + rR_2 + s\pi_2^H + a\alpha_2^H + b\beta_2^H + vV_x$$

unter Berücksichtigung der Molaren Refraktion (R_2), des Dipolmomentes bzw. der Polarisierbarkeit (π), der Lewis-Säure- (a) bzw. Basenstärke (b) und des Molvolumens V_x des Soluten nach McGowan [44]

Es gibt für bestimmte Systeme jeweils weitere Modelle zur Berechnung der Löslichkeit. Svoboda et al. (1983) klassifizierten 85 Lösungsmittel mithilfe einer Faktoranalyse, basierend auf 35 physikalisch-chemischen Konstanten. Sie fanden folgende vier Haupteinflussfaktoren für die Löslichkeit.

1. Polarität, beschrieben durch die Kirkwood-Funktion g
2. Polarisierbarkeit Π , basierend auf dem refraktiven Brechungsindex n
3. Lewis-Säurestärke bzw.
4. Lewis-Basenstärke

Chastrette et al. (1985) wählten die folgenden Parameter zur Beschreibung der Löslichkeit.

1. Kirkwood-Funktion g
2. Brechungsindex n
3. Dipolmoment μ
4. Hildebrand'scher Löslichkeitsparameter δ_H
5. Siedepunkt Sdp .
6. HOMO bzw. LUMO Energien

Nach Chastrette et al. hängt die Löslichkeit hauptsächlich von den drei ersten Termen ab.

Anmerkung:

LSER-Methoden beschreiben nur einen Teil der Substrat-Solvens-Wechselwirkungen. Bei allen Methoden, welche auf empirischen Polaritäts-Skalen beruhen, muss man beachten, dass alle Parameter miteinander korrelieren und jede Skala nur eine Kombination von intermolekularen induktiven, dispersiven, Dipol-Dipol-Kräften beschreibt.

Nach R. Schmid [45] können durch empirische Daten eher qualitative Daten erhalten werden. Computer-Simulationen, vor allem Molekular-Dynamische und Monte Carlo-Methoden, haben in letzter Zeit immer mehr Verwendung in der theoretischen Physik gefunden und könnten in Zukunft auf dem Gebiet der Vorhersage von geeigneten Lösungsmitteln hilfreich sein.

4 Computer-Simulation

Die Grundlage aller Computer-Simulationen zur Energieminimierung eines Systems beruht auf dem Ansatz, dass man die potentielle Energie aus den Atomkoordinaten in Form einer Potentialfläche berechnen kann. Mithilfe der Born-Oppenheimer-Näherung, welche besagt, dass sich Elektronen unabhängig vom Kern bewegen können, wird für deren Bewegung im Molekül die Schrödinger-Gleichung gelöst. Da die quantenmechanische Berechnung mit ab initio-Methoden einen hohen Rechenaufwand erfordert, wurden Verfahren entwickelt, welche unter Benutzung von empirischen Potentialen Vereinfachungen bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung erreichen. Dazu zählen die semiempirischen und die Kraftfeld-Methoden, welche in dieser Arbeit verwendet wurden.

4.1 Connolly-Methode zur Berechnung des Lösungsmittel-Molvolumens

Das Molvolumen der einzelnen Lösungsmittel wurde nach dem Computer Algorithmus von Connolly [46] mit dem Programm Cerius 4.2 von Accelrys berechnet. Dabei umläuft eine Kugel mit dem Radius $r = 1,4 \text{ \AA}$ die Oberfläche eines energetisch optimierten Moleküls. Durch das so konstruierte Netz (Knotendichte: 80 Knoten/\AA^2) kann neben dem Volumen auch der Teil der vdW-Oberfläche ermittelt werden, welche für andere Lösungsmittel zugänglich ist. Abb. 4-1 zeigt die Connolly-Oberfläche am Beispiel von Ethanol.

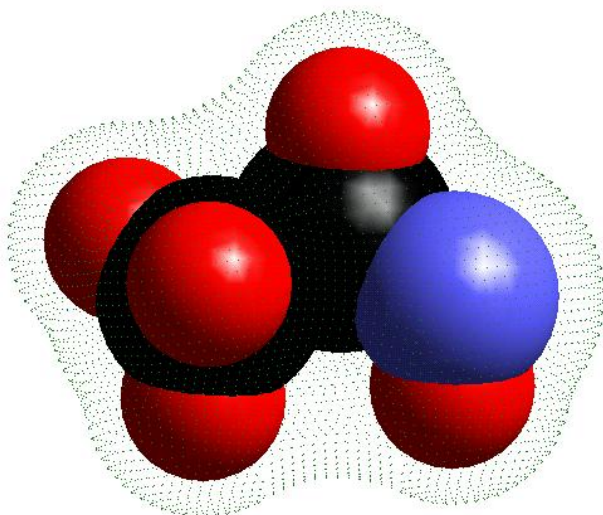


Abb. 4-1: Oberfläche und Volumen von Ethanol nach der Connolly-Methode, erstellt mit Cerius 4.2.

Volumen V_{mol} : $54,059 \pm 0,074 \text{ [\AA}^3]$,

Oberfläche O_{Con} : $75,96 \text{ [\AA}^2]$.

Legende: C: schwarz, O: blau, H: rot

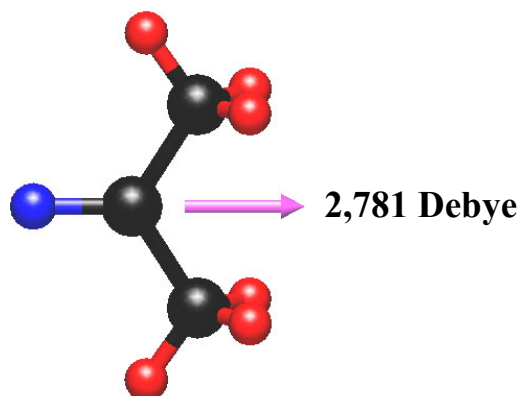
4.2 semiempirische Verfahren mit MOPAC 97 zur Berechnung des Dipolmomentes

MOPAC 97 (Molecular Orbital Package) ist ein semiempirisches Molekül-Orbital Programm sowohl für Festkörper als auch für molekulare Systeme [47]. Die semiempirischen Hamilton-Funktionen MNDO, MNDO/d, MINDO/3, AM 1 und PM 3 werden im elektronischen Teil für die SCF-Berechnungen von Molekülgeometrien, Molekülorbitalen, Orbitalenergien und Bildungsenthalpien benötigt. Aus diesen Resultaten berechnet MOPAC 97 Schwingungsfrequenzen, quantitative thermodynamische Grössen und Kraftkonstanten für Moleküle, Radikale, Ionen und Polymere. Für chemische Reaktionen ist die Berechnung von Übergangszuständen und Reaktionspfaden möglich. Weiterhin erlaubt MOPAC 97 die Berechnung von Lösungsmittleigenschaften wie Dipolmomenten, HOMO- bzw. LUMO-Energien, Ionisierungspotentialen und Polarisierbarkeiten, welche auch experimentell z. B. mit refraktiven Methoden messbar sind. Tab. 4-1 zeigt die Ergebnisse einer MOPAC 97 Simulation am Beispiel von Aceton.

Aceton	C₃H₆O
Bildungsenthalpie	-53,362029 kcal = -223,26673 kJ
Elektronische Energie	-2293,498897 eV
Kern-Kern Abstossung	1551,34257 eV
Dipol	2,78107 Debye
Symmetrie	C _{2v}
Besetzte Orbitale	12
Ionisierungs- Potential	-10,772732 eV
HOMO/LUMO Energien	-10,773 eV/0,793 eV
Molekulargewicht	58,08 g/mol
SCF Kalkulationen	11
Rechenzeit	0,43 sec

Tab. 4-1: Semiempirische MOPAC 97 Simulation von Aceton.

Das Dipolmoment von Aceton lässt sich auch grafisch als Vektor darstellen (s. Abb. 4-2):



Legende: C: schwarz, O: blau, H: rot

Abb. 4-2: Vektorielle Darstellung des Dipolmomentes von Aceton, nach MOPAC 97.

4.3 Kraftfeld-Methoden

Kraftfelder sind *Kombinationen* aus empirischen Potentialfunktionen zur Beschreibung einer Potentialfläche in Abhängigkeit der Atomkoordinaten. Die Kerne bewegen sich entlang dieser Hyperfläche der potentiellen Energie, verursacht durch die gegenseitige Coulomb-Wechselwirkung und die sie umgebende Elektronenverteilung. Aufgrund dieses theoretischen Ansatzes können molekulare Wechselwirkungen beschrieben werden. (Die Wechselwirkungen zweier Edelgasatome bilden z. B. eine eindimensionale Energiehyperfläche des Lennard-Jones-Potentials). Kraftfelder berechnen die Gesamtenergie E_{ges} eines Systems als Summe der kinetischen und potentiellen Energie (s. Gl. 4-1).

$$\text{Gl. 4-1:} \quad E_{\text{ges}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$$

Die potentielle Energie besteht gewöhnlich aus zwei Teilen; der erste beschreibt die bindenden Wechselwirkungen, wie z. B. kovalente oder chemische Bindungen; dazu zählen auch Bindungswinkel-, Bindungslängen- oder Torsionspotentiale. Der zweite Teil enthält die nicht-bindenden Wechselwirkungen, wie vdW- oder Coulomb-Potentiale (s. Gl. 4-2).

$$\text{Gl. 4-2:} \quad E_{\text{pot}} = E_{\text{b}} + E_{\theta} + E_{\phi} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{el}}$$

E_{pot} : potentielle Energie

Bindende Potentiale:

E_b : Bindungslängenpotential

E_θ : Bindungswinkelpotential

E_ϕ : Torsionspotential

Nichtbindende Potentiale

E_{vdW} : Lennard-Jones-Potential

E_{el} : elektrostatisches Coulomb-Potential

Die mathematische Beschreibung der Potentiale ist im Anhang aufgeführt (s. Kp. 10.3).

Kraftfelder eignen sich allgemein zur Simulationen von Molekül- und Kristalleigenschaften, welche nicht von Quanteneffekten abhängig sind. Man kann mit ihnen aber keine elektronischen Übergänge wie Photonenabsorption, Elektronentransport-Phänomene oder Säure-Base-Reaktionen simulieren). In dieser Arbeit wurden die Kraftfelder UFF, COMPASS und Morph_Momany1.1 der Firma Accelrys verwendet.

UFF (Universal Force Field)

Mit dem UFF-Kraftfeld sind Simulationen mit allen Elementen des Periodensystems möglich [48]. Aus einem Satz von physikalischen Gesetzmässigkeiten werden durch Vorgabe des Elements, der Hybridisierung und der Bindungsordnung Parameter für die Energieberechnung erstellt. UFF ist ein rein diagonales, harmonisches Kraftfeld und benötigt als Eingabe die Ladungsverteilung auf den einzelnen Atomen nach QEq [49]. Es ist u. a. geeignet zur Energieminimierung von Kristallstrukturen und kann zur Berechnung der Morphologie von Kristallen benutzt werden. Aufgrund fehlender Kreuzterme in der Parametrisierung sind Berechnungen von Schwingungsfrequenzen nicht möglich.

Morph_Momany1.1

Dieses Kraftfeld enthält Terme für nichtbindende Wechselwirkungen, welche speziell für die Berechnung von Morphologien, aber nicht für Energieminimierungen geeignet sind [50]. Deswegen müssen Kristallstrukturen zuerst mit UFF minimiert werden. Morph_Momany1.1 wurde entwickelt für die Berechnung von Gitterenergien in Kristallen aus Kohlenwasserstoffen, Carboxylsäuren, Aminen und Amidn. vdW bzw. elektrostatische Wechselwirkungen werden durch ein Lennard-Jones-Potential bzw. durch atomistische Monopole und einem längenabhängigen Coulomb-Term beschrieben. Wasserstoffbrückenbindungen werden durch einen speziellen Lennard-Jones 10-12 Term beschrieben.

COMPASS

Die Gruppe der CFF-Kraftfelder (CFF = consistent force field) wie CFF 91, PCFF, oder COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) [51] sind sog. Kraftfelder der zweiten Generation. Sie wurden auf der Basis von ab initio-Berechnungen und nicht aufgrund experimenteller Daten für eine Vielzahl von organischen Molekülen parametrisiert, welche H, C, N, O, P, Halogene, Ionen und Alkalimetalle enthalten. Alle CFF-Kraftfelder beruhen auf demselben Ansatz und unterscheiden sich nur in der Parametrisierung für bestimmte funktionelle Gruppen. In dieser Arbeit wurde für die Simulation von Lösungsmitteln und deren Wechselwirkungsenergien mit HNIW das Kraftfeld COMPASS verwendet, weil es explizite Parameter für Nitrogruppen besitzt. Im Gegensatz zu den anderen CFF-Kraftfeldern, welche für statische Simulationen bei einer Temperatur von 0 K parametrisiert wurden, ist COMPASS auch geeignet genaue Energiewerte bei finiten Temperaturen z. B. mit molekulardynamischen Simulationen zu berechnen. COMPASS verwendet komplexere Funktionen als die Kraftfelder MM2 FF oder CVFF; Bindungen und Winkel werden durch anharmonische Terme beschrieben und Torsionen durch eine symmetrische Fourier-Funktion. Nichtbindende Wechselwirkungen werden als vdW-Kräfte in Form eines Lennard-Jones-Potentials und elektrostatische Kräfte in Form eines Coulomb-Potentials beschrieben. Das Kraftfeld ist sehr flexibel und ermöglicht die Vorhersage nicht nur von Gleichgewichts-Geometrien und Konformationsenergien, sondern auch von schwieriger zu berechnenden Eigenschaften wie Konformations-bezogenen Strukturänderungen, elektrostatischen Potentialen und Schwingungsfrequenzen.

Computer Simulationen mit MOPAC 97 wurden auf einem NT-Rechner oder auf einer Unix SGI-Octane Work-Station mit dem Programm Cerius 4.2 durchgeführt.

4.3.1 Berechnung von Kristall-Morphologien mit Kraftfeld-Methoden

BFDH Methode

Die Methode nach Bravais Friedel Donnay Harker (BFDH) ist eine rein geometrische Berechnung, welche aus dem Gitter und der Symmetrie eines Kristalls eine Liste von möglichen Wachstumsflächen und deren relative Wachstumsraten erstellt. Daraus kann in einer ersten Näherung die Morphologie abgeleitet werden. Im allgemeinen bestimmen niedrig indizierte Flächen die Morphologie eines Kristalls. Bravais (1913) und Friedel (1907) fanden eine Beziehung zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit und dem Netzebenenabstand zwischen zwei Miller-Ebenen. Der Netzebenenabstand lässt sich für die jeweiligen kristallographischen Achsensysteme aus den Miller-Indizes berechnen.

Die Distanz zwischen einer Wachstumsfläche zum Zentrum eines Kristalls ist demnach umgekehrt proportional zum Netzebenenabstand dieser Fläche (s. Gl. 4-3).

$$\text{Gl. 4-3:} \quad D \sim 1/d$$

D: Distanz Zentrum-Fläche

d: Netzebenenabstand

Dies bedeutet, dass dünnere Flächen schneller wachsen als dickere und einen grösseren Abstand zum Zentrum besitzen. Die Morphologie wird von den langsam wachsenden Flächen bestimmt. Donnay und Harker (1937) erweiterten diese Näherung, indem sie Beziehungen zwischen Kristallsymmetrie und möglichen Wachstumsflächen aufstellten. So wird eine innenzentrierte Zelle mit einem Molekül im Zentrum in [1 0 0]-Richtung eher die (2 0 0)-Fläche ausbilden, als die dickere (1 0 0)-Fläche.

Die BFDH-Methode ist eine Näherung und berücksichtigt keine energetischen Effekte. Je stärker die Bindungskräfte im Kristall, desto ungenauer wird die BFDH-Methode. Sie ist allerdings hilfreich, um morphologisch wichtige Flächen zu erkennen.

Anlagerungsenergie-Methode

Morphologien lassen sich nach der Anlagerungsenergie-Methode meist sehr genau berechnen, weil energetische Effekte berücksichtigt werden. Die Anlagerungsenergie ist definiert als diejenige Energie, welche freigesetzt wird, wenn sich auf dem Kristall eine Wachstums-scheibe der Dicke d_{hkl} anlagert [52]. Sie ist die Differenz zwischen Gitterenergie und Energie einer sich anlagernden Scheibe (Berkovitch-Yellin 1985) (s. Gl. 4-4):

$$\text{Gl. 4-4:} \quad E_{\text{att}} = E_{\text{lat}} - E_{\text{scheibe}}$$

E_{att} : Anlagerungsenergie

E_{lat} : Gitterenergie

E_{scheibe} : Energie einer Wachstumsscheibe der Dicke d_{hkl}

Die Wachstumsrate einer Kristallfläche ist direkt proportional der Anlagerungsenergie E_{att} . Dies besagt, dass Flächen mit geringen Anlagerungsenergien am langsamsten wachsen und deshalb die Morphologie bestimmen. Die Anlagerungsenergien wurden für die mit der BFDH-Methode gefundenen Flächen berechnet. Dazu wurde zunächst die Einheitszelle energetisch minimiert unter Verwendung des UFF-Kraftfeldes und der QEq-Ladungen. Zur Berechnung der Morphologien wurde das Kraftfeld Morph_Momany1.1 gewählt. Um elektrostatische und vdW-Wechselwirkungen im dreidimensionalen Raum zu berechnen, wurde die

Ewald-Summationsmethode verwendet [53]. Sie beruht auf zwei konvergierenden Reihen, eine im realen Raum, die andere im reziproken. Über Cutoff-Radien, welche vom Computer für das jeweilige System erstellt werden, müssen diese beiden Reihen vor der Berechnung genau definiert werden.

4.3.2 Berechnung von Wechselwirkungsenergien zwischen Lösungsmittel und HNIW mit COMPASS und Monte Carlo-Methoden

Das Modul „Blends“ von Accelrys kombiniert ein modifiziertes Flory-Huggins-Modell und molekulare Simulationstechniken, um die Kompatibilität zwischen binären Mischungen zu berechnen. Die Mischungen können aus kleinen Molekülen, aber auch aus Polymeren bestehen. Es wird das Kraftfeld COMPASS in Verbindung mit der Monte Carlo-Methode verwendet, um Tausende von verschiedenen Anlagerungs-Konfigurationen und die jeweiligen Wechselwirkungsenergien zwischen zwei Molekülen zu berechnen. Für binäre Systeme lassen sich aus diesen Energieverteilungskurven Informationen gewinnen über Mischbarkeiten, Phasendiagramme, thermodynamische Werte wie Freie Energie, Enthalpie, Entropie oder den temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameter χ . Weiterhin können Anlagerungskonfigurationen als Funktion der Wechselwirkungsenergien erstellt werden, sodass man die häufigste oder energetisch (un)günstigste Anordnung zwischen zwei Molekülen ermitteln kann. Diese Kenntnis findet Eingang im Bereich von Kompatibilitätsuntersuchungen und Zersetzungsmechanismen. Das Beispiel in Abb. 4-4 zeigt die Ermittlung des Phasendiagramms im System Aceton/Chloroform. Aus den Energieverteilungskurven lassen sich durch die im Diagramm dargestellte Formel u. a. die Mischbarkeiten in diesem System berechnen (s. Abb. 4-5).

WW-Energien im System Aceton/Chloroform

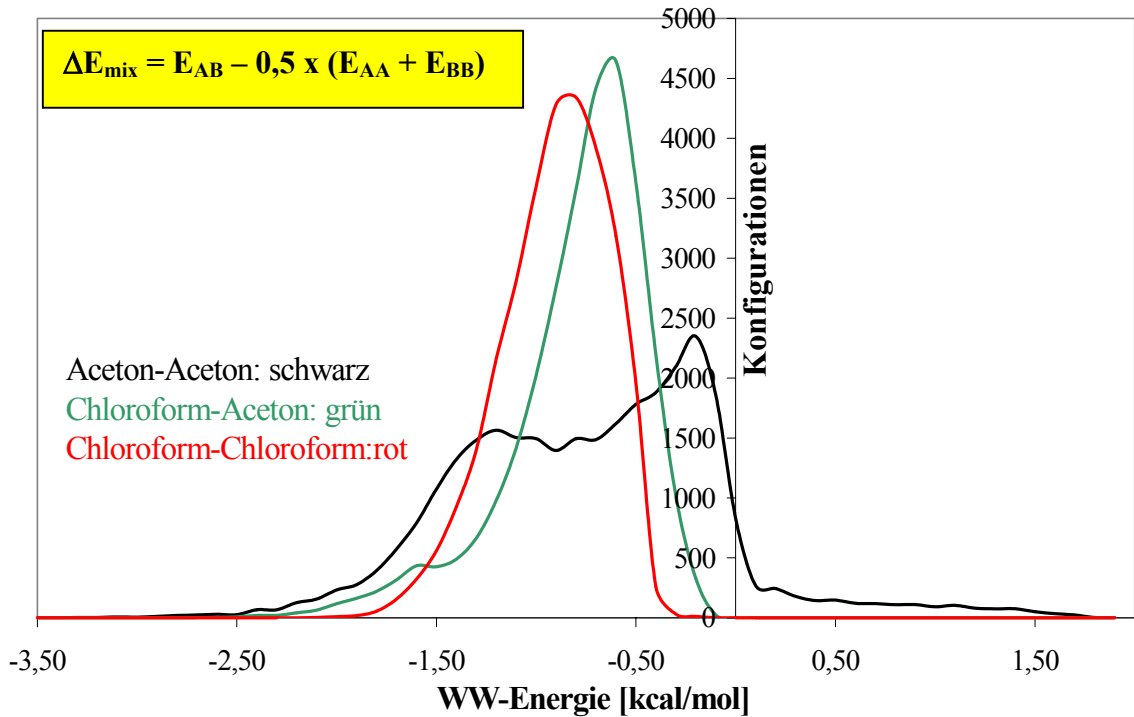


Abb. 4-4: Wechselwirkungsenergien im System Aceton/Chloroform, Konfigurationen: 30000, berechnet mit COMPASS und Monte Carlo-Simulation.

Mischbarkeit von Aceton und Chloroform

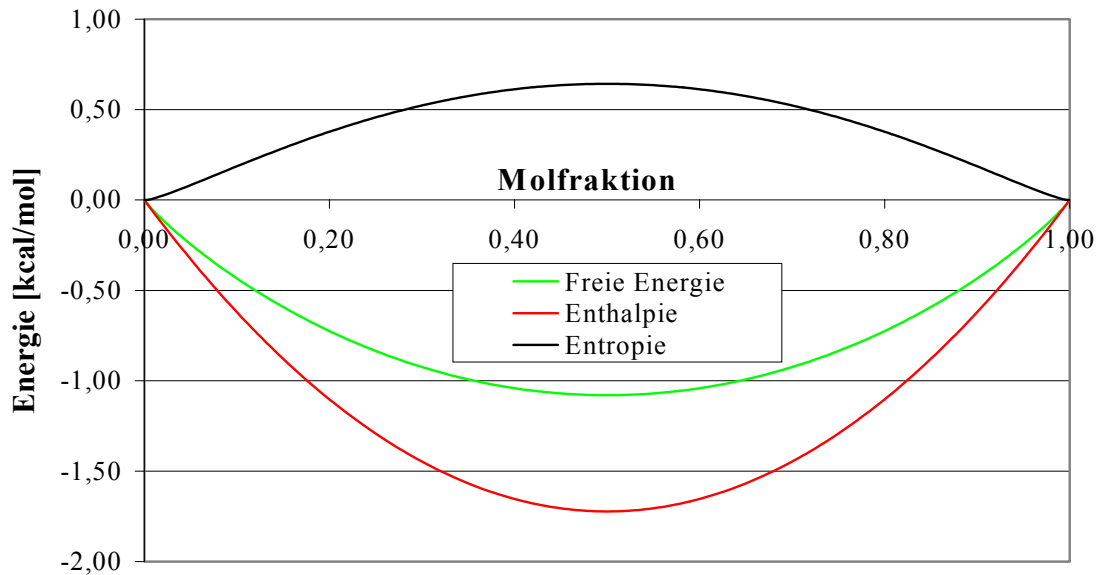


Abb. 4-5: Mischbarkeit des Systems Aceton/Chloroform; die beiden Moleküle Aceton und Chloroform sind demnach unbegrenzt miteinander mischbar.

5 Experimentelle Details

5.1 Kristallisationsversuche

5.1.1 Spezifikation des Ausgangsmaterials

Das in dieser Arbeit verwendete ϵ -HNIW wurde von der Firma SNPE 1997 hergestellt und trägt die Chargenbezeichnung A 981. Es handelt sich um ein feinpulvriges weisses Material. Tab. 5-1 enthält die physikalischen Daten laut ICT-Eingangskontrolle (1998).

<i>Aussehen:</i>	<i>kristallines weisses Pulver</i>
Dichte [g/cm^3]:	2,015
Onset der Phasenumwandlung $\epsilon \rightarrow \gamma$ [$^{\circ}\text{C}$]	$166,7 \pm 0,47$
Onset der Zersetzung: [$^{\circ}\text{C}$]:	$219 \pm 0,2$
Zersetzungspunkt T_{max} [$^{\circ}\text{C}$]:	$230 \pm 0,5$
Explosionswärme [J/g]:	6429
Verbrennungswärme [J/g]:	8389
Wasserbestimmung nach Karl-Fischer [%]	0,11
Reibempfindlichkeit [N]:	60
Schlagempfindlichkeit [Nm]:	4
Korngrössenverteilung [μm]	
d(0,1)	7,3
d(0,5)	16
d(0,9)	29,9
Verteilung (90/10):	0,71
BET Oberfläche ξ_{BET} [m^2/g]:	$1,19 \pm 0,05$
HPLC Einwaage mg/ml: 29,1/50	8,2 min: 0,07
Peakflächen in %	9,0 min: 1,55
	10,2 min: Spuren
	11,4 min: 0,06
	12,2 min: 98,33

Tab. 5-1: Eingangskontrolldaten zu HNIW, Charge-Nr.: A 981 von SNPE.

In einer am ICT angefertigten Arbeit von Bunte et al. [19] wurde für diese HNIW-Probe mit der HPLC (PDA 225 nm) eine Reinheit von über 98,3 % festgestellt. Aus ^{13}C und ^1H -NMR Spektren wurde als Verunreinigung ein HNIW-Derivat detektiert, bei dem eine Nitro-Gruppe durch eine Formyl-Gruppe ersetzt ist. Auch Ethanol konnte nachgewiesen werden. Bei den Verunreinigungen handelt es sich i. a. um nicht vollständig nitrierte Vorprodukte aus der

Synthese oder um Lösungsmittel, welche bei der Umkristallisierung benutzt wurden. Die Morphologie des gemahlene Ausgangsmaterials wurde im REM untersucht (s. Abb. 5-1).

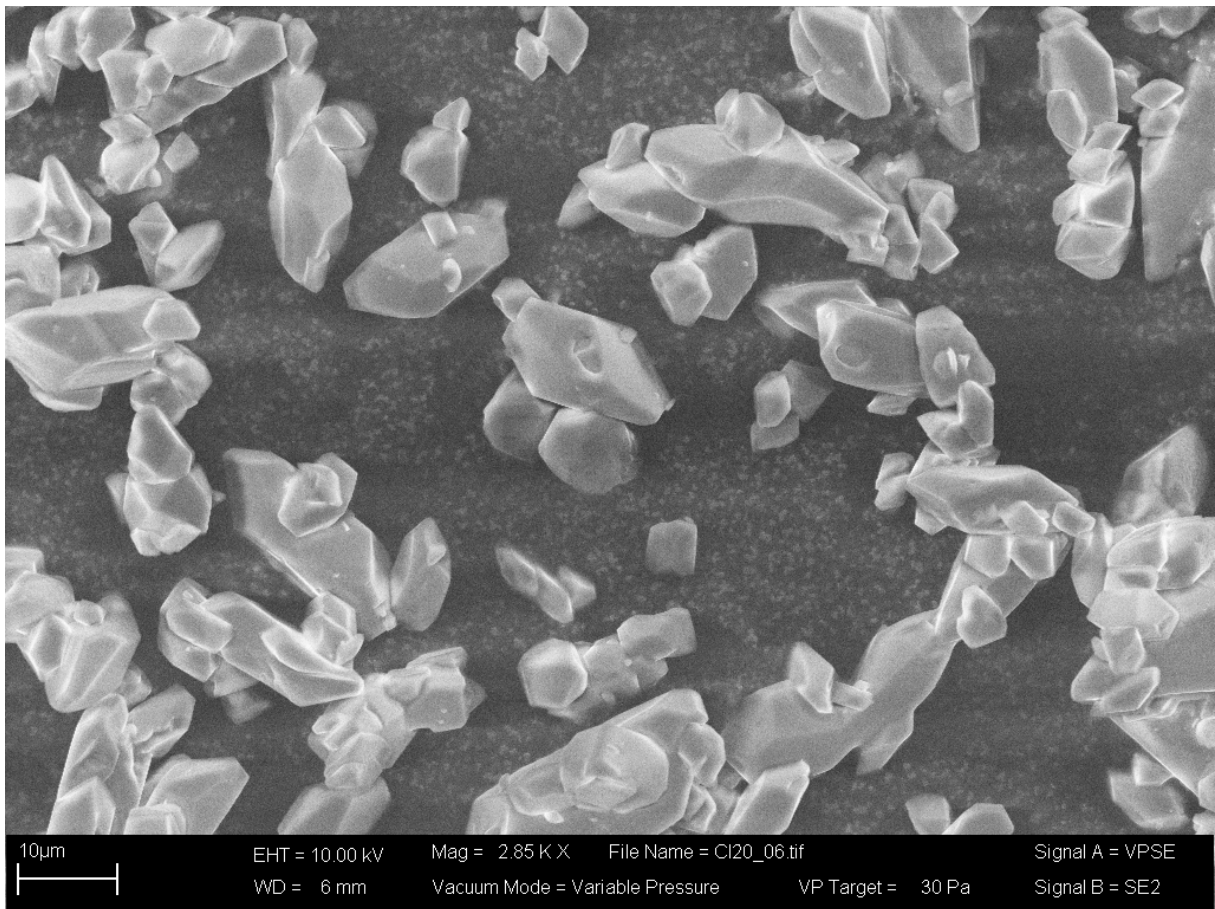


Abb. 5-1: REM Aufnahme des gemahlene HNIW-Ausgangsmaterials.

5.1.2 Versuche im Kristallisationsautomat

Die Umkristallisierung der HNIW-Proben erfolgte im Kristallisationsautomat „Quest 210“ von Argonaut (s. Abb. 5-2). Mit der Anlage lassen sich mehrere Umkristallisierungsversuche parallel durchführen. Die Substrate werden in Proberöhrchen automatisch mit verschiedenen Lösungsmitteln versetzt und können anschliessend geheizt, gerührt und abfiltriert werden. Alle Proben werden praktisch unter den gleichen Bedingungen behandelt. Dadurch lassen sich evtl. Störfaktoren, die beim manuellen Behandeln auftreten können, ausschliessen. Mit der Anlage lassen sich auch Lösungsmittelgemische herstellen oder Solvens/Antisolvens Versuche durchführen. In dem Automat wurden jeweils 200 mg ϵ -HNIW mit 10 ml Lösungsmittel versetzt, bei zwei verschiedenen Temperaturen $T_1 = RT$ und $T_2 = 60\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, abfiltriert und unter Beibehaltung der jeweiligen Temperatur in einem Ofen abgedampft. Damit sollte verhindert werden, dass sich bei $T_2 = 60\text{ }^\circ\text{C}$ evtl. gebildete polymorphe Phasen beim Abkühlen wieder reversibel umwandeln. Anschliessend wurden die Proben röntgenographisch analysiert und im REM bzw. unter dem Lichtmikroskop die Morphologien untersucht.

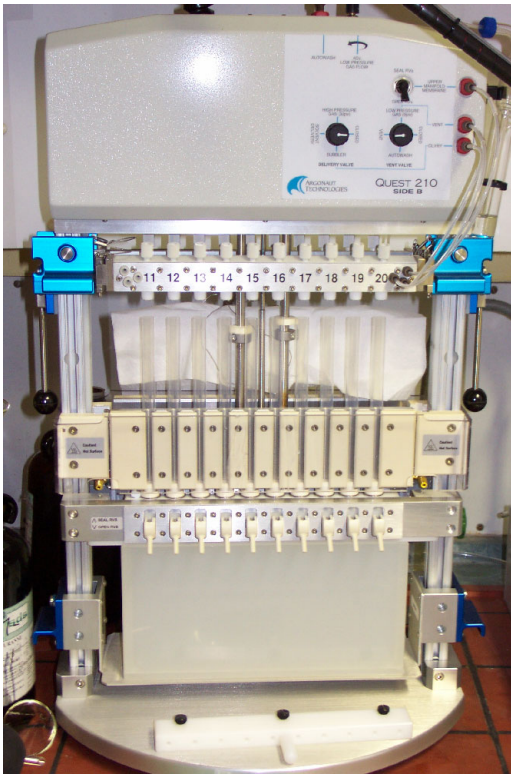


Abb. 5-2: Kristallisationsanlage Quest 210 von Argonaut, simultan sind bis zu 20 Umkristallisierungsversuche möglich.

5.1.3 Testversuche zur Überprüfung des Versuchsplanes

Es wurden weitere Umkristallisierungsversuche mit anschließender Phasenanalyse in Lösungsmitteln durchgeführt, von denen bereits bekannt war, dass sie eine hohe Löslichkeit für HNIW besitzen. Dazu wurden einige Acetate und Ketone ausgewählt. Dies sollte zur Überprüfung dienen, ob die Auswahl und Anzahl der Lösungsmittel für den Faktorversuchsplan ausreichend gewesen ist und um Vorhersagen treffen zu können über potentielle Lösungsmittel und deren Einfluss auf die Bildung polymorpher Phasen.

5.1.4 Lösungsmittelmischungen

Es sollten erste Versuche mit Lösungsmittelmischungen durchgeführt werden, um zu überprüfen, ob Lösungsmittelmischungen für eine Umkristallisierung von ϵ -HNIW als Alternative zu dem bisherigen auf Ethylacetat basierenden Verfahren in Frage kommen.

Dazu wurden jeweils 200 mg HNIW mit Lösungsmittelmischungen von 10 ml im Verhältnis von 1:1 Vol. % versetzt und bei zwei verschiedenen Temperaturen ($T_1 = RT$, $T_2 = 50\text{ °C}$) umkristallisiert. (Nach der Modellierung wurde $T_2 = 50\text{ °C}$ als günstige Temperatur zur Herstellung von ϵ -HNIW ermittelt).

5.2 Analyse der Kristallite

5.2.1 Röntgenbeugungsmessungen zur Identifizierung der Phasen

Die Phasenanalyse der HNIW-Proben wurden auf einem D8 Röntgendiffraktometer der Firma Bruker AXS durchgeführt. Das Gerät ist ausgestattet mit einem Sekundärmonochromator und einem Szintillationsdetektor, mit dem Röntgenstrahlung im Wellenlängenbereich von 0,05 bis 0,3 nm gemessen werden kann. Ausgestattet ist das Gerät ausserdem mit einer Heizkammer von Paar zur Durchführung temperaturlöser Messungen. Die Messanordnung besteht aus einer Bragg-Brentano-Geometrie (s. Abb. 5-3), ausgestattet mit einer Cu-Anode (Röhrenspannung 40 kV). Als Blendensystem wurde eine Apertur- bzw. Streustrahlblende mit einer Weite von $0,3^\circ$ und einer Detektorblende mit $0,6$ mm verwendet.

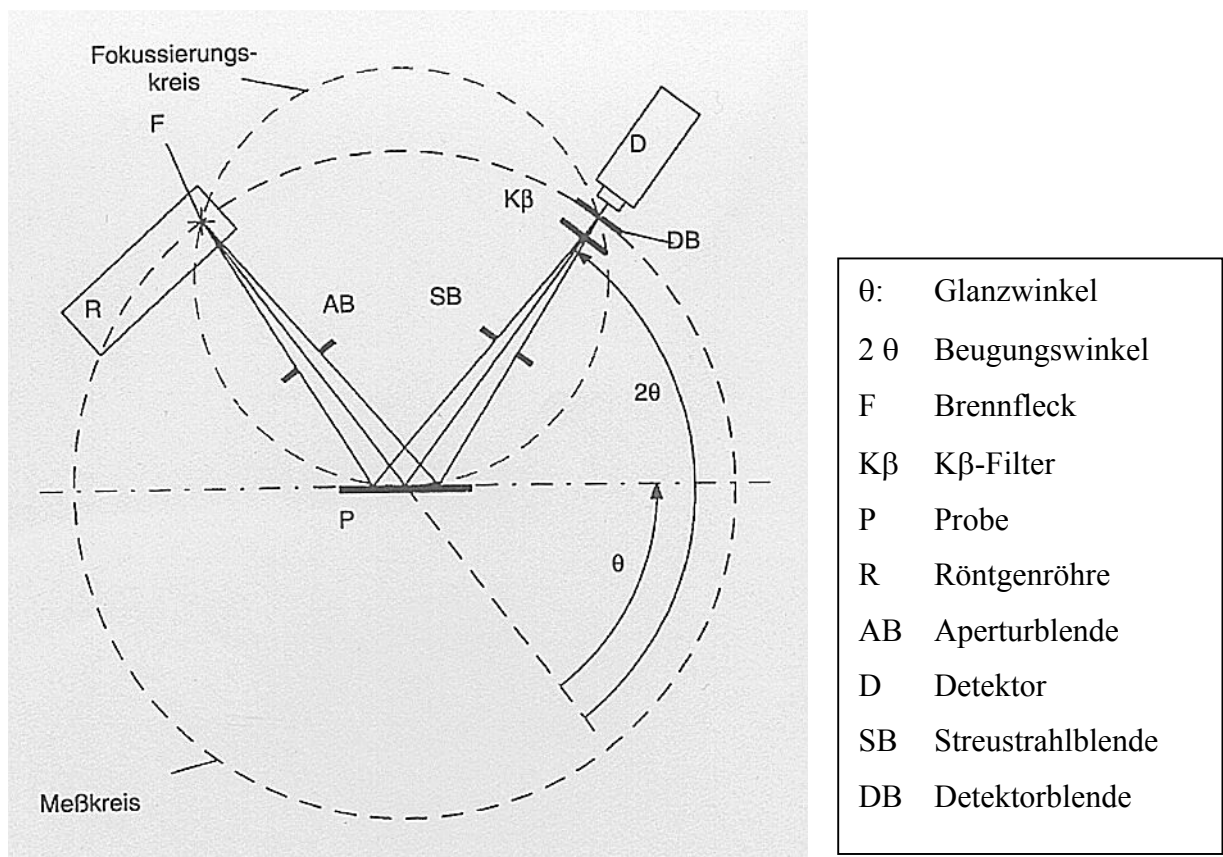


Abb. 5-3: Strahlengang des Diffraktometers mit Bragg-Brentano-Geometrie, aus Bruker Handbuch: D8 Advance Röntgendiffraktometer von Bruker Analytical X-Ray Systems 1998.

Die Röntgenbeugungsmessung erfolgte über einen Winkelbereich von 5° bis 50° 2θ bei einer Schrittweite von $0,02^\circ$ 2θ und einer Messzeit von 8 sec/Kanal. Als Probenträger wurde ein ausgefräster Messingblock verwendet, auf dem die Pulverproben so präpariert wurden, dass sie planar mit der Oberfläche des Messingblocks waren.

5.2.2 Rietveld-Analyse zur quantitativen Bestimmung der Phasen

Mit den gemessenen Röntgenbeugungsdiagrammen wurde anschliessend mithilfe einer Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm BGMN der Phasengehalt der HNIW-Proben bestimmt. Dabei werden aus den Kristallstrukturdaten der HNIW-Phasen nach Jacob et al. [25] zunächst über ein Strukturmodell die theoretischen Reflexlagen der einzelnen Phasen berechnet und diese dann mit den gemessenen verglichen. Durch Variation ausgewählter Parameter (Volumenanteile, Gitterkonstanten, Kristallitgrösse, usw.) wird das simulierte Diffraktogramm an das experimentelle angepasst, bis ein globales Minimum der Fehlerquadratsumme erreicht ist [54]. Durch die Simulation aller Beugungsdiagramme und deren Anpassung an die gemessenen Daten werden Probleme der Reflexüberlappung umgangen und die gesamte Information der Beugungsdiagramme verwendet.

Abb. 5-4 zeigt das Beugungsdiagramm der gemahlene Original ϵ -HNIW-Probe. Abb. 5-5 zeigt beispielhaft das Beugungsdiagramm eines Phasengemisches, welches bei einer Umkristallisierung aus Dioxan erhalten wurde. Die Rietveld-Analysen der Diagramme ergaben 100 % ϵ -HNIW Gehalt bei der Ausgangsprobe, bzw. 1,19 % ϵ -HNIW, 72,75 % α -HNIW, 15,28 % β -HNIW und 10,77 % γ -HNIW bei der aus Dioxan erhaltenen Probe.

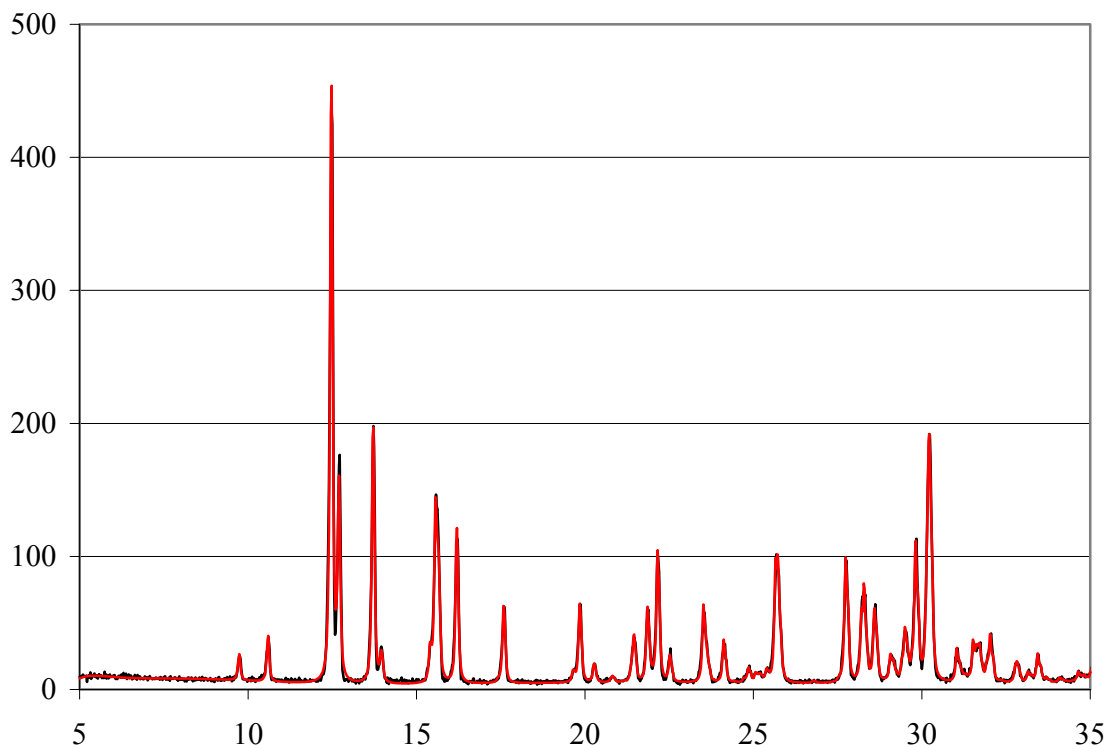


Abb. 5-4: Beugungsdiagramm der Original ϵ -HNIW Probe; das gemessene Diagramm ist schwarz, das nach Rietveld berechnete rot gekennzeichnet.

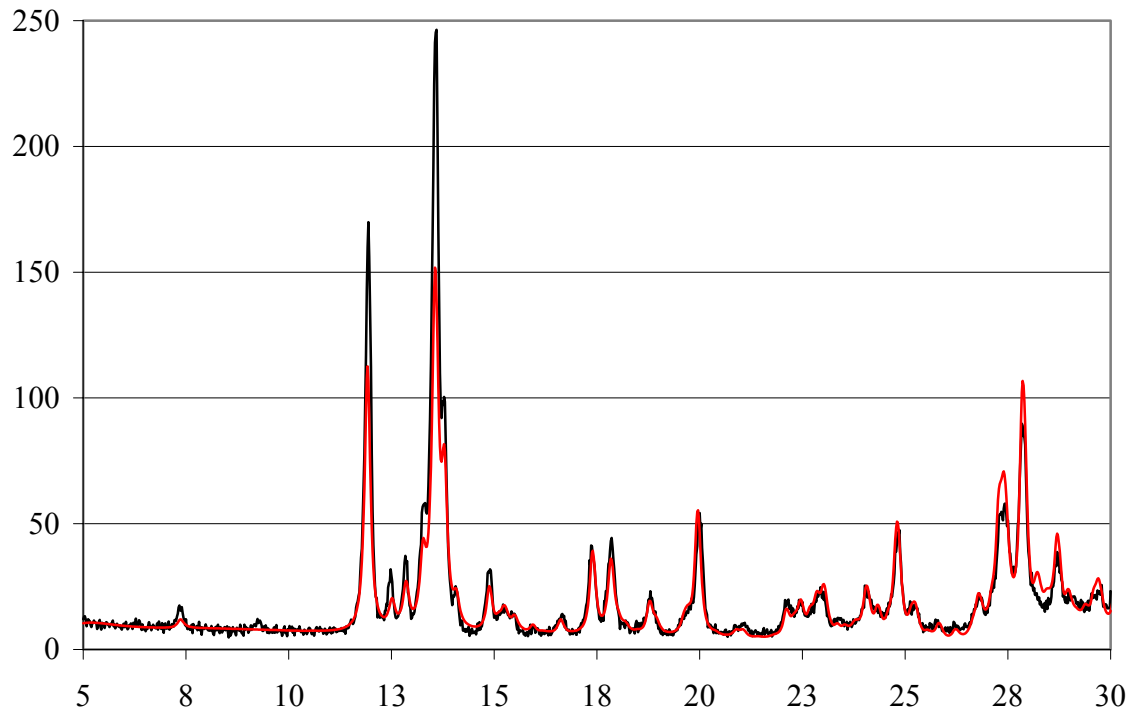


Abb. 5-5: Röntgenbeugungsdiagramm von HNIW nach Umkristallisierung in Dioxan bei RT; das gemessene Diagramm ist schwarz, das nach Rietveld berechnete rot gezeichnet.

Es konnten alle 4 HNIW-Phasen, welche in dieser Probe nebeneinander vorliegen, quantitativ mit dem Rietveld-Programm bestimmt werden.

5.2.3 Aufnahmen mit Rasterelektronenmikroskop

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden auf einem Gerät der Firma CamScan Serie 4 durchgeführt. Das Raster Elektronen-Mikroskop bildet die Oberfläche der zu untersuchenden Objekte auf zwei Bildschirmen ab. Das Resultat ist ein dreidimensional wirkendes Bild auf den Betrachtungsschirmen, mit einer hohen Tiefenschärfe. Man erhält so von unebenen Probenoberflächen plastische Bilder, wie man es vom normalen Sehen gewohnt ist. Die Auflösung beträgt unter günstigen Umständen ca. 5 nm.

(aus: Camscan Serie 4 Bediener-Handbuch, Distributor: Elektronen-Optik-Service GmbH)

5.2.4 Aufnahmen mit Lichtmikroskop

HNIW-Pulver wurden lichtmikroskopisch mit dem Auflicht-Mikroskop Wild M420 der Firma Leica analysiert und mit einer Leica-Digital-DC 200 Kamera aufgenommen. Das Gerät besitzt zur besseren Ausleuchtung der Proben Lichtleiter aus Glasfaser.

5.2.5 DSC (Differential Scanning Calorimetry) zur Charakterisierung der thermischen Stabilität

Bei diesem Verfahren werden ein Proben- und ein Referenztiegel einem gemeinsamen Temperaturprogramm unterworfen. Dabei wird der Unterschied der Wärmeströme und Wärmeumsätze zwischen beiden Tiegeln gemessen. Ein Wärmestrom entspricht einer übertragenen Leistung und wird in Watt oder mW angegeben. Integriert man die Leistung über die Zeit, erhält man eine Energiemenge in mWs = mJ. Wird Energie von der Probe aufgenommen, handelt es sich um eine endotherme Wärmeänderung oder Enthalpieänderung. Gibt die Probe Energie an die Umgebung ab, so handelt es sich um einen exothermen Effekt (z. B. Zersetzungen). Es sind damit thermodynamische Vorgänge wie z. B. Glasübergänge, Schmelzen, Phasenumwandlungen und Kristallisationen analysierbar.

Es wurden jeweils 10 mg der HNIW-Proben eingewogen und in einem geschlossenen Al-Tiegel zwischen RT und 200 °C mit einer Aufheizrate von 10 K/min gemessen. Als Referenzprobe diente ein leerer Al-Tiegel.

5.2.6 Reib- und Schlagempfindlichkeit

Bei der Ermittlung der Reibempfindlichkeit wird die Probe auf ein ebenes aufgerautes Porzellanplättchen (25 x 25 x 5 mm) gegeben, das auf dem Schlitten des Reibapparates fest eingespannt wird. Auf die Probe wird ein zylindrischer Porzellanstift 10 Ø x 15 mm mit kugelig-rauer Endfläche gesetzt, der in einer Spannvorrichtung fest eingespannt ist und mittels eines Belastungsarmes durch verschiedene Gewichte belastet werden kann. Angegeben ist die niedrigste Stiftbelastung in kg, bei der unter sechs Versuchen mindestens einmal Entflammung, Knistern oder Reaktion eintritt.

Die Schlagempfindlichkeit der HNIW-Proben wird mit der Fallhammermethode nach BAM [55] bestimmt. Bei diesen Prüfungen werden die abgemessenen Sprengstoffproben der Einwirkung verschiedener Fallgewichte ausgesetzt. Es werden die Fallhöhen bestimmt, bei denen die Probe durch die übertragene Schlagenergie [Nm] (Fallgewicht x Fallhöhe) zur Zersetzung oder Explosion kommt. Die Probe wird in eine Stempelvorrichtung eingeschlossen, die aus zwei koaxial übereinanderstehenden Stahlzylindern bzw. Stempeln und einem Hohlzylinder aus Stahl als Führungsring besteht. Angegeben ist die niedrigste Schlagenergie bei der unter sechs Versuchen mindestens einmal Reaktion auftritt.

(Aus Köhler, J.; Meyer, R.: „Explosivstoffe“, VCH Verlag, 1995)

5.3 statistische Versuchsplanung

5.3.1 allgemeiner Faktorversuchsplan/kybernetisches Modell

Mithilfe von Faktorversuchsplänen sind die Beziehungen zwischen Einflussgrößen und Zielgrößen ermittelbar. Damit können viele Einflussfaktoren gleichzeitig untersucht werden. Die Einflussgrößen werden in der statistischen Versuchsplanung Faktoren genannt. Faktoren sind unabhängige, Zielgrößen sind abhängige Variablen. Um die Beziehungen zwischen Einflussfaktoren und Zielgrößen ermitteln zu können, müssen die Versuchsbedingungen von Versuch zu Versuch variiert werden. Hierzu werden die Faktoren auf verschiedenen Stufen eingesetzt. Die Versuchsbedingungen werden für jeden Versuch durch die Faktorstufenkombinationen festgelegt.

Für viele Aufgabenstellungen lassen sich die statistischen Versuchspläne 1. Ordnung anwenden, mit denen bemerkenswert übersichtliche Ergebnisse erhalten werden. Diese Versuchspläne ermöglichen die Einflüsse aller Faktoren (A, B, C), Störfaktoren und ihrer Wechselwirkungen (ab, ac, bc, abc) zu untersuchen (s. Abb. 5-6).

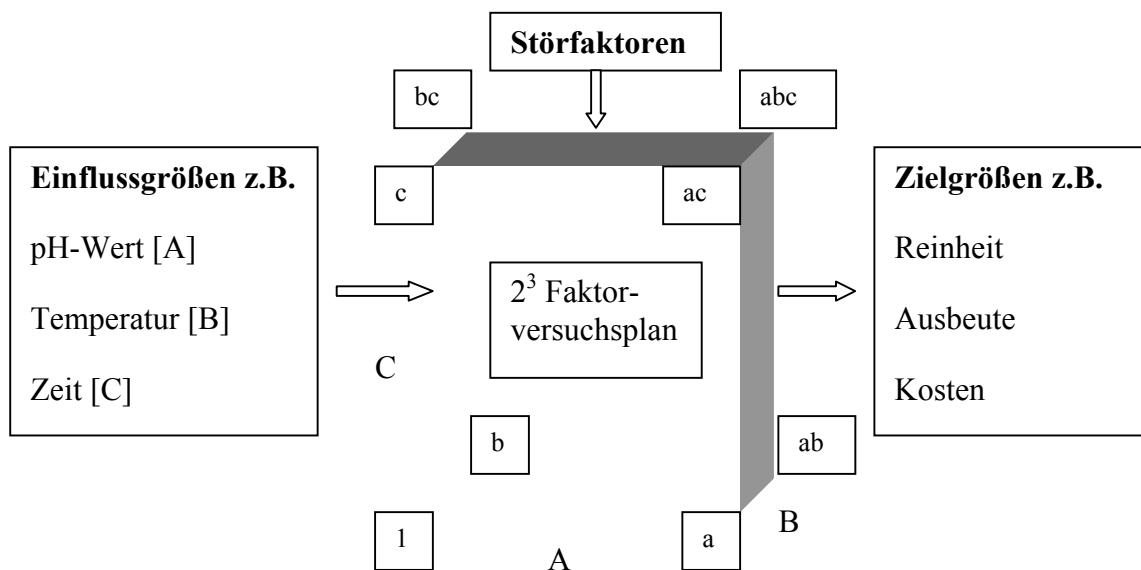


Abb. 5-6: kybernetisches Modell eines 2^3 -Faktorversuchsplanes (nach Petersen [56]).

Bei den statistischen Versuchsplänen 1. Ordnung werden für jeden Einflussfaktor nur 2 Faktorstufen eingesetzt. Bei den vollständigen 2^n -Faktorversuchsplänen werden für die beiden Stufen der Faktoren (oben oder unten) alle Niveaus der anderen Faktoren gleichzeitig untersucht. Um den Einfluss von n Faktoren zu untersuchen, müssen bei einem vollständigen 2^n -Faktorversuchsplan insgesamt 2^n Versuche durchgeführt werden. Mit einem 2^n -Faktorenversuchsplan können die Abhängigkeiten mehrerer Zielgrößen von den Faktoreinflüssen

gleichzeitig untersucht werden. Einflussgrößen und Zielgrößen können sowohl quantitative als auch qualitative Variablen sein (Petersen [56]).

Zur Aufstellung und Auswertung eines 2^n -Faktorenversuchsplans werden die Versuche in der Standardanordnung zusammengestellt. Abb. 5-7 zeigt einen vollständigen 2^4 -Faktorversuchsplan.

		B unten		B oben	
		A unten	A oben	A unten	A oben
D unten	C unten	1	a	b	ab
	C oben	C	ac	bc	abc
D oben	C unten	D	ad	bd	abd
	C oben	Cd	acd	bcd	abcd

Abb. 5-7: 2^4 -Faktorstufenkombination, nach Petersen.

In Abb. 5-8 ist an einem einfachen Schema dargestellt, wie sich aus Versuchsergebnissen Haupteffekte und quadratische Interaktionen ableiten.

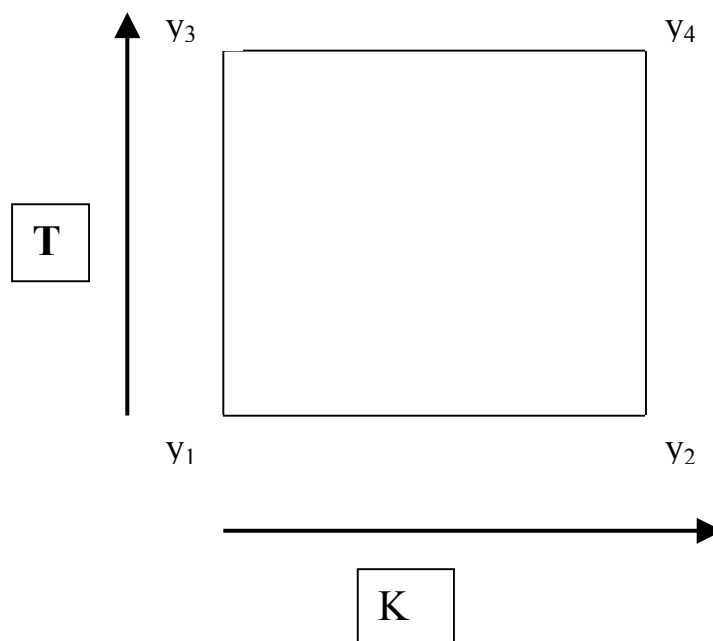


Abb. 5-8: Einfluss von zwei Faktoren T und K auf Zielgröße y.

Die Haupt- und Wechselwirkungseffekte ergeben sich durch Addition oder Subtraktion der Versuchsergebnisse. Der Effekt eines Faktors ist generell der Unterschied zwischen dem Mittelwert der Messungen, bei denen der Faktor auf einem niedrigen bzw. hohen Niveau eingestellt ist. Im obigen Beispiel ist der Effekt des Faktors K bzw. T:

$$K = \frac{1}{2} (y_2 + y_4) - \frac{1}{2} (y_1 + y_3)$$

$$T = \frac{1}{2} (y_3 + y_4) - \frac{1}{2} (y_1 + y_2)$$

Eine Wechselwirkung zwischen K und T liegt vor, wenn der Effekt für K bei T (unten) ($y_2 - y_1$) verschieden ist von dem Wert für K bei T (oben) ($y_4 - y_3$). Die Wechselwirkung zwischen den beiden Faktoren K und T können beschrieben werden mit:

$$KT = \frac{1}{2} (y_1 + y_4) - \frac{1}{2} (y_2 + y_3)$$

Die Berechnung von Haupt- und Wechselwirkungseffekten für einen 2^3 -Faktorversuchsplan erfolgt nach folgenden Rechenschema:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \frac{1}{4} (a - 1) (b + 1) (c + 1) \\ \mathbf{B} &= \frac{1}{4} (a + 1) (b - 1) (c + 1) \\ \mathbf{C} &= \frac{1}{4} (a + 1) (b + 1) (c - 1) \\ \mathbf{AB} &= \frac{1}{4} (a - 1) (b - 1) (c + 1) \\ \mathbf{AC} &= \frac{1}{4} (a - 1) (b + 1) (c - 1) \\ \mathbf{BC} &= \frac{1}{4} (a + 1) (b - 1) (c - 1) \\ \mathbf{ABC} &= \frac{1}{4} (a - 1) (b - 1) (c - 1) \end{aligned}$$

In dieser Arbeit sollen die verschiedenen Faktoren durch Lösungsmittelparameterwerte vertreten werden. Die Schwierigkeit liegt darin, die Faktorstufen so zu wählen, dass alle Felder mit geeigneten Lösungsmitteln besetzt werden können.

5.3.2 Auswertung des Versuchsplanes mit STAVEX

STAVEX (**S**tatistische **V**ersuchsplanung mit **E**xpertensystem) von AICOS ist ein PC-Softwaresystem, welches unter Windows läuft. Das Programm erstellt je nach Experiment spezielle statistische Versuchspläne und berechnet die Zusammenhänge zwischen Einfluss- und Zielfaktoren. Mithilfe einer Diskriminanzanalyse können voneinander abhängige Variablen getrennt und durch unabhängige Variablen beschrieben werden. Damit lassen sich für einen bestimmten Zielfaktor aus einer Vielzahl von Einflussfaktoren zunächst die Hauptfaktoren ermitteln und durch eine lineare Näherung mit einem Polynom 1. Ordnung beschreiben. Die Koeffizienten des Polynoms zur Beschreibung einer Beobachtung werden mit der Methodik der kleinsten Quadrate (s. Anhang Kp. 10.4) von STAVEX ermittelt. In

einem Optimierungsschritt werden quadratische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Faktoren bestimmt und durch ein Polynom 2. Ordnung beschrieben. In dieser Arbeit soll das Programm eingesetzt werden, um die Lösungsmittelparameter mit dem grössten Einfluss auf die Zielfaktoren „Löslichkeit“ und „hohe Ausbeute an ε -HNIW“ zu finden.

6 Ergebnisse

6.1 Erstellung der Lösungsmitteldatenbank aus empirischen und simulierten Daten

6.1.1 Zusammenstellung empirischer Daten aus Literaturdatenbanken

Folgende Literaturdatenbanken wurden in dieser Arbeit verwendet:

a) ChemTec-Datenbank, Autor: George Wypych, William Andrew Publishing (2001)

Lösungsmittleigenschaften wie die Dielektrizitätskonstante ϵ_r , der Brechungsindex n , die Verdampfungsenthalpie ΔH und der Dampfdruck p wurden der ChemTec-Datenbank entnommen. Sie enthält über 1140 Lösungsmittel mit über 40000 individuellen Angaben zu den Werten des entsprechenden Lösungsmittels. Jedem Lösungsmittel sind bis zu 110 Werte zugeordnet.

b) „Critical Compilation of Scales of Solvent Parameters. Part I: Pure, Non-Hydrogen Bond Donor Solvents“, ©IUPAC, (1999) [37]

Alle Modell-abhängigen Lösungsmittelparameter (s. Kp. 3.2), wie z. B. die Gutmann-Mayer Werte AN und DN zur Beschreibung von Lewis-Säure- bzw. Basenstärken wurden dieser Datenbank entnommen.

c) Marcus, Yizhak: „The Properties of Solvents“.

Wiley Series in Solution Chemistry Vol. 4, (1998)

Diese Datenbank enthält experimentell bestimmte Lösungsmittel-Werte zu Dipolmomenten, Polarisierbarkeiten, usw.. Sie wurden mit den simulierten Werten verglichen.

Zur Erstellung einer erweiterten Lösungsmittel-Datenbank wurden empirische Werte aus diesen Literaturdatenbanken zusammengetragen und mit selbst berechneten kombiniert. Aus der ChemTec-Datenbank wurden folgende Lösungsmittelparameterwerte entnommen:

1. Brechungsindex
2. Relative Permittivität
3. Dampfdruck
4. Viskosität
5. Spezifische Dichte
6. Molgewicht
7. Verdampfungsenthalpie
8. Standardisierte innere Energie der Verdampfung
9. Dimroth-Reichardt $E_T(30)$ Lösungsmittelpolaritätswert
10. Oberflächenspannung

Aus dem Brechnungsindex n und der relativen Permittivität ϵ_r wurden folgende Lösungsmittelparameterwerte nach Kapitel 3.1 berechnet.

1. Polarisierbarkeit
2. Molrefraktion
3. Molare Polarisierbarkeit
4. Polarität
5. Molare Polarisierung
6. Kirkwood-Funktion

Aus Abboud et al. [37] wurden die Gutmann AN- und DN-Werte zur Beschreibung der Lewis Säure-Basenstärke, sowie die Kamlet-Taft-Parameter α und β und der Hildebrand'sche Löslichkeitsparameter δ_H entnommen.

Die empirischen Daten der Lösungsmittel, welche zur Umkristallisation nach dem Versuchsplan verwendet wurden (s. Kp. 6.3), sind im Anhang (s. Tab. 10-6 - Tab.10-10) aufgeführt.

6.1.2 Semiempirische Daten mit MOPAC 97

Berechnung von Dipolmomenten bzw. HOMO- und LUMO-Energien von:

a) HNIW-Phasen

Tab. 6-1 zeigt die Ergebnisse der semiempirischen Berechnung der HNIW-Phasen mit MOPAC 97 nach der Methode: PM3 precise, EF (Eigenvektor Following).

	ϵ -HNIW	α -HNIW	β -HNIW	γ -HNIW
Bildungsenthalpie [kcal/mol]	110,12	109,48	107,88	107,34
Elektronische Energie [eV]	-53145,17	-52892,51	-53070,02	-53042,55
Kern-Kern Abstossung [eV]	46892,84	46640,51	46817,60	46790,10
Gesamt Energie [eV]	-6252,33	-6252,00	-6252,42	-6252,45
Dipolmoment μ [D]	0,75	1,02	1,19	0,89
Besetzte Orbitale	81	81	81	81
Ionisierungspotential [eV]	11,65	11,65	11,56	11,66
HOMO [eV]	-11,65	-11,65	-11,56	-11,66
LUMO [eV]	-1,66	-1,53	-1,46	-1,56

Tab. 6-1: semiempirische Berechnung der HNIW-Phasen mit MOPAC 97.

Abb. 6-1 zeigt die vektorielle Darstellung des Dipolmomentes in ϵ -HNIW. Der Pfeil beginnt im Zentrum des Käfigs und steht nahezu senkrecht auf einer 5er-Ringebene.

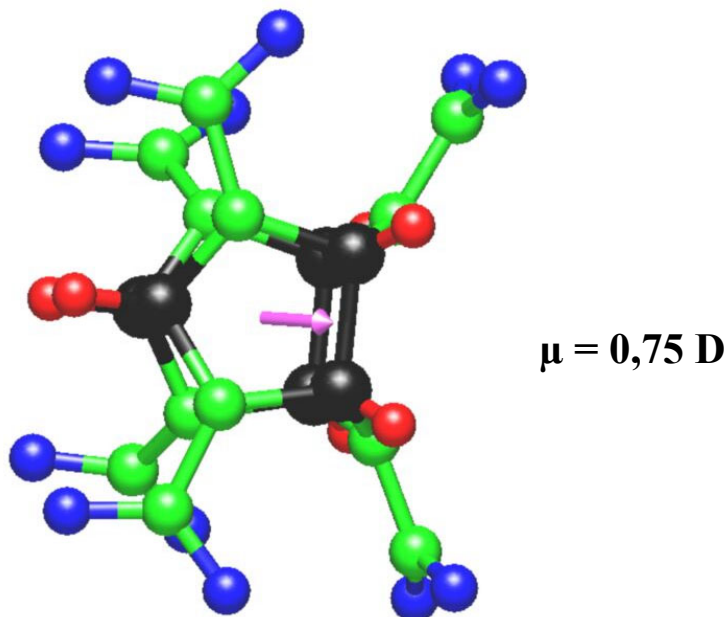


Abb. 6-1: grafische Darstellung des Dipolmomentes in ϵ -HNIW.

b) Lösungsmittel:

Analog den HNIW-Phasen wurden mit MOPAC 97 das Dipolmoment, die Bildungsenthalpie und die HOMO- bzw. LUMO-Energien für eine Reihe von Lösungsmitteln berechnet. Die Daten zu den Lösungsmitteln des Versuchsplans (s. Kp. 6.3) sind im Anhang in Tab. 10-11 aufgeführt.

6.1.3 Daten aus Kraftfeldmethoden, berechnet mit Cerius 4.2

Die Molvolumina und die Oberflächen von Lösungsmitteln (O_{Con}) wurden mit der Connolly-Methode berechnet und zum Vergleich den experimentellen Werten V_{mol} (25 °C) nach Marcus (s. Kp. 6.1) gegenübergestellt. Im Anhang in Tab. 10-12 sind die Werte für die im Versuchsplan verwendeten Lösungsmittel aufgeführt.

In Carboxylsäuren und Mono-Alkoholen ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Werten festzustellen. Dagegen weichen die Werte in schwefelhaltigen Lösungsmitteln wie Sulfolan z. T. deutlich von den experimentellen Werten ab. In Acetaten ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Werten sehr gut; in den meisten anderen Lösungsmitteln sind z. T. Abweichungen bis zu 12 \AA^3 , wie z. B. in Diethylamin, festzustellen.

In Ether-haltigen Lösungsmitteln ist auffallend, dass die simulierten Werte der Molvolumina mit Ausnahme des Dioxans¹ kleiner als die experimentellen sind.

Mit dem COMPASS Kraftfeld wurden nichtbindende Energien in Lösungsmitteln als Summe von Coulomb- und vdW-Kräften [kcal/mol] berechnet und im Anhang in Tab. 10-13 aufgelistet.

6.2 Ergebnisse der Simulation der spezifischen Wechselwirkungsenergien

Lösungsmittel/ ϵ -HNIW mit der Monte-Carlo-Methode

Im Anhang (s. Tab. 10-14 – Tab. 10-18) sind die Mittelwerte der Wechselwirkungsenergien zwischen verschiedenen Lösungsmitteln mit ϵ -HNIW zusammengestellt. Die Lösungsmittel sind nach ihren funktionellen Gruppen geordnet. Die Wechselwirkungsenergien wurden mit dem Kraftfeld COMPASS ermittelt und sind aufgeteilt in Coulomb- und vdW-Energien, um zu erkennen, ob die Wechselwirkung zwischen Substrat und Lösungsmittel eher dispersiver oder elektrostatischer Natur ist. Die Monte Carlo-Simulationen lassen sich mit einer Temperaturgewichtung verknüpfen (s. Anhang 10.6), die Berechnung der Wechselwirkungsenergien wurde für $T = 298$ K durchgeführt. Durch Veränderung der Temperatur verschieben sich nur die Mittelwerte WW_{ave} der einzelnen Energie-Kurven, während die Grenzen WW_{min} bzw. WW_{max} konstant bleiben, unabhängig von der gewählten Temperatur.

Zu ausgewählten Lösungsmittelgruppen werden die Energieverteilungen von typischen Vertretern vorgestellt. Aus der Gruppe der protischen Lösungsmittel wurde Ameisensäure als Vertreter ausgewählt und die Wechselwirkungsenergien mit ϵ -HNIW berechnet (s. Abb. 6-2).

¹ in Kp. 7.2.3 wird näher zu den Besonderheiten von Dioxan eingegangen.

a) protisches Lösungsmittel:

Beispiel: Ameisensäure

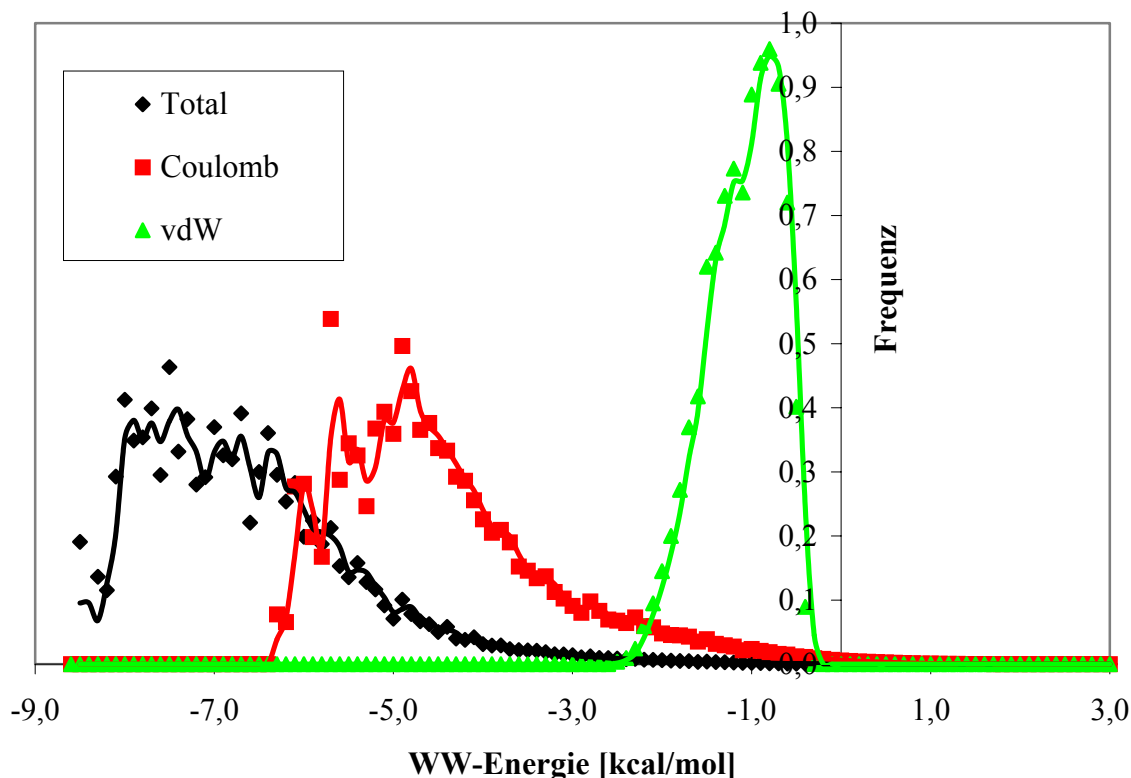


Abb. 6-2: Energieverteilung der Wechselwirkungsenergie von 30000 Konfigurationen zwischen Ameisensäure und ϵ -HNIW.

Man erkennt an der Ähnlichkeit der Kurven WW_{total} und WW_{Coul} , dass die Wechselwirkungen zwischen Ameisensäure und ϵ -HNIW von elektrostatischen Kräften dominiert werden.

Im Anhang (s. Tab. 10-14) sind die Wechselwirkungsenergien von ϵ -HNIW mit weiteren protischen Lösungsmitteln aufgelistet, aufgeteilt in vdW- und Coulomb-Energien und geordnet nach funktionellen Gruppen.

b) polare aprotische Lösungsmittel:

Beispiel: Ethylacetat

Aus der Gruppe der polaren aprotischen Lösungsmitteln wurden exemplarisch die Wechselwirkungsenergien von Ethylacetat mit ϵ -HNIW berechnet (s. Abb. 6-3).

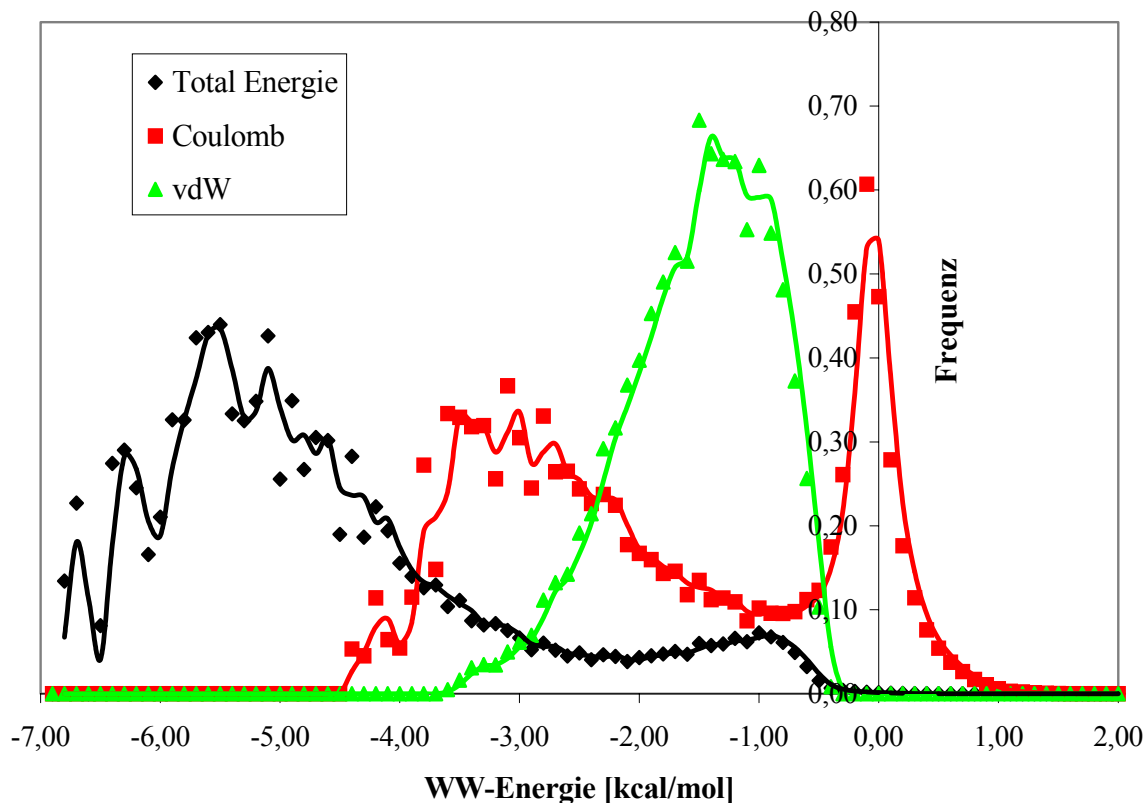


Abb. 6-3: Energieverteilung der Wechselwirkungsenergie von 30000 Konfigurationen zwischen Ethylacetat und ϵ -HNIW.

Die Wechselwirkungsenergien zwischen ϵ -HNIW und aprotisch dipolaren Lösungsmitteln werden hauptsächlich von elektrostatischen Kräften dominiert. Im Falle der Acetate sind bei den elektrostatischen Wechselwirkungen mit HNIW typischerweise zwei bevorzugte Anlagerungskonfigurationen, erkennbar an den beiden Peaks, festzustellen.

Im Anhang (s. Tab. 10-15 - Tab. 10-17) sind weitere dipolare aprotische Lösungsmittel und die Wechselwirkungen mit ϵ -HNIW aufgeführt.

c) unpolare und aprotische Lösungsmittel:

Beispiel: Diisopropylether

Aus der Gruppe der unpolaren aprotischen Lösungsmitteln wurden exemplarisch die Wechselwirkungsenergien von Diisopropylether mit ϵ -HNIW berechnet (s. Abb. 6-4).

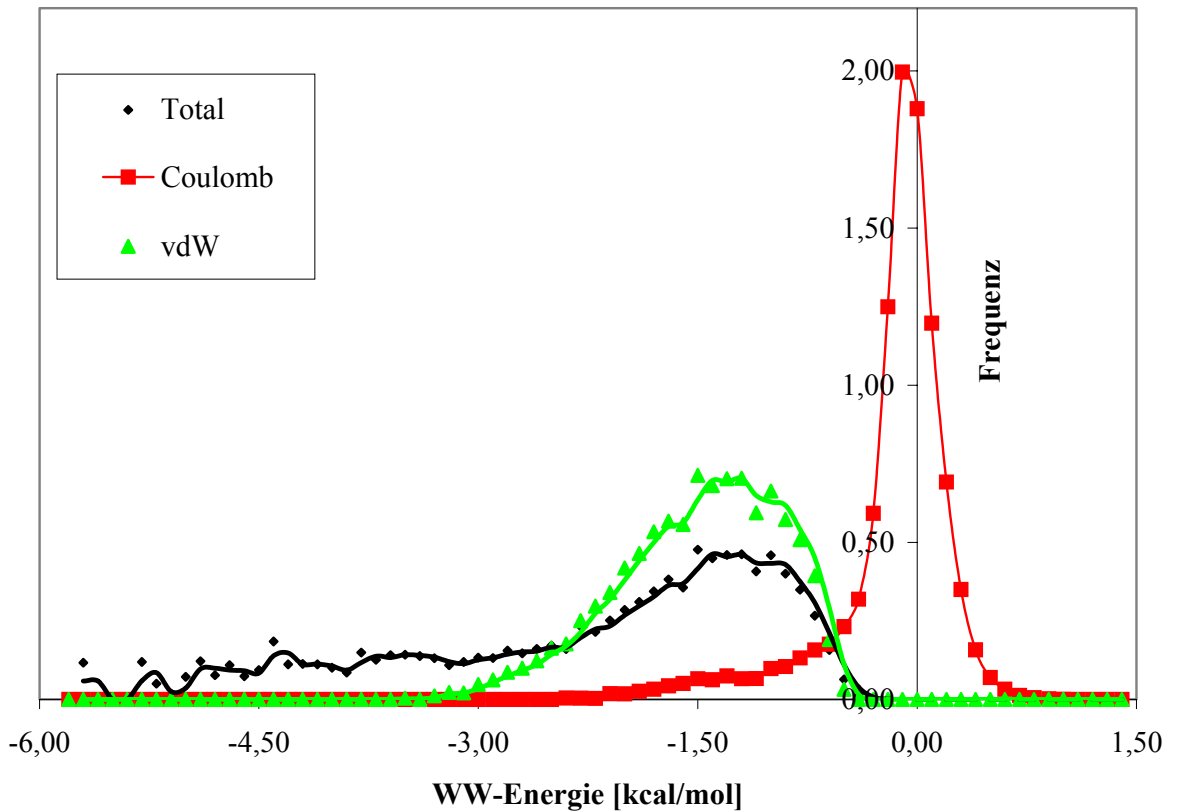


Abb. 6-4: Energieverteilung der Wechselwirkungsenergien von 30000 Konfigurationen im System Diisopropylether/ ϵ -HNIW.

Die Wechselwirkungen im System Diisopropylether/ ϵ -HNIW werden von vdW-Energien dominiert. Weitere Vertreter von unpolaren Lösungsmitteln sind im Anhang (s. Tab. 10-18) aufgelistet.

6.3 Ermittlung der Versuchsplan-Parameter

Die Auswahl von Lösungsmittelparameter als Einflussfaktoren für den Versuchsplan ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden. Geeignete Lösungsmittelparameter sollten folgende Kriterien erfüllen:

1. repräsentativ, aber voneinander unabhängig

Lösungsmittleigenschaften sind nicht frei miteinander kombinierbar. Um einen möglichst vollständigen Versuchsplan zu erstellen und möglichst viele potentielle Lösungsmittelparameter im Versuchsplan zu vertreten, müssen die einzelnen Parameter voneinander unabhängig sein. Andererseits sollte jeder einzelne Parameter mit möglichst vielen anderen Parametern korrelieren und sie somit im Versuchsplan repräsentieren.

2. vollständig

Es sollten möglichst vollständige Wertetabellen für Lösungsmittelparameter vorliegen. Es macht keinen Sinn, einen Parameter aufzunehmen, der nur für bestimmte Lösungsmittel bestimmbar oder experimentell schwierig zu bestimmen ist. Deshalb sollten die Lösungsmittelparameter für den Faktorversuchsplan mit den vorhandenen Computer-Methoden simulierbar oder experimentell einfach zu bestimmen sein.

Die Faktoren für den Versuchsplan sollten möglichst alle Terme, welche den Lösungsvorgang beschreiben (s. Gl. 3-3), also den Hohlraumterm, die dispersiven und die elektrostatischen Wechselwirkungen, vertreten. Als Basis für den Versuchsplan sollte eine Klassifizierung der Lösungsmittel zugrunde liegen.

Kolthoff (1974) und Reichardt (1988) klassifizierten Lösungsmittel nach Grösse der Polarität (s. Tab. 6-2), welche beschrieben werden kann durch die Lösungsmittelparameter Dielektrizitätskonstante ϵ_r , dem Dipolmoment μ und der Lösungsmittelpolarität E_T^N . Lösungsmittel können somit nach den Kriterien in Tab. 6-2 eingeteilt werden.

	$\mu [Cm]$	E_T^N	ϵ_r
Apolar aprotisch	< 8,3	0,0-0,3	< 15
Schwach polar aprotisch	< 8,3		< 15
Dipolar aprotisch	> 8,3	0,3-0,5	> 15
Protisch		0,5-1	

Tab. 6-2: Lösungsmittel-Klassifikation nach Kolthoff und Reichardt.

Durch Vergleich wurde einem Lösungsmittel bei gegebenem E_T^N Wert der entsprechende $E_T(30)$ -Wert zugeordnet. Das Dipolmoment wurde in Debye ($1 D = 3,338 \times 10^{-30} Cm$) umgerechnet, um es mit den simulierten Werten vergleichen zu können. Tab. 6-3 zeigt ausgewählte Lösungsmittel, geordnet nach der Polarität.

Lösungsmittel	Formel	$\mu [D]$	$E_T(30)$	ϵ_r
Polar protisch		47 - 63,1		
Triethylenglykol	C ₆ H ₁₄ O ₄	5,58	52,8	24
Glycerol	C ₃ H ₈ O ₃	4,21	57	42,5
Ameisensäure	CH ₂ O ₂	3,67	57,7	58,5
Wasser	H ₂ O	1,85	63,1	80,2
Dipolar aprotisch		> 2,48		40 - 47
Propylencarbonat	C ₄ H ₆ O ₃	4,94	46	65,1
Sulfolan	C ₄ H ₈ O ₂ S	4,81	44	43,26
Nitromethan	CH ₃ NO ₂	4,56	46,3	35,87
Benzonitril	C ₇ H ₅ N	4,51	41,5	25,2
Schwach polar aprotisch		< 2,48		< 15
Diethylcarbonat	C ₅ H ₁₀ O ₃	0,9	36,7	2,82
n-Butylacetat	C ₆ H ₁₂ O ₂	1,91	38,5	5
Ethylacetat	C ₄ H ₈ O ₂	1,88	38,1	6
Polar aprotisch		< 2,48		< 15
THF	C ₄ H ₈ O	1,49	37,4	7,4
Chloroform	CHCl ₃	1,15	39,1	4,89
Diethylether	C ₄ H ₁₀ O	1,15	34,5	4,2

Tab. 6-3: Einteilung der Lösungsmittel nach Polaritätskriterien.

In Abb. 6-5 ist die Unterteilung der Lösungsmittel als Funktion von Dipolmoment und Lösungsmittelpolarität graphisch dargestellt.

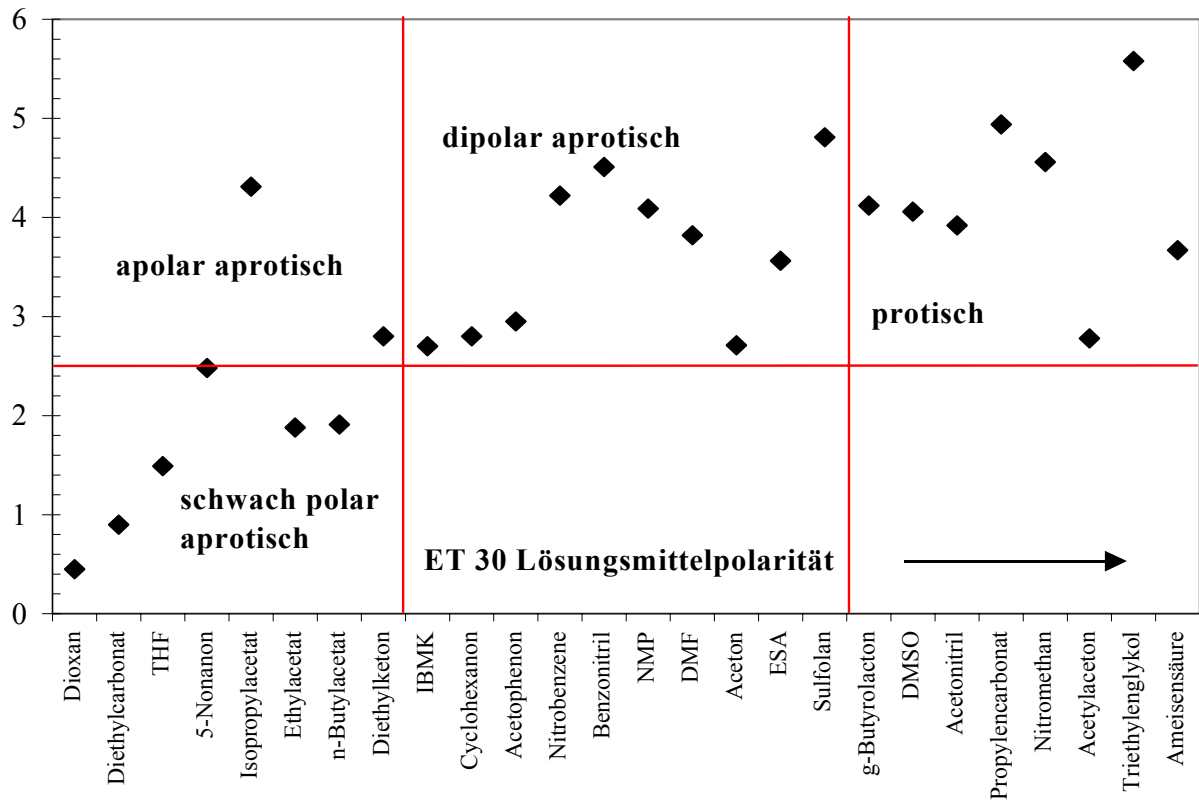


Abb. 6-5: Einteilung der Lösungsmittel nach Dipolmoment und Polarität.

Basierend auf diesen Kriterien wurden die folgenden vier Lösungsmittelparameter ausgewählt und in einen Versuchsplan eingeordnet:

- 1. spezifische Wechselwirkungsenergie (vdW- + Coulomb-Energie [kcal/mol])**
- 2. Dipolmoment μ [D],**
- 3. Molvolumen V_{mol} [\AA^3]**
- 4. Dimroth Reichardt $E_{\text{T}}(30)$ -Wert [kcal/mol]**

Diese Parameter sind relativ schnell zu berechnen oder zu messen und sollten die Haupteinflussfaktoren für den Zielfaktor „Löslichkeit“ in einem ausreichenden Masse vertreten. Das Dipolmoment steht als Vertreter für dipolare, das Molvolumen für dispersive Wechselwirkungskräfte und der $E_{\text{T}}(30)$ -Wert als Mass für die Polarität. Die spezifische Wechselwirkungsenergie, wie sie nach der Monte Carlo-Methode bestimmt wird, besteht aus der Summe von nichtbindenden Coulomb- und vdW-Energien.

Als Faktorengrenzen wurden nach der Klassifizierung von Kolthoff und Reichardt für das Dipolmoment $\mu = 2,48$ D und für die Lösungsmittelpolarität $E_{\text{T}}(30) = 40$ kcal/mol gewählt. Damit lassen sich anhand des Versuchsplans die dipolaren von den apolaren Lösungsmitteln leicht unterscheiden. Die Grenze der gesamten spezifischen WW-Energie als Summe von vdW- und Coulomb-Energien wurde auf $-4,5$ kcal/mol, die Grenze für das Molvolumen auf $V_{\text{mol}} = 105 \text{ \AA}^3$ festgelegt. Die Kriterien für das Molvolumen und die WW-Energie wurden so gewählt, dass möglichst alle Felder besetzt werden konnten. Unter Berücksichtigung von Verfügbarkeit und Handhabbarkeit konnten aus der Lösungsmittel-Datenbank 40 Lösungsmittel für einen allgemeinen Versuchsplan (s. Abb. 6-6) gefunden werden, welche 12 verschiedene funktionelle Gruppen repräsentieren, so dass dieser Faktor ebenfalls ausreichend vertreten ist. Die Lösungsmittel sollten möglichst unterschiedliche Kombinationen der einzelnen Faktoren darstellen.

Da aus der Literatur und am ICT durchgeführten Messungen (s. Kp. 2.3) bekannt war, dass sich HNIW als Nitramin sehr gut in Acetaten und Ketonen löst, wurde versucht für jedes der 16 Felder des Versuchsplans einen Lösungsmittelvertreter aus der Gruppe der Acetate oder Ketone zu finden. Als Testversuche wurden weitere fünf Lösungsmittel (rot), Methylacetat, n-Butylacetat, IBMK, Acetylaceton und Ethanol als Vertreter eines Solvens mit schlechter Löslichkeit für HNIW mit in den Versuchsplan aufgenommen. Anhand dieser Substanzen sollte überprüft werden, ob die mit dem Versuchsplan erhaltenen Ergebnisse ausreichend gewesen wären, um die Ergebnisse mit anderen Lösungsmitteln vorherzusagen vor allem in

Bezug auf die Zielfaktoren Löslichkeit und Phasengehalt. Der Versuchsplan soll einen allgemeinen Plan für Nitramine darstellen als Ausgangspunkt für Modellierungsversuche.

		$\mu \leq 2,48 \text{ D}$		$\mu > 2,48 \text{ D}$	
		$V_m < 105 \text{ \AA}^3$	$V_m > 105 \text{ \AA}^3$	$V_m < 105 \text{ \AA}^3$	$V_m > 105 \text{ \AA}^3$
WW Energie > -4,5 kcal/mol	$E_T(30)$ -Wert < 40 kcal/mol	<i>Methylacetat</i> Wasser i-Propanol Dioxan Diethylether Chloroform <i>Ethanol</i> Diethylamin	Diisopropylether Paraldehyd Diethylcarbonat		Cyclohexanon
	$E_T(30)$ -Wert > 40 kcal/mol	Salpetersäure Methanol	4Methyl2pentanol	Methansulfon- säure Acetonitril Glycerol	Sulfolan <i>Acetylaceton</i>
WW-Energie < -4,5 kcal/mol	$E_T(30)$ -Wert < 40 kcal/mol	$\mu \leq 2,48 \text{ D}$		$\mu > 2,48 \text{ D}$	
		$V_m < 105 \text{ \AA}^3$	$V_m > 105 \text{ \AA}^3$	$V_m < 105 \text{ \AA}^3$	$V_m > 105 \text{ \AA}^3$
	$E_T(30)$ -Wert > 40 kcal/mol	THF Ethylacetat	m-Xylol <i>n-Butylacetat</i>	Diethylketon	5-Nonanon <i>IBMK</i> Isopropylacetat
		Essigsäure	Gluconsäure Ethylacetoacetat	Ameisensäure DMSO Aceton PC γ -Butyrolacton DMF Propionaldehyd	ESA NMP Nitrobenzol Acetophenon Triethylenglykol Benzonitril Nitromethan

Abb. 6-6: allgemeiner 2⁴-Versuchsplan für Nitramine, die Testversuche sind rot gekennzeichnet.

6.4 Ergebnisse der quantitativen XRD-Phasenanalyse und Bestimmung der qualitativen Löslichkeit nach dem Versuchsplan

Die Ergebnisse der Phasenanalyse (in Gew. %) der bei RT und bei 60 °C umkristallisierten HNIW-Proben sind in den Tabellen Tab. 6-4 bis Tab. 6-7 neben den qualitativen Löslichkeitsangaben aufgelistet. Die Lösungsmittel sind nach der Polarität geordnet. In Tab. 6-4 sind die Ergebnisse aus polaren protischen Lösungsmitteln dargestellt. Tab. 6-5 enthält die Ergebnisse der Phasenanalyse aus unpolaren aprotischen Lösungsmitteln, Tab. 6-6 die aus Acetaten und Ketonen und Tab. 6-7 die von weiteren dipolaren aprotischen Lösungsmitteln.

Die Löslichkeit bezieht sich auf eine Konzentration von 200 mg ϵ -HNIW in 10 ml Lösungsmittel (s. 5.1.2) und wurde rein qualitativ bestimmt. Die Beobachtung, ob „löslich“ bzw. „unlöslich“ wurde mit „1“ bzw. unlöslich mit „0“ in die einzelnen Tabellen eingetragen. Diese Werte können damit für eine anschließende Modellierung direkt in das statistische Versuchsplanungsprogramm STAVEX eingelesen werden.

<i>Polare und protische Lösungsmittel</i>	<i>Phasengehalt [Gew.%]</i>				
	<i>löslich</i>	<i>ϵ-HNIW</i>	<i>α-HNIW</i>	<i>β-HNIW</i>	<i>γ-HNIW</i>
Methansulfonsäure	1	0	0	0	100
Methansulfonsäure 60 °C	1	Schwarze Lösung, Zersetzung			
Ameisensäure	1	0	34,5	62,5	3
Ameisensäure 60 °C	1	11,2	42,3	46,6	0
Essigsäure	0	100	0	0	0
Essigsäure 60 °C	0	99,1	0	0,1	0,79
Diethylamin	1	Schnelle Zersetzung			
Wasser	0	100	0	0	0
Wasser 60 °C	0	100	0	0	0
Methanol	0	100	0	0	0
Methanol 60 °C	0	98,4	0,28	0,2	1,1
Ethanol	0	99,87	0	0,13	0
Ethanol 60 °C	0	99,61	0,01	0,38	0
i-Propanol	0	100	0	0	0
i-Propanol 60 °C	0	99,94	0,06	0	0
4 Methyl-2-pentanol	0	100	0	0	0
4 Methyl-2-pentanol 60 °C	0	100	0	0	0
Triethylenglykol	1	Stabile gelbe Lösung			
Triethylenglykol 60 °C	1	Stabile gelbe Lösung			
Glycerol	0	100	0	0	0
Glycerol 60 °C	0	100	0	0	0

Tab. 6-4: Phasenanalyse nach Rietveld von HNIW, welches in polaren und protischen Lösungsmitteln behandelt wurde.

Zusammenfassung der Ergebnisse in polaren protischen Lösungsmitteln:

1. In den meisten polaren protischen Lösungsmitteln ist HNIW nahezu unlöslich, ausser in Methansulfonsäure, Ameisensäure und Triethylenglykol.
2. Mit Diethylamin ist HNIW unverträglich und zersetzt sich spontan unter Gasentwicklung in einer orangefarbenen Lösung nach dem Abdampfen zu einem braun-schwarzen polymeren Produkt.
3. In Triethylenglykol bildete sich eine gelbe stabile Lösung.
4. In Ameisensäure bei RT waren die α -Phase und die β -Phase zusammen mit wenigen Prozent an γ -Phase nachzuweisen. Die Rückwaage der in Ameisensäure bei 60 °C umgelagerten Probe ergab ein Gewicht von 161,2 Gew. % der Einwaage. Dies lässt auf einen Einbau des Lösungsmittels in das HNIW-Kristallgitter schliessen.
5. In i-Propanol bei 60 °C färbte sich die Lösung gelb, der Bodensatz blieb jedoch weiss.
6. Im Gegensatz zu allen anderen Alkoholen war das Pulver, welches in 4-Methyl-2-pentanol kristallisiert wurde, nicht elektrostatisch geladen.
7. In Methansulfonsäure bei RT bildete sich die γ -Phase, bei 60 °C bildete sich zunächst eine gelbe Lösung, welche sich nach mehreren Tagen Standzeit im Ofen bei 60 °C schwarz verfärbte, was auf eine langsame Zersetzung der HNIW-Moleküle schliessen lässt.

<i>Unpolare aprotische Lösungsmittel</i>	<i>Phasengehalt [Gew. %]</i>				
	<i>löslich</i>	<i>ϵ-HNIW</i>	<i>α-HNIW</i>	<i>β-HNIW</i>	<i>γ-HNIW</i>
Paraldehyd	0	100	0	0	0
Paraldehyd 60 °C	0	100	0	0	0
Chloroform	0	99,82	0,18	0	0
Chloroform 60 °C	0	99,75	0,25	0	0
Diethylether	0	100	0	0	0
Diethylether 60 °C	0	98,67	0,3	0	1,2
Diisopropylether	0	99,8	0,2	0	0
Diisopropylether 60 °C	0	99,85	0,15	0	0
m-Xylol	0	100	0	0	0
m-Xylol 60 °C	0	99,9	0,1	0	0
Dioxan	1	1,19	72,75	15,28	10,77
Dioxan 60 °C	1	1,2	71,2	15,26	12,3
THF	1	12,61	79,9	7,41	0,09
THF 60 °C	1	78,2	19,5	0	2,3

Tab. 6-5: Prozentuale Zusammensetzung von HNIW-Phasen nach Behandlung in unpolaren aprotischen Lösungsmitteln.

Zusammenfassung der Ergebnisse in unpolaren aprotischen Lösungsmitteln:

1. HNIW ist praktisch in allen unpolaren aprotischen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich, es sei denn, das Lösungsmittel besitzt wie Dioxan oder THF eine Ringstruktur. Diese beiden Solventien vermögen HNIW sehr gut zu lösen.
2. Sehr beachtenswert sind die ϵ -HNIW-Gehalte in THF bei RT und bei 60 °C umgelagerten HNIW-Pulvern. Offensichtlich übt die Temperatur einen erheblichen Einfluss auf die Phasenbildung in diesen Lösungsmitteln aus.
3. Bei 60 °C war in keinem Lösungsmittel, ausser in Paraldehyd, die reine ϵ -HNIW-Phase nachzuweisen. Es fanden sich Spuren von α -HNIW oder γ -HNIW.
4. Die Rückwaage in Dioxan bei RT und bei 60 °C deuten auf den Einbau dieses Moleküles in die Kristallstruktur hin (Solvat). Die Phasenzusammensetzung in diesen beiden Proben ist nahezu identisch, so dass der Solvens-Einbau temperaturunabhängig ist.

<i>Dipolare aprotische Lösungsmittel</i>	<i>Phasengehalt [Gew.%]</i>				
	<i>löslich</i>	<i>ϵ-HNIW</i>	<i>α-HNIW</i>	<i>β-HNIW</i>	<i>γ-HNIW</i>
Methylacetat	1	98,49	1,51	0	0
Methylacetat 60 °C	1	2,61	35,11	62,3	0
Ethylacetat	1	88,6	9,9	1,5	0
Ethylacetat 60 °C	1	92	1,2	0	6,9
n-Butylacetat	1	97,9	4	1,79	0
n-Butylacetat 60 °C	1	80,6	9,8	4,8	4,7
Isopropylacetat	1	16,8	19,7	63,4	0
Isopropylacetat 60 °C	1	2,96	0,2	96,85	0
ESA	1	5	0	47	48
ESA 60 °C	1	13,5	82,6	2,4	1,5
Acetylaceton	1	9,43	6,74	83,8	0
Acetylaceton 60 °C	1	1,67	85,2	10,5	2,68
Ethylacetoacetat	1	14	49,4	36,45	0
Ethylacetoacetat 60 °C	1		Gelbe Lösung		
Aceton	1	5,61	90,9	3,2	0,31
Aceton 60 °C	1	78,2	7,4	8,4	6,1
IBMK	1	34,8	13,5	19,9	31,9
IBMK 60 °C	1	24,36	4,49	71,1	0
5-Nonanon	1	98,76	1,24	0	0
5-Nonanon 60 °C	1		Gelbe Lösung		
Diethylketon	1	97,4	2,6	0	0
Diethylketon 60 °C	1	0	87	12,7	0,3

Tab. 6-6: Phasenanalyse von HNIW nach Behandlung in Acetaten und Ketonen.

Bei den dipolar aprotischen Lösungsmitteln ist festzustellen, dass die Temperatur einen bedeutenden Einfluss auf die Phasengehalte der jeweiligen Proben ausübt. Während die Ausbeute an ϵ -HNIW aus einer in Aceton bei $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisierten Probe sich drastisch erhöht, sind in anderen Proben bei dieser Temperatur nur noch geringe Mengen an ϵ -HNIW nachzuweisen, z. B. in Methylacetat. Die HNIW γ -Phase wird bevorzugt bei höheren Temperaturen gebildet.

<i>Dipolare aprotische Lösungsmittel</i>	<i>Phasengehalt [Gew. %]</i>				
	<i>löslich</i>	<i>ϵ-HNIW</i>	<i>α-HNIW</i>	<i>β-HNIW</i>	<i>γ-HNIW</i>
DMSO	1	1,4	77,8	20,8	0
DMSO 60 °C	1	orangefarbene Lösung			
NMP	1	11	0	55,2	33,8
NMP 60 °C	1	2,7	0,95	0	96,4
Cyclohexanon	1	0,98	2,32	96,7	0
Cyclohexanon 60 °C	1	21,4	4,7	30,6	43,3
Nitromethan	1	54	46	0	0
Nitromethan 60 °C	1	6,4	85,7	4,9	3
γ -Butyrolacton	1	2,55	93,72	3,73	0
γ -Butyrolacton 60 °C	1	0	100	0	0
DMF	1	27,9	3,2	68,9	0
DMF 60 °C	1	15,9	0	38,1	46
Sulfolan	0	Smp. Sulfolan: 35 °C			
Sulfolan 60 °C	1	stabile Lösung			
PC	1	Gelbliche Lösung			
PC 60 °C	1	Gelbliche Lösung			
Nitrobenzol	1	32,6	8,22	57,2	2,01
Nitrobenzol 60 °C	1	Gelbe Lösung			
Diethylcarbonat	1	1,56	29,9	68,9	0
Diethylcarbonat 60 °C	1	72,9	21,9	3,6	1,5
Propionaldehyd	1	6,7	88,9	4,4	0
Propionaldehyd 60 °C	1	keine Probe, Sdp. Propionaldehyd: 47 °C			
Acetophenon	1	4,6	0	0	95,4
Acetophenon 60 °C	1	Gelbe Lösung			
Benzonitril	1	0	11,8	88,2	0
Benzonitril 60 °C	1	orangefarbene Lösung			
Acetonitril	1	0,91	99,09	0	0
Acetonitril 60 °C	1	8,6	88	3,3	0

Tab. 6-7: Prozentuale Zusammensetzung von HNIW-Phasen nach Umkristallisierung in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln.

In den meisten Proben waren hohe Ausbeuten an β -HNIW zu finden. Aus Acetonitril bei RT entstand zu über 99 Gew. % α -HNIW. Nur aus einer in Diethylcarbonat bei $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisierten Probe war eine hohe Ausbeute an ε -HNIW nachzuweisen.

Zusammenfassung der Ergebnisse in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln:

1. In allen dipolaren aprotischen Lösungsmitteln ist HNIW löslich. Mit manchen Lösungsmitteln, wie z. B. Sulfolan oder Propylencarbonat bilden sich wie in Triethylenglykol stabile gelbliche Lösungen, in Nitrobenzol entsteht erst bei einer Temperatur von $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine gelbe Lösung.
2. Aus NMP, DMF, DMSO, γ -Butyrolacton und Cyclohexanon entstehen weiss-gelbe bis orange-braune Kristalle, welche als „Charge-Transfer“ Komplexe identifiziert wurden [34]. Versetzt man HNIW mit DMSO, so entsteht zunächst eine gelb-orangefarbene Lösung, welche sich nach einigen Stunden braun verfärbt. Nach wenigen Tagen erstarrt eine braune glasartige Substanz. Lässt man diese an Luft mehrere Wochen stehen, so bilden sich an der Oberfläche zunächst weisse Ausblühungen bis schliesslich aus dem amorphen Körper ein feinkristallines weisses Pulver entsteht.
3. Aus Propionaldehyd bilden sich bei RT leuchtend gelbgefärbte und aus Diethylketon erst bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ dunkle Kristalle. In allen Lösungsmitteln, welche zwei benachbarte Ketogruppen besitzen, z. B. Essigsäureanhydrid, Acetylaceton und Ethylacetoacetat entstehen ebenfalls gelb-orangefarbene Kristalle.
4. Durch Rückwaage der umkristallisierten Proben konnte in manchen HNIW-Proben eine Gewichtszunahme festgestellt werden, z. B. in Acetylaceton bei RT (+ 13,1 Gew. %), Acetonitril (+ 4 Gew. %), Diethylketon bei RT (+ 12 Gew. %) oder besonders auffällig, in Propionaldehyd bei RT (+ 51,7 Gew. %).
5. Der höchste Gehalt an ε -HNIW Phase wurde mit den Lösungsmitteln Methylacetat bei RT (98,49 Gew. %) und bei 5-Nonanon bei RT (98,76 Gew. %) erhalten.
6. Ist die Probe orange oder braun gefärbt, so ist immer die Hochtemperatur γ -Phase nachzuweisen, was auf eine beginnende Zersetzung hindeutet, in gelb-gefärbten Kristallen ist immer die α -Phase vorhanden.

6.5 Kristallisation bei optimierter Temperatur

Die meisten Proben sind nach dem Umkristallisieren bei $T = 60\text{ °C}$ gelblich gefärbt. Deshalb erschien es sinnvoll, einige Lösungsmittelversuche bei einer niedrigeren Temperatur von $T = 50\text{ °C}$ zu wiederholen. Die zusätzlichen Messungen in Solventien mit einer hohen Löslichkeit für HNIW (gelb unterlegt) wurden zum Vergleich in Tab. 6-8 den bisherigen gegenübergestellt.

<i>Lösungsmittel</i>	<i>T [°C]</i>	<i>Phasengehalt [Gew.%]</i>			
		<i>ε-HNIW</i>	<i>α-HNIW</i>	<i>β-HNIW</i>	<i>γ-HNIW</i>
	<i>RT</i>	98,76	1,24	0	0
5-Nonanon	50	99,94	0,06	0	0
	60	Gelbe Lösung			
	<i>RT</i>	97,4	2,6	0	0
Diethylketon	50	0	0	14	86
	60	0	87	12,7	0,3
	<i>RT</i>	98,49	1,51	0	0
Methylacetat	50	99,3	0,7	0	0
	60	2,61	35,11	62,3	0
	<i>RT</i>	23,12	76,13	0,75	0
n-Butylacetat	50	99,72	0,14	0	0
	60	80,66	9,8	4,8	4,7
	<i>RT</i>	12,61	79,9	7,41	0,09
THF	50	99,59	0,41	0	0
	60	78,2	19,5	0	2,3

Tab. 6-8: ergänzende Optimierungs-Versuche (gelb unterlegt) bei $T = 50\text{ °C}$.

Ausser in der mit Diethylketon behandelten Probe konnte in allen Fällen die Ausbeute an ϵ -HNIW durch eine Umkristallisierung bei $T = 50\text{ °C}$ mit nahezu 100 % iger polymorpher Reinheit gesteigert werden. Bei dieser Temperatur scheint die ϵ -Phase die bevorzugt gebildete Phase zu sein. Als weitere Phase sind in diesen Proben nur Spuren von α -HNIW nachzuweisen. Bei Temperaturen von $T = 60\text{ °C}$ kann aus Lösung schon die γ -Phase entstehen. Bei weiterer Optimierung wäre damit eine Methodik gefunden, mit der man phasenreine Impfkristalle der HNIW ϵ -Phase herstellen oder das bisherige Herstellungsverfahren wesentlich vereinfachen könnte. Dies besteht aus einer Kombination aus einem Solvens-Antisolvens-Verfahren mit zusätzlicher Impfkristallisation (s. Kp. 2.1).

Nach den Optimierungsversuchen und den Ausbeuten bei $T = 50\text{ °C}$ (s. Kp. 6.5) zu urteilen, übt die Temperatur einen erheblichen Einfluss auf die Polymorphie von HNIW aus. Wie die Phasenanalyse der HNIW-Proben mit der Röntgenbeugung und die Wiederholungsversuche bei $T = 50\text{ °C}$ zeigten, bewirkt eine Temperaturerhöhung in bestimmten Lösungsmitteln auch eine z. T. deutliche Erhöhung der Ausbeute an ϵ -HNIW.

6.6 Kristallisation aus Lösungsmittel-Mischungen

Um alternative Kristallisationsverfahren zu den bisherigen auf Ethylacetat basierenden Mischungen zu finden, wurden Lösungsmittel-Mischungen mit verschiedenen Acetaten getestet. Die besten Ergebnisse in Bezug auf eine hohe Ausbeute an ϵ -HNIW wurden mit t-Butylacetat-Mischungen erzielt und mit den entsprechenden Ethylacetat-Mischungen verglichen (s. Tab. 6-9 und Tab. 6-10).

Mischungen	T [°C]	Phasengehalt [Gew. %]			
		ϵ-HNIW	α-HNIW	β-HNIW	γ-HNIW
Ethylacetat/					
Ameisensäure	30	0	35	58,7	6,3
Eisessig	30	12,8	77,5	9,8	0
	50	2,3	85,7	6,3	5,7
Propionsäure	30	14	82,7	1,5	1,8
	50	0,2	68,8	28,5	2,5
Ethylacetat/					
i-Propanol	30	62,4	22,2	15,4	0
	50	0	19,3	75,6	5,2
t-Butanol	30	0	68,8	28,5	2,5
	50	6,4	54,7	33,4	5,4
t-Amylalkohol	30	8,4	77,8	12,2	1,5
	50	24,9	0	71,7	3,3
Ethylacetat/					
Diisopropylether	30	92,2	6,6	0	1,2
	50	25,7	29,7	43,3	1,2

Tab. 6-9: HNIW-Phasenzusammensetzungen aus Ethylacetat-Mischungen.

Bei den Ethylacetat-Mischungen in Tab. 6-9 wurde die höchste Ausbeute an ϵ -HNIW mit 92 Gew. % aus einer Mischung aus Ethylacetat und Diisopropylether erzielt.

Mischungen	T [°C]	Phasengehalt [Gew. %]			
		ϵ -HNIW	α -HNIW	β -HNIW	γ -HNIW
t-Butylacetat/					
Ameisensäure	30	8,8	35,7	55,5	0
Eisessig	30	11,9	73,7	14,3	0
	50	3,6	91,3	3,3	1,7
Propionsäure	30	50,4	44,5	0	5,1
	50	62,5	6,9	0	30,6
t-Butylacetat/					
2-Methyl-3-butin-2-ol	30	99,74	0,26	0	0
	50	97	0	0	3
i-Propanol	30	92,3	2,6	4,4	0,8
	50	48,9	30,4	20,3	0,4
4-Methyl-2-pentanol	30	50,6	1,23	48,2	0
	50	74,3	0	4	21,7
t-Amylalkohol	30	98,3	0	0	1,7
	50	26,9	0,6	39,8	12,7
Ethanol	30	68,9	4,82	26,94	0
t-Butanol	50	96,1	3,9	0	0
t-Butylacetat/					
Diisopropylether	30	99,1	0	0,1	0,8
	50	82,4	3,3	5,8	8,5
Paraldehyd	30	94,6	2,9	0,7	1,9
	50	95,2	2,3	2,5	0
Toluol	30	56,2	0	10,33	33,5
	50	96,9	0	1,2	1,9

Tab. 6-10: HNIW-Phasenzusammensetzungen aus t-Butylacetat-Mischungen.

Aus Mischungen scheint die HNIW- ϵ -Phase eher bei RT und nicht wie bei reinen Lösungsmitteln bei T = 50 °C bevorzugt gebildet zu werden. Den höchsten Gehalt an ϵ -HNIW mit 99,74 Gew. % konnte aus einer Mischung aus t-Butylacetat und 2-Methyl-3-butin-2-ol bei T = 30 °C erzielt werden. Mischungen aus t-Butylacetat mit einem Antisolvens erzielten in allen Versuchen eine höhere Ausbeute an ϵ -HNIW als in den analogen Ethylacetat-Mischungen. Diese Erkenntnis ist bedeutend im Hinblick darauf, dass die bisher bekannten, in der Literatur beschriebenen Umkristallisierungsversuche zur Herstellung von ϵ -HNIW auf Ethylacetat-Mischungen basieren.

6.7 Thermische und mechanische Eigenschaften ausgewählter ϵ -HNIW-Proben

Die Schlag- und Reibempfindlichkeit wurde in HNIW-Proben bestimmt, welche mindestens 80 Gew. % ϵ -HNIW enthielten und keine Gelbfärbung aufwiesen. Sie wurden nach funktionellen Gruppen geordnet. In Tab. 6-11 sind die Ergebnisse der Untersuchung der mechanischen Empfindlichkeit mittels Reib- und Fallhammertest zusammengestellt. Zusätzlich wurde in diesen Proben die thermische Stabilität gemessen, indem die Umwandlungstemperaturen von der ϵ - in die γ -Phase aus DSC-Messungen bestimmt wurden.

<i>Lösungsmittel</i>	<i>Schlagempfindlichkeit [Nm]</i>	<i>Reibempfindlichkeit [N]</i>	<i>DSC $\epsilon \rightarrow \gamma T_{Um}$ [°C]</i>
Original ϵ -HNIW gemahlen	4	60	166,7
Ketone			
5-Nonanon (50 °C)	3	54	173,03
Acetate			
Ethylacetat (RT)	2	54	148,09
n-Butylacetat (RT)	3	48	164
Ether			
Diisopropylether (60 °C)	2	66	166,55
Paraldehyd (60 °C)	3	54	163,25
Cl-haltige			
Chloroform (60 °C)	2	60	171,94
Alkohole			
t-Amylalkohol (60 °C)	2	48	169,79
i-Propanol (RT)	4	48	168,95
Wasser (60 °C)	4	72	171
Mineralsäuren			
Salpetersäure konz. (60 °C)	7	72	176,76

Tab. 6-11: physikalische Eigenschaften ausgewählter HNIW-Proben.

In der Tabelle sind diejenigen Proben aufgelistet, bei denen nach einwöchiger Lagerung unter dem entsprechenden (Anti)lösungsmittel signifikante Veränderungen der mechanisch-thermischen Eigenschaften festzustellen waren. Aus der Gruppe der Acetate, welche gute Lösungsmittel für HNIW darstellen, war bei höheren Temperaturen kein ϵ -HNIW in ausreichendem Masse erhältlich. Es ist eindeutig zu erkennen, dass sich die mechanischen und

thermischen Eigenschaften von HNIW in Abhängigkeit vom (Anti)Lösungsmittel und Temperatur verändern. Die Untersuchungen mit der DSC ergaben bei dem Original-Pulver ein endothermes Peakmaximum bei $T = 166,7 \text{ }^\circ\text{C}$, welches die Umwandlung $\varepsilon \rightarrow \gamma$ -HNIW darstellt. Eine Erhöhung der $\varepsilon \rightarrow \gamma$ Umwandlungstemperatur und Verringerung der Reibempfindlichkeit tritt nur in Rekristallisationen² bei erhöhten Temperaturen ein. Die entsprechenden Felder wurden in der Tabelle farbig markiert. Nur bei einer Lagerung unter Alkoholen ist schon bei RT eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur festzustellen. Die Reibempfindlichkeit scheint sich dagegen in unpolaren (Anti)lösungsmitteln (Ether- und Chlor-haltigen) oder in Lösungsmitteln mit unpolaren Gruppen (Acetate und längerkettige Alkohole) zu verschlechtern.

Mit Ausnahme der mit HNO_3 konz. behandelten Probe war in keiner der rekristallisierten Proben eine Verringerung der Schlagempfindlichkeit festzustellen. Die in HNO_3 konz. rekristallisierte Probe wurde aufgrund ihres aussergewöhnlichen mechanischen und thermischen Verhaltens eingehender untersucht; 10 mg der HNIW-Probe wurden in 0,5 ml Aceton gelöst, mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt, mittels Teflonfilter filtriert und der Nitratgehalt per Ionen-Chromatographie bestimmt. Der Nitratgehalt betrug 5 Gew. %. Bei einer Blindprobe mit dem Original ε -HNIW konnte im Gegensatz dazu kein Nitrat nachgewiesen werden.

² Auf den Prozess der Rekristallisation wird ausführlich in Kp. 7.6 eingegangen

6.8 Auswertung der Versuchsplandaten mit STAVEX

Aus der Kombination der Ergebnisse der Phasenanalyse nach dem Versuchsplan und den Computer-Simulationen lassen sich mit Unterstützung des Versuchplanungsprogramms STAVEX nun durch eine Diskriminanzanalyse aus einer Vielzahl von Faktoren diejenigen mit dem grössten Einfluss auf eine bestimmte Zielgrösse, in diesem Fall Löslichkeit und hohe Ausbeute an ε -HNIW, ermitteln. Um eine Diskriminanzanalyse mit STAVEX durchzuführen, ist jedoch eine Mindestanzahl von 39 Messwerten nötig. Von den insgesamt 45 durchgeführten Versuchen (40 Lösungsmittel nach Versuchsplan + 5 Testversuche) waren für manche Lösungsmittel keine Lösungsmittelparameter vorhanden. Von den Lösungsmitteln Paraldehyd, Gluconsäure und Salpetersäure waren weder Angaben zur relativen Permittivität ε_r noch zum Brechungsindex n bekannt, sodass für diese Lösungsmittel sämtliche Werte zur Polarität und Polarisierbarkeit nicht berechnet werden konnten (s. Anhang Kp. 10.7.1). In Tab. 6-12 sind alle Lösungsmittelparameter als potentielle Einflussfaktoren und die jeweils vorhandenen Messwerte aufgelistet.

Anzahl der Messwerte (Versuchsplan + Testversuche)			
45	$45 > x > 39$	39	< 39
Dipolmoment μ	Dampfdruck p	Dielektrizitäts-	Lewis-Säure/Basen-
HOMO-Energie	Brechungsindex n	konstante ε_r	stärke AN und DN
LUMO-Energie	Refraktion II	Polarität Y	Kamlet-Taft-Para-
Dichte ρ	molare Polarisier-	Kirkwood Funktion g	meter α und β
Molgewicht M	barkeit α	Molare Polarisation P	Viskosität η
Molvolumen V_{mol}	Molrefraktion R_D	$E_T(30)$ -Wert	Oberflächen-
Moleküloberfläche O_{Con}	Hildebrand-Para-		spannung γ
Nichtbindende Energie	meter δ_H		Verdampfungs-
(E_{tot} , E_{vdW} , E_{Coul})			enthalpie ΔH ,
spezifische Wechselwir-			innere Energie der
kungsenergie WW_{tot} ,			Verdampfung ΔU
WW_{vdW} , WW_{Coul}			
13 Faktoren	6 Faktoren	5 Faktoren	8 Faktoren

Tab. 6-12: Vollständigkeit der Messwerte in Abhängigkeit der Faktoren.

Von 8 Faktoren (grau unterlegt) sind zu wenig Daten (< 39) verfügbar, als dass mit ihnen eine Diskriminanzanalyse zur Ermittlung der Hauptfaktoren möglich wäre. Da aber die Viskosität mit dem Molgewicht und die Oberflächenspannung, die Verdampfungsenthalpie und die

innere Energie der Verdampfung mit dem Hildebrand-Parameter korrelieren (s. Gl. 3-2), sind sie indirekt in dem Versuchsplan vertreten. Falls die Lewis Säure- bzw. Basenstärke einen Einfluss auf die Zielgrößen haben sollte, müsste von STAVEX der $E_T(30)$ -Wert als wichtiger Faktor ermittelt werden. In diesem Fall müsste man den Einfluss der Lewis Säure- bzw. Basenstärke mit den vorhandenen Daten grafisch untersuchen.

Erschwerend kommt hinzu, dass aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen die LUMO-Energien und die nichtbindenden Energien (E_{tot} , E_{vdW} , E_{Coul}) von dem STAVEX-Programm nicht eingelesen werden können. Die Bildung des Betrages würde in diesen Fällen aus physikalisch-chemischer Sicht keinen Sinn machen, sodass evtl. Einflüsse dieser Faktoren separat untersucht werden müssen.

Eine Diskriminanzanalyse konnte somit nur für 20 Faktoren und 39 Messwerten für die Zielgrößen Löslichkeit und ε -HNIW-Ausbeute durchgeführt werden.

6.8.1 Berechnung der Einflussfaktoren für den Zielfaktor: Löslichkeit

Mithilfe einer Diskriminanzanalyse wurden zunächst die wichtigsten Einflussfaktoren bestimmt, welche für die Löslichkeit von HNIW verantwortlich sind. STAVEX ermittelte aus 20 Lösungsmittelparametern und Wechselwirkungsenergien nur folgende drei Faktoren als wichtige Größen:

- 1. Coulomb Wechselwirkungsenergie**
- 2. Dipolmoment**
- 3. Lösungsmittelpolarität $E_T(30)$ -Wert**

Da von diesen Faktoren die Werte zu Methansulfonsäure, Propionaldehyd und 4-Methyl-2-pentanol bekannt sind, wurden diese Lösungsmittel zusätzlich in die STAVEX Auswertung mit aufgenommen und mit jetzt 42 Messwerten eine Modelldiagnose durchgeführt.

Mithilfe einer Modelldiagnose und einer Analyse der Klassifikationen (s. Tab. 6-13) wurde untersucht, ob die Löslichkeit von HNIW in einem bestimmten Solvens vorhersagbar ist.

Tab. 6-13 fasst die STAVEX-Ergebnisse zum Zielfaktor „Löslichkeit“ zusammen. Die Beobachtung „0“ bzw. „1“ bedeutet HNIW ist „unlöslich“ bzw. „löslich“ in dem jeweiligen Lösungsmittel.

<i>Run</i>	<i>Lösungsmittel</i>	<i>Beobachtung</i>	<i>Wahrsch.</i>	<i>Vorhersage</i>	<i>Wahrsch.</i>
1	4-Methyl-2-pentanol	0	0,5910	0	0,5910
2	5-Nonanon	1	0,9990	1	0,9990
3	Aceton	1	0,9970	1	0,9970
4	Acetonitril	1	0,9474	1	0,9474
5	Acetophenon	1	0,9984	1	0,9984
6	Acetylaceton	1	0,9931	1	0,9931
7	Ameisensäure	1	0,9725	1	0,9725
8	Benzonitril	1	0,9997	1	0,9997
9	Chloroform	0	0,9992	0	0,9992
10	Cyclohexanon	1	0,9993	1	0,9993
11	Diethylamin	1	0,2697	0	0,7303
12	Diethylcarbonat	1	0,9874	1	0,9874
13	Diethylether	0	0,8766	0	0,8766
14	Diethylketon	1	0,9989	1	0,9989
15	Diisopropylether	0	0,9185	0	0,9185
16	DMF	1	0,9997	1	0,9997
17	DMSO	1	0,9977	1	0,9977
18	Dioxan	1	0,0535	0	0,9465
19	Essigsäure	0	0,9288	0	0,9288
20	ESA	1	0,9969	1	0,9969
21	Ethanol	0	0,9986	0	0,9986
22	Ethylacetat	1	0,9954	1	0,9954
23	Ethylacetoacetat	1	0,9846	1	0,9846
24	γ -Butyrolacton	1	0,9961	1	0,9961
25	Glycerol	0	0,5620	0	0,5620
26	IBMK	1	0,9983	1	0,9983
27	i-Propanol	0	0,9787	0	0,9787
28	Isopropylacetat	1	0,9996	1	0,9996
29	Methanol	0	1,0000	0	1,0000
30	Methansulfonsäure	1	0,2465	0	0,7535
31	Methylacetat	1	0,9933	1	0,9933
32	m-Xylol	0	0,9804	0	0,9804
33	n-Butylacetat	1	0,9906	1	0,9906
34	Nitrobenzol	1	0,9998	1	0,9998
35	Nitromethan	1	0,9994	1	0,9994
36	NMP	1	0,9554	1	0,9554
37	Propionaldehyd	1	0,9961	1	0,9961
38	PC	1	0,9996	1	0,9996
39	Sulfolan	0	0,9991	0	0,9991
40	THF	1	0,9462	1	0,9462
41	Triethylglykol	1	0,9265	1	0,9265
42	Wasser	0	1,0000	0	1,0000

Tab. 6-13: STAVEX-Korrelation zwischen Lösungsmittel und dem Zielfaktor Löslichkeit.

Ausnahmen bildeten Dioxan, Diethylamin und Methansulfonsäure (gelb unterlegt), bei denen eine hohe Löslichkeit beobachtet wurde, wogegen STAVEX eine schlechte Löslichkeit von

HNIW in diesen Lösungsmitteln voraussagt. Eine mögliche Erklärung für diese Nicht-Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Vorhersage wird in Kp. 7.2.3 gegeben.

STAVEX versucht eine Korrelation zwischen den Parameterwerten des jeweiligen Lösungsmittels mit der beobachteten Löslichkeit zu erstellen. Bei gelungener Anpassung sind somit Vorhersagen zur Löslichkeit von HNIW in Abhängigkeit der Parameterwerte möglich. Diese Tabelle stellt gleichzeitig die Löslichkeit von HNIW in einem gegebenen Lösungsmittel bei einer bestimmten Konzentration (s. 5.1.2) in Abhängigkeit der funktionellen Gruppe dar. Eine Analyse der Klassifikation überprüft, ob Vorhersagen (probabilistisch) mit den Beobachtungen, in diesem Fall „löslich“ oder „unlöslich“ übereinstimmen. Der Anteil der korrekt klassifizierten Runs betrug 0,929 (probabilistisch: 0,906).

Die Kreuzvalidierung ergab einen Anteil von 0,833 korrekt klassifizierter Runs (probabilistisch: 0,803). Der Test auf Gleichheit der Varianzen ergab mit $p = 0,17$ keine Anzeichen für ungleiche Varianzen.

Es konnten jetzt neben den Haupteffekten die jeweiligen Koeffizienten einer linearen Regressionsgleichung bestimmt werden. In einem zweiten Schritt konnten durch eine Optimierung auch die quadratischen Wechselwirkungen zwischen den drei Haupteinflussfaktoren bestimmt und die Koeffizienten a_j für ein Polynom 2. Ordnung ermittelt werden, welches die Löslichkeit von HNIW in Abhängigkeit von den Einflussfaktoren beschreibt.

Konstante	$a_0 = 1,8963$		
Haupteffekte:		Quadratische Interaktionen	
WW _{Coul}	$a_1 = 1,4557$	WW _{Coul} ²	$a_{11} = -3,5297$
Dipolmoment μ	$a_2 = 1,762$	μ^2	$a_{22} = -2,625$
E _T (30)-Wert	$a_3 = -2,0614$	E _T (30) ²	$a_{33} = -1,1486$
		WW _{Coul} x μ	$a_{12} = 0,2273$
		WW _{Coul} x E _T (30)	$a_{13} = 1,4892$
		μ x E _T (30)	$a_{23} = 3,6311$

Die Bewertung der Modelldiagnose nach STAVEX zeigt, dass die Löslichkeit von HNIW sehr gut in Abhängigkeit von nur drei Lösungsmittelparametern beschrieben werden kann. Die zusammenfassende Modelldiagnose ergab:

Anteil korrekter Klassifikationen: sehr gut
Kreuzvalidierung: gut
Gleichheit der Varianzen: ja

Durch Vergleich der Lösungsmittelparameterwerte der nun bekannten Einflussfaktoren mit der qualitativen Löslichkeit, können jetzt quantitative Ausschlusskriterien für den Faktor „Löslichkeit“ ermittelt werden.

Einflussfaktor

1. Dimroth Reichardt $E_T(30)$ -Wert und Dipolmoment

Die Lösungsmittelpolarität hat in Verbindung mit dem Dipolmoment einen sehr grossen Einfluss auf die Löslichkeit. Bei einem hohem $E_T(30)$ -Wert (> 40 kcal/mol) *und* einem hohem Dipolmoment, steigt die Löslichkeit von HNIW in einem dipolaren aprotischen Lösungsmittel. Da der $E_T(30)$ -Wert mit vielen anderen Lösungsmittelparametern korreliert u. a. mit der Lewis-Säure- und Basenstärke oder der relativen Permittivität ϵ_r , ist es nicht überraschend, dass der $E_T(30)$ -Wert ein bedeutender Einflussfaktor darstellt. Im folgenden wurde deshalb die Abhängigkeit der Löslichkeit von HNIW als Funktion der Lewis-Säure- bzw. Basenstärke untersucht, welche als Einflussfaktoren mangels vorhandener Daten nur indirekt über den $E_T(30)$ -Wert in dem Versuchsplan vertreten waren.

2. Lewis-Säure-Basen-Stärke (Gutmann AN- und DN-Werte) in Kombination mit Dipolmoment μ [D] des Lösungsmittels

Ersetzt man die $E_T(30)$ -Werte durch die entsprechenden Gutmann AN- und DN-Werte eines Lösungsmittels, soweit vorhanden, so lassen sich folgende Aussagen treffen:

- a) HNIW löst sich immer, außer in Ethern, wenn $DN > AN$
- b) HNIW ist löslich, falls $AN > DN$ und $\mu > 2,9$ D
- c) HNIW ist löslich, wenn $AN > 80$

Die Tatsache, dass sich HNIW sowohl in Lewis-Basen, als auch in sehr starken Lewis-Säuren löst, deutet auf zwei verschiedene Lösungsmechanismen hin. Eine Erklärung für die beiden Lösungsmechanismen wird in Kp. 7.1.2 gegeben.

3. Coulomb-Wechselwirkungsenergie

HNIW löst sich nur in Lösungsmitteln mit einer mittleren Coulomb-Wechselwirkungsenergie mit ϵ -HNIW von:

$$WW_{\text{Coul}} < - 0,5 \text{ kcal/mol}$$

Nach diesem Kriterium fallen Ether, bei denen $DN > AN$ (s. o.), z. B. Diethylether, durch das Raster und kommen als Lösungsmittel für HNIW nicht mehr in Frage (s. Abb. 6-7). Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie scheint der wichtigste Faktor zur Beschreibung der Löslichkeit von HNIW zu sein.

Man kann nun aufgrund der bekannten Einflussfaktoren jetzt Rückschlüsse ziehen auf Lösungsmittelgruppen, welche die ermittelten Kriterien erfüllen.

4. Funktionelle Gruppen

Über die Löslichkeit von HNIW in Abhängigkeit von der funktionellen Gruppe des Lösungsmittels lassen sich folgende Aussagen treffen:

- HNIW löst sich allgemein in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln, z. B. in Acetaten, Ketonen, Aldehyden, Malonaten, Carbonaten, aber auch in Aminen, Amiden, Nitrilen, Ethylenglykolethern und substituierten Aromaten.
- HNIW löst sich nur gering in Alkoholen, ist aber in sehr starken Lewis-Säuren löslich.
- HNIW ist unlöslich in Ethern, Kohlenwasserstoffen und unsubstituierten Aromaten.

Im Vergleich zum SNPE Datenblatt (s. Kp. 5.1.2) konnte neben Methansulfonsäure überraschenderweise die Gruppe der Ethylenglykolether als weitere Lösungsmittel für HNIW gefunden werden.

6.8.2 Berechnung der Einflussfaktoren für den Zielfaktor: hohe Ausbeute an ϵ -HNIW

Zur Ermittlung der Einflussfaktoren zur Erzielung einer hohen Ausbeute an ϵ -HNIW wurde wieder eine Diskriminanzanalyse mit 20 Faktoren gemäss Tab. 6-12 durchgeführt. Die Ausbeuten an ϵ -HNIW in Antilösungsmitteln wurden generell auf „0“ gesetzt, da sonst keine vernünftige Modellanpassung möglich ist. Die HOMO-Energie wurde von STAVEX als „mögliche“, die Faktoren: Kirkwood-Funktion, $E_T(30)$ -Wert, Dampfdruck, Dipolmoment, Molvolumen und Moleküloberfläche als „wahrscheinlich“ wichtige Einflussgrössen ermittelt.

Tab. 6-14 zeigt die Ausbeuten an ϵ -HNIW und die Vorhersage bzw. die Modellabweichungen mit den ermittelten Faktoren. Die Ergebnisse wurden nach Lösungsmittelgruppen geordnet:

Lösungsmittel	Messwert	Vorhersage	Modellabweichung
Nitrile			
Acetonitril	0,91	8,6502	-7,7402
Benzonitril	0	11,4821	-11,4821

Schwefelhaltige			
DMSO	1,4	1,8689	-0,4689
Sulfolan	0	-3,4705	3,4705

Amine und Amide			
Diethylamin	0	0,1909	-0,1909
DMF	27,9	26,3648	1,5352

Nitrohaltige			
Nitrobenzol	32,6	25,1362	7,4638
Nitromethan	54	44,1994	9,8006

Carbonate			
PC	0	9,0533	-9,0533
Diethylcarbonat	1,56	2,3836	-0,8236

Ether und Cl-haltige			
THF	12,61	15,1543	-2,5443
m-Xylol	0	-1,1041	1,1041
Dioxan	1,19	2,0484	-0,8584
Diisopropylether	0	0,3043	-0,3042
Chloroform	0	-3,0921	3,0921
Diethylether	0	0,3949	-0,3949

Alkohole			
Wasser	0	-0,7588	-0,7588
Methanol	0	0,6862	-0,6862
Ethanol	0	4,8663	-4,8663
i-Propanol	0	-1,6445	1,6445
Glycerol	0	3,2652	-3,2652
Triethylenglykol	0	-1,0172	1,0172

Carboxylsäuren			
Ameisensäure	0	-1,8504	1,8504
Essigsäure	0	-0,8034	0,8034

Ketone			
Aceton	5,61	4,1366	1,4734
Diethylketon	97,4	98,1137	-0,7137
IBMK	34,8	26,6848	8,1152
5-Nonanon	98,76	100,5177	-1,7577
Acetophenon	4,6	4,2246	0,3754
γ -Butyrolacton	2,55	-10,2251	12,7751
Acetylaceton	9,43	3,7208	5,7092
Cyclohexanon	0,98	8,1856	-7,2056
NMP	11	6,6546	4,3454

Acetate			
Ethylacetoacetat	14	14,0034	-0,0034
Methylacetat	98,49	96,8204	1,6696
Ethylacetat	88,6	89,0061	-0,4061
n-Butylacetat	97,9	96,8438	1,9562
Ethylacetoacetat	14	14,0034	-0,0034
ESA	5	21,4415	-16,4415

Tab. 6-14: Messwerte und Vorhersagen der Ausbeuten an ϵ -HNIW nach STAVEX.

Die Anpassung ist mit einem Bestimmtheitsmass von $R^2 = 0,9721$ nur mittelmässig, besonders in Nitrilen und in Molekülen mit substituierten Ringsystemen, z. B. in PC, ist die Anpassung nicht besonders gut. In Acetaten und Ketonen (gelb unterlegt) werden die geringsten Abweichungen zwischen Messwerten und Vorhersagen erzielt. Für die Haupteffekte konnten die Koeffizienten einer linearen Regressionsgleichung bestimmt werden (s. Tab. 6-15).

Konstante	a₀	8435
Haupteffekte		
Kirkwood Funktion g	a₁	-1,824E+04
$E_T(30)$ -Wert	a₂	-14,36
Dampfdruck p	a₃	-12,71
Dipolmoment μ	a₄	261,3
HOMO-Energie H	a₇	-853,4
Molvolumen V_{mol}	a₅	100,6
Oberfläche O_{Con}	a₆	-88,53

Tab. 6-15: Koeffizienten der Haupteffekte.

Durch eine Optimierung konnten auch die quadratischen Wechselwirkungen zwischen den Haupteinflussfaktoren bestimmt und die Koeffizienten a_j für ein Polynom 2. Ordnung ermittelt werden (s. Tab. 6-16).

	g	E_T(30)	p	μ	HOMO	V_{mol}	O_{Con}
g	-821,3	155	108,6	11,28	391,2	-67,26	122,5
E_T(30)		0,03295	-0,167	-2,314	-3,213	-1,336	0,923
p			0,207	-4,623	2,468	2,523	-2,419
μ				-29,85	18,19	7,081	-7,176
HOMO					46,5	8,001	-8,157
V_{mol}						3,894	-7,596
O_{Con}							3,653

Tab. 6-16: quadratische Wechselwirkungen zwischen Haupteinflussfaktoren für hohe Ausbeute von ϵ -HNIW Polymorph.

Die mittelmässige Anpassung lässt vermuten, dass wichtige Einflussfaktoren für Kristallisationsprozesse fehlen und nicht in dem Versuchsplan enthalten sind, z. B. die Temperatur. Die von STAVEX ermittelten Parameter Dampfdruck, Molvolumen und Moleküloberfläche lassen erkennen, dass kinetische Effekte, wie z. B. die Abdampfgeschwindigkeit des jeweiligen Lösungsmittels bei der Bildung der ϵ -Phase eine wichtige Rolle spielen.

Andere Parameter werden aufgrund mangelnder Korrelation von STAVEX nicht als Einflussfaktoren erkannt, z. B. die Coulomb-Wechselwirkungsenergie, welche laut STAVEX für die Löslichkeit genau wie der $E_T(30)$ -Wert und das Dipolmoment ein wichtiger Faktor ist. Warum dieser Faktor bei der Korrelation für „hohe Ausbeute an ϵ -HNIW“ nicht erkannt wird verdeutlicht Abb. 6-7, in der die Coulomb-Wechselwirkungsenergie gegen die Gesamt-Wechselwirkungsenergie aufgetragen ist und Lösungsmittel mit hohen Ausbeuten, Anti-lösungsmittel und der Bereich der stabilen Lösungen und Komplexbildungen eingetragen sind.

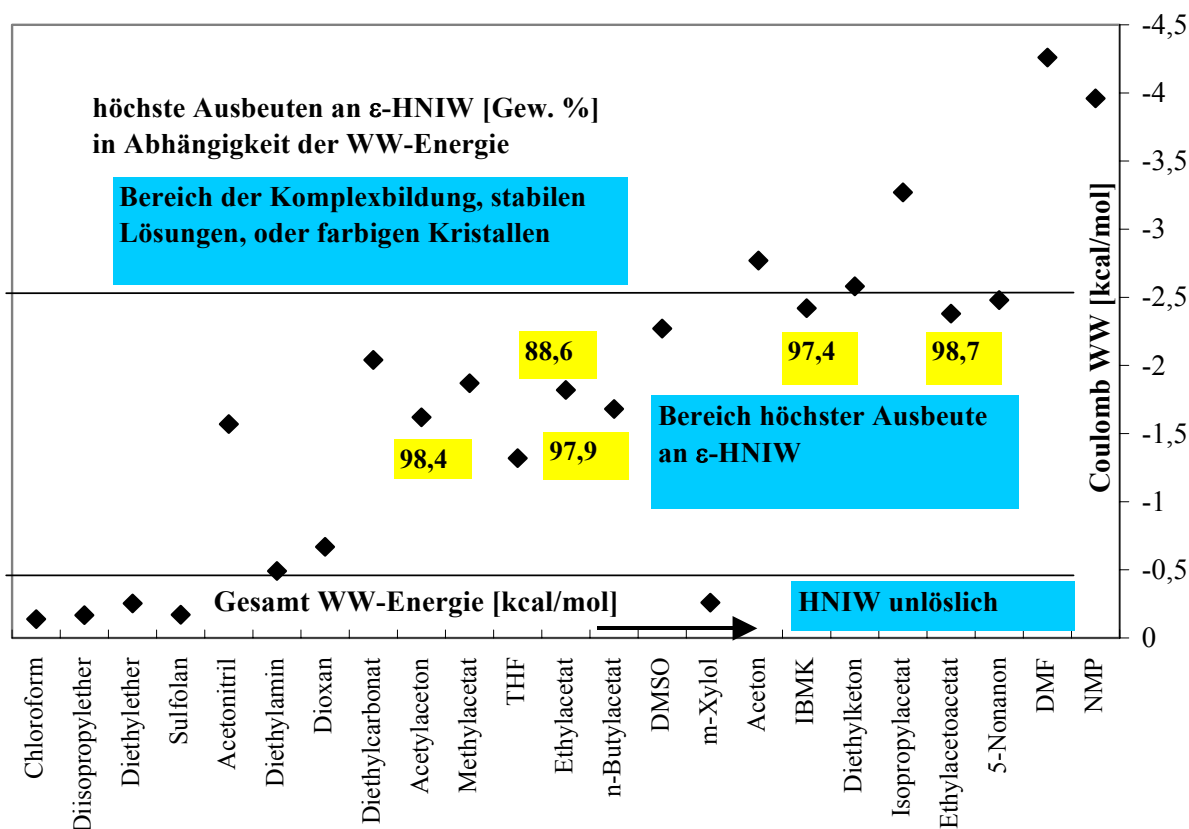


Abb. 6-7: Löslichkeit und Ausbeute von ϵ -HNIW in Abhängigkeit der Coulomb-Wechselwirkungsenergien mit verschiedenen Lösungsmitteln bei RT.

Während STAVEX für die Löslichkeit in Abhängigkeit der Coulomb-Wechselwirkungsenergie eine untere Schranke von $WW_{Coul} = -0,5$ kcal/mol findet, befinden sich im Bereich der höchsten Ausbeuten an ϵ -HNIW auch viele Lösungsmittel, in denen nur geringe Ausbeuten zu erzielen waren, sodass die Anpassung der Lösungsmittelparameter an die Ausbeute mit STAVEX nur mittelmässig wird. Dieses Beispiel soll zeigen, dass die von STAVEX ermittelten Faktoren zur Ausbeute kritisch zu betrachten sind, deshalb wurden die ermittelten Faktoren wie im obigen Beispiel ausgeführt, grafisch untersucht.

1. Coulomb-Wechselwirkungsenergie

Die höchste Ausbeute an ϵ -HNIW erhält man in Lösungsmitteln mit einer mittleren Coulomb-Wechselwirkungsenergie von $-0,5$ kcal/mol $> WW_{Coul} > -2,6$ kcal/mol (s. Abb. 6-7). Dieser Einflussfaktor stellt gleichzeitig den Einfluss der Faktoren „funktionelle Gruppe“ und die Lewis-Säure bzw. Basenstärke dar. Es ist festzustellen, dass der Faktor „Coulomb-Wechselwirkungsenergie“ sowohl auf die Löslichkeit, als auch auf die Polymorphie einen grossen Einfluss hat.

2. Dipolmoment

Vergleicht man die Ergebnisse der Phasenanalyse der umkristallisierten HNIW-Proben mit dem dazugehörigen Lösungsmittelparameter, erhält man die höchste Ausbeute an ϵ -HNIW nur in Lösungsmitteln mit einem Dipolmoment von $\mu < 2,6$ D. Ist das Dipolmoment des Lösungsmittels $\mu > 2,6$ D, so finden sich bevorzugt β -HNIW, Komplexe oder stabile Lösungen (s. Kp. 7.1.3).

3. HOMO-Energie bzw. Ionisierungspotential

Zwischen der HOMO-Energie und dem Ionisierungspotential besteht nach dem Koopman Theorem [57] ein direkter Zusammenhang. In Lösungsmitteln mit einer HOMO-Energie von $\text{HOMO} < -11,01$ eV bzw. einem Ionisierungspotential von $I_{\text{ion}} > 11,01$ eV trat beim Umkristallisieren keine Komplexbildung *und* keine Gelbfärbung der Proben ein. Deshalb sollte ein geeignetes Lösungsmittel ein möglichst hohes Ionisierungspotential besitzen. In Lösungsmitteln mit einem Ionisierungspotential zwischen $10,47$ eV $< I_{\text{ion}} < 11,01$ eV trat erst bei einer Temperaturerhöhung auf $T = 60$ °C eine Gelbfärbung der Probe ein. Nach diesen Kriterien bleiben als potentielle Lösungsmittel für ϵ -HNIW nur Acetate, Ketone, THF oder Diethylcarbonat übrig.

4. Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf den Phasengehalt an ϵ -HNIW wird im Kapitel (s. Kp. 6.5) durch Umkristallisation in ausgewählten Lösungsmitteln bei optimierter Temperatur untersucht.

Zusammenfassung:

Die Haupteinflussfaktoren zur Erzielung einer hohen Ausbeute von HNIW, ϵ -Phase, lassen sich bei gegebener Temperatur (RT) auf drei reduzieren. Insgesamt wurde folgendes Lösungsmittelparameterprofil für eine hohe Ausbeute an ϵ -HNIW ermittelt.

1.	Dipolmoment $\mu < 2,6$ D
2.	$I_{\text{ion}} > 11,01$ eV
3.	$WW_{\text{Coul}} > -2,6$ kcal/mol

Das Besondere an diesem Profil ist, dass die zugehörigen Lösungsmittelparameter allesamt mithilfe der Computer Simulation berechenbar sind.

6.9 Spezieller Versuchsplan für ϵ -HNIW

Die folgende Abbildung zeigt den aufgrund der ermittelten Ausschlusskriterien für HNIW spezifizierten Faktorplan. Bedingt geeignete Lösungsmittel (für $T < 60\text{ °C}$) wurden grün, alle potentiellen gelb unterlegt. Sie liegen nun entsprechend den Kriterien in einem einzigen Feld. Die Lösungsmittel des allgemeinen Versuchsplans für Nitramine (s. Abb. 6-6) wurden gemäss den ermittelten Kriterien in diesen speziellen Plan eingeordnet (s. Abb. 6-8).

		$\mu \leq 2,6\text{ D}$		$\mu > 2,6\text{ D}$	
		$I_{\text{ion}} < 11,01\text{ eV}$	$I_{\text{ion}} > 11,01\text{ eV}$	$I_{\text{ion}} < 11,01\text{ eV}$	$I_{\text{ion}} > 11,01\text{ eV}$
Coulomb-WW-Energie $> -2,6\text{ kcal/mol}$	$E_{\text{T}}(30)$ -Wert $< 40\text{ kcal/mol}$	5-Nonanon THF Diethylamin Chloroform Diethylether Diisopropylether Dioxan m-Xylol Paraldehyd	Diethylcarbonat Ethylacetat Methylacetat n-Butylacetat	Diethylketon IBMK	
	$E_{\text{T}}(30)$ -Wert $> 40\text{ kcal/mol}$	4Methyl2pentanol Propionaldehyd	Ethanol Gluconsäure i-Propanol Methanol HNO ₃ Wasser	Acetophenon Acetylaceton Cyclohexanon Sulfolan DMSO Ethylaceto- acetat	Acetonitril Glycerol Methansulfon- säure
Coulomb-WW-Energie $< -2,6\text{ kcal/mol}$	$E_{\text{T}}(30)$ -Wert $< 40\text{ kcal/mol}$	$\mu \leq 2,6\text{ D}$		$\mu > 2,6\text{ D}$	
		$I_{\text{ion}} < 11,01\text{ eV}$	$I_{\text{ion}} > 11,01\text{ eV}$	$I_{\text{ion}} < 11,01\text{ eV}$	$I_{\text{ion}} > 11,01\text{ eV}$
	$E_{\text{T}}(30)$ -Wert $> 40\text{ kcal/mol}$	Triethylenglykol	Essigsäure	ESA Benzonitril DMF Aceton Nitrobenzol NMP	Ameisensäure γ -Butyrolacton Nitromethan PC

Abb. 6-8: spezieller Versuchsplan für ϵ -HNIW, gemäss den Ausschlusskriterien.

Potentielle Lösungsmittel, welche die Zielgrössen „Löslichkeit“ und eine „hohe Ausbeute an ϵ -HNIW“ gleichzeitig erfüllen, sind gelb unterlegt. 5-Nonanon ist wie THF nur bei tieferen Temperaturen für die Umkristallisierung von HNIW geeignet (grün unterlegt). In dieses Schema lassen sich nun alle denkbaren Lösungsmittel einordnen, wodurch weitere potentielle Kandidaten aufgefunden werden können. Mit diesem Wissen kann jetzt nach potentiellen

Lösungsmitteln systematisch gesucht werden, ohne dass man unter hohem Zeit- und Materialaufwand Experimente durchführen muss.

Die aussichtsreichsten Kandidaten kommen aus der Gruppe der Ketone und Acetate. Im folgenden werden deshalb diese beiden Gruppen systematisch auf potentielle Lösungsmittel hin untersucht. Hierzu werden Pläne erstellt, welche die Lösungsmittel-spezifischen funktionellen Gruppen $R_1-C=O-R_2$ (Ketone) bzw. $R_1-C=OO-R_2$ (Acetate) mit verschiedenen Kombinationen von Kohlenwasserstoff-Resten enthalten.

a) Ketone

In Tab. 6-17 sind verschiedene Ketone systematisch geordnet und die berechneten Dipolmomentwerte in [D] dem jeweiligen Keton zugeteilt. Nach dem ersten Kriterium für ein potentielles Lösungsmittel mit Dipolmoment $\mu < 2,6$ D fallen alle Ketone mit einem Methylrest durch das Raster, da sie Dipolmomente von $\mu > 2,6$ D besitzen, z. B. Aceton (grau unterlegt).

1. Einflussfaktor Dipolmoment, Bedingung: $\mu < 2,6$ [D]

R_1-CO-R_2	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	$i-C_3H_7$	C_4H_9	$i-C_4H_9$	$t-C_4H_9$
CH_3	2,78	2,69	2,68	2,6	2,66	2,67	2,68
C_2H_5		2,61	2,59	2,51	2,57	2,69	2,59
C_3H_7			2,57	2,49	2,55	2,54	2,52
$i-C_3H_7$				2,41	2,48	2,48	2,48
C_4H_9					2,54	2,53	2,55
$i-C_4H_9$						2,6	2,46
$t-C_4H_9$							2,52

Tab. 6-17: Raster 1: Einflussfaktor $\mu < 2,6$ D, angewendet auf Gruppe der Ketone.

Im zweiten Schritt wird gefordert, dass das Ionisierungspotential $I_{ion} > 11,01$ eV ist. In der folgenden Tabelle 6-18 sind die mit MOPAC 97 berechneten Ionisierungspotentiale den verschiedenen Ketonen zugeordnet. Nach diesem Kriterium käme kein einziges Keton mehr für eine Umkristallisierung von HNIW in Frage, da die Ionisierungspotentiale aller Ketone unter dem geforderten Wert von 11,01 eV liegen. Die XRD-Phasenanalyse zeigt jedoch, dass in 5-Nonanon bei RT und bei 50 °C eine sehr hohe Ausbeute an ϵ -HNIW möglich ist. Erst bei einer Temperaturerhöhung auf 60 °C bildeten sich gelb gefärbte stabile Lösungen. Somit sind

Ketone bei niedrigen Temperaturen bedingt als Lösungsmittel geeignet, und die Grenze der Ionisierungsenergie für Ketone wurde auf 10,47 eV bei einer Temperatur unter 60 °C verschoben. Die Felder der Lösungsmittel, welche dieser Bedingung nicht entsprechen, sind grau unterlegt:

2. Einflussfaktor I_{ion} , Bedingung: $I_{\text{ion}} > 10,47$ eV für $T < 60$ °C

$R_1\text{-CO-R}_2$	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	C_4H_9	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$
CH_3	10,77	10,66	10,67	10,55	10,67	10,5	10,5
C_2H_5		10,55	10,56	10,45	10,56	10,53	10,39
C_3H_7			10,57	10,46	10,57	10,55	10,38
$i\text{-C}_3\text{H}_7$				10,36	10,46	10,45	10,31
C_4H_9					10,58	10,55	10,34
$i\text{-C}_4\text{H}_9$						10,54	10,27
$t\text{-C}_4\text{H}_9$							10,25

Tab. 6-18: Raster 2: Einflussfaktor $I_{\text{ion}} > 10,47$ eV für $T < 60$ °C, angewendet auf die Gruppe der Ketone.

Aufgrund des Ausschlusskriteriums $I_{\text{ion}} > 10,47$ eV kommen Ketone mit einem ($i\text{-C}_3\text{H}_7$) iso-Propylrest oder einem ($t\text{-C}_4\text{H}_9$) tert-Butyl-Rest nicht für eine Umkristallisierung von $\epsilon\text{-HNIW}$ in Frage, da diese Lösungsmittel innerhalb der Gruppe der Ketone die niedrigsten Ionisierungspotentiale besitzen. Dagegen scheinen Ketone mit einem -CH_3 Methylrest potentielle Kandidaten zu sein.

3. Einflussfaktor WW_{Coul} , Bedingung: $-0,5$ kcal/mol $> WW_{\text{Coul}} > -2,6$ kcal/mol

In Tab. 6-19 sind die elektrostatischen Wechselwirkungen, wie sie nach der Monte-Carlo-Methode erhalten wurden, den entsprechenden Ketonen zugeordnet.

R₁-CO-R₂	CH₃	C₂H₅	C₃H₇	i-C₃H₇	C₄H₉	i-C₄H₉	t-C₄H₉
CH₃	-2,77	-2,71	-2,69	-2,69	-2,81	-2,42	-2,66
C₂H₅		-2,58	-2,48	-2,52	-2,45	-2,64	-2,56
C₃H₇			-2,33	-2,34	-2,52	-2,22	-2,37
i-C₃H₇				-2,5	-2,54	-2,38	-2,37
C₄H₉					-2,48	-2,32	-2,45
i-C₄H₉						-2,35	-1,85
t-C₄H₉							-1,99

Tab. 6-19: Raster 3: Einflussfaktor: $-0,5 \text{ kcal/mol} > WW_{\text{Coul}} > -2,6 \text{ kcal/mol}$, angewendet auf die Gruppe der Ketone.

Methylketone zeigen die grössten Coulomb-Wechselwirkungsenergien mit ε -HNIW. In Lösungsmitteln mit einer $WW_{\text{Coul}} < -2,6 \text{ kcal/mol}$ wurde jedoch eine sehr geringe Ausbeute an ε -HNIW bzw. polymorphe Phasen nachgewiesen. Obwohl Methylketone das Kriterium des Ionisierungspotentials mit $I_{\text{ion}} > 10,47 \text{ eV}$ erfüllen, kommen sie aufgrund ihrer hohen Wechselwirkungsenergien mit ε -HNIW demnach nicht als potentielle Lösungsmittel in Frage. Die Zusammenfassung aller drei Ausschlusskriterien in der Gruppe der Ketone in Tab. 6-20 ergab folgende Ketone als potentielle Lösungsmittel für HNIW bei $T < 60 \text{ }^\circ\text{C}$.

R₁-CO-R₂	CH₃	C₂H₅	C₃H₇	i-C₃H₇	C₄H₉	i-C₄H₉	t-C₄H₉
CH₃	A1	B1	C1	D1	E1	F1	G1
C₂H₅		B2	C2	D2	E2	F2	G2
C₃H₇			C3	D3	E3	F3	G3
i-C₃H₇				D4	E4	F4	G4
C₄H₉					E5	F5	G5
i-C₄H₉						F6	G6
t-C₄H₉							G7

Tab. 6-20: Potentielle Lösungsmittel aus der Gruppe der Ketone in weiss unterlegten Feldern.

Die Trivialnamen dieser potentiellen Ketone und ihre Eigenschaften sind in Tab. 6-21 zusammengefasst:

Ketone		μ [D]	I_{ion} [eV]	WW_{Coul} [kcal/mol]
Name	Formel	< 2,6	>10,47 für T < 60° C	-0,5 > X > -2,6
3-Hexanon (C2)	C ₆ H ₁₂ O	2,59	10,56	-2,48
4-Heptanon (C3)	C ₇ H ₁₄ O	2,57	10,57	-2,33
3-Heptanon (E2)	C ₇ H ₁₄ O	2,57	10,56	-2,45
Propylbutylketon (E3)	C ₈ H ₁₆ O	2,55	10,57	-2,52
5-Nonanon (E5)	C ₉ H ₁₈ O	2,48	10,98	-2,48
Isobutylpropylketon (F3)	C ₈ H ₁₆ O	2,54	10,55	-2,22
Isobutylbutylketon (F5)	C ₉ H ₁₈ O	2,53	10,55	-2,32
Diisobutylketon (F6)	C ₉ H ₁₈ O	2,6	10,54	-2,35

Tab. 6-21: potentielle Ketone zur Umkristallisierung von ϵ -HNIW.

5-Nonanon, welches aus Vorversuchen mit trial and error Methoden als aussichtsreiches Lösungsmittel gefunden wurde, konnte nun auch durch die Systematik des Versuchsplans neben weiteren Kandidaten ermittelt werden.

b) Acetate

Mit den ermittelten Ausschlusskriterien wurde die Gruppe der Acetate nach potentiellen Kandidaten systematisch durchsucht. In Tab. 6-22 sind verschiedene Acetate systematisch geordnet und die berechneten Dipolmomentwerte in [D] dem jeweiligen Acetat zugeordnet.

1. Einflussfaktor Dipolmoment, Bedingung: $\mu < 2,6$ D

R ₁ -COO-R ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉
CH ₃	1,82	1,9	1,9	1,81	1,91	1,94	1,78
C ₂ H ₅	1,75	1,82	1,82	1,73	1,83	1,85	1,68
C ₃ H ₇	1,75	1,81	1,81	1,71	1,82	1,84	1,67
i-C ₃ H ₇	1,69	1,76	1,76	1,67	1,77	1,8	1,63
C ₄ H ₉	1,73	1,63	1,61	1,54	1,6	1,62	1,74
i-C ₄ H ₉	2,74	1,7	3,98	1,75	1,8	1,87	1,79

Tab. 6-22: Raster 1: Einflussfaktor $\mu < 2,6$ D, angewendet auf Gruppe der Acetate.

Die meisten Acetate besitzen ein geringes Dipolmoment, daher fallen durch dieses Kriterium nur zwei Vertreter (grau unterlegt) als potentielle Lösungsmittel heraus.

2. Einflussfaktor I_{ion} , Bedingung $I_{\text{ion}} > 11,01$ eV für $T = 60$ °C

In Acetaten war bei einer Umkristallisation von HNIW bei $T = 60$ °C keine Gelbfärbung der Proben festzustellen. Deswegen werden im folgenden nur diejenigen Acetate ermittelt, welche auch bei $T = 60$ °C aufgrund der Bedingung $I_{\text{ion}} > 11,01$ eV in Frage kommen. Acetate mit $I_{\text{ion}} > 10,47$ eV kommen ebenso wie die Ketone mit den entsprechenden Werten auch für Umkristallisationen für $T < 60$ °C als potentielle Lösungsmittel in Frage.

$R_1\text{-COO-R}_2$	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	<i>C_3H_7</i>	C_4H_9	<i>C_4H_9</i>	<i>$\text{t-C}_4\text{H}_9$</i>
CH_3	11,26	11,25	11,25	11,74	11,25	11,23	10,95
C_2H_5	11,67	11,53	11,16	11,08	11,15	11,14	10,87
C_3H_7	11,79	11,16	11,17	11,09	11,17	11,15	10,88
<i>C_3H_7</i>	11,06	11,04	11,05	10,98	11,05	11,03	10,78
C_4H_9	11,79	11,04	11,03	10,76	11,03	11	10,81
<i>C_4H_9</i>	10,65	11,02	10,96	11,06	11,12	11,12	10,85

Tab. 6-23: Raster 2: Einflussfaktor $I_{\text{ion}} > 11,01$ eV, angewendet auf die Gruppe der Acetate.

Alle Acetate mit einem tert-Butylrest an R_2 erfüllen nicht die Bedingung.

3. Einflussfaktor WW_{Coul} , Bedingung: $-0,5$ kcal/mol $> WW_{\text{Coul}} > -2,6$ kcal/mol

In Tab. 6-24 sind die Coulomb-Wechselwirkungen den entsprechenden Acetaten zugeordnet.

$R_1\text{-COO-R}_2$	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	<i>C_3H_7</i>	C_4H_9	<i>C_4H_9</i>	<i>$\text{t-C}_4\text{H}_9$</i>
CH_3	-1,87	-1,82	-1,89	-3,27	-1,68	-3,27	-1,74
C_2H_5	-1,77	-1,74	-1,71	-1,55	-1,73	-1,6	-1,35
C_3H_7	-1,56	-1,54	-1,63	-1,46	-1,58	-1,52	-1,17
<i>C_3H_7</i>	-1,66	-1,62	-1,64	-1,48	-1,97	-1,59	-1,27
C_4H_9	-1,53	-1,46	-1,43	-1,09	-1,48	-1,46	-1,4
<i>C_4H_9</i>	-5,42	-1,5	-3,14	-1,38	-1,24	-1,33	-1,55
<i>$\text{t-C}_4\text{H}_9$</i>							

Tab. 6-24: Raster 3: Einflussfaktor $-0,5$ kcal/mol $> WW_{\text{Coul}} > -2,6$ kcal/mol, angewendet auf die Gruppe der Acetate.

Tab. 6-25 zeigt zusammenfassend die potentiellen Acetate nach den drei Ausschlusskriterien:

$R_1\text{-COO-R}_2$	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	C_4H_9	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$
CH_3	A1	B1	C1	D1	E1	F1	G1
C_2H_5	A2	B2	C2	D2	E2	F2	G2
C_3H_7	A3	B3	C3	D3	E3	F3	G3
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	A4	B4	C4	D4	E4	F4	G4
C_4H_9	A5	B5	C5	D5	E5	F5	G5
$i\text{-C}_4\text{H}_9$	A6	B6	C6	D6	E6	F6	G6

Tab. 6-25: Potentielle Lösungsmittel aus der Reihe der Acetate in weiss unterlegten Feldern.

In Frage kommen 29 Lösungsmittel, hauptsächlich Acetate, Propionate und Butyrate. Besonders Acetate mit aliphatischen Butylgruppen ($-\text{C}_4\text{H}_9$) oder Ethylgruppen ($-\text{C}_2\text{H}_5$) als R_2 -Rest sind potentielle Kandidaten. Alle Acetate mit einem $-\text{R}_2$ t-Butyl-Rest kommen dagegen nicht für eine Umkristallisierung von HNIW bei $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ in Frage. Zusätzlich wurden auch spezielle Acetate untersucht (s. Tab. 6-26).

Acetate		$\mu[\text{D}]$	$I_{\text{ion}}[\text{eV}]$	$\text{WW}_{\text{Coul}}[\text{kcal/mol}]$
Name	Formel	< 2,6	>11,01	-0,5 > X > -2,6
Allylacetat	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	1,82	10,37	-1,91
Benzylacetat	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	2,00	9,79	-1,47
Cyclohexylacetat	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	4,33	11,007	-3,33
Ethylenglykoldiacetat	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	5,69	11,23	-2,72
Ethoxyethylacetat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$	3,01	10,67	-1,82
Ethylbenzoat	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	2,09	10,05	-1,11
Ethylenglykolacetat	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$	2,17	11,28	-1,8
Ethylisovalerat	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	1,8	11,14	-1,63
Methylacrylat	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	1,66	11,06	-1,92
Vinylacetat	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	4	10,05	-2,74

Tab. 6-26: spezielle Acetate, alphabetisch geordnet.

In der Reihe der speziellen Acetate kommen nur Ethylenglykolacetat, Ethylisovalerat und Methylacrylat als potentielle Lösungsmittel in Betracht.

6.10 Morphologie der HNIW-Phasen

6.10.1 Gitterenergien der HNIW-Phasen, berechnet mit Kraftfeld-Methoden

Die Gitterenergien und die Zusammensetzung aus vdW- und Coulomb-Energien der HNIW-Phasen ϵ , γ , β , wasserfreies α und $\alpha(\text{H}_2\text{O})$ sind in Abb. 6-9 dargestellt.

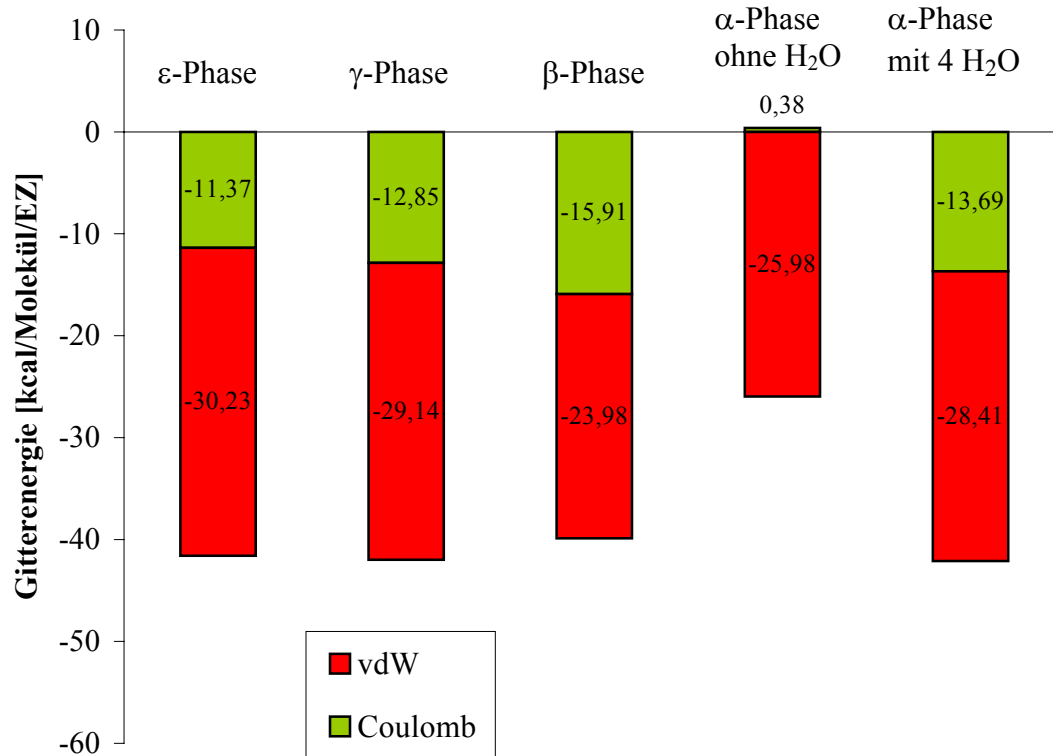


Abb. 6-9: Gitterenergien der HNIW-Phasen, berechnet mit Kraftfeld Morph_Momany1.1.

Da die α -Phase acht HNIW-Moleküle in der Einheitszelle enthält und die übrigen Phasen jeweils vier, wurde der Vergleich der Gitterenergien auf ein einzelnes Molekül der Einheitszelle (EZ) bezogen. Die Gitterenergien wurden als Summe von vdW- und Coulomb-Energien dargestellt.

Die betragsmässig geringste Gitterenergie besitzt das wasserfreie α -HNIW mit -25,6 kcal/mol je Molekül in der EZ, gefolgt von β -HNIW mit -39,9 kcal/mol, ϵ -HNIW mit -41,6 kcal/mol, γ -HNIW mit -42 kcal/mol und schliesslich dem Hydrat $\alpha(\text{H}_2\text{O})$ mit -42,1 kcal/mol. Die Berechnungen der α -Phase mit dem Kraftfeld Morph_Momany1.1 zeigen, dass der Kristall in wasserfreier Form abstossende Coulomb-Kräfte besitzen würde und erst durch den Einbau von Wassermolekülen die energetisch günstigste Gitterenergie erlangt.

6.10.2 Morphologie von ϵ -HNIW nach Anlagerungsenergie-Methode

Die folgenden Abbildungen zeigen die nach der geometrischen BFDH-Methode und Anlagerungsenergie-Methode berechneten Morphologie von ϵ -HNIW. Die prozentual am grössten ausgebildete Form wurde blau markiert. Die berechneten Morphologien der anderen HNIW-Phasen sind im Anhang in Kp. 10.8.1 aufgeführt.

Abb. 6-10 zeigt die prismatische Morphologie von ϵ -HNIW und die Veränderung der Oberflächenanteile nach der energetischen Minimierung.

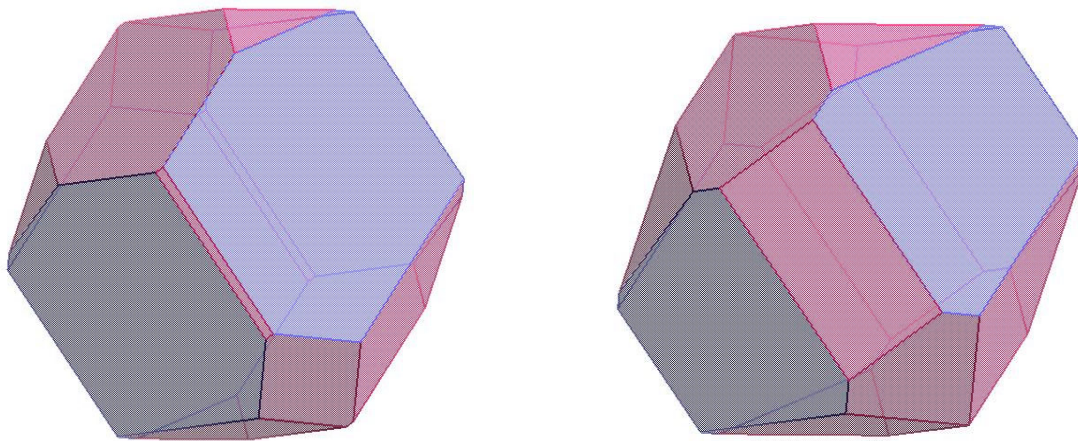


Abb. 6-10: Morphologie von ϵ -HNIW nach BFDH- und nach Anlagerungsenergie-Methode. Die Form $\{011\}$ besitzt den grössten Oberflächenanteil (blau).

Die Morphologie von ϵ -HNIW entsteht aus einer Kombination von prozentual unterschiedlich ausgebildeten Formen (s. Tab. 6-27).

Formen $\{hkl\}$	Oberfläche BFDH in [%]	Oberfläche E_{att} in [%]	Fläche [Å ²]	Distanz D in [Å]	Netzebenen- Abstand d_{hkl}
$\{011\}$	56,47	40,84	9282,49	70,06	8,9889
$\{10-1\}$	18,63	14,47	6575,92	72,26	6,4238
$\{002\}$	0,66	9,69	4403,19	75,87	6,2865
$\{110\}$	15,51	19,83	4507,96	78,39	8,2648
$\{11-1\}$	4,31	9,6	2181,21	79,78	7,0306
$\{101\}$	4,42	5,57	2532,45	85,03	6,9076

Tab. 6-27 Auftretende Formen in ϵ -HNIW nach Anlagerungsenergie-Methode; im Vergleich dazu der Flächenanteil in [%] nach der BFDH-Methode vor der energetischen Minimierung.

Der Vergleich der Morphologie-Berechnung nach der BFDH- und der Anlagerungs-Methode lässt erkennen, welche Formen von energetischen Effekten, wie z. B. starke gerichtete Wechselwirkungen beeinflusst werden. Die deutlichsten Unterschiede in ε -HNIW sind in der Ausbildung der Formen $\{002\}$ zu erkennen. Aufgrund des fast 15-fachen Oberflächenanteils der Form $\{002\}$ nach der Anlagerungsmethode im Gegensatz zur BFDH-Berechnung bedeutet, dass im ε -HNIW Kristall entlang der c-Achse eher schwache Wechselwirkungen bestehen. Abb. 6-11 zeigt die Aufteilung der Gitterenergie in die Energie der Scheibe E_{Scheibe} und Anlagerungsenergie E_{att} je Fläche und die Zusammensetzung der Anlagerungsenergien aus vdW- und Coulomb-Energien.

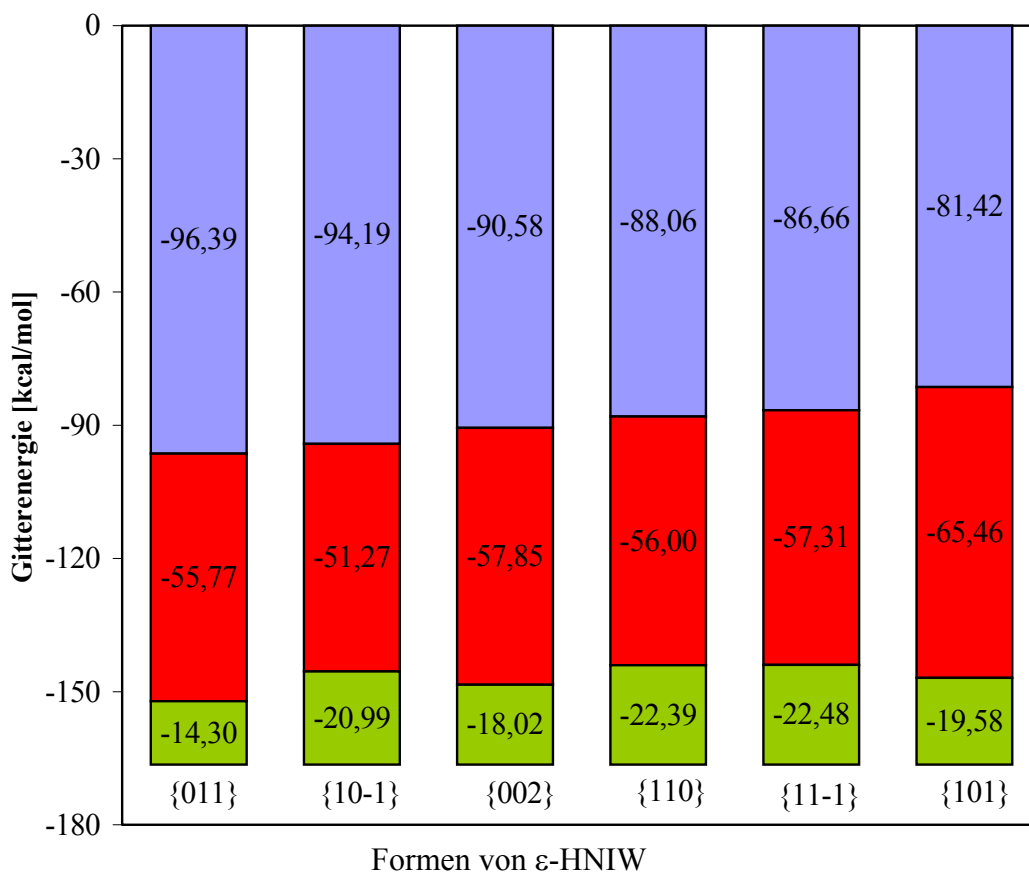


Abb. 6-11: Gitterenergie $E_{\text{lat}} = -166,45$ kcal/mol, E_{Scheibe} (blau), E_{att} als Summe aus vdW- (rot) und Coulomb-Energien (grün).

Flächen mit den geringsten Anlagerungsenergien bestimmen die Morphologie eines Kristalls. Der vdW-Energie-Anteil der Anlagerungsenergien liegt zwischen $-51,27$ kcal/mol und $-65,46$ kcal/mol. Der Coulomb-Energie-Anteil der Flächen liegt zwischen $-14,30$ kcal/mol und $-22,48$ kcal/mol. Die Form $\{011\}$, bei deren Anlagerung einer Wachstums-Scheibe die geringste Coulomb-Energie frei wird, ist die dominierende Form der ε -HNIW Morphologie.

6.10.3 REM-Aufnahmen von ϵ -HNIW-Kristallen

Die folgenden Bilder zeigen ausgewählte Beispiele umkristallisierter HNIW-Proben, welche zu über 98 Gew. % aus ϵ -HNIW bestehen. Das vollständige Bildmaterial wurde in einer ICT-Arbeit zusammengefasst (Technische Mitteilung Nr.: 202919_4). Die Morphologien von weiteren HNIW-Phasen, Phasenvergesellschaftungen und HNIW-Komplexen sind im Anhang in Kp. 10.8.2 aufgeführt. HNIW kann in vielfältigen Morphologien kristallisieren. Das Bildmaterial wurde nach unterschiedlichen Gesichtspunkten geordnet.

1: Kristalle mit glatten Oberflächen

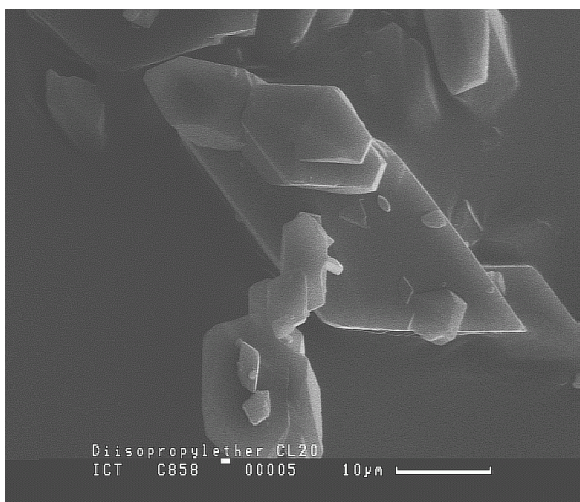


Abb. 6-12: Diisopropylether/RT
HNIW-Kristalle mit atomar glatten Oberflächen und länglichen Kristallformen.

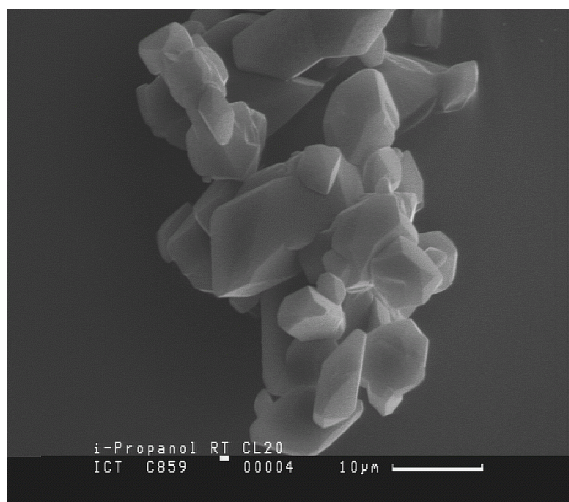


Abb. 6-13: i-Propanol/RT
glatte Oberflächen ohne Aufwachsungen.

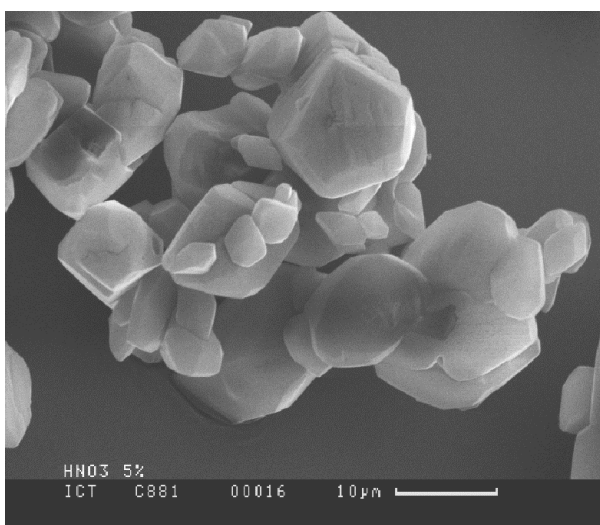


Abb. 6-14: HNO₃ konz./RT
Ausbildung atomar glatter Oberflächen und kompakter Morphologien.

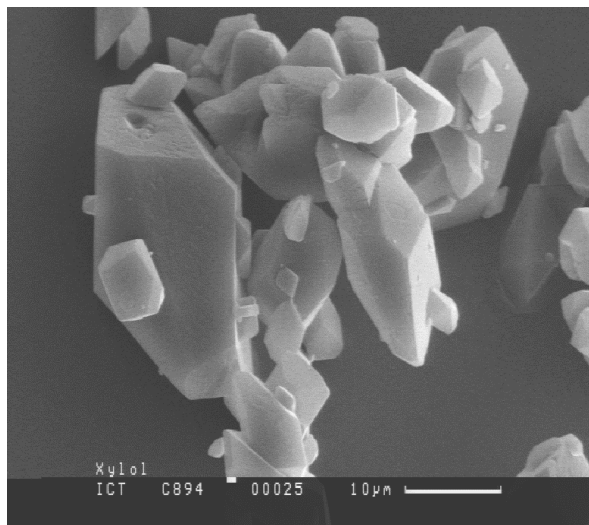


Abb. 6-15: Xylol/RT
nahezu glatte Oberflächen, aber breite Korngrößenverteilung.

2: Diffusionsprozesse in Alkoholen

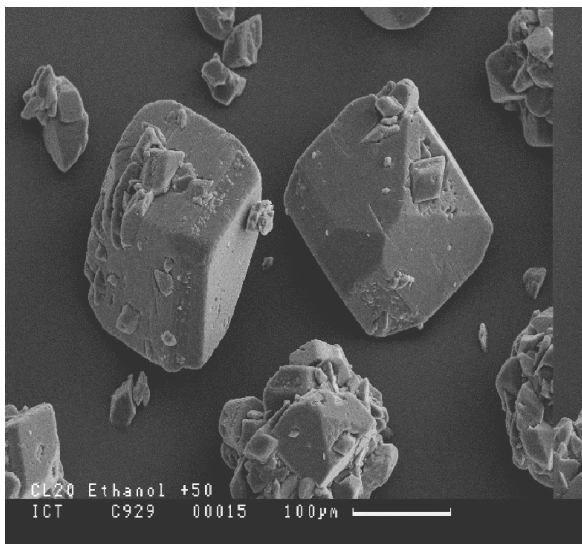


Abb. 6-16: Ethanol/50 °C

Diffusionsprozesse bewirken nach einwöchiger Lagerung Zusammenwachsen der Agglomerate zu einzelnen Kristallen.

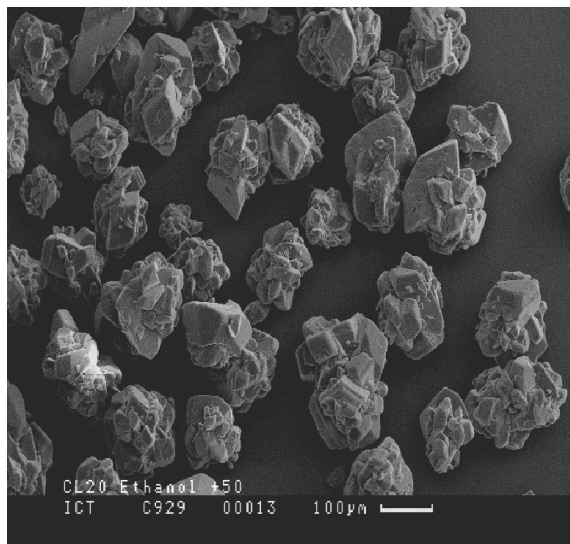


Abb. 6-17: Ethanol/50 °C

Änderung der Korngrösse in HNIW-Kristallen nach einwöchiger Lagerung hin zu einer homogenen Verteilung.

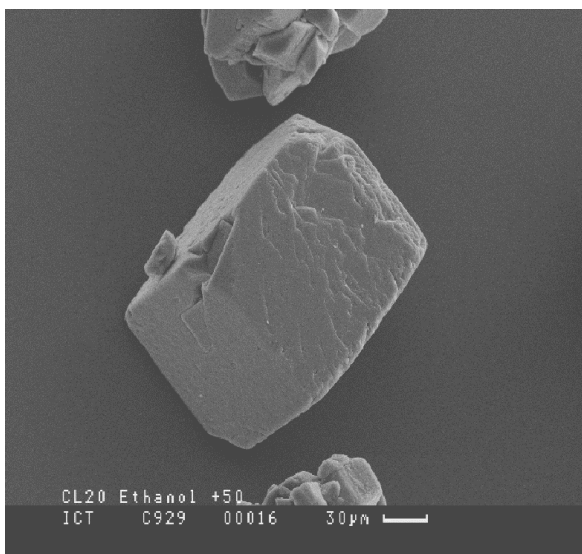


Abb. 6-18: Ethanol/50 °C,
aus Aggregaten entstehen nach einwöchiger Lagerung einzelne Körner.

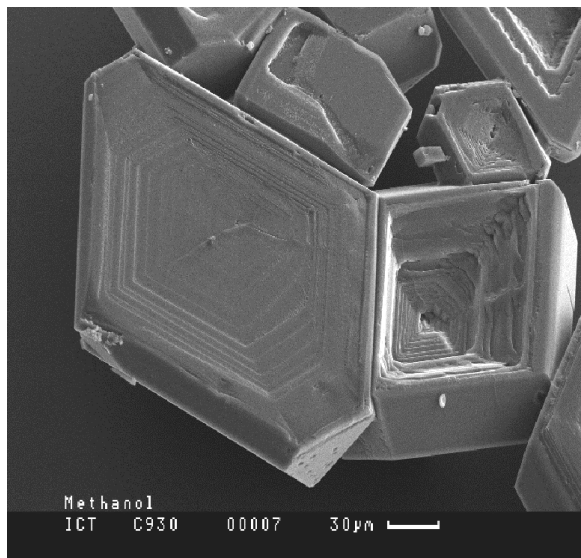


Abb. 6-19: Methanol/60 °C
ε-HNIW-Kristalle mit fast perfekt ausgebildeter Morphologie, die (110) Fläche wird bei hoher Temperatur instabil und bildet Terrassen.

7 Diskussion

7.1 Einfluss der Lösungsmittelparameter

7.1.1 thermodynamische Stabilität der HNIW-Phasen

In Tab. 7.1 sind die Gitterenergien der HNIW-Phasen aufgeführt, wie sie mit dem Kraftfeld Morph_Momany1.1 berechnet wurden. Zum Vergleich wurden die Gitterenergien mit dem ab initio Kraftfeld COMPASS berechnet. Sorescu et al. [26] bestimmten die Ladungen der HNIW-Phasen quantenmechanisch aus Hartree-Fock Berechnungen mit der Methode HF/6-31*G und berechnete die Gitterenergien mit einem speziellen intermolekularen Potential, welches auch für RDX angewendet wurde.

Gitterenergie/mol/EZ [kcal/mol]	ε -HNIW	γ -HNIW	β -HNIW	α -HNIW ohne H ₂ O	α -HNIW + (4H ₂ O)
	Morph_Momany1.1	-41,61	-42	-39,9	-25,6
COMPASS	-47,2	-43,57	-45,22	-42,29	-47,3
Sorescu, HF/6-31*G	-50,35	-48,19	-49,62		

Tab. 7-1: Gitterenergien der HNIW-Phasen nach Kraftfeld- und QM-Methode.

Die HNIW-Gitterenergien nach COMPASS unterscheiden sich ca. um 4 kcal/mol von den quantenmechanisch abgeleiteten nach Sorescu, die Werte nach Morph_Momany1.1 liegen dagegen ca. 10 kcal/mol darunter. Nach einer Daumenregel unterscheiden sich die Gitterenergien verschiedener polymorpher Phasen einer organischen Substanz nicht mehr als 10 kcal/mol. Demnach ist nach Morph_Momany1.1 die wasserfreie α -Phase nicht stabil, nach COMPASS hingegen schon. Tatsache ist, dass mit der XRD-Phasenanalyse der Umkristallisierungsversuche kein wasser- bzw. solvatfreies α -HNIW isoliert nachgewiesen werden konnte, α -HNIW trat nur in Vergesellschaftung mit anderen Phasen oder in Komplexen auf. Ordnet man die Gitterenergien der HNIW-Phasen, wie sie mit dem Morph_Momany1.1 (s. 4.3.1), und dem COMPASS Kraftfeld berechnet wurden, so lässt sich daraus eine thermodynamische Abfolge der HNIW-Phasen bestimmen. Russell et al. [31] ermittelten die Stabilitäten der HNIW-Phasen aus Druck-Temperatur Versuchen und Foltz [30] aufgrund der Löslichkeit in dem Lösungsmittel FEFO.

Morph_Momany1.1:	α ohne H ₂ O < β < ε < γ < α mit 4 H ₂ O
COMPASS	α ohne H ₂ O < γ < β < ε < α mit 4 H ₂ O
Sorescu et al.:	γ < β < ε
Russel et al.	γ < β < α ohne H ₂ O < ε < α mit 4 H ₂ O
Foltz et al.	β < α ohne H ₂ O < γ < ε

Es ist anzunehmen, dass man in anderen Lösungsmitteln eine andere Abfolge erhält. Nach Bürger [58] können manche Lösungsmittel polymorphe Umwandlungen eines Substrates in Lösung verhindern, sodass eine metastabile Phase stabilisiert wird („compositionally stranded“). Demnach muss man verschiedene Lösungsmittel mit unterschiedlichen Gruppen verwenden, um allein durch Löslichkeitsuntersuchungen sichere Aussagen über die thermodynamische Stabilität einer Substanz machen zu können. Die Aussage von Foltz, dass die ϵ -Phase die stabilere Form als die β -Form ist, konnte in dieser Arbeit neben den experimentellen Ergebnissen aus den Kristallisationsversuchen auch durch Computer Simulationen bestätigt werden. Kim et al. [59] untersuchten das Lösungsverhalten von ϵ -HNIW und β -HNIW Mischungen bei RT und identifizierten ebenfalls β -HNIW als die kinetisch stabile Phase, weil sie bei RT eine höhere Löslichkeit als ϵ -HNIW besitzt.

Aus den Umkristallisierungsversuchen konnten verschiedene Phasenvergesellschaftungen analysiert werden, z. T. lagen wie in der Probe aus Dioxan bei RT alle 4 HNIW-Phasen nebeneinander vor. Festzustellen ist, dass nie die Kombinationen γ/β - HNIW und γ/α -HNIW auftraten, ein Indiz dafür, dass γ -HNIW erst bei höheren Temperaturen gebildet wird, bei denen die β -Phase nicht mehr stabil ist. Da die Konformationen von γ - und α -HNIW fast identisch sind, dürften sich diese beiden Phasen in Lösung leicht und vollständig ineinander überführen lassen, sodass ein gemeinsames Auftreten dieser beiden Phasen unwahrscheinlich ist.

Diejenige polymorphe Form, welche unter den gegebenen Umständen die niedrigste freie Energie besitzt, ist die thermodynamisch stabilste (s. Gl. 7-1).

$$\text{Gl. 7-1} \quad A = E - TS$$

A: Freie Energie

T: Temperatur

S: Entropie

Das in einem Lösungsmittel stabilere Polymorph besitzt eine geringere Löslichkeit, als eine metastabile Phase. Unterscheiden sich die Löslichkeiten der beiden Polymorphe bei einer gegebenen Temperatur nur geringfügig, so können beide Polymorphe gleichzeitig miteinander aus der Lösung ausfallen („concomitant polymorphs“) [60]. Bei einer erhöhten Temperatur (s. Abb. 7-1) besitzt Polymorph II eine deutlich höhere Löslichkeit. Es würde als metastabile Phase in Lösung gehen und als stabile Phase, dem Polymorph I wieder ausfallen.

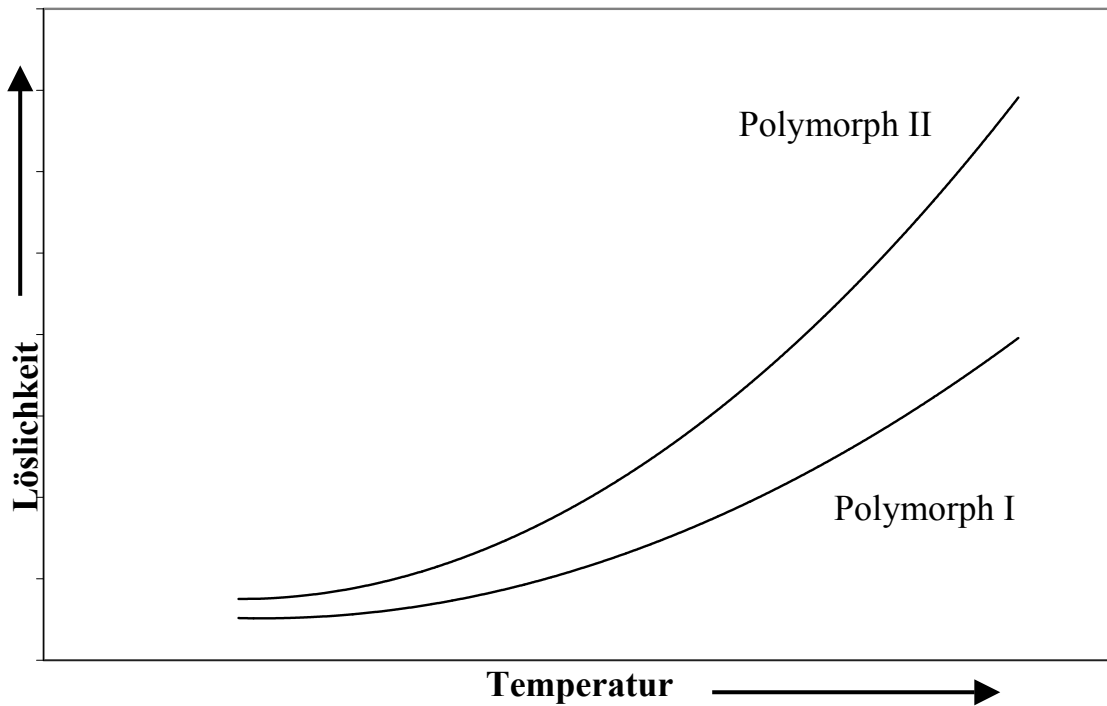


Abb. 7-1: Löslichkeitskurven zweier Polymorphe, schematisch nach Bernstein [60].

Dies erklärt, weshalb die ε -Phase in bestimmten Lösungsmitteln wie z. B. in n-Butylacetat oder THF bevorzugt bei einer erhöhten Temperatur von $T = 50\text{ °C}$ gebildet wird. Die kinetisch stabile β -Phase, welche bei RT eine ähnliche Löslichkeit besitzt wie ε -HNIW und gleichzeitig mit dieser Phase bei RT ausfallen kann, besitzt bei höheren Temperaturen eine höhere Löslichkeit als ε -HNIW.

Diese Beobachtung deckt sich mit der Ostwald'schen Stufenregel: Besitzt eine Substanz mehrere Polymorphe, so geht beim Abkühlen das System stufenweise über metastabile Formen in den energieärmsten Zustand über. Es entsteht zunächst diejenige Phase, welche unter den gegebenen Umständen mit dem geringsten Verlust an freier Energie gebildet werden kann. Die polymorphe Form, welche unter den gegebenen Umständen die niedrigste freie Energie besitzt, ist die thermodynamisch stabilste Form. Auch die Ostwald-Volmer-Regel lässt sich auf das HNIW-System anwenden. Besitzt eine Substanz mehrere Polymorphe, so entstehen beim Abkühlen einer Schmelze zunächst die weniger dichteren Formen, danach die dichteren, in diesem Fall ε -HNIW.

Betrachtet man nur das 1 Komponenten System HNIW ohne Wasser, so lässt sich folgende thermodynamische Stabilität der HNIW-Phasen ermitteln:

α -HNIW: metastabile Phase
 β -HNIW: kinetisch stabile Phase
 ε -HNIW: themodynamisch stabile Phase
 γ -HNIW: Hoch-Temperatur Phase

Im System HNIW + Wasser ist jedoch das α -Clathrat die thermodynamisch stabilste Phase, auch nach Computer Simulationen besitzt diese die grösste Gitterenergie. Ein zusätzlicher Versuch wurde durchgeführt: Löst man HNIW in 5-Nonanon und führt durch Zugabe von Heptan eine Fällung durch, so entsteht zu 98,2 Gew. % die β -Phase. Benutzt man dagegen als Antisolvens Wasser, so entsteht die reine α -Phase. Bei langsamen Abdampfen des Lösungsmittels erzielt man dagegen einen sehr hohen Gehalt an ε -HNIW. Somit spielt die Kinetik ein entscheidender Faktor bei der polymorphen Phasenbildung. Je nach Lösungsmittel kann diese Kinetik beeinflusst werden, bestimmte Phasen können in bestimmten Lösungsmitteln bevorzugt gebildet werden. So lassen sich in Lösungsmitteln mit einem Dipolmoment von $\mu > 2,6$ D nur Spuren oder kein Gehalt an ε -HNIW nachweisen, wohingegen die β -Phase, welche bei RT die kinetisch stabile Phase ist, häufig nachzuweisen ist. Es ist anzunehmen, dass in stark dipolaren Lösungsmitteln die Kinetik, welche zur Umwandlung von der kinetisch stabilen β -Phase in die ε -Phase führt, stark gehemmt ist.

Damit aus Lösungen aus der β -Phase die ε -Phase entstehen kann, muss ein HNIW-Molekül in der β -Konformation 2 Torsionen an jeweils einer Nitramingruppe durchführen (s. Kp. 2.2.2). Eine Nitramingruppe klappt von der endo- in die exo-Stellung, die andere klappt nach innen. Falls die Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem β -Molekül sehr gross sind, kann dieser Umklappmechanismus verhindert werden und sich keine Keime der ε -Phase bilden. Der Mechanismus, welcher zur Bildung von Komplexen oder stabilen Lösungen führt, wird in Kp. 7.1.3 behandelt.

Foltz ermittelte $T = 64$ °C als die Umwandlungstemperatur von ε -HNIW in γ -HNIW in einer FEFO Lösung [30]. Diese Temperatur ist jedoch abhängig vom jeweiligen Lösungsmittel. So konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich die γ -Phase zu einem grossen Anteil aus NMP, ESA, Acetophenon bei $T = 60$ °C und aus Methansulfonsäure sogar zu 100 Gew. % schon bei RT bildet. Allgemein lassen sich aus in Alkoholen umkristallierten HNIW-Proben häufig Spuren von γ -HNIW nachweisen. Diese stellen genau wie Methansulfonsäure starke Lewis-Säuren dar. Offensichtlich wird die Umwandlung von ε -HNIW in γ -HNIW in dieser Gruppe von Lösungsmitteln gefördert.

7.1.2 Löslichkeit

a) allgemeine Betrachtungen

Die Löslichkeit von HNIW in einem Lösungsmittel hängt nach der STAVEX-Modellierung hauptsächlich von 3 Hauptfaktoren ab:

1. Dipolmoment μ
2. $E_T(30)$ -Wert
3. Coulomb-Wechselwirkungsenergie WW_{Coul}

HNIW ist in allen dipolaren aprotischen und in schwach polaren aprotischen Lösungsmitteln löslich. Ein sehr hohes Lösungsvermögen für HNIW besitzen allgemein Lösungsmittel mit einer oder mehreren linearen polaren aprotischen Gruppen, z. B. Ketone und Acetate, welche eine Carbonylgruppe ($-C=O$) besitzen, sowie Sulfone ($O=S=O$), oder Nitrile mit einer Cyanidgruppe ($-C\equiv N$). In apolaren aprotischen Lösungsmitteln ist HNIW nur in aromatischen Ethern wie THF oder Dioxan löslich.

Überraschend ist der Befund, dass sich HNIW auch in Triethylenglykol unter intensiver Gelbfärbung löst. Dies verwundert zunächst, da reine Alkohole und reine Ether ein eher schlechtes Lösungsvermögen für HNIW besitzen. Glycerol, welches ähnliche Lösungsmiteigenschaften besitzt wie Triethylenglykol (hohes Dipolmoment, hohe Lösungsmittelpolarität) ist wie zu erwarten ein sehr schlechtes Lösungsmittel, auch in Ethylenglykol löst sich HNIW nicht. Für die hohe Löslichkeit muss daher die funktionelle ($-O-C_2H_4-OH$) Ethylenglykol-ethergruppe verantwortlich sein. Deshalb wurden weitere Versuche durchgeführt und HNIW mit verschiedenen Ethylenglykolethern behandelt. Aus der Gruppe der Ethylenglykolether wurden folgende Lösungsmittel verwendet und mit MOPAC 97 simuliert (s. Tab. 7-2).

	μ [D]	I_{ion} [eV]
Diethylenglykolether	1,14	10,53
Ethylenglykolmonoethylether	1,97	10,67
Ethylenglykoldimethylether	0	10,58
Ethylenglykolmonoisopropylether	0,33	10,57
Ethylenglykolmonobutylether	1,96	10,67

Tab. 7-2: Ethylenglykolether und berechnete Daten mit MOPAC 97.

In allen Ethylenglykolethern war ϵ -HNIW sehr gut löslich. Dies legt den Schluss nahe, dass die Ethylenglykolether-Gruppe eine besondere Affinität zu ϵ -HNIW besitzt.

Von den protischen Lösungsmitteln, welche im Versuchsplan verwendet wurden, unterscheidet sich Triethylenglykol mit einer hohen HOMO-Energie bzw. einem niedrigen

Ionisierungspotential von -10,71 eV. Ein Vergleich mit anderen Ethylenglykolethern zeigt, dass diese Lösungsmittelgruppe im Vergleich zu reinen Alkoholen und reinen Ethern allgemein relativ hohe HOMO-Energien besitzen wodurch Ethylenglykolether mit HNIW-Molekülen in Wechselwirkung treten können. Damit lässt sich die grosse Löslichkeit von HNIW in der Gruppe der Ethylenglykolethern erklären.

b) Lösungsmechanismen

Der Einfluss des $E_T(30)$ -Wertes auf die HNIW-Löslichkeit kann durch die Lewis-Basenstärke, ausgedrückt durch den Gutmann Mayer DN-Wert, genauer beschrieben werden. Der Lösungsmechanismus von HNIW beruht auf einer Lewis Säure/Base Wechselwirkung: Ein geeignetes Lösungsmittel für HNIW muss die Fähigkeit besitzen ein Elektronenpaar bereitzustellen. Dies bedeutet, dass sich HNIW als Elektronen-Akzeptor wie eine Lewis Säure verhält, es sich bei HNIW demnach um eine elektrophile Substanz handelt. Sowohl MOPAC 97 Berechnungen als auch quantenmechanische Simulationen zeigen, dass die am positivsten geladenen Atome von HNIW die Stickstoffe der Nitrogruppe $R-NO_2$ sind und für eine Lewis-Säure/Base Wechselwirkung mit Lösungsmitteln wie Ketonen oder Amiden in Frage kommen.

Vergleicht man die AN- und DN-Werte rein zahlenmässig, so löst sich HNIW grundsätzlich, wenn das Lösungsmittel eine stärkere Lewis-Base als Lewis-Säure ist ($DN > AN$). In Ethern mit niedrigen DN-Werten ist HNIW sehr schlecht löslich. Im Gegensatz dazu ist HNIW in Lösungsmitteln mit substituierten Ringen wie THF oder Dioxan, welche ebenfalls eine Ethergruppe (-C-O-C-) besitzen, sehr gut löslich. Diese Lösungsmittel besitzen einen höheren DN-Wert als reine Ether. In Paraldehyd dagegen löst sich HNIW nicht, der Grund dürfte eine sterische Hinderung sein, verursacht durch die mit den Ringsauerstoffen verknüpften Methylgruppen, welche eine räumliche Annäherung des Paraldehyds an HNIW verhindern. Sind die DN- und AN-Werte nahezu gleich, löst sich HNIW auch, z. B. in Propylencarbonat oder Benzonitril. In protischen Lösungsmitteln z. B. in Alkoholen, welche starke Lewis-Säuren darstellen mit $AN \gg DN$, ist HNIW nahezu unlöslich. Ausnahme bildet Methansulfonsäure, eine der stärksten bekannten Lewis-Säuren mit einem AN-Wert von 126,3 und damit einem sehr elektrophilen Lösungsmittel. Die Tatsache, dass sich HNIW in Methansulfonsäure bei $T = 60\text{ °C}$ zersetzt, lässt auf einen anderen Lösungsmechanismus schliessen. Es ist anzunehmen, dass die -SOH Gruppe der Methansulfonsäure mit den Sauerstoffen der Nitrogruppen von HNIW wechselwirkt und bei einer Temperaturerhöhung die Zersetzung auf einer Abspaltung von HNO_2 beruht.

Der Haupteinflussfaktor zur Beschreibung der Löslichkeit von HNIW ist neben dem Dipolmoment μ als Lösungsmittelparameter die spezifische Coulomb-Wechselwirkungsenergie WW_{Coul} zwischen HNIW und dem jeweiligen Lösungsmittel, welche mit der Monte Carlo-Methode und dem ab initio Kraftfeld COMPASS berechnet wurden. Trägt man die Gesamtwechselwirkungsenergie gegen die Coulomb-Energie in einem Diagramm auf (s. Abb. 6-7), so ist leicht zu erkennen, dass in Lösungsmitteln, bei denen die Gesamtwechselwirkungsenergie mit HNIW hauptsächlich auf vdW-Energie beruht, HNIW nicht zu lösen vermögen, z. B. in m-Xylol.

HNIW ist nur löslich, wenn $WW_{Coul} < -0,5$ kcal/mol. Die höchsten Ausbeuten an ϵ -HNIW liegen in dem Bereich zwischen $-0,5$ kcal/mol $> WW_{Coul} > -2,6$ kcal/mol. Das Schaubild Abb. 6-7 verdeutlicht den grossen Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkung WW_{Coul} zwischen ϵ -HNIW und einem Lösungsmittel in Bezug auf Löslichkeit und Polymorphie. Dies beweist die Notwendigkeit die spezifischen Wechselwirkungsenergien mit in einen Versuchsplan aufzunehmen.

Obwohl nach der STAVEX-Modellierung die Beobachtung und die Vorhersage über die Löslichkeit von HNIW in der Gruppe der protischen Lösungsmitteln immer übereinstimmt, muss man dennoch die WW_{Coul} Werte in dieser Gruppe kritisch betrachten, wie in Tab. 7-3 zusammenfassend dargestellt:

<i>Alkohole</i>	<i>WW_{Coul} ∅</i>
Triethylenglykol	-1,98
i-Propanol	-1,87
Wasser	-2,84
4 Methyl-2-pentanol	-1,32
Ethanol	-2
Glycerol	-1,96
Methanol	-1,98
2 Methyl-3-butin-2-ol	-0,851

<i>Carboxylsäuren</i>	<i>WW_{Coul} ∅</i>
Essigsäure	-4,2
Ameisensäure	-4,35
Gluconsäure	-2,36
Propionsäure	-0,03

Tab. 7-3: WW_{Coul} Energien zwischen Alkoholen, Carboxylsäuren und ϵ -HNIW.

Ausser in Triethylenglykol ist ϵ -HNIW in diesen protischen Lösungsmitteln schlecht löslich. Aufgrund der hohen elektrostatischen Wechselwirkungsenergien $WW_{Coul} < -0,5$ kcal/mol, sollte ϵ -HNIW in Lösung gehen. Dies lässt sich jedoch dadurch erklären, dass die Beobachtung, ob sich HNIW in einem Lösungsmittel löst oder nicht, sich auf eine festgelegte

Konzentration von 200 mg HNIW in 10 ml Lösungsmittel bezieht (s. Kp. 5.1.2). Liegt die Löslichkeit für HNIW in einem entsprechenden Solvens darunter, so wird diese Beobachtung als „unlöslich“ in die STAVEX-Modellierung eingegeben. Hätte man die Konzentration erniedrigt, so wären einige Alkohole als Lösungsmittel registriert worden. ICT Untersuchungen von Drees et al. [35] konnten eine Löslichkeit von HNIW in Ethanol von 0,2 g HNIW/100 g Solvens nachweisen.

Ein weiteres Problem besteht grundsätzlich in der Simulation der Wechselwirkungsenergien von Lösungsmitteln, welche Wasserstoffbrücken ausbilden können. Mit dem Kraftfeld COMPASS werden unter elektrostatischen Wechselwirkungen WW_{Coul} sowohl Dipol-Dipol- als auch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengefasst. Aus diesem Grund sind die WW_{Coul} -Werte für Alkohole und Carboxylsäuren stark erhöht. Weiterhin bilden Alkohole in Lösung Wasserstoffbrücken aus und liegen als „geordnete Lösungen“ vor. Carboxylsäuren wie z. B. Essigsäure liegen in Lösung als Dimere vor. Damit diese Lösungsmittel überhaupt mit einem Feststoff wechselwirken können, müssen diese Strukturen unter Energieaufwand zunächst aufgebrochen werden. Diese intermolekularen Wechselwirkungen zwischen einzelnen Lösungsmittel-Molekülen äussert sich in einer hohen Oberflächenspannung des Lösungsmittels. Tab. 7-4 zeigt typische Energiewerte von Wasserstoffbrücken:

H-Brücken Energie [kcal/mol]	Art der H-Brücke
0,9 – 15,9	OH-O
0,1 - 19,1	OH-N
0,5 – 10,5	NH-O
0,5 – 11,5	NH-N

Tab. 7-4: Wasserstoffbrückenenergien nach Raevsky et al [61].

Die Berechnungen von Raevsky zeigen, dass die Energien von Wasserstoffbrücken sehr unterschiedliche Werte annehmen können und im Falle einer OH-N Bindung um fast 20 kcal/mol variieren können. Dies erschwert die Einführung von Korrekturwerten. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen wäre, indem man die Wechselwirkungsenergien WW_{Coul} mit dem Kraftfeld DREIDING [62] berechnet, welches H-Brücken separat von den elektrostatischen Wechselwirkungen berechnen kann. Diese Werte könnte man dann als Korrekturwerte für die jeweiligen Paare zwischen protischem Lösungsmittel und HNIW verwenden und von den mit COMPASS ermittelten Werten subtrahieren.

7.1.3 Komplexbildung bzw. Zersetzung

In einigen umkristallisierten Proben bildeten sich farbige Kristalle, oder gelblich bis orange-farbene Lösungen. Aus der Literatur war bekannt, dass HNIW mit bestimmten Lösungsmitteln Komplexe bilden kann (s. Kp. 2.3). Dabei handelt es sich um die Lösungsmittel: Cyclohexanon, DMF, DMSO, NMP und γ -Butyrolacton.

In einer Arbeit von Bock et al. [63] wird die Bildung von gemischt/gestapelten Donator-Akzeptor-Komplexen u. a. von Aminobenzolen mit Nitrobenzolen beschrieben. Elektronenreiche Donatormoleküle mit niedriger erster Ionisierungsenergie können demnach mit elektronenarmen Akzeptormolekülen mit grösserer Elektronenaffinität infolge schwacher Coulomb-Wechselwirkungen in geeigneten Lösungsmitteln gefärbte „Charge-Transfer“-Komplexe bilden. Als Voraussetzung für die Komplexbildung zwischen zwei Komponenten ist eine gleiche Gerüstsymmetrie erforderlich und eine vergleichbar grosse π -Überlappungsfläche. Diese Komplexe bestehen aus Donatoren, welche als Reduktionsmittel, Nucleophile oder Lewis-Basen wirken können und Akzeptoren, welche als Oxidationsmittel, Elektrophile, oder Lewis-Säuren fungieren. In Abb. 7-2 ist das Dipolmoment gegen die HOMO-Energien verschiedener Lösungsmittel aufgetragen.

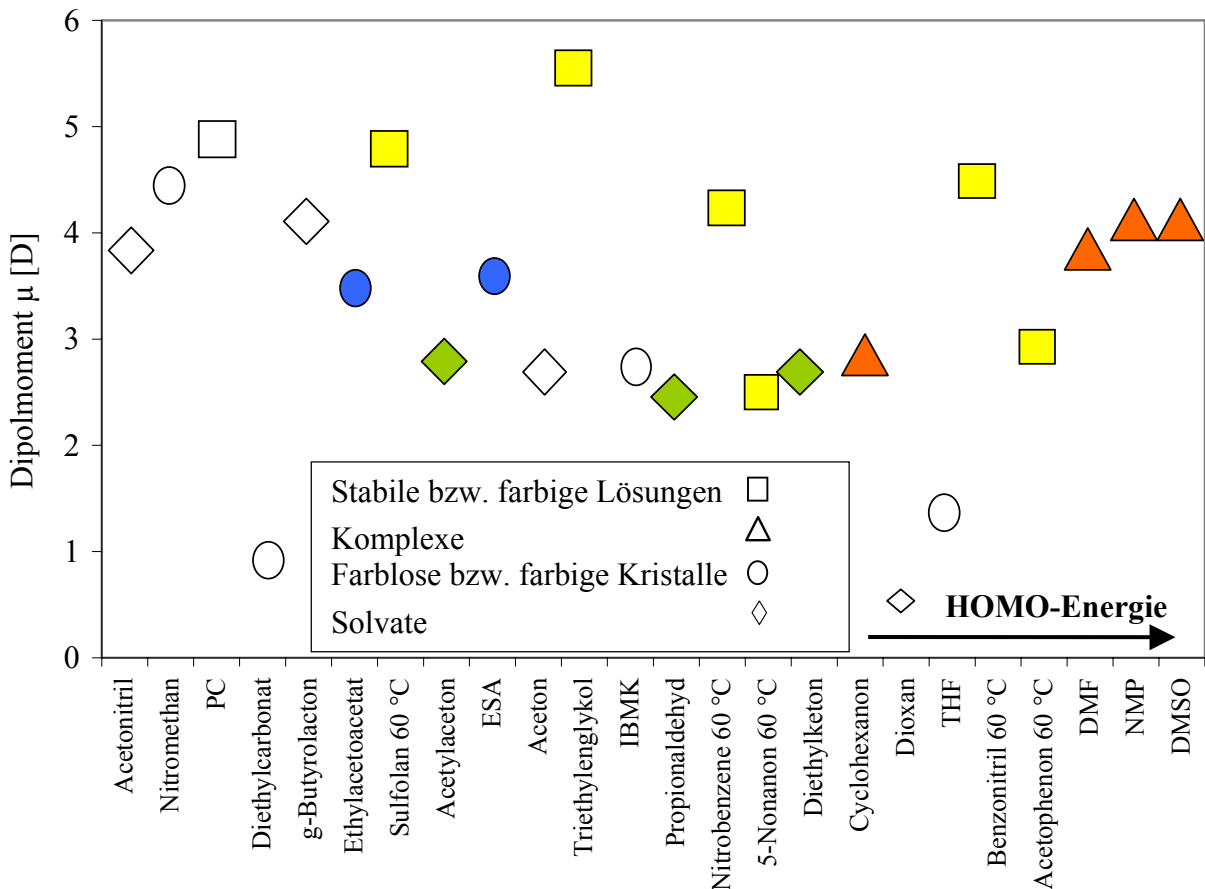


Abb. 7-2: Charge-Transfer Komplexe als Funktion von HOMO-Energie und Dipolmoment μ .

Farbige Charge-Transfer-Komplexe entstehen in Lösungsmitteln mit hohen Dipolmomenten und einer hohen HOMO-Energie von $E > -10,47$ eV, z. B. in DMSO, DMF, oder NMP. Liegt die HOMO-Energie unter diesem Wert, sind die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und HNIW nicht stark genug, als dass Charge-Transfer-Komplexe entstehen und es bilden sich weisse Solvate. Dies bedeutet, dass Lösungsmittel mit in das Kristallgitter eingebaut werden. Komplexe bilden sich nur mit HNIW-Molekülen in der α - oder β -Konformation, die ε -Phase konnte röntgenographisch nur in Spuren nachgewiesen werden.

In Lösungsmitteln mit Dipolmomenten von $\mu > 4,5$ D z. B. in Propylencarbonat oder Triethylenglykol können stabile Lösungen entstehen, bei manchen Lösungsmitteln erst bei höheren Temperaturen wie z. B. in Sulfolan und Nitrobenzol bei $T = 60$ °C.

In Acetylaceton, Ethylacetoacetat, ESA und Diethylketon entstehen farbige Kristalle. Diese Lösungsmittel besitzen HOMO-Energien zwischen $-10,45$ eV und $-11,01$ eV.

Entscheidend für das Entstehen eines Komplexes ist eine kleine Energielücke zwischen dem HOMO des Lösungsmittels und dem LUMO von HNIW, welches als Elektronenakzeptor fungiert (s. Abb. 7-3).

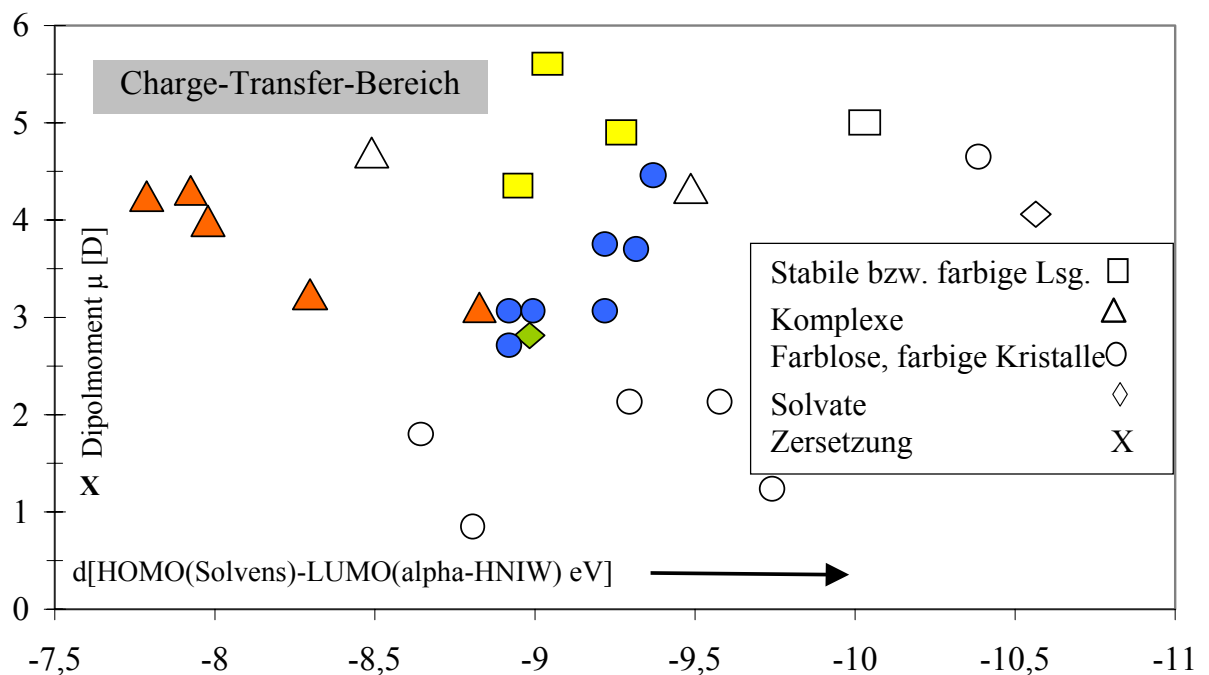


Abb. 7-3: Energielücke zwischen HOMO (Solvens) und LUMO (HNIW)

Trägt man die Differenz aus Δ HOMO (Solvens) – LUMO (HNIW) gegen das Dipolmoment auf, so liegen alle farbigen Proben, sowohl Komplexe, Kristalle, oder stabile Lösungen in einem Bereich von Δ HOMO (Solvens) – LUMO (HNIW) $< 9,5$ eV bei einem gleichzeitig hohen Dipolmoment μ von $> 2,6$ D. Alle anderen umkristallisierten Proben sind weiss und zeigen keine Färbung. In Diethylamin, einem protischen Lösungsmittel mit der höchsten

HOMO-Energie und entsprechender niedrigster Ionisierungsenergie aller im Versuchsplan verwendeten Lösungsmittel von $I_{\text{Ion}} = -9,14 \text{ eV}$ tritt mit HNIW eine spontane Zersetzung ein. In Löslichkeits-Untersuchungen am ICT, Drees et al. [35] wurde festgestellt, dass die Löslichkeit von NMP in HNIW mit steigender Temperatur abnimmt. Dies lässt sich damit erklären, dass sich NMP mit HNIW aufgrund starker Dipol-Dipol Wechselwirkungen in Lösung unter Bildung eines Komplexes löst. Mit steigender Temperatur nehmen diese Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ab, sodass die Komplexierung von NMP nicht mehr stattfindet und deshalb die Löslichkeit von HNIW in diesem Lösungsmittel sinkt (s. Kp. 2.3).

7.2 Kritische Analyse des Verfahrens

7.2.1 Korrelation von Lösungsmittelparametern mit Ergebnissen der Phasenanalyse

Der Versuchsplan basiert auf der Lösungsmittelklassifikation nach Kolthoff/Reichardt, wonach Lösungsmittel nach der Grösse ihres Dipolmoments und ihrer Lösungsmittelpolarität unterteilt werden (s. Abb. 6-5). Da der Dimroth Reichardt $E_{\text{T}}(30)$ -Wert für die Lösungsmittelpolarität sowohl mit der relativen Permittivität ϵ_r als auch mit dem Brechungsindex n und weiteren Lösungsmittelparametern korreliert (s. Anhang 10.5), erschien es sinnvoll ein Phasendiagramm zu erstellen als Funktion der Lösungsmittelpolarität $E_{\text{T}}(30)$ und dem Dipolmoment μ [D], um die Einflüsse möglichst vieler Faktoren auf die Phasenbildung von HNIW zu berücksichtigen. In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der Phasenanalyse von Lösungsmitteln, in denen sich HNIW sehr gut löste, als Funktion des $E_{\text{T}}(30)$ -Wertes und des Dipolmomentes μ bei RT (s. Abb. 7-4) und $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ (s. Abb. 7-5) aufgeführt. In Lösungen, bei denen nach dem Abdampfen die Ausbeute an ϵ -Phase mehr als 70 Gew. % betrug, wurden in den Diagrammen schwarz gekennzeichnet.

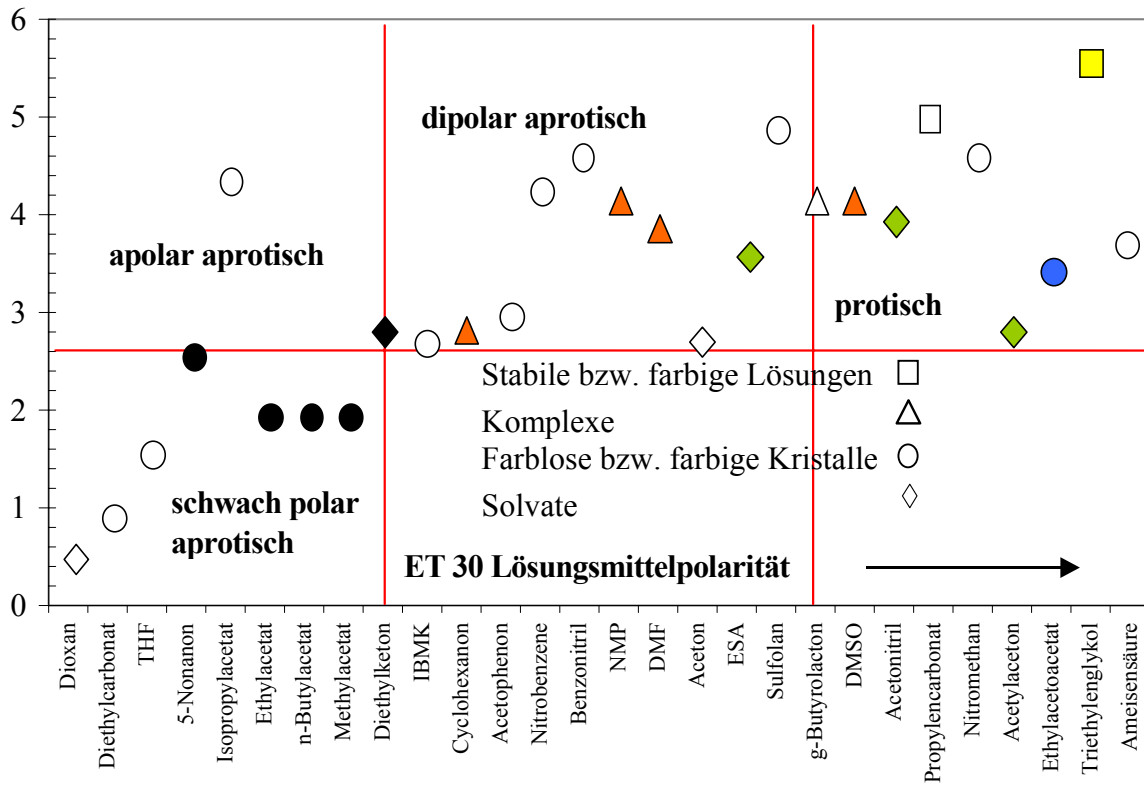


Abb. 7-4: HNIW-Lösungen in verschiedenen Solventien bei RT in Abhängigkeit von Lösungsmittelpolarität $E_T(30)$ und Dipolmoment μ . Antilösungsmittel wie Alkohole oder Ether wurden nicht im Diagramm dargestellt.

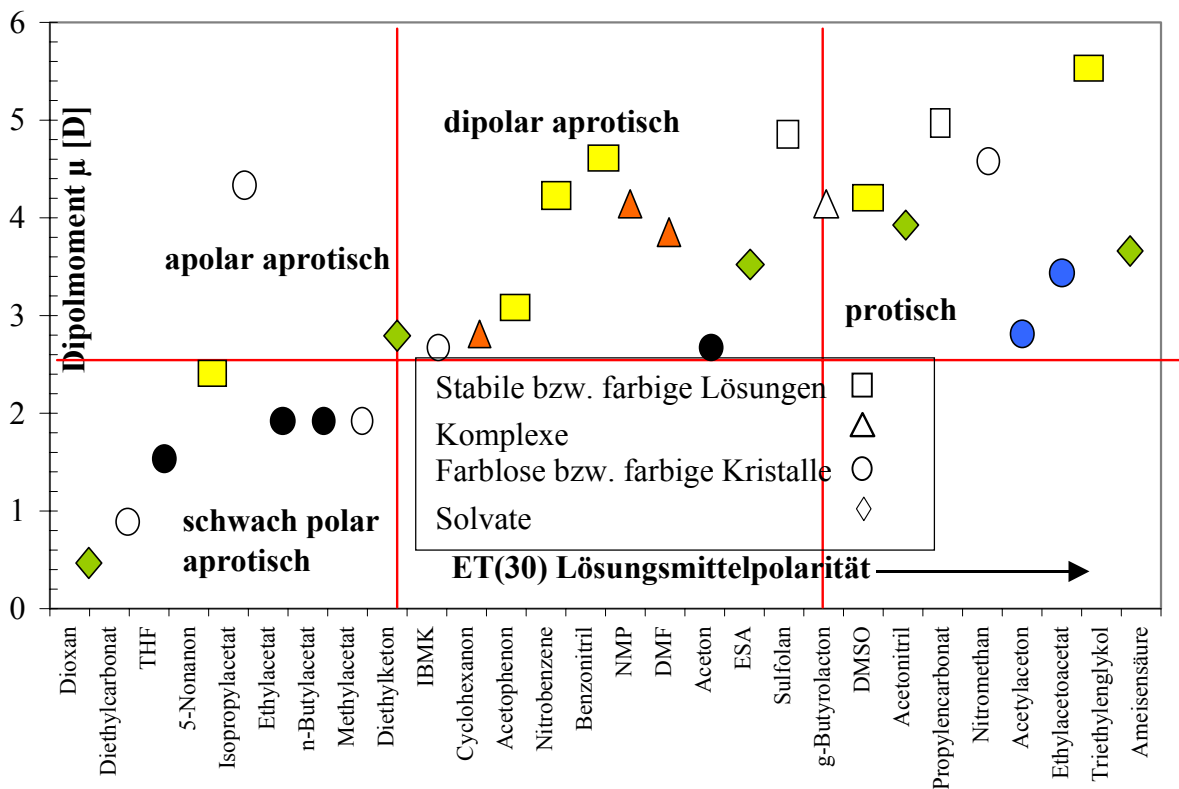


Abb. 7-5: HNIW-Lösungen in verschiedenen Solventien bei $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit

von Lösungsmittelpolarität $E_T(30)$ und Dipolmoment μ . Antilösungsmittel wie Alkohole oder Ether wurden nicht im Diagramm dargestellt.

Es ist graphisch zu erkennen, dass das Dipolmoment μ einen grossen Einfluss auf die Phasenbildung in HNIW-Lösungen hat. Nur in schwach polaren Lösungsmitteln ist eine hohe Ausbeute an ϵ -HNIW zu erzielen. Alle Komplexe, farbige Kristalle und stabilen Lösungen bilden sich nur in Lösungsmitteln mit einem Dipolmoment von $\mu > 2,6$ D. Allgemein lässt sich feststellen, dass sich hohe Ausbeuten an ϵ -HNIW nur in einem eng begrenzten Feld, bei schwach polaren aprotischen Lösungsmitteln mit einem niedrigen $E_T(30)$ -Wert erzielen lassen. Bei einer erhöhten Temperatur von $T = 60$ °C treten in vielen Fällen farbige Kristalle von polymorphen Phasen oder gefärbte Lösungen auf. Die hohe Ausbeute an ϵ -HNIW in Aceton bei $T = 60$ °C hat kinetische Gründe (s. 7.1.1).

In dieser Arbeit wurde die Einteilung der Lösungsmittel nach Polaritätskriterien nun mit zwei weiteren Faktoren, dem Molvolumen und der Gesamtwechselwirkungsenergie [kcal/mol], wie sie aus Monte Carlo-Methoden berechnet wurden, erweitert und daraus ein 4 Faktoren-Versuchsplan erstellt. Die Grenzen zur Festlegung wurden für das Dipolmoment μ und dem $E_T(30)$ -Wert von Kolthoff und Reichardt übernommen, für die beiden anderen Faktoren so festgelegt, damit möglichst für jedes Feld im Versuchsplan ein Lösungsmittel mit der entsprechenden Faktorkombination zu finden war.

Dieser „allgemeine“ Versuchsplan war Grundlage für die Modellierung, sowohl graphisch, als auch mit dem STAVEX Programm zur Bestimmung der Haupteinflussfaktoren für Löslichkeit und Polymorphie von HNIW.

7.2.2 STAVEX: Korrelationen mit Lösungsmittelauswahl

Korrelationen zwischen Lösungsmitteln und experimentellen Werten sind nur unter folgenden Einschränkungen mit dem STAVEX-Programm durchführbar:

1. nur für Lösungsmittel
2. nur für Raumtemperatur

zu 1: Würde man in das STAVEX-Programm alle Parameterwerte sowohl von Lösungsmitteln, als auch von Antilösungsmitteln eingeben und Korrelationen für den Zielfaktor „hohe Ausbeute an ϵ -HNIW“ erstellen lassen, so würde das Programm sehr gute Korrelationen mit den Parameterwerten von Antilösungsmitteln finden. Weil das Ausgangsmaterial der

Kristallisationsversuche ϵ -HNIW war, würden die Phasengehalte aus diesen Lösungsmitteln eine hohe Ausbeute an ϵ -HNIW vortäuschen. Dies würde keinen Sinn machen, da eine gute Löslichkeit für HNIW die eigentliche Voraussetzung für ein geeignetes Lösungsmittel ist. Um eine sinnvolle Modellierung durchführen zu können, empfiehlt es sich deshalb die Phasengehalte aus Anti-Lösungsmitteln mit 0 Gew. % in STAVEX einzugeben, um genügend Messwerte für eine Diskriminanzanalyse zur Verfügung zu haben. Nur so können die Hauptinflussfaktoren für eine hohe Ausbeute an ϵ -HNIW ermittelt werden. Als Ausgangsmaterial hätte man auch γ -HNIW verwenden können, in diesem Falle wären die Ausbeuten von ϵ -HNIW aus Antilösungsmitteln tatsächlich sehr gering.

zu 2: da die meisten Lösungsmittelparameter experimentell bei Raumtemperatur ermittelt wurden und diese temperaturabhängig sein können, wie z. B. das Dipolmoment, sind Korrelationen mit STAVEX nur für RT sinnvoll. Deshalb kann der Faktor „Temperatur“ nicht mit in den Versuchsplan aufgenommen werden. Man bräuchte Lösungsmittelparameterwerte in Abhängigkeit von den Temperaturen, bei denen der Festkörper umkristallisiert wurde. Bislang liegen dafür, z. B. für den $E_T(30)$ -Wert keine Daten vor. Mithilfe von molekular-dynamischen Computer Simulationen wäre es denkbar, die Konformation eines Moleküls in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen und anschliessend mit semiempirischen oder quantenmechanischen Methoden die physikalischen Grössen bei einer entsprechenden Temperatur zu berechnen.

Die guten Korrelationen, welche das STAVEX-Programm mit den Lösungsmittelparametern und der Löslichkeit für HNIW gefunden hat (s. 6.8.1), beweist, dass die Lösungsmittelauswahl für den Versuchsplan vollkommen genügte, um die wichtigsten Einflussfaktoren in Bezug auf den Zielfaktor „Löslichkeit“ zu bestimmen. Dennoch gibt es einige Lösungsmittel, bei denen entweder die Vorhersage und die Beobachtung mit STAVEX nicht übereinstimmen, oder für die keine empirischen oder solvatochromatischen Werte vorlagen. Deswegen waren mit diesen Lösungsmitteln keine Korrelationen möglich.

7.2.3 Problematik mit bestimmten Lösungsmitteln

1. Diethylamin

In Diethylamin wurde eine gute Löslichkeit für HNIW beobachtet, aber STAVEX sagt aufgrund der Korrelationen mit anderen Lösungsmitteln eine Unlöslichkeit von HNIW in diesem Lösungsmittel voraus (s. 6.8.1). In Diethylamin zersetzt sich HNIW bei RT unter Bildung einer orangefarbenen Lösung. Offensichtlich unterscheidet das Programm zwischen Lösungen und Bildung von Lösungen durch Zersetzungen. Dies beweist, dass für die Zerset-

zung von HNIW der entscheidende Faktor das Ionisierungspotential I_{Ion} des Lösungsmittels ist, für den Zielfaktor „Löslichkeit“ I_{Ion} dagegen keinen signifikanten Einfluss besitzt. Für zukünftige Korrelationen muss deshalb im Falle einer beobachteten Zersetzung die Löslichkeit mit „0“ in das STAVEX Programm eingegeben werden.

2. Methansulfonsäure

Methansulfonsäure und Propionaldehyd, in denen sich HNIW ebenfalls löst, konnten nicht in die STAVEX-Diskriminanzanalyse mit aufgenommen werden, da von diesen beiden Lösungsmitteln der $E_{\text{T}}(30)$ -Wert aufgrund der Unverträglichkeit mit dem Betain-Indikator nicht bestimmbar ist. In Methansulfonsäure bildete sich bei RT zu 100 % die HNIW γ -Phase, bei $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzte sich HNIW. Auch hier stimmt die Beobachtung nicht mit der Vorhersage in STAVEX überein, da es sich um einen anderen Lösungsmechanismus handelt. Dieses Lösungsmittel wurde trotzdem mit in den Versuchsplan aufgenommen, weil es eine der stärksten Lewis-Säuren darstellt.

3. Propionaldehyd

In Propionaldehyd bildeten sich bei RT leuchtend gelbe Kristalle mit 6,7 Gew. % ϵ -HNIW. Aufgrund des niedrigen Siedepunktes von $T = 49 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Merck) konnten mit Propionaldehyd keine Versuche bei $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden. Man muss bei Aldehyden beachten, dass sie sehr leicht zu den entsprechenden Carboxylsäuren oxidieren können, deshalb wurden anfängliche Versuche mit Butyraldehyd, welches zwar einen höheren Siedepunkt als Propionaldehyd besitzt eingestellt, weil es sehr leicht zu Buttersäure oxidiert.

4. Paraldehyd

Paraldehyd wurde als cyclischer Ether mit in den Versuchsplan aufgenommen. Zu diesem Lösungsmittel lagen nur wenige empirische und keine solvatochromatischen Werte vor. Weiterhin kann sich Paraldehyd an Licht und Luft zu Acetaldehyd und Essigsäure zersetzen, sodass sich unter Umständen ein Lösungsmittelgemisch bildet. Dies wäre eine Erklärung, weshalb der Versuch scheiterte, von Paraldehyd den $E_{\text{T}}(30)$ -Wert experimentell zu bestimmen.

5. Acetylaceton u. 1,4-Dioxan

Bei 1,4-Dioxan und Acetylaceton muss man beachten, dass diese Moleküle in Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur und chemischer Umgebung verschiedene Konformationen [64] mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften besitzen können. 1,4-Dioxan kann z. B.

neben der stabilen Sesselform auch in der Wannenförmigkeit vorliegen, welche beide ein unterschiedliches Dipolmoment besitzen.

Ethylacetoacetat, Acetylaceton und Diethylketon sind Lösungsmittel, welche 1,3-Dicarbonylgruppen besitzen, genau wie β -Dialdehyde, β -Ketoaldehyde, oder β -Diketone. Sie können in Lösung in drei tautomeren Formen auftreten, welche sich, z. B. in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität bilden können (s. Abb. 7-6):

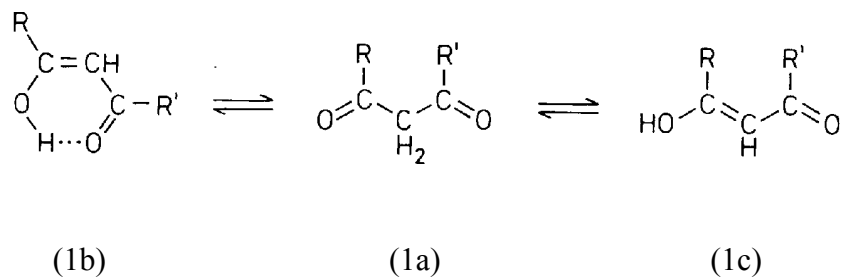


Abb. 7-6: tautomere Formen von Diketonen: Diketo- (1a), *cis*-enolische (1b), *trans*-enolische Form (1c). (aus www.chem.leeds.ac.uk/People/CMR/labstuff/Litreviews/solventeffects.doc).

7.3 Allgemeine Gültigkeit des Verfahrens

7.3.1 Vorhersagbarkeit der Ergebnisse der Testversuche

Um zu überprüfen, ob mit dem Versuchsplan potentielle Lösungsmittel, mit denen keine Experimente durchgeführt wurden, vorhersagbar gewesen wären, wurden 5 zusätzliche Lösungsmittel als Testsubstanzen für Umkristallisierungsversuche mit HNIW verwendet. Die XRD-Phasenanalysen, die Ergebnisse der Computer Simulation sowie die 3 Ausschlusskriterien nach Kp. 6.9 sind in Tab. 7-5 dargestellt.

Lösungsmittel	ϵ -HNIW RT [Gew.%]	ϵ -HNIW T = 60°C [Gew.%]	$E_T(30)$ [kcal/mol]	WW_{Coul} [kcal/mol]	I_{Ion} [eV]	μ [D]
Methylacetat	98,49	2,61	38,9	-1,87	11,25	1,85
Ethanol	99,87	99,61	51,9	-2	11,12	1,66
Acetylaceton	9,43	1,67	49,2	-3,78	10,89	2,78
n-Butylacetat	97,9	80,6	38,5	-1,68	11,25	1,91
IBMK	34,8	24,36	39,4	-4,8	10,65	2,7

Tab. 7-5: XRD-Phasenanalyse und simulierte Werte der Testsubstanzen bei RT und 60 °C.

Nach diesen Ergebnissen kommen Acetylaceton und IBMK (grau unterlegte Felder) aufgrund der Nicht-Erfüllung der ermittelten Ausschlusskriterien

- Dipolmoment $\mu < 2,6 \text{ D}$
- $I_{\text{ion}} > 11,01 \text{ eV}$
- $WW_{\text{Coul}} > -2,6 \text{ kcal/mol}$

nicht für eine Umkristallisierung von ϵ -HNIW in Frage.

Acetylaceton

In Acetylaceton bildete sich ein gelb-orange gefärbtes Solvat, in IBMK ein Phasengemisch aus allen 4 polymorphen HNIW-Phasen. Aufgrund der niedrigen Ionisierungsenergien und hohen Dipolmomenten wird eher die Bildung anderer polymorpher Phasen erwartet, was die Ergebnisse auch bestätigen.

Methylacetat und n-Butylacetat

Die Phasengehalte an ϵ -HNIW aus Methylacetat und n-Butylacetat, welche die Bedingungen erfüllen, sind dagegen bei RT sehr hoch, was aus den berechneten Werten auch zu erwarten war.

Ethanol

Ethanol erfüllt zwar alle Bedingungen, um die ϵ -Phase in hoher Ausbeute zu bilden, besitzt aber nicht die Fähigkeit HNIW in ausreichendem Masse zu lösen, um als potentielles Lösungsmittel in Frage zu kommen. Die Problematik der Korrelation mit Alkoholen wurde bereits in Kp. 7.1.2 erklärt. Betrachtet man die Bedingung für die Löslichkeit von HNIW in Abhängigkeit der Lewis-Säure/Basenstärke und des Dipolmomentes (s. Kp. 6.8.1) so kommt Ethanol aufgrund seines zu niedrigen Dipolmomentes nicht mehr als Lösungsmittel in Frage.

Allgemein lassen sich mit diesem Versuchsplan (un)geeignete Lösungsmittel nur für die Verhältnisse bei RT vorhersagen. Die *optimale* Temperatur zum Kristallisieren einer Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel ist damit nicht vorhersagbar und muss experimentell bestimmt werden. In dieser Arbeit konnte durch Vergleich der XRD-Phasenanalyse bei RT und bei einer Temperatur von $T = 60 \text{ °C}$ festgestellt werden, dass die optimale Temperatur für die Kristallisation von ϵ -HNIW aus Lösung höher als RT und tiefer als 60 °C liegen muss.

Zur Bestimmung der optimalen Kristallisationstemperatur bietet sich nach Kenntnis eines geeigneten Lösungsmittels ebenfalls das STAVEX-Programm an. Durch Variation von

Experimenten mit voneinander unabhängigen Faktoren wie z. B. Temperatur, Rührerzeit, oder Rührergeschwindigkeit lassen sich optimale Kristallisationsbedingungen ermitteln.

7.3.2 Übertragbarkeit des Versuchsplans auf andere Nitramine

Um die Anwendbarkeit des Versuchsplans auch auf andere Nitramine zu überprüfen, wurde als Testsubstanz FOX-7 ausgewählt und analog wie bei HNIW die Kristallisationsversuche durchgeführt. 1,1-Diamino-2,2-Dinitroethen ($C_2N_4O_4H_4$), Trivialname: FOX-7, ist ein relativ neuer insensitiver Explosivstoff mit ähnlichen Eigenschaften wie TNT. Die Kristallstrukturen der 3 bekannten polymorphen Phasen sind neben der bei RT und p(atm) stabilen monoklinen α -Phase (s. Abb. 7-7) auch von der β -Phase bekannt. Die Kristallstruktur der β -FOX-7 Phase wurde im ICT indiziert und mithilfe von Synchrotonmessungen am HASYLAB von A. Meents bestätigt [65]; die Phase kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe P212121. β -FOX-7 bildet sich ab einer $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ reversibel aus der FOX-7 α -Phase.

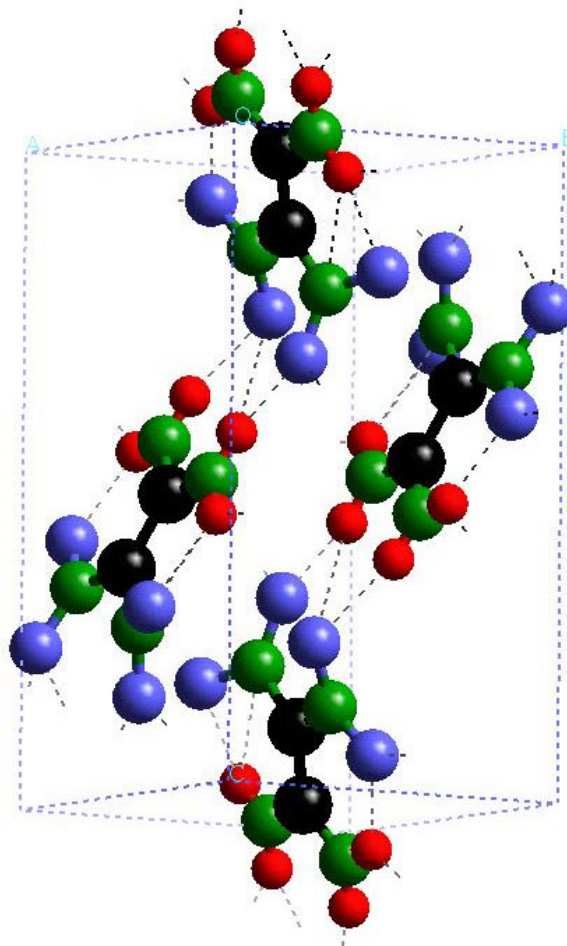


Abb. 7-7: FOX-7 α -Phase, monoklin, Raumgruppe: $P2_1/n$ [66].

Die FOX-7-Moleküle liegen in der α -Phase in Zickzack-Ketten vor, welche durch Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind. Die Berechnung der Gitterenergie von α -FOX-7 mithilfe der Computer Simulation (s. Tab. 7-6) zeigt, dass die intermolekularen Wechselwirkungen in den FOX-7-Kristallen im Gegensatz zu HNIW eher von elektrostatischen Kräften und Wasserstoffbrücken und weniger von vdW-Kräften bestimmt werden.

Gitterenergie FOX-7	Energie [kcal/mol]
E_{tot}	-132,11
VdW	-18,78
Coulomb	-83,6
H-Brücken	-29,72

Tab. 7-6: Gitterenergie-Berechnung von α -FOX-7 mit dem Kraftfeld DREIDING und QEq Ladungen.

Obwohl HNIW und FOX-7 beide zur Gruppe der Nitramine gehören, darf doch aufgrund der verschiedenen Energieanteile der Gitterenergien ein unterschiedliches physikalisch-chemisches Verhalten erwartet werden. So dürfte in FOX-7 die Löslichkeit von anderen Lösungsmittelparametern abhängen als in HNIW.

FOX-7 löst sich nur in wenigen Lösungsmitteln, wie DMSO, DMF, NMP, Cyclohexanon und in heissem Acetonitril oder heissem Wasser [67]. Bei allen bekannten Lösungsmitteln handelt es sich um relativ stark dipolare aprotische Lösungsmittel, welche die Fähigkeit besitzen Wasserstoffbrücken als Elektronenpaar-Donatoren über eine Lewis-Säure/Base Wechselwirkung zu bilden. Damit können von vornherein alle Lösungsmittel, welche sich in dem Versuchsplan (s. Abb. 6-6) auf der linken Hälfte befinden ($\mu < 2,48$) als potentielle Lösungsmittel ausgeschlossen werden. Umkristallisierungsversuche mit FOX-7 wurden analog wie mit HNIW (s. 5.1.2) durchgeführt, allerdings wurde aufgrund der Vorkenntnisse von Löslichkeitstests neben RT als 2. Temperatur $T = 80\text{ °C}$ gewählt.

Neben den bisher bekannten Lösungsmitteln konnte nach den Umkristallisierungsversuchen auch Methansulfonsäure, ESA bei $T = 80\text{ °C}$ und Triethylenglykol bei $T = 80\text{ °C}$ als weitere Lösungsmittel ermittelt werden. Zum Teil dauerte es bis zu 3 Tage, bis sich der Festkörper vollständig in dem Solvens löste. Wie bei HNIW sind auch bei FOX-7 die Gruppe der Ethylenglykolether potentielle Lösungsmittel. Auffallend ist, dass sich FOX-7 nur in denjenigen Lösungsmitteln löst, in denen mit ϵ -HNIW polymorphe Phasen, stabile Lösungen oder Komplexe entstehen.

Es wurden nur die Einflussfaktoren für den Zielfaktor „Löslichkeit“ untersucht. Die Löslichkeit von FOX-7 wurde rein qualitativ bestimmt und die durchschnittlichen

spezifischen Wechselwirkungsenergien zwischen FOX-7 und den Lösungsmitteln mit der Monte Carlo-Methode (s. Kp. 4.3.2) berechnet (s. Tab. 7-7):

Lösungsmittel	RT	T = 80 °C	WW _{tot}	WW _{Coul}	WW _{vdW}
Aceton	0	0	-2,45	-0,939	-1,24
Acetonitril	0	0	-2,57	-1,39	-1,04
Acetophenon	0	0	-3,18	-0,63	-2,28
Acetylaceton	0	0	-3,12	-1,16	-1,61
Ameisensäure	0	0	-2,92	-2,13	-1,01
Benzonitril	0	0	-2,81	-0,989	-1,99
Cyclohexanon	0	0	-2,28	-0,596	-1,43
Diethylamin	0	0	-1,74	-0,207	-1,31
Diethylcarbonat	0	0	-2,35	-0,34	-1,76
Diethylketon	0	0	-2,51	-0,622	-1,45
DMF	1	1	-2,91	-1,12	-1,47
DMSO	1	1	-2,07	-0,639	-1,19
ESA	0	1	-3,44	-1,37	-1,68
γ-Butyrolacton	1	1	-2,56	-0,89	-1,47
Methansulfonsäure	1	1	-2	-0,691	-1,32
NMP	1	1	-3,1	-1,02	-1,7
Propionaldehyd	0	0	-2,11	-0,701	-1,18
PC	0	0	-2,61	-1,09	-1,51
Triethylenglykol	0	1	-2,13	-0,685	-1,67
Wasser	0	0	-1,9	-1,27	-0,588

Tab. 7-7: qualitative Löslichkeiten von FOX-7 in Lösungsmitteln mit $\mu > 2,48$ D und spezifische Wechselwirkungsenergien [kcal/mol], berechnet mit Blends und COMPASS.

Diese Daten wurden zusammen mit den Parameterwerten für das jeweilige Lösungsmittel in das Versuchsplanungsprogramm-STAVEX eingegeben und eine Modellierung für den Zielfaktor „Löslichkeit“ durchgeführt.

STAVEX fand als wichtigste Einflussfaktoren zur Beschreibung der Löslichkeit von FOX-7 die Kirkwood-Funktion g und die HOMO-Energie. Diese beiden Parameter scheinen allgemein für Nitramine einen grossen Einfluss auf die Löslichkeit auszuüben, da sie auch für HNIW von STAVEX als Einflussfaktoren ermittelt wurden. Die Kirkwood-Funktion als dielektrische Funktion ist vor allem für salzartige Kristalle ein wichtiger Parameter. Die Unlöslichkeit von FOX-7 in Wasser gilt für $T = 80$ °C, bei $T = 100$ °C ist auch FOX-7 wasserlöslich. Dies beweist wie bei HNIW, dass die Temperatur einer der wichtigsten Einflussgrössen zur Beschreibung der Löslichkeit darstellt, aber aus bereits beschriebenen Gründen (s. 7.2.1) nicht mit Lösungsmittelparametern korreliert werden kann.

7.4 mögliches Kristallisationsverfahren für phasenreines ϵ -HNIW

Aus den Umkristallisierungsversuchen nach dem Versuchsplan, der anschliessenden Modellierung und den Lösungsmittelgemischen können potentielle Lösungsmittelkandidaten bzw. Lösungsmittel-Mischungen für die Herstellung von ϵ -HNIW gefunden werden. Die Auswertung der Phasenanalyse zeigt, dass aus Acetaten neben 5-Nonanon und Diethylketon bei RT die höchsten Ausbeuten an ϵ -HNIW erhältlich sind.

a) nach Experimenten

Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Ausbeute ϵ-HNIW [Gew.%]
Methylacetat	RT	98,49
n-Butylacetat	RT	97,9
5-Nonanon	RT	98,76
Diethylketon	RT	97,4
Ethylacetat	60	92

Tab. 7-8: Ausbeuten an ϵ -HNIW nach Phasenanalyse.

Die *höchsten* Ausbeuten an ϵ -HNIW werden offensichtlich in oben aufgeführten Acetaten und Ketonen bei RT erzielt. Die Ausbeute an ϵ -Phase nimmt dagegen generell in den meisten Lösungsmitteln bei der höheren Temperatur von $T = 60\text{ °C}$ zu. Auffallend ist vor allem die Steigerung der Ausbeuten in Aceton, THF und in Diethylcarbonat (s. Tab. 7-9):

Lösungsmittel	RT	T = 60 °C
Aceton	5,61	78,2
THF	12,61	78,2
Diethylcarbonat	1,56	72,9

Tab. 7-9: Ausbeute bei $T = 60\text{ °C}$ in ausgewählten Lösungsmitteln.

Bei $T = 60\text{ °C}$ ist in Ethylacetat der höchste Anteil an ϵ -HNIW mit 92 Gew. % nachzuweisen, nur in diesem Lösungsmittel aus der Gruppe der Acetate nimmt der Phasengehalt an ϵ -HNIW bei $T = 60\text{ °C}$ zu, während er z. B. in Methylacetat von 98,49 auf 2,61 Gew. % sinkt. Bei den Ketonen 5-Nonanon und Diethylketon ist bei $T = 60\text{ °C}$ keine ϵ -Phase mehr zu finden. Mit 5-Nonanon bildet sich bei $T = 60\text{ °C}$ eine gelbe Lösung und mit Diethylketon ein gelb-orange gefärbtes Solvat, während in Aceton der ϵ -HNIW Gehalt bei $T = 60\text{ °C}$ auf 78,2 Gew. % steigt.

Nach diesen Versuchen kann die Aussage getroffen werden, dass die optimale Temperatur zum Kristallisieren der ϵ -Phase unterhalb von $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, aber oberhalb von RT liegen muss.

Aufgrund dieser Feststellung wurden Umkristallisierungsversuche in den ermittelten potentiellen Lösungsmittelkandidaten bei einer angepassten Temperatur von $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Dies führte in allen ausgesuchten Lösungsmitteln zu einer erwarteten Steigerung der Ausbeute an ϵ -HNIW (s. Kp. 6.5). Tab. 7-10 zeigt die Ausbeuten an ϵ -HNIW in potentiellen Lösungsmitteln bei einer angepassten Temperatur von $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Lösungsmittel	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Ausbeute ϵ -HNIW [Gew.%]
5-Nonanon	50	99,94
THF	50	99,59
Methylacetat	50	99,3
n-Butylacetat	50	99,72

Tab. 7-10: Ausbeuten an ϵ -HNIW bei $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

In allen in Frage kommenden Lösungsmitteln, gleichgültig ob Keton oder Acetat, sind bei einer Umkristallisierung bei $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Gegensatz zu RT maximale Ausbeuten an ϵ -HNIW erzielbar. Somit ist die Wahl der Umkristallisierungstemperatur ein wesentlicher Faktor zur Optimierung der Ausbeute.

Es treten in allen oben aufgeführten Proben Spuren von α -HNIW auf, dies kann folgende Ursachen haben:

- 1: Durch die Behandlung der Proben unter Atmosphärenluft kann während des Rührens in der Kristallisationsanlage Luftfeuchtigkeit in die Lösungen gelangen und damit zur Bildung von Spuren der HNIW α -Phase führen.
2. Die HNIW ϵ -Phase kann sich aus der β -Phase durch Änderung der Stellung zweier Nitrogruppen nur über die α -HNIW Konformation bilden. Bei einer unvollständigen Umwandlung können Reste von α -HNIW bestehen bleiben. Dies kann durch ein zu schnelles Abdampfen des Lösungsmittels geschehen. Auch Übersättigungseffekte, welche zur Bildung polymorpher Phasen führen können, sind nicht auszuschliessen.
- 3: Die Nachweisgrenze für die einzelnen polymorphen HNIW-Phasen mithilfe der XRD-Analyse wurden noch nicht bestimmt, aufgrund des z. T. hohen Untergrundes in den XRD-Diagrammen dürften Phasengehalte unterhalb von 1 % im Bereich der Messgenauigkeit liegen.

Festzuhalten bleibt, dass in keiner Probe β -HNIW röntgenographisch nachzuweisen war, dies beweist, dass die kinetisch stabile Phase bei höheren Temperaturen nicht mehr stabil ist und sich in Abhängigkeit vom Lösungsmittel schnell in die ε -Phase umwandeln kann. Dieses Erkenntnis verspricht eine Vereinfachung bei der Herstellung von phasenreinem ε -HNIW. Bisher wurde ε -HNIW durch ein Antisolvens-Verfahren hergestellt unter Zugabe von Impfkristallen und langsamen Zugabe eines Antisolvens (s. Kp. 2.1).

Es wird behauptet, dass durch Zugabe von Impfkristallen die Bildung von β -HNIW verhindert wird, was nicht verwundert, da es für ein System thermodynamisch günstiger ist, in einer bereits bestehenden polymorphen Phase weiterzuwachsen, als ein neues Polymorph zu bilden. Ein Solvens-Antisolvens Verfahren zur Herstellung von phasenreinem ε -HNIW ist schon allein vom theoretischen Standpunkt aus in Frage zu stellen. Die β -Phase wird sich als kinetisch stabile Phase auch bei Anwesenheit von ε -HNIW Impfkristallen zuerst in Lösung bilden, nur wird die Umwandlung in die ε -Phase beschleunigt. Der Grund, weshalb das Antisolvens nur langsam und tropfenweise zugegeben werden darf, lässt sich ebenfalls über die Kinetik erklären: Bei zu schnellem Zugabe des Antisolvens würde dem System nicht genügend Zeit bleiben, um alle in Lösung entstandenen β -HNIW Kristalle in die ε -Phase umzuwandeln. Es wird wie auch in Kim beschrieben [59] ein Phasengemisch, bestehend aus ε - und β - Phase, aus der Lösung entstehen.

Gegenüber dem bisherigen Solvens/Antisolvens Verfahren werden bei einer Lösungsmittel unterstützten Umkristallisierung mit den hier gefundenen Lösungsmitteln z. B. in 5-Nonanon oder n- Butylacetat bei $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ weder Antisolventien noch Impfkristalle benötigt, was eine erhebliche Vereinfachung für die Herstellung von phasenreinem ε -HNIW bedeutet. Mithilfe dieser Methode ist es auch möglich Impfkristalle von ε -HNIW bereitzustellen, was bisher noch in keinem Patent beschrieben wurde. Paradoxe Weise beruhen aber bislang alle Patente zur Herstellung von ε -HNIW auf dem Prinzip der Impfkristallisation.

Da die ε -Phase im HNIW-System ohne Wasser die thermodynamisch stabilste Phase darstellt, sollte sich aus einer Lösung bei $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ in den ermittelten Lösungsmitteln die ε -Phase bilden, unabhängig davon, ob es sich bei der Ausgangsphase um β - oder γ -HNIW handelt. Liegt jedoch, wie nach der Synthese das wasserhaltige α -Clathrat vor, so lässt sich das Wasser beim Eindampfen einer Ethylacetat-Lösung als azeotropes Gemisch entfernen (s. Kp. 2.1).

b) nach Modellierung

Mithilfe der Modellierung von experimentellen mit simulierten Werten konnten quantitative Lösungsmittelparameterwerte gefunden werden, welche ein Lösungsmittel besitzen muss, um die ϵ -Phase in Lösungen zu bilden, ohne dass eine polymorphe Phasenumwandlung, Komplexbildung oder Zersetzung eintritt. Allgemein kommen Acetate, Propionate und Butyrate in Frage, welche folgende 3 Bedingungen erfüllen:

- 1: Dipolmoment $\mu < 2,6 \text{ D}$
- 2: Ionisierungspotential $I_{\text{ion}} > 11,01 \text{ eV}$
- 3: elektrostatische Wechselwirkungsenergie $-0,5 \text{ kcal/mol} > \text{WW Coul} > -2,6 \text{ kcal/mol}$

Diese 3 Bedingungen sind mithilfe der Computer Simulation relativ einfach zu ermitteln, damit lässt sich schnell erkennen, ob ein Lösungsmittel überhaupt für eine Umkristallisierung für ϵ -HNIW in Frage kommt.

Das ideale Lösungsmittel sollte idealerweise einen niedrigen Dampfdruck besitzen, damit das Lösungsmittel möglichst langsam abdampft, somit kommen bevorzugt grosse Moleküle in die nähere Auswahl. Acetate mit einem t-Butyl-Rest am Ethersauerstoff kommen nicht für eine Umkristallisierung von HNIW in Frage, weil das Ionisierungspotential in diesen Lösungsmitteln unterhalb von 11,01 eV liegt (s. Kp. 6.9). In Acetaten mit einem I_{ion} von $> 11,01 \text{ eV}$ ist die HNIW ϵ -Phase bis $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil, während sich in Ketonen mit niedrigerem Ionisierungspotential bei dieser Temperatur gelbe Lösungen wie in 5-Nonanon, oder gelbgefärbte Kristalle wie in Diethylketon bilden können.

c) aus Lösungsmittelgemischen

In Tab. 7-11 sind die Versuche aus Lösungsmittelmischungen aufgeführt, aus denen die höchsten Ausbeuten an ϵ -HNIW erhalten wurden.

Lösungsmittel	Antisolvens	Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Ausbeute ϵ -HNIW [Gew.%]
t-Butylacetat	2-Methyl-3-butin-2-ol	RT	99,74
t-Butylacetat	2-Methyl-3-butin-2-ol	50	97
t-Butylacetat	Diisopropylether	RT	99,1
t-Butylacetat	t-Amylalkohol	RT	98,3

Tab. 7-11: Lösungsmittelmischungen mit den höchsten Ausbeuten an ϵ -HNIW.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei Umkristallisationen in Lösungsmittelmischungen schon bei RT ähnlich hohe Phasengehalte an ϵ -HNIW zu erzielen sind wie in reinen Lösungsmitteln bei $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Temperaturerhöhungen führten in den meisten Versuchen eher zu einer Erniedrigung des ϵ -HNIW Phasengehaltes. Nur in einer t-Butylacetat/Toluol Mischung ist eine merkliche Steigerung von 56,2 Gew. % bei RT auf 96,2 Gew. % bei T = 50 °C festzustellen.

Alle potentiellen Mischungen basieren auf t-Butylacetat Mischungen. Die Ausbeuten an ϵ -HNIW in t-Butylacetat Mischungen waren immer höher als in den entsprechenden Ethylacetat und in n-Butylacetat basierenden Lösungen. t-Butylacetat kommt allerdings als reines Lösungsmittel nicht für eine Umkristallisierung in Frage, da es die 3 Bedingungen nicht erfüllt und ein zu niedriges Ionisierungspotential besitzt, wie alle Acetate mit einem t-Butyl-Rest (s. o.). Zusätzliche Messungen der ϵ -HNIW Ausbeuten aus reinen n-Butylacetat und in t-Butylacetat Lösungen bei RT und T = 50 °C bestätigen diese Erkenntnis (s. Tab. 7-12):

Lösungsmittel	ϵ -HNIW Gehalt [Gew.%]	
	RT	T = 50 °C
n-Butylacetat	97,9	99,72
t-Butylacetat	23,12	86,9

Tab. 7-12: Ausbeute an ϵ -HNIW aus Butylacetat-Lösungen.

t-Butylacetat wäre als potentielles Lösungsmittel für Mischungen nicht mit dem Versuchsplan erkannt worden. Deshalb lassen sich die unerwartet positiven Ergebnisse aus den Lösungsmittelmischungen nur hypothetisch erklären: Offensichtlich üben die veränderten physikalisch-chemischen Verhältnisse in Mischungen einen anderen Einfluss auf einen gelösten Festkörper aus, als die jeweiligen Einzelkomponenten. So besitzen Lösungsmittelmischungen je nach Zusammensetzung andere Lösungsmittelwerte wie z. B. den Hildebrand-Parameter, oder die Oberflächenspannung. Dies resultiert aus den gegenseitigen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Lösungsmitteln.

Im Gegensatz zu den bisherigen Verfahren werden bei dieser Methode zur Erzielung einer hohen Ausbeute ebenfalls keine Impfkristalle benötigt. In einem US Patent wird die Umkristallisierung von ϵ -HNIW in einer Ethylacetat/Essigsäure unter Zugabe von Impfkristallen beschrieben [17]. Aus dieser Mischung konnten zwar Kristalle gefunden werden, welche sehr gut mit der berechneten ϵ -HNIW Morphologie übereinstimmen (s. Anhang, Abb. 10-14), allerdings wurde mit der XRD-Analyse ein Gemisch aus allen polymorphen HNIW-Phasen nachgewiesen. Die eigenen Messungen zeigen allgemein, dass man aus Mischungen von Carboxylsäuren mit Acetaten eher geringe Ausbeuten an ϵ -HNIW erhält (s. Kp. 6.6), vor allem aus Ethylacetat basierenden Mischungen.

Die Eigenschaften von Lösungsmittelmischungen zur Kristallisation sind noch wenig erforscht und es mangelt an einer Systematik. Auch hier bietet sich die Computer Simulation an mit Modulen wie z.B. „Amorphous Cell“ von Accelrys, welches mit molekular-dynamischen Methoden physikalische Eigenschaften von Mischungen berechnen kann.

7.5 Morphologie von ϵ -HNIW-Kristallen

Die Vielfalt der auftretenden Morphologien in HNIW-Kristallen zeigt, dass die Kristallisation von ϵ -HNIW sehr stark von Lösungsmitteln beeinflusst werden kann. Es konnten sehr unterschiedliche Trachten und Habiti an ϵ -HNIW-Kristallen gefunden werden, es entstanden sowohl prismatische, als auch dendritische oder nadelförmige Kristalle (s. Anhang 10.8.2). Als Beispiele werden im folgenden die Morphologien, die nach einer Kristallisation aus IBMK, Diisopropylether, Nitrobenzol und einer Ethylacetat/Essigsäure-Mischung entstanden, diskutiert.

Mit der Computer Simulation wurde für ϵ -HNIW eine prismatische Form berechnet (s. Abb. 6-10). In dieser Form würde ϵ -HNIW ohne Lösungsmiteleinflüsse, idealerweise bei einer Kristallisation aus der Gasphase kristallisieren. Vorherrschende Formen sind $\{011\}$ mit 40,84 % und $\{110\}$ mit 19,83 % Oberflächenanteil. Die Tracht, welche das monokline ϵ -HNIW ausbildet, entspricht eher der höhersymmetrischen Kristallklasse mmm (rhombisch dipyramidale Klasse), welche spezielle Formen wie $\{hk0\}$, $\{h0l\}$, oder $\{0kl\}$ und das Pinakoid $\{00l\}$ beinhaltet. ϵ -HNIW zeigt somit eine sog. Hypermorphie, welche recht weit verbreitet ist, z. B. in α -Alaun. Die mit der Simulation gefundene Morphologie konnte nur in einer einzigen Probe (Ethylacetat/Essigsäure Mischung bei $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$) gefunden werden (s. Abb. 10-14). Lagert man HNIW unter Diisopropylether, so entstehen rautenförmige Kristalle mit glatten Oberflächen (s. Abb. 6-12).

Aus IBMK kristallisiert HNIW bei RT in einer sog. Blumenkohlstruktur (s. Abb. 10-20), bestehend aus hohlen Nadeln (s. Abb. 10-19). Eine mögliche Erklärung für das Entstehen solcher Strukturen wird in Kleber [68] gegeben: „Bei einem polyedrisch wachsenden Kristall erhalten gewöhnlich die Ecken und Kanten den stärksten Materialzustrom. Können die Vorgänge, die die auftreffenden Bausteine zu den energetisch günstigen Anbaupositionen führen, mit dem Materialstrom nicht Schritt halten, kommt es zum **Skelettwachstum**, bei dem die Flächen unter Bevorzugung des Wachstums an Kanten und Ecken unvollständig ausgebildet sind. Bei den **Hohlformen** werden nur noch die Kanten vollständig ausgebildet und so die Kristallgestalt im wesentlichen bewahrt.“

7.6 Verbesserung der Kristallqualität von ϵ -HNIW durch Rekristallisation

Bei Analyse der Umkristallisierungsversuche von HNIW-Kristallen, welche mit unterschiedlichen Antilösungsmitteln behandelt wurden, wurde festgestellt, dass sich Korngefüge und Morphologien in den HNIW-Kristallen nach 1 wöchiger Lagerung ändern können (s. 6.10.3). Aus den gemahlten Pulvern bildeten sich z. T. ca. 50-100 μm grosse Kristalle mit kompakten Morphologien und glatten Oberflächen (s. Abb. 6-19). Im Gegensatz zu Lösungsmitteln, in denen das Kristallwachstum über konvektiven Materialtransport erfolgt, geschieht dies in Antisolventien über Diffusionsprozesse. Antisolventien, in denen Kristalle über Diffusionsprozesse wachsen, können für sog. Rekristallisationen verwendet werden. Das Prinzip der Rekristallisation ist ein thermisch aktivierter Prozess und beruht auf der Kornneubildung über Diffusionsprozesse unter Abbau von Potentialdifferenzen wie z. B. Korngrenzen-, Verformungs-, oder Defektenergien. Die Energiedifferenz zwischen defekthaltigen und defektarmen Kristallen wird dabei zur Kristallneubildung verwendet [69]. Rekristallisationsprozesse wären somit eine äusserst vielversprechende Methode, um die Kristallqualität von HNIW zu verbessern oder um allgemein defektarme Explosivstoffe herzustellen.

Offensichtlich werden Rekristallisationsprozesse zur Verbesserung der Kristalleigenschaften von HNIW bereits von den Herstellerfirmen SNPE (Fr) und Thiokol (USA) verwendet. Die folgenden Abbildungen zeigen REM-Aufnahmen unterschiedlicher HNIW-Proben der beiden Herstellerfirmen. Die Ähnlichkeit dieser Proben mit den in dieser Arbeit durch Lagerung unter Antisolventien erhaltenen HNIW-Morphologien ist verblüffend.

In Ethylacetat umgelagertes HNIW (s. Abb. 10-17) zeigt die Morphologie von Kristallen, wie sie oftmals nach der Synthese oder nach einer Umkristallisierung aus Lösung ungemahlen vorliegen. Ein gutes Lösungsmittel erzeugt durch konvektiven Massentransport Störungen auf der Oberfläche und somit eine schlechte Kristallqualität. Terrassenbau, Stufenversetzungen und Aufwachsungen auf der Kristalloberfläche sind Bereiche erhöhter Energie und beeinflussen damit die Stabilität des Kristalls. Es ist anzunehmen, dass im Vergleich zur Original-Probe die erniedrigte thermische und mechanische Stabilität in der aus Ethylacetat umkristallisierten HNIW-Probe (s. Kp. 6.7) auf die defektreichen und damit spannungsreichen Oberflächen zurückzuführen ist. Abb. 7-8 zeigt eine ungemahlene Original Probe von Thiokol, welche typische Kristalleigenschaften einer unbehandelten Probe besitzt. Abb. 7-9 zeigt dagegen eine andere HNIW-Probe von Thiokol, mit deutlich verschiedenen Kristalleigenschaften.

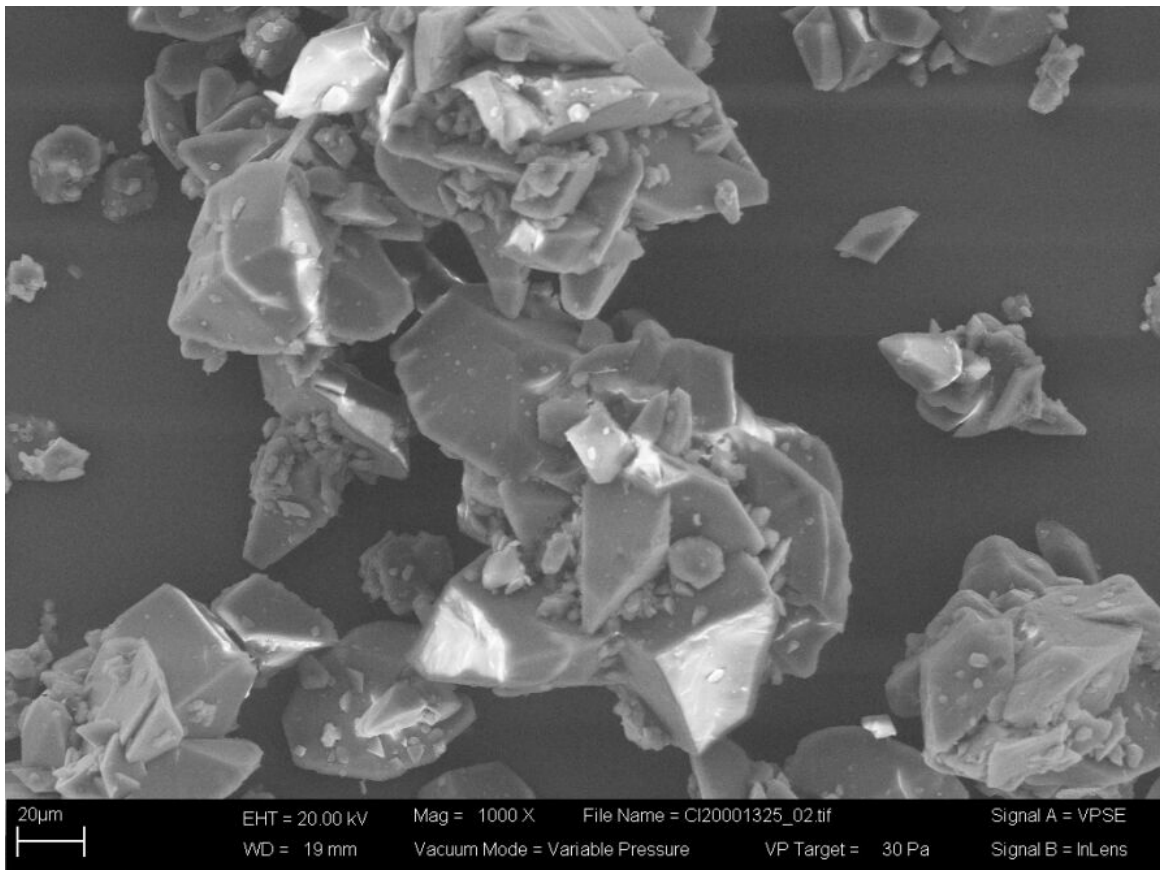


Abb. 7-8: HNIW-Probe „CL20 001325“ von Thiokol, ungemahltes Original-Pulver.

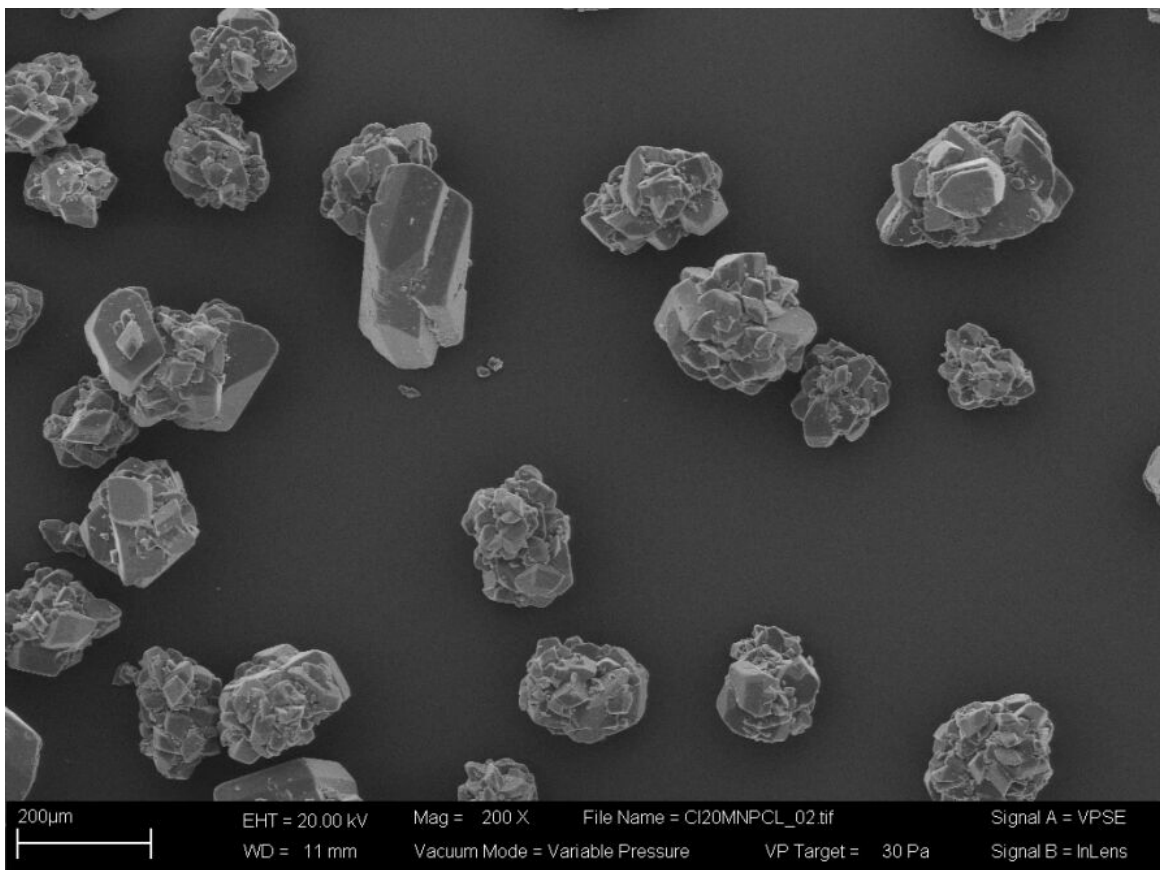


Abb. 7-9: HNIW-Probe von Thiokol „CL20 MNPCL“, Aggregate von HNIW-Kristallen.

Diese Probe besteht aus einzelnen HNIW-Aggregaten, wie sie auch aus Ethanol umgelagerten HNIW-Proben in dieser Arbeit gefunden wurden (s. Abb. 6-16). Die Tatsache, dass man in verschiedenen HPLC-Analysen von HNIW-Proben oftmals Ethanol als Verunreinigung findet (s. Kp. 2.1), lässt darauf schliessen, dass HNIW mit diesem Antisolvens behandelt wurde, mit dem Ziel die Morphologie des ungemahlten Ausgangsproduktes zu verbessern.

Das in dieser Arbeit verwendete HNIW-Pulver von SNPE (s. Abb. 5-1) besitzt nicht die typischen Eigenschaften eines gemahlten Pulvers wie z. B. Bruchstrukturen oder scharfe Kanten. Das Pulver gleicht vielmehr solchen HNIW-Proben, welche unter Antisolventien gelagert wurden. Auch hier ist eine nachträgliche Behandlung der gemahlten HNIW-Kristalle anzunehmen.

HNIW-Kristalle mit den besten thermischen und mechanischen Eigenschaften wurden in dieser Arbeit erstmals erzielt, indem das Original-Pulver 1 Woche lang bei $T = 60\text{ °C}$ unter HNO_3 konz. gelagert wurde (s. Kp. 6.7). Diese Probe besitzt eine um mehr als 10 °C erhöhte Umwandlungstemperatur in die HNIW- γ -Phase und eine Schlagempfindlichkeit von 7 Nm , welche 3 Nm über der Original-Probe liegt. Ob die mechanisch-thermische Stabilisierung dieser Probe auf dem erhöhten Nitratgehalt beruht, oder ob andere Effekte dafür verantwortlich sind, ist noch nicht geklärt. Denkbar ist auch, dass sich Verunreinigungen, welche aus unvollständig nitrierten Vorprodukten aus der Synthese bestehen, nachträglich nitriert werden. Dies kann zu einer Stabilisierung der Gitterenergie und damit der mechanisch-thermischen Eigenschaften führen.

Die Erniedrigung der Reibempfindlichkeit und damit Verbesserung der mechanischen Eigenschaften in manchen umkristallisierten HNIW-Proben kann auf thermisch aktivierte Rekristallisationsprozesse zurückgeführt werden, welche z. B. eine Glättung der Kristalloberflächen bewirken. Während die Reibempfindlichkeit eher von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe abhängt, korreliert die Schlagempfindlichkeit eher mit inneren Defekten. In einer am ICT angefertigten Arbeit wurde eine Korrelation zwischen der Schlagempfindlichkeit und Mikrospannungen, wie sie durch Defekte hervorgerufen werden können, gefunden [70].

Für zukünftige Arbeiten wäre es interessant, Rekristallisationsprozesse in einem Autoklaven unter hydrostatischem Druck zu untersuchen. Aus der Mineralogie ist bekannt, dass Drucklösungen innere Defekte zu entfernen vermögen, indem die Beweglichkeit von Korngrenzen erhöht wird und spannungsfreie Kristalle auf Kosten von spannungsreichen wachsen [71].

8 Schlussfolgerungen

Monte Carlo-Simulationen und die damit berechneten Wechselwirkungsenergien zwischen Lösungsmitteln und HNIW erwiesen sich in dieser Arbeit als der entscheidende Parameter zur Beschreibung der Löslichkeit von HNIW in verschiedenen Lösungsmitteln. Mit diesem Einflussfaktor waren sehr gute Korrelationen zwischen simulierten Daten und experimentell erhaltenen Werten für RT möglich. Der Faktorversuchsplan erwies sich als geeignet, um weitere wichtige Einflussgrößen zu ermitteln. Diese Methodik zur Bestimmung potentieller Lösungsmittel ist auch für andere organische Substanzen anwendbar.

Für Lösungsmittel aus der Gruppe der Alkohole und Carboxylsäuren müssen für Korrelationen entsprechende Korrekturfaktoren gefunden werden. Für die Simulation müssen diese Lösungsmittel mit Kraftfeldern berechnet werden, welche explizit zwischen H-Brückenenergien und Coulomb-Energien unterscheiden können. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Lewis Säure- bzw. Basenstärken wichtige Einflussgrößen zur Beschreibung der Löslichkeit von HNIW darstellen. Da für viele Lösungsmittel keine Daten zu Lewis Säure- und Basenstärken vorliegen, kommt vielleicht zur Berechnung solcher Daten mit quantenmechanischen Methoden auch in diesem Fall die Computer Simulation in Frage.

Es konnten im Vergleich zur bisherigen Herstellungsmethode alternative Kristallisationsverfahren für HNIW systematisch gefunden werden, welche eine Vereinfachung bei der Produktion von HNIW bedeuten. Vor allem verspricht der Ersatz von Ethylacetat durch t-Butylacetat in Mischungen eine Verbesserung des Verfahrens.

Rekristallisationsprozesse bieten die Möglichkeit die HNIW-Kristallqualität nachträglich durch Lagerung der Kristalle unter Antisolventien durch thermisch aktivierte Vorgänge zu verbessern. Um diese Prozesse für organische Substanzen besser zu verstehen, müssten für zukünftige Experimente das jeweilige Substrat in Abhängigkeit von einem Antilösungsmittel, Temperatur, Druck und Lagerzeit untersucht werden.

9 Literatur

- [1] Golfier, M.; Graindorge, H.; Longevialle, Y.; Mace, H.
„*New energetic molecules and their applications in energetic materials*“
29th Int. Annu. Conf. ICT (1998), (Energetic Materials-Production, Processing
and Characterization), V3
- [2] Wardle, R. B.; Braithwaite, Paul C.; Haaland, A. C.; Hartwell, J. A., Hendrickson,
R. R. Lott, V.; Wallace, I. A.; Zisette, Charles B.
„*High Energy Oxetane/HNIW Gun Propellants*“
27th Int. Annu. Conf. ICT (1996), (Technology, Manufacturing and Processing), P52
- [3] Finck, Bernhard; Graindorge, Hervé
„*New Molecules For High Energetic Materials*“
27th Int. Annu. Conf. ICT (1996), (Technology, Manufacturing and Processing), V23,
SNPE/DFP Centre de Recherches du Bouchet, B.P.N°2, 91710, VERT LE PETIT,
France
- [4] Simpson, R. L.; Urtiew, P. A., Ornellas, D. L.; Moody, G. L.; Scribner, K. J.;
Hoffmann, D. M.
„*CL-20 performance exceeds that of HMX and it's sensitivity is moderate*“
Propellants, Explos., Pyrotech. (1997), 22, 249-255
- [5] Nielsen, A. T. et al.
„*Synthesis of Polyazapolycyclic Caged Polynitramines*“
Tetrahedron 54, (1998), 11793-11812
- [6] Nielsen, A. T.; Christian, S. L., Moore, D. W.; Gilardi, R. D.; George, C. F.
„*Synthesis of 3,5,12-triazawurtzitanes (3,5,12-triazatetracyclo[5.3.1.1^{2,6}.0^{4,9}]dodecanes)*“
J. Org. Chem., 52, (1987), 1656-1662

- [7] Nielsen, A. T.; Nissan, R. A.; Vanderah, D. J.; Coon, C. L.; Gilardi, R. D.; George, C. F.; Flippen- Anderson, J. L.
„Polyazapolycyclics by Condensation of Aldehydes with Amines. 2“
J. Org. Chem, 55, 1459-1466 (1990)
- [8] Yu, Y. Z.; Guan, X. P.; Chen, F. B.; Duan, B. R.; Sun, J. G.
„Some aspects on the synthesis and properties of polynitro cage compounds“
Proc. Int. Pyrotech. Seminar 22nd (1996), 425-432
School of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081, Peop. Rep. China
- [9] Wardle, Robert B.; et al.
„Synthesis of the caged nitramine HNIW (CL-20)“
27th Int. Annu. Conf. ICT (1996), (Technology, Manufacturing and Processing),
V 27, Thiokol Corp., Brigham City, UT, 84302-0707, USA
- [10] Braithwaite, P. C.; Hatch, R. L.; Lee, K.; Wardle, R. B.; Mezger, M.; Nicolich, S.
„Development of high performance CL-20 explosive formulations“,
Int. Annu. Conf. ICT (1998), 29th (Energetic Materials-Production, Processing and Characterization), V4
- [11] Nielsen, A. T.; Nissan, R. A.; Chafin, A. P.; Gilardi, R. D.; George, C. F.;
„Polyazapolycyclics by Condensation of Aldehydes with Amines. 3: Formation of 2,4,6,8-Tetrabenzyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octanes from Formaldehyde, Glyoxal, and Benzylamine“
J. Org. Chem, 57, 6756-6759 (1992)
- [12] Nielsen, A. T.; Chafin, A. P.; Christian, S. L.; Moore, D. W.; Nadler, M. P.;
Nissan, R. A.; Vanderah, D. J.
„Synthesis of Polyazapolycyclic Caged Polynitramines“
Chemistry and Materials Branch, Research and Technology Group,
Naval Air Warfare Center, Weapons Division, China Lake, CA 93555-6100,
Tetrahedron 54 (1998), 11793-11812

- [13] Cannizzo, L. F.; Edwards, W. W.; Wardle, R. B.; Highsmith, T. K.
„*Synthesis of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo-[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] dodecane for propellant or explosive oxidizer*“
PCT Int. Appl. WO 97 00,873 (CI C07D487/22), 9 January 1997, US Appl. 493627, 22 June 1995; *Chem. Abstr.*, (1997), 126, 145956w.
- [14] Bellamy, A. J.
„*Reductive debenzoylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane*“
Tetrahedron Letters, (1995), 51, (16), 4711-4722
- [15] Bazaki, Hakobu; Kawabe, Shuuichi; Miya, Hiroshi
„*Synthesis and Properties of High Energy Density Material (HNIW)*“
Propellants group, Explosives Laboratory, Explosives Division,
Asahi Chemical Industry Co., Ltd, 2620, Oaza-Sato, Oita 870-03, Japan
- [16] Kodama, Tamotsu
„*Preparation of hexakis(trimethylsilylethylcarbonyl)hexaazaisowurtzitane*“
Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 06, 321, 962 [94, 321, 962]; 22 November 1994;
Chem. Abstr. (1995), 122, 265409j.
- [17] Hamilton, R. S.; Sanderson, A. J.; Wardle, R. B.; Warner, K. F.
„*Studies of the Synthesis and Crystallization of CL-20*“
31st Int. Annu. Conf. ICT (2000), (Analysis, Diagnostics and Testing), V21
- [18] Duddu, R.; Dave, P. R.
„*Process and compositions for nitrations of n-nitric acid at elevated temperatures to form HNIW and recovery of gamma HNIW with high yields and purities and crystallizations to recover epsilon HNIW crystals*“
US Patent: 6,160,113; 12. Dez. (2000)
- [19] Bunte, G.; Pontius, H.; Kaiser, M.
„*Characterization of impurities in new energetic materials*“
29th Int. Annu. Conf. ICT (1998), (Energetic Materials-Production, Processing and Characterization), P148

- [20] CL-20 Safety Data Sheet,
No 21/96/CRB/DFP/TUC/14/01, **(1996)**
Fa. SNPE Sorgues, Vert-le-Petit, Frankreich
- [21] Pivina, Tatyana S.; Arnautova, Elena A.; Dzyabchenko, Alexander V.
„Computer Modeling of possible polymorphic transformations in HNIW (Cl-20)“
27th Int. Annu. Conf. ICT **(1996)**, (Technology, Manufacturing and Processing), V39
N. D. Zelinsky Inst. Org. Chem. Moscow, 117913, Russia
- [22] Arnautova, E. A.; Pivina, T. S.; Dzyabchenko, A. V.
„Theoretical modeling of conformational polymorphism in HNIW“
Proc. of 22nd, International Pyrotechnics Seminar, 15-19 July **(1996)**, 43-56,
Fort Collins Colorado, USA
- [23] Russel, T. P.; Miller, P. J.; Piermarini, G. J.; Block, S.
„Pressure/Temperature Phase Diagram of Hexanitrohexaazaisowurtzitane“
J. Phys. Chem. **(1993)**, 97, 1993-1997
- [24] Foltz, M. F.
„Thermal Stability of ϵ -Hexanitrohexaazaisowurtzitane in an Estane Formulation“
Lawrence Livermore National Laboratory, CAS 94550 (USA)
Propellants, Explosives, Pyrotechnics 19, 63-69 **(1994)**
- [25] Jacob, G.; Toupet, L.; Ricard, L.; Cagnon, G.
„Crystal data of HNIW phases“
Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC), Cambridge CB2 IEZ, UK,
CCDC-Nr. 124947 to 124950
- [26] Sorescu, D. C.; Rice, B. M.; Thompson, D. L.
„Molecular Packing and NPT-Molecular Dynamics Investigation of the Transferability of the RDX Intermolecular Potential to 2,4,6,8,10,12-Hexanitrohexaazaisowurtzitane“
J. Phys. Chem. B **(1998)**, 102, 948-952

- [27] Xinqi, Zhao; Nicheng, Shi
„Crystal and molecular structures of ϵ -HNIW“
Chinese Science Bulletin, Vol 41 No 7, 574-576, April 1996
Beijing, 100081, Peop. Rep. China, *Chem. Abstr.* (1996), 125, 128340c.
- [28] Foltz, M. F.; Coon, C. L.; Garcia, F.; and Nichols III, A. L.
„The Thermal Stability of the Polymorphs of HNIW, Part II“
Propellants, Explosives, Pyrotechnics (1994), 19(3), 133-144
Lawrence Livermore Natl. Lab., Livermore, CA, 94550, USA
- [29] Pace, Marvis D.
„EPR spectra of photochemical nitrogen dioxide formation in monocyclic nitramines
and hexanitrohexaazaisowurtzitane“
J. Phys. Chem. (1991), 95(15), 5858-64
Nav. Res. Lab., Washington, DC, 20375-5000, USA
- [30] Foltz, M. F.; Coon, C. L.; Garcia, F.; and Nichols III, A. L.
„The Thermal Stability of the Polymorphs of HNIW, Part I“
Propellants, Explos., Pyrotech. (1994), 19(1), 19-25
Lawrence Livermore Natl. Lab., Livermore, CA, 94551, USA
- [31] Russel, T.P.; Miller, P.J.; Piermarini, G.J.; Block, S.
„High Pressure Phase Transition in γ -Hexanitrohexaazaisowurtzitane“
J. Phys. Chem. (1992), 96 (13), 5509-5512
- [32] LÖbbecke, S.; Bohn, M.; Pfeil, A.; Krause, H.
„Charakterisierung und Thermische Analyse von Hexanitrohexaazaisowurtzitan
(HNIW, „CL-20“)“; Titelzusatz: T/R420/Y0001/K1110, ICT Bericht 8/1998
- [33] von Holtz, Erica; Ornellas, Donald; Foltz, M. Frances; Clarkson, Jack E.
„The Solubility of ϵ -HNIW in Selected Materials“
Propellants, Explos., Pyrotech. (1994), 19(4), 206-12
Lawrence Livermore Natl. Lab., Livermore, CA, 94551, USA

- [34] Zhao; Xinqi; Liu, Juan
„*Molecular complexes of hexanitrohexaazaisowurtzitane*“
Beijing Ligong Daxue Xuebao **1996**, 16(5), 494-497; *Chem. Abstr.* **1997**, 127, 110976w
- [35] Drees, D.; Schmid, K.; Dornick, G.
„*Bestimmung der Löslichkeiten von CL-20 in verschiedenen Lösungsmitteln*“
ICT: interne Mitteilung, **(1998)**
- [36] Teipel, U.; Leisinger, K.; Löbbecke, S.
„*IR-Untersuchungen zur Phasenidentifizierung umkristallisierter CL-20 Proben*“
ICT: interne Mitteilung, **(1999)**
- [37] Abboud, J.-L. M.; Notario, R.
„CRITICAL COMPILATION OF SCALES OF SOLVENT PARAMETERS: PART I:
PURE; NON-HYDROGEN BOND DONOR SOLVENTS“
Pure Appl. Chem. **(1999)**, Vol. 71, No. 4, pp. 645-718
- [38] Kamlet, M. J.; Abboud, J.-L. M.; Abraham, M. H.; Taft, R. W.
„*Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the
Solvatochromic Parameters π^* , α , and β , and some methods for Simplifying the
Generalized Solvatochromic Equation*“
J. Org. Chem. **(1983)**, 48, 2877,
- [39] Reichardt; C.
in: „*Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*“
VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim **(1988)**
- [40] Silla, E.; Arnau, A.; Tunon, I.
„*Fundamental Principles Governing Solvents Use*“
in „*Handbook of Solvents*“ Kp. 2.1.3.2, Ed. George Wypych, ChemTech Pub. **(2001)**
- [41] Hansen, C. M.
„*Three Dimensional Solubility Parameters and Solvent Diffusion Coefficient*“
Danish Technical Press, Copenhagen **(1967)**

- [42] Senichev, V. Yu; Tereshatov, V. V.
Vysokomol. Soed., **B31** 216, (1989)
- [43] Kamlet, M. J.; Doherty, R. M.; Abraham, M. H.; Marcus, Y.; Taft, R. W.
„*Linear Solvation Energy Relationships. 46. An Improved Equation for correlation and Prediction of Octanol/Water Partition Coefficients of Organic Nonelectrolytes (Including Strong Hydrogen Bond Donor Solutes)*“
J. Phys. Chem. (1988), 92: 5244-5255
- [44] McGowan, J. C.
J. Appl. Chem. Biotechnol. **28**, 599, (1978)
- [45] Schmid, R.
„*EFFECT OF SOLVENT ON CHEMICAL REACTIONS AND REACTIVITY*“
in „*Handbook of Solvents*“ Kp. 13.1.18, Ed. George Wypych, ChemTech Pub. (2001)
- [46] Michael L. Connolly
„*Analytical Molecular Surface Calculation*“
J. Appl. Cryst. (1983) 16, 548-558
- [47] Stewart, J. J. P., MOPAC 93 Manual Revision Number 2, © Fujitsu Limited (1993)
- [48] Rappè, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard III, W. A.; Skiff, W. M.
„*UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations*“
J. Am. Chem. Soc. (1992), 114, 10024-10035
- [49] Rappè, A. K.; Goddard III W. A.
„*Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations*“
J. Phys. Chem. (1991), 95, 3358-3363

- [50] Momany, F. A.; Carruthers, L. M.; McGuire, R. F.; Scheraga, H. A.
„*Intermolecular Potentials from Crystal Data III. Determination of Empirical Potentials and Application to the Packing Configurations and Lattice Energies in Crystals of Hydrocarbons, Carboxylic Acids, Amines and Amides*“
J. Phys. Chem., **78**, 1595, (1974)
- [51] H. Sun, *J. Phys. Chem. B*, (1998), 112: 7338-7364
- [52] Docherty, R.; Clydesdale, G.; Roberts, K. J.; Bennema, P.
„*Application of Bravais-Friedel-Donnay-Harker, Attachment-Energy and Ising Models to Prediction and Understanding the Morphology of Molecular Crystals*“
J. Phys. D: Appl. Phys. 24 (1991), 88-89
- [53] Ewald, P. P.
„*Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale*“
Ann. Phys. (Leipzig), **64**, 253, (1921)
- [54] Young, R. A.
„*The Rietveld Method*“
edited by R. A. Young, (1993), IUCr/Oxford Univ. Press
- [55] Köhler, J.; Meyer, R.
„*Explosivstoffe*“
VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, (1995)
- [56] Petersen, H.
„*Grundlagen der statistischen Versuchsplanung*“
© (1991) ecomed Verlagsgesellschaft mbH
- [57] T. A. Koopmans, *Physica* 1, 104, (1968)
- [58] Buerger, M. J.
„*6. Crystallographic Aspects of Phase Transformations.*“
in: *Phase Transformations in Solids.*, R. Smoluchowski, J. E. Mayer, and Weyl, W. A. (Ed.), John Wiley and Sons Inc., New York, (1951). 183-211

- [59] Kim, J.-H.; Park, Y.-C.; Yim, Y.-J.; Han, J.-S.
„Crystallization behavior of hexanitrohexaazaisowurtzitane at 298 K and quantitative analysis of mixtures by FTIR“
J. Chem. Eng. Jpn., **31**, 478-81, (1998)
- [60] Bernstein, J.; Davey, R. J.; Henck, J.-O.
„Concomitant polymorphs“
Angew. Chem. Int. Ed., **38**, 3440-61, (1999)
- [61] Raevsky, O. A.; Novikov, V. V.
„H-Bond Description by Multiplicative Approach“
Khim-Pharm. Z. (russ.), **16**, (1982), 583; *Chem. Abst.* 97 (1982), 33128d
- [62] Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard III, W. A.
„DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations“
J. Phys. Chem. (1990), 94, 8897-8909
- [63] Bock, H.; Ziemer K.; Näther, C.; Schödel, H.; Kleine, M.; Sievert, M.
„Wechselwirkung in Kristallen, Donator/Akzeptorkomplexe von Alkyl- und Aminobenzolen, Anthracen oder Pyren mit 1,3,5-Cyan-/Nitrobenzolen: Kristallisation, Strukturen und Elektronenspektren“
Z. Naturforschung. (1996) 51 b, 1538-1554
- [64] Laurence, C.; Nicolet, P.; Dalati, M. T.
„The Empirical Treatment of Solvent-Solute Interactions: 15 Years of π^* “
J. Phys. Chem. (1994), 98, 5807-5816
- [65] Kempa, P. B.; Meents, A.; Weckert, E.; Herrmann, M.; Thome, V.
„Kristallstruktur der β -Phase von 1,1-Diamino-2,2-Dinitroethylen (FOX-7)“
12. Jahrestagung der DGK und DGKK in Jena (2004), S. 69

- [66] Bemm, U.; Eriksson, L.
„Phase Transitions in FOX-7“
Proc. of 2001 Insensitive Munitions & Energetic Materials,
Symp. Oct. 8-11, (2001) Bordeaux, paper 4, Session 8A, p. 775
- [67] Nexplo Bofors FOX-7 Datenblatt (2003)
- [68] Kleber, W.; Bausch, H.-J.; Bohm, J.
„Einführung in die Kristallographie“
Verlag Technik GmbH Berlin (1990), S. 214
- [69] ETH Zürich, Skript „Werkstoffe I – Metalle“, Kp. 5
„Kristallerholung und Rekristallisation“
www.ifu.ethz.ch/html/Studium/Skripte/Werkstoffe_I/Kap05.pdf, S. 103,
- [70] M. Herrmann
„Gitterdefekte in energetischen Materialien - Systembewertung und qualitative Auswertung der Messungen an Oktogen“
Bericht 2011030_4, Oktober (2001)
- [71] Bhadeshia, H. K. D. H.: Skript: Lecture 7: Recrystallisation, p. 7
„Materials Science & Metallurgy, Part IB Course A, Metals and Alloys“
www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/abstracts/lecture7.html

10 Anhang

10.1 Atomkoordinaten der HNIW-Phasen

10.1.1 ϵ -HNIW

Atom Nr.	X	Y	Z
O1	0,42356	0,61164	0,38822
O2	0,40562	0,65976	0,22888
O3	0,78875	0,30086	0,48719
O4	0,84879	0,23971	0,35130
O5	0,75967	0,22506	0,11942
O6	0,5892	0,11504	0,14869
O7	0,40209	0,08869	0,32130
O8	0,4013	0,18108	0,45790
O9	0,1912	0,44486	-0,00810
O10	0,37552	0,56211	0,01009
O11	0,1521	0,40414	0,39132
O12	0,03990	0,38453	0,22503
N1	0,55137	0,52160	0,29639
N2	0,70597	0,38623	0,33724
N3	0,56771	0,28754	0,17963
N4	0,47206	0,25968	0,32830
N5	0,38962	0,44505	0,13685
N6	0,30320	0,40269	0,28330
N7	0,45242	0,60264	0,30474
N8	0,78607	0,30239	0,39555
N9	0,6465	0,20224	0,14763
N10	0,41791	0,16950	0,37202
N11	0,31265	0,48711	0,03923
N12	0,15217	0,39416	0,30119
C1	0,5455	0,48001	0,19302
C2	0,6584	0,38096	0,22209
C3	0,5853	0,43768	0,37400
C4	0,4375	0,36305	0,36574
C5	0,3177	0,36354	0,18331
C6	0,4316	0,2653	0,21367
H1	0,579	0,529	0,1523
H2	0,748	0,3848	0,1940
H3	0,629	0,4642	0,443
H4	0,408	0,3586	0,4255
H5	0,216	0,3456	0,1349
H6	0,389	0,202	0,1834

Tab. 10-1: Atomkoordinaten von ϵ -HNIW, nach Jacob et al. [25].

10.1.2 α -HNIW

Atom Nr.	X	Y	Z
O1	0,1238	0,4211	0,1825
O2	-0,0570	0,3811	0,23439
O3	0,4164	0,1287	0,1215
O4	0,3767	0,2886	0,1297
O5	0,2115	0,0006	0,0167
O6	0,0925	0,1111	-0,03002
O7	-0,1853	0,2393	-0,00810
O8	-0,3404	0,1727	0,04714
O9	-0,1572	-0,1099	0,1605
O10	-0,3239	-0,0152	0,1288
O11	0,1934	0,0705	0,24683
O12	0,0831	0,2048	0,27546
N1	-0,0009	0,2842	0,16075
N2	0,1966	0,1813	0,13798
N3	0,0819	0,1093	0,06323
N4	-0,1278	0,2055	0,08116
N5	-0,1080	0,0471	0,12973
N6	-0,0029	0,1162	0,20430
N7	0,0251	0,3673	0,1959
N8	0,3426	0,2010	0,1276
N9	0,1329	0,0718	0,0133
N10	-0,2244	0,2042	0,03672
N11	-0,2040	-0,0317	0,14142
N12	0,0983	0,1319	0,24481
C1	0,0996	0,2600	0,1176
C2	0,145	0,0842	0,117
C3	0,0193	0,2101	0,0666
C4	-0,1627	0,1504	0,13186
C5	0,0262	0,0449	0,15872
C6	-0,0848	0,2022	0,18263
Ow	0,509	0,4346	0,4562
H1	0,1478	0,3206	0,1073
H2	0,2167	0,0338	0,1139
H3	0,0280	0,2464	0,0320
H4	-0,2628	0,1491	0,1364
H5	0,0574	-0,0205	0,1718
H6	-0,1404	0,2339	0,2113

Tab. 10-2: Atomkoordinaten von α -HNIW, nach Jacob et al. [25].

10.1.3 β -HNIW

Atom Nr.	X	Y	Z
O1	-0,409	0,4394	0,4089
O2	0,0902	0,5183	0,2921
O3	-0,3976	0,2465	0,2377
O4	-0,3572	0,2463	0,0726
O5	-0,1203	0,1321	-0,0597
O6	0,0551	0,0244	-0,0191
O7	-0,1924	0,0173	0,2964
O8	-0,0860	-0,0480	0,1605
O9	0,3652	0,3812	0,1546
O10	0,2211	0,4989	0,0847
O11	0,3320	0,2492	0,3772
O12	0,1662	0,1912	0,4761
N1	-0,0648	0,3867	0,2456
N2	-0,1794	0,2364	0,1814
N3	0,0079	0,1782	0,0769
N4	0,0067	0,0942	0,2491
N5	0,1451	0,3348	0,1526
N6	0,1193	0,2436	0,3148
N7	-0,0001	0,4524	0,3215
N8	-0,3241	0,2467	0,1620
N10	-0,0241	0,0163	0,2338
N9	-0,0241	0,1053	-0,0072
N11	0,2504	0,4120	0,1300
N12	0,2146	0,2231	0,3952
C1	0,0033	0,3715	0,1455
C2	-0,0839	0,2709	0,0993
C3	-0,1264	0,2783	0,2776
C4	-0,0155	0,1904	0,3208
C5	0,1732	0,2325	0,2093
C6	0,0885	0,1327	0,1592
H1	0,002	0,433	0,104
H2	-0,136	0,295	0,031
H3	-0,201	0,290	0,327
H4	-0,037	0,164	0,389
H5	0,255	0,219	0,211
H6	0,142	0,067	0,139

Tab. 10-3: Atomkoordinaten von β -HNIW, nach Jacob et al. [25].

10.1.4 γ -HNIW

Atom Nr.	X	Y	Z
O1	0,0437	0,351	0,5465
O2	0,0371	0,3000	0,3843
O3	0,0254	0,6322	0,2373
O4	0,0347	0,8676	0,3165
O5	0,1923	1,0719	0,5147
O6	0,3462	1,0568	0,5603
O7	0,2910	0,6904	0,2515
O8	0,3431	0,9000	0,3550
O9	0,2022	0,4428	0,7442
O10	0,3526	0,4109	0,7722
O11	0,4365	0,3082	0,4513
O12	0,4796	0,3431	0,6233
N1	0,1549	0,4575	0,4865
N2	0,1516	0,6858	0,3841
N3	0,2613	0,8292	0,5298
N4	0,3348	0,6608	0,4279
N5	0,2690	0,5769	0,6404
N6	0,3355	0,4361	0,5225
N7	0,0721	0,3638	0,4699
N8	0,0624	0,7305	0,3076
N9	0,2672	1,0004	0,5335
N10	0,3212	0,7574	0,3382
N11	0,2743	0,4672	0,7241
N12	0,4249	0,3581	0,5327
C1	0,1732	0,5935	0,5631
C2	0,1701	0,7502	0,4931
C3	0,1776	0,5141	0,3936
C4	0,2883	0,5012	0,4153
C5	0,3460	0,5754	0,5982
C6	0,3426	0,7321	0,5308
H1	0,126	0,600	0,607
H2	0,123	0,819	0,496
H3	0,154	0,452	0,345
H4	0,305	0,441	0,357
H5	0,399	0,572	0,655
H6	0,389	0,799	0,558

Tab.: 10-4: Atomkoordinaten von γ -HNIW, nach Jacob et al. [25].

10.2 Bindungslängen

Atombindung	α -HNIW	Atombindung	β -HNIW	γ -HNIW	ε -HNIW
O14-N13	1,223	O1-N7	1,211	1,224	1,225
O15-N13	1,215	O2-N7	1,224	1,197	1,217
O17-N16	1,964	O3-N8	1,214	1,214	1,224
O18-N16	1,205	O4-N8	1,205	1,210	1,215
O20-N19	1,207	O5-N9	1,197	1,207	1,205
O21-N19	1,212	O6-N9	1,225	1,200	1,211
O23-N22	1,216	O7-N10	1,223	1,214	1,209
O24-N22	1,208	O8-N10	1,218	1,209	1,213
O26-N25	1,214	O9-N11	1,213	1,202	1,203
O27-N25	1,203	O10-N11	1,204	1,216	1,217
O29-N28	1,220	O11-N12	1,201	1,214	1,217
O30-N28	1,215	O12-N12	1,210	1,212	1,208
N1-N13	1,399	N1-N7	1,396	1,402	1,370
N1-C2	1,436	N1-C3	1,457	1,452	1,452
N1-C12	1,445	N1-C1	1,470	1,466	1,470
N3-N16	1,438	N2-N8	1,431	1,447	1,381
N3-C2	1,474	N2-C3	1,436	1,424	1,453
N3-C4	1,463	N2-C2	1,468	1,472	1,481
N5-N19	1,368	N3-N9	1,418	1,399	1,413
N5-C4	1,445	N3-C2	1,428	1,432	1,436
N5-C6	1,464	N3-C6	1,426	1,440	1,444
N7-N22	1,398	N4-N10	1,377	1,382	1,423
N7-C6	1,447	N4-C4	1,472	1,448	1,458
N7-C8	1,442	N4-C6	1,481	1,457	1,477
N9-N25	1,416	N5-N11	1,391	1,404	1,394
N9-C8	1,464	N5-C5	1,427	1,427	1,437
N9-C10	1,453	N5-C1	1,422	1,460	1,441
N11-N28	1,375	N6-N12	1,414	1,438	1,430
N11-C10	1,459	N6-C4	1,448	1,459	1,458
N11-C12	1,473	N6-C5	1,472	1,487	1,470
C2-C6	1,573	C1-C2	1,563	1,569	1,575
C2-H1	0,9562	C1-H1	0,89	1,04	0,93
C4-C10	1,590	C2-H2	1,06	0,90	0,97
C4-H2	0,9577	C3-C4	1,587	1,576	1,589
C6-H3	0,9534	C3-H3	0,98	0,80	0,96
C8-C12	1,569	C4-H4	0,96	1,02	0,91
C8-H4	0,9618	C5-C6	1,565	1,549	1,572
C10-H5	0,9661	C5-H5	0,81	0,89	0,97
C12-H6	0,9575	C6-H6	0,96	0,86	0,92

Tab. 10-5: Bindungslängen in HNIW-Molekül, nach Jacob et al. [25].

10.3 Mathematische Beschreibung der Potentiale durch CFF-Kraftfelder

Gesamtenergie:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{Valenz}} + E_{\text{Kreuzterme}} + E_{\text{Nichtbindende WW}}$$

Valenzpotentiale:

Bindungspotential:

$$E^{(b)} = \sum_{n=2}^4 k_n^{(b)} (b-b_0)^n$$

Valenzwinkelpotential:

$$E^{(a)} = \sum_{n=2}^4 k_n^{(a)} (\theta - \theta_0)^n$$

Torsionspotential:

$$E^{(t)} = \sum_{n=1}^3 k_n^{(t)} (1 - \cos n\phi)$$

Kreuzterme:

Uneigentliches Torsionspotential (out of plane bending):

$$E^{(0)} = k^{(0)} (\tau - \tau_0)^2$$

Bindung-Bindung Kreuzterm:

$$E^{(bb')} = k^{(bb')} (b - b_0) (b' - b_0')$$

Bindung-Valenzwinkel Kreuzterm:

$$E^{(ba)} = k^{(ba)} (b - b_0) (\theta - \theta_0), \text{ bzw.}$$

Valenzwinkel-Valenzwinkel Kreuzterm:

$$E^{(aa)} = k^{(aa)} (\theta - \theta_{01}) (\theta - \theta_{02})$$

Bindung-Torsion Kreuzterm:

$$E^{(bt)} = (b - b_0) \sum_{n=1}^3 k_n^{(bt)} \cos n\phi$$

Nichtbindende Wechselwirkungen:

$$E^{\text{VdW}} = \sum_{i,j} \epsilon [2(r^*/r)^9 - 3(r^*/r)^6]$$

$$E^{\text{Coul}} = \sum_{i,j} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}}$$

10.4 Methodik der kleinsten Quadrate

Bei einer linearen Regression werden Beobachtungen und die Abweichungen von einem Modell (Gerade) durch ein Polynom 1. Ordnung beschrieben (s. Abb. 10-1).

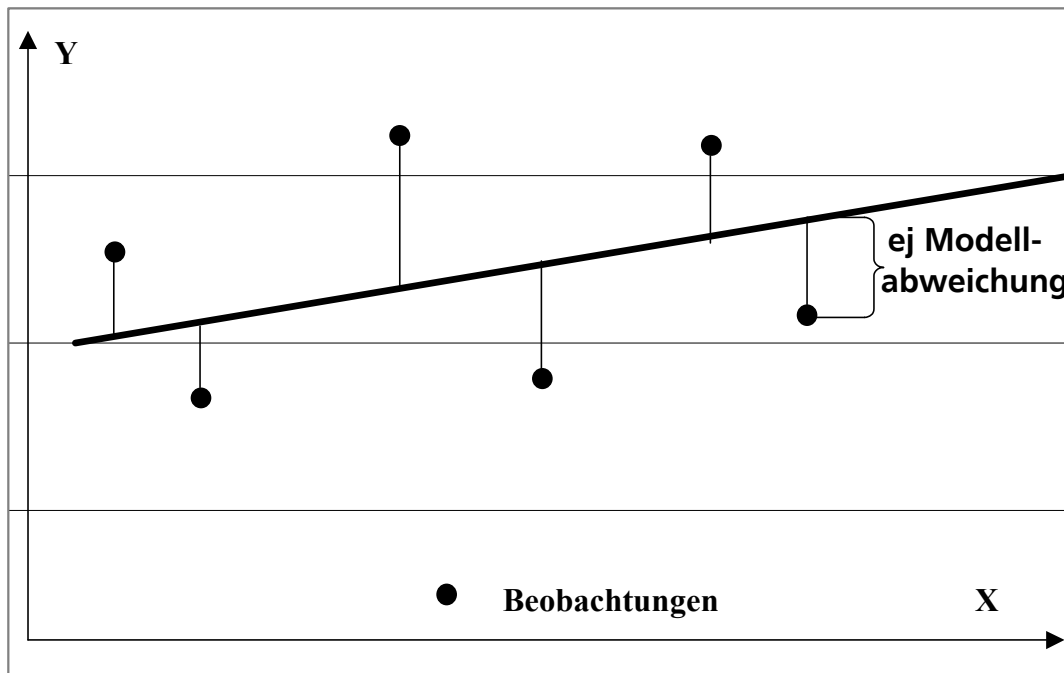


Abb. 10-1: Polynom 1. Ordnung beschreibt Beobachtungen und Modellabweichungen, nach Aicos Technologies AG, STAVEX-Kurs.

Modell: $Y = a_0 + a_1X$

Beobachtung: $y_j = Y + e_j$

Annahmen: e_j sind unabhängig und e_j sind normalverteilt mit Varianz δ^2

Die Koeffizienten a_0 und a_1 des Modells sollen derart bestimmt werden, dass die Quadratsumme der Abweichungen vom Modell minimal wird, dies bedeutet $RSS = \sum e_j^2$ wird minimiert (RSS: residual sum of squares).

Lineare Modelle: (Ermittlung der Haupteffekte)

In einem kleinen Gebiet kann eine Funktion durch ein Polynom 1. Ordnung (Gerade, Ebene) approximiert werden: $a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_kx_k$

Quadratische Modelle: (Ermittlung der quadratischen Interaktionen der Hauptfaktoren)

$$a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_kx_k$$

$$+ a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + \dots + a_{k-1,k}x_{k-1}x_k$$

$$+ a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + \dots + a_{kk}x_k^2$$

Polynome 2. Ordnung approximieren besser und sind für Näherungen 2. Ordnung i. a. genügend gut, aus Aicos Technologies, STAVEX-Kurs.

10.5 Korrelationen zwischen Lösungsmittelparametern

Korrelation des $E_T(30)$ -Wertes mit

1.: Brechungsindex n bzw. rel. Permittivität ϵ_r

$$f(n) = (n^2 - 1) (n^2 + 1) \quad g(n) = (\epsilon_r - 1) (\epsilon_r + 1)$$

Korrelationsform: $y = ax + b$

$$f(n) \quad a = 6,3 \pm 5,8 \quad b = 35,8 \pm 2,1$$

Anzahl Lösungsmittel $n = 190$, $r = 0,079$, $u = 4,1$

2.: Orientierungspolarisation [$g(\epsilon_r) - f(n)$]

$$[g(\epsilon_r) - f(n)] \quad a = 17,34 \pm 0,72 \quad b = 32,19 \pm 0,29$$

Anzahl Lösungsmittel $n = 190$, $r = 0,869$, $u = 2$

$$a = 16,59 \pm 0,59 \quad b = 32,24 \pm 0,23$$

Anzahl Lösungsmittel $n = 182$, $r = 0,903$, $u = 1,6$

Ausnahmen: Gas, Acetylaceton, 2,4-Pentanedion, 1,1,1-Trichloraceton, Ethylacetoacetat, Ethylacetoethanoat, Ethyl-3-oxobutanoat, Vinylacetat, Vinylethanoat, Ethenylacetat, Ethylencarbonat, 1,3-Dioxolan, cyclisches Ethylencarbonat, Aniline, Aminobenzene, Phenylamin, N-Methylaniline, N-Methylbenzenamin

3.: solvatochromatischen Lösungsmittelparametern

$$E_T(30) = 0,62 (\pm 0,04) \text{ SPP} + 0,12 (\pm 0,02) \text{ SB} + 0,77 (\pm 0,02) \text{ SA} - 0,31 (\pm 0,03)$$

4.: Gutmann's Lewis Säurenstärke AN

$$\text{AN} = -40,52 + 1,29 E_T$$

Gilt nur für aromatische und halogenierte Lösungsmittel, gilt nicht für protische.

10.6 Monte Carlo-Methoden

Temperatur-Wichtung der Wahrscheinlichkeitsfunktion:

$$\langle E_{ij}(T) \rangle = \frac{\int d E_{ij} P(E_{ij}) E_{ij} \exp\left(\frac{-E_{ij}}{kT}\right)}{\int d E_{ij} P(E_{ij}) \exp\left(\frac{-E_{ij}}{kT}\right)}$$

10.7 Ergebnisse

10.7.1 empirische Daten

Lösungsmittel	n	Π [m ³]	R_D [m ³]	α [m ³]	α (Lit.)
Aceton	1,3588	0,22	15,13	6,02	6,4
Acetonitril	1,3442	0,211	9,82	3,91	4,4
Acetophenon	1,5339	0,31	38,7	15,39	14,4
Acetylaceton	1,451	0,269	29,08	11,57	11
Ameisensäure	1,3714	0,226	8,96	3,56	3,4
Benzonitril	1,5289	0,308	32,07	12,76	12,5
γ -Butyrolacton	1,4355	0,261	21,82	8,68	7,9
Chloroform	1,446	0,266	19,38	7,71	8,5
Cyclohexanon	1,4522	0,269	30,05	11,95	11,1
Diethylamin	1,382	0,232	21,53	8,56	
Diethylcarbonat	1,3843	0,233	28,74	11,43	11,3
Diethylether	1,3526	0,216	20,44	8,13	8,9
Diethylketon	1,392	0,238	25,08	9,98	10
Diisopropylether	1,3679	0,225	30,05	11,95	12,6
Dioxan	1,4224	0,254	23,03	9,16	8,6
DMF	1,4305	0,258	20,87	9,98	7,8
DMSO	1,4783	0,283	21,7	8,63	8
Essigsäure	1,372	0,22	12,64	5,03	5,2
ESA	1,3903	0,237	8,96	9,8	8,9
Ethanol	1,3611	0,221	12,39	4,93	5,1
Ethylacetat	1,3723	0,227	21,62	8,6	8,8
Ethylacetoacetat	1,419	0,252	34,26	13,63	
Glycerol	1,474	0,281	26,65	10,6	8,1
IBMK	1,396	0,24	30,04	11,95	
Isopropylacetat	1,329	0,23	26,37	10,49	
Methanol	1,3288	0,203	7,6	3,02	3,3
Methansulfonsäure	1,4303	0,258	16,82	6,68	
Methylacetat	1,361	0,221	17	6,76	
4-Methyl-2-pentanol	1,41	0,247	30,92	12,3	
m-Xylol	1,5054	0,296	36,28	14,43	
n-Butylacetat	1,394	0,239	31,74	12,63	
Nitrobenzene	1,5529	0,319	35,5	14,12	13
Nitromethan	1,3818	0,232	12,67	5,04	5
NMP	1,4684	0,278	29,61	12,07	10,65
5-Nonanon	1,419	0,252	45,74	18,2	12,5
PC	1,421	0,253	18,66	7,42	8,6
i-Propanol	1,378	0,23	17,48	6,95	7
Propionaldehyd	1,365	0,223	14,68	5,83	
Sulfolan	1,484	0,286	31,74	12,63	10,8
THF	1,4072	0,246	20,05	7,98	7,9
Triethylenglykol	1,456	0,271	42,8	17,03	14,4
Wasser	1,33	0,205	3,94	1,56	1,5

Tab. 10-6: aus Brechungsindex n berechnete empirische Daten, α (Lit.) aus Marcus (s. 6.1.1).

Zu den Lösungsmitteln Salpetersäure, Paraldehyd und Gluconsäure wurden keine Literaturdaten gefunden. Die Daten zur relativen Permittivität ϵ_r wurden der ChemTec-Datenbank entnommen und daraus die Werte zur Polarität Y , molarer Polarisation P und die Kirkwood Funktion g berechnet.

Lösungsmittel	ϵ_r	Y	$P [m^3]$	g
Aceton	20,7	0,867	59,63	0,46
Acetonitril	37,5	0,924	42,99	0,48
Acetophenon	8,6	0,716	89,38	0,41
Acetylaceton	25,7	0,891	96,31	0,471
Ameisensäure	58,5	0,95	37,65	0,48
Benzonitril	25,2	0,889	92,56	0,47
n-Butylacetat	5	0,571	72,45	0,363
γ -Butyrolacton	39	0,926	77,43	0,48
Chloroform	4,89	0,564	41,08	0,36
Cyclohexanon	18,3	0,852	95,18	0,46
Diethylamin	3,576	0,462	42,75	0,316
Diethylcarbonat	2,82	0,377	46,5	0,27
Diethylether	4,2	0,516	48,83	0,34
Diethylketon	17	0,842	88,74	0,45
Diisopropylether	3,8	0,482	64,37	0,32
DMF	36,7	0,922	74,59	0,47
DMSO	48,9	0,941	72,15	0,48
Dioxan	2,2	0,285	25,84	0,22
Essigsäure	6,15	0,631	36,28	0,41
ESA	20,63	0,867	37,65	0,46
Ethanol	24,3	0,885	49,6	0,46
Ethylacetat	6	0,625	59,52	0,38
Ethylacetoacetat	15,7	0,83	112,89	0,45
Glycerol	42,5	0,932	88,4	0,48
IBMK	13,11	0,801	100,25	0,44
i-Propanol	18,3	0,852	64,75	0,46
Isopropylacetat	6,002	0,625	71,66	0,38
Methanol	32,6	0,913	34,18	0,47
Methylacetat	6,6	0,651	50,07	0,47
m-Xylol	2,5	0,333	40,82	0,25
Nitrobenzene	34,78	0,918	102,16	0,478
Nitromethan	35,87	0,92	50,23	0,47
NMP	33	0,914	97,34	0,477
5-Nonanon	14,5	0,818	148,48	0,45
PC	65,1	0,955	70,42	0,48
Sulfolan	43,26	0,933	103,55	0,48
THF	7,4	0,68	55,42	0,4
Triethylenglykol	24	0,884	139,61	0,46
Wasser	80,2	0,963	18,49	0,49

Tab. 10-7: aus relativer Permittivität ϵ_r abgeleitete Lösungsmittelparameterwerte.

Zu den Lösungsmitteln Salpetersäure, Paraldehyd, 4-Methyl-2-pentanol, Gluconsäure, Methansulfonsäure und Propionaldehyd wurden keine Literaturwerte gefunden.

Die folgende Tabelle enthält Werte für Lewis-Säuren bzw. Basenstärken nach Gutmann und die Kamlet-Taft Parameter H-bond acceptor Parameter β und H-bond donating Parameter α aus Abboud [37].

Lösungsmittel	Formel	AN	DN	β	α
Aceton	C ₃ H ₆ O	12,5	17	0,48	0,08
Acetonitril	C ₂ H ₃ N	18,9	14,1	0,31	0,19
Acetophenon	C ₈ H ₈ O		15	0,49	0,04
Acetylaceton	C ₅ H ₈ O ₂				0
Ameisensäure	CH ₂ O ₂	83,6	19	0,38	1,23
Benzonitril	C ₇ H ₅ N	15,5	11,9	0,41	0
γ -Butyrolacton	C ₄ H ₆ O ₂	17,3	18	0,49	0
Chloroform	CHCl ₃	23,1	4	0	0,2
Cyclohexanon	C ₆ H ₁₀ O	14,63	18	0,53	0
Diethylamin	C ₄ H ₁₁ N	9,4	50		
Diethylcarbonat	C ₅ H ₁₀ O ₃	8,9	16	0,4	0
Diethylether	C ₄ H ₁₀ O	16,7	0	0,47	0
Diethylketon	C ₅ H ₁₀ O		15	0,45	
Diisopropylether	C ₆ H ₁₄ O		19	0,49	0
Dioxan	C ₄ H ₈ O ₂	10,8	14,8	0,37	0
DMF	C ₃ H ₇ NO	16	26,6	0,69	0
DMSO	C ₂ H ₆ OS	19,3	29,8	0,76	0
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	52,9	12,7	0,45	1,12
Essigsäureanhydrid	C ₄ H ₆ O ₃	18,5	10,5	0,29	0
Ethanol	C ₂ H ₆ O	37,1	19,2	0,75	0,86
Ethylacetat	C ₄ H ₈ O ₂	9,3	17,1	0,45	0
Ethylacetoacetat	C ₆ H ₁₀ O ₃			0,43	
Glycerol	C ₃ H ₈ O ₃	46,6	19	0,51	1,21
IBMK	C ₆ H ₁₂ O	14	17	0,48	0,02
i-Propanol	C ₃ H ₈ O	37,7	19,8	0,84	0,76
Isopropylacetat	C ₅ H ₁₀ O ₂		16	0,4	0
Methanol	CH ₄ O	41,3	19,1	0,66	0,98
Methansulfonsäure	CSO ₃ H ₄	126,3			
Methylacetat	C ₃ H ₆ O ₂	10,7	16,3	0,42	0
m-Xylol	C ₈ H ₁₀		5	0,12	0
n-Butylacetat	C ₆ H ₁₂ O ₂		15	0,45	0
Nitrobenzene	C ₆ H ₅ NO ₂	14,8	4,4	0,39	0
Nitromethan	CH ₃ NO ₂	20,5	2,7	0,06	0,22
NMP	C ₅ H ₉ NO	13,3	27,3	0,77	0
5-Nonanon	C ₉ H ₁₈ O			0,48	0
Propionaldehyd	C ₃ H ₆ O			0,4	
Propylencarbonat	C ₄ H ₆ O ₃	18,3	15,1	0,4	0
Sulfolan	C ₄ H ₈ O ₂ S	19,2	14,8	0,39	0

THF	C ₄ H ₈ O	8	20	0,55	0
Triethylenglykol	C ₆ H ₁₄ O ₄			0,69	0,66
Wasser	H ₂ O	54,8	18	0,47	1,17

Tab. 10-8: Lewis Säuren u. Basenstärken nach Gutmann-Mayer, bzw. Kamlet-Taft Parameter, AN, α und β sind dimensionslos, DN in [kcal/mol].

Zu den Lösungsmitteln Salpetersäure, Paraldehyd, 4-Methyl-2-pentanol und Gluconsäure wurden keine Literaturdaten gefunden.

Die folgenden Tabellen enthalten Lösungsmittelparameterwerte, welche der ChemTec-Datenbank entnommen wurden.

Lösungsmittel	E_T(30) [kcal/mol]	Dampfdruck [kPa]	Viskos. [cP]	Spez. Dichte	Molgew. [g/mol]
Aceton	43,3	30,8	0,3029	0,784	58,08
Acetonitril	45,6	9,6	0,358	0,782	41,05
Acetophenon	40,6	0,133	1,66	1,21	102,09
Acetylaceton	49,2	0,85		0,97	100,12
Ameisensäure	57,7	5,68	1,966	1,22	46,03
Benzonitril	41,5	0,1	1,24	1	103,12
γ -Butyrolacton	44,3	0,06	1,7	1,13	86,09
Chloroform	39,1	26,266	0,5357	1,49	119,38
Cyclohexanon	39,8	0,58	2,453	0,95	98,15
Diethylamin	35,4	25,3		0,7	73,14
Diethylcarbonat	36,7	1,1	0,75	0,97	118,13
Diethylether	34,5	71,6	0,242	0,71	74,12
Diethylketon	39,3	3,8		0,81	86,13
Diisopropylether	34,1	15,9	0,379	0,72	102,18
Dioxan	36	5,08	1,09	1,03	88,11
DMF	45,1	0,492	0,8	0,95	73,1
DMSO	45,1	0,08133	1,991	1,1	78,13
Essigsäure	51,7	2,093	1,13	1,05	60,05
ESA	43,9	0,5	0,84	1,08	102,09
Ethanol	51,9	5,9466	1,263	0,79	46,07
Ethylacetat	38,1	12,49	0,426	0,9	88,1
Ethylacetoacetat	49,4	0,1		1,03	130,15
Gluconsäure				1,24	196,16
Glycerol	57	0,0001	945	1,26	92,1
IBMK	39,4	0,01546	0,584	0,8	100,16
i-Propanol	48,4	4,1	2,43	0,78	60,1
Isopropylacetat	37,5	6,1		0,87	102,13
Methanol	55,4	16,933	0,59	0,79	32,04
Methansulfonsäure	nicht messbar	0,0133	10,52	1,48	96,11
Methylacetat	38,9	21,7	0,364	0,93	74,08
4-Methyl-2-pentanol		0,71	4,074	0,81	102,18
m-Xylol	33,9	1,11	0,756	0,91	162,23
n-Butylacetat	38,5	1,533	0,737	0,88	116,16

Nitrobenzene	41,2	0,02	1,78	1,2	123,11
Nitromethan	46,3	3,7	0,61	1,14	61,04
NMP	42,2	0,045	1,67	1,03	99,13
5-Nonanon	37,5			0,82	142,24
Paraldehyd		1		0,99	132,16
PC	46	0,16	2,53	1,21	102,09
Propionaldehyd		34,3		0,81	58,08
Salpetersäure		0,94		1,4	63,01
Sulfolan	44	0,00082	10,29	1,26	120,17
THF	37,4	21,6	0,46	0,89	72,11
Triethylglykol	52,8	0,001	20,93	1,12	150,18
Wasser	63,1	2,33	0,89	1	18,02

Tab. 10-9: empirische Werte, aus der ChemTec-Datenbank ©.

Tab. 10-10 enthält Lösungsmittelparameterwerte zur Beschreibung des Hohlraumterms

Lösungsmittel	ΔH_{verd}	ΔU_{verd}	γ	δ_H^2
Aceton	31,27	28,79	22,68	19,7
Acetonitril	33,4	30,92		24,2
Acetophenon	53,39	50,91	39,8	20,8
Acetylaceton	41,78	39,3	31,2	19,5
Ameisensäure*	20,08	17,6	37,58	24,75
Benzonitril	55,48	53	39,05	22,7
n-Butylacetat	43,89	41,41	25,09	17,7
γ -Butyrolacton*	52,21	49,73	40,43	25,77
Chloroform	31,4	28,92	26,53	18,9
Cyclohexanon	39,95	37,47	35,05	20,2
Diethylamin	31,47	28,99		16,7
Diethylcarbonat	43,6	41,12	17,34	18,4
Diethylether	27,37	24,89	16,5	15,4
Diethylketon	38,68	36,2		18,4
Diisopropylether	32,26	29,78	17,34	14,5
DMF	46,88	44,4		24
DMSO	52,88	50,4	42,98	26,6
Dioxan	38,66	36,18	32,8	20,5
ESA				22,1
Essigsäure*	23,34	20,86		20,65
Ethanol*	39,91	37,43	21,99	26,42
Ethylacetat	35,69	33,21	23,75	18,2
Ethylacetoacetat				19,73
IBMK	41,57	39,09	23,29	17,2
i-Propanol*	45,52	43,04	21,79	23,7
Isopropylacetat*	37,19	34,71	22,1	17,18
Glycerol*				33,09
m-Xylol	42,68	40,2	29,49	18
Methanol*	37,44	34,96	22,3	29,65
Methansulfonsäure*				31,21

Methylacetat	32,5	26,12	24,1	20,5
4Methyl2pentanol*	58,7	56,22	22,63	20,45
Nitrobenzene	55,01	52,53	43,9	22,6
Nitromethan	38,36	35,88	37	25,8
NMP	52,8	53	39,05	22,8
5-Nonanon	53,3	50,82		17,1
Paraldehyd				
PC	49,78	47,3	41,39	27,20
Propionaldehyd*				18,94
Salpetersäure				
Sulfolan			35,5	27,2
THF	32,16	29,68	26,4	19
Triethylenglykol*	71,54	69,06	45,2	27,2
Wasser*	40,76	38,22	73	47,04

Tab. 10-10: $\Delta H_{\text{verd.}}$, $\Delta U_{\text{verd.}}$ in [kJ/mol] bei 298,15 K, Kohäsionsenergiedichte [$\text{Mpa}^{1/2}$], aus Abboud [37], Oberflächenspannung in [mN/m] und *Werte aus ChemTec-Datenbank.

10.7.2 Semiempirische Daten nach MOPAC 97

Lösungsmittelparameter: Dipolmoment bzw. HOMO- und LUMO-Energien

In der folgenden Tabelle sind die MOPAC 97-Berechnungen für die Bildungsenthalpie dH , Dipolmoment μ [D] und die HOMO- bzw. LUMO-Energien [eV] einiger Lösungsmittel aus der Datenbank aufgelistet. Zum Vergleich sind mit MOPAC 97 berechnete Dipolmomente experimentell ermittelten gegenübergestellt, nach Marcus (s. Kp. 6.1.1).

Lösungsmittel	Formel	dH [kJ]	μ [D]	μ [D] (Marcus)	HOMO [eV]	LUMO [eV]
Aceton	C_3H_6O	-223,26	2,71	2,69	-10,77	0,793
Acetonitril	C_2H_3N	97,301	3,92	3,92	-12,33	1,402
Acetylaceton	$C_5H_8O_2$	-383,68	2,48		-10,58	0,842
Ameisensäure	CH_2O_2	-377,17	3,67		-11,29	1,061
n-Butylacetat	$C_6H_{12}O_2$	-458,61	1,91	1,84	-11,25	1,045
γ -Butyrolacton	$C_4H_6O_2$	-382,97	4,12		-11,16	1,049
Chloroform	$CHCl_3$	-87,43	1,15	1,15	-10,83	-0,117
Cyclohexanon	$C_6H_{10}O$	-252,05	2,8	3,08	-10,47	0,853
DMF	C_3H_7NO	-186,99	3,82	3,82	-9,55	1,038
DMSO	C_2H_6OS	-162,524	4,06	4,06	-9,353	0,255
Diethylamin	$C_4H_{11}N$	-82,185	1,19		-0,144	2,76
Diethylcarbonat	$C_5H_{10}O_3$	-599,62	0,9	0,9	-11,45	1,255
Diethylether	$C_4H_{10}O$	-240,604	1,15	1,15	-10,48	2,865
Diethylketon	$C_5H_{10}O$	-257,71	2,8		-10,55	0,857
Diisopropylether	$C_6H_{14}O$	-287,67	1,07	1,3	-10,69	2,774
Dioxan	$C_4H_8O_2$	-348,12	0,45	0,45	-10,44	2,84
ESA	$C_4H_6O_3$	-383,688	3,562		-10,89	0,293
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	-565,21	1,61	1,68	-11,34	0,487
Ethanol	C_2H_6O	-245,84	1,66	1,66	-11,12	3,358

Ethylacetat	C ₄ H ₈ O ₂	-413,64	1,88	1,78	-11,24	1,057
Ethylacetoacetat	C ₆ H ₁₀ O ₃	-568,11	1,17		-11,16	1,049
i-Propanol	C ₃ H ₈ O	-275,356	1,6	1,66	-11,362	3,276
Gluconsäure	C ₆ H ₁₂ O ₇	-1336,71	1,96		-11,362	3,276
Glycerol	C ₃ H ₈ O ₃	-607,238	4,21		-11,165	2,617
IBMK	C ₆ H ₁₂ O	-286,237	2,7	1,31	-10,654	0,814
Isopropylacetat	C ₅ H ₁₀ O ₂	-436,628	4,311		-11,038	1,107
Methanol	CH ₄ O	-217,14	1,48	1,7	-11,13	3,508
Methansulfonsäure	CSO ₃ H ₄	-551,11	3		-11,73	0,03
Methylacetat	C ₃ H ₆ O ₂	-393,47	1,85		-11,25	1,016
4Methyl2pentanol	C ₆ H ₁₄ O	-333,24	1,64		-10,89	3,189
Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	60,354	4,22	4,22	-10,603	-1,134
NMP	C ₅ H ₉ NO	-217,66	4,09	4,09	-9,478	1,006
5-Nonanon	C ₉ H ₁₈ O	-348,82	2,48		-10,58	0,842
Paraldehyd	C ₆ H ₁₂ O ₃	-573,58	1,982		-10,67	2,242
PC	C ₄ H ₆ O ₃	-523,45	4,94	5	-11,77	1,175
Propionaldehyd	C ₃ H ₆ O	-205,87	2,5		-10,61	0,834
Salpetersäure	HNO ₃	95,45	0		-13,75	-0,712
Sulfolan	C ₄ H ₈ O ₂ S	-315,463	4,81	4,81	-10,95	0,122
THF	C ₄ H ₈ O	-215,016	1,49	1,75	-10,26	3,289
Wasser	H ₂ O	-223,563	1,85	1,85	-12,317	4,06
m-Xylol	C ₈ H ₁₀	19,54	0,31	0,45	-9,305	0,391

Tab. 10-11: Ausschnitt aus der Datenbank mit simulierten Lösungsmittelparametern.

10.7.3 Daten aus Kraftfeldmethoden; berechnet mit Cerius 4.2

In Tab. 10-12 sind die mit der Connolly-Methode berechneten Molvolumina mit den experimentellen Werten V_{mol} (25 °C) nach Marcus vergleichend gegenübergestellt.

Lösungsmittel	Formel	V_{mol} [Å ³]. (25°C)	Connolly Vol. [Å ³]	Connolly Oberfläche [Å ²]
Aceton	C ₃ H ₆ O	74	68,77	93,042
Acetonitril	C ₂ H ₃ N	52,9	46,52	69,24
Acetophenon	C ₈ H ₈ O	117,4	124,83	146,557
Acetylaceton	C ₅ H ₈ O ₂	103	108,09	129,486
Ameisensäure	CH ₂ O ₂	37,9	39,63	60,624
Benzonitril	C ₇ H ₅ N	103,1	104,11	127,71
γ-Butyrolacton	C ₄ H ₆ O ₂	76,5	83,61	105,273
Chloroform	CHCl ₃	80,7	72,84	94,317
Cyclohexanon	C ₆ H ₁₀ O	104,2	111,7	128,767
Diethylamin	C ₄ H ₁₁ N	104,2	92,54	118,81
Diethylcarbonat	C ₅ H ₁₀ O ₃	121,9	123,35	152,715
Diethylether	C ₄ H ₁₀ O	104,7	94,62	122,76
Diethylketon	C ₅ H ₁₀ O	106,5*	105,39	129,52
Diisopropylether	C ₆ H ₁₄ O	142,3	133,53	153,599

Dioxan	C ₄ H ₈ O ₂	85,7	90,68	110,028
DMF	C ₃ H ₇ NO	77,4	80,89	104,652
DMSO	C ₂ H ₆ OS	71,3	76,67	100,083
ESA	C ₄ H ₆ O ₃	95*	107,5	128,73
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	57,5	57,49	79,765
Ethanol	C ₂ H ₆ O	58,7	56,04	78,797
Ethylacetat	C ₄ H ₈ O ₂	98,5	95,23	122,181
Ethylacetoacetat	C ₆ H ₁₀ O ₃	127,5*	135,93	161,91
Gluconsäure	C ₆ H ₁₂ O ₇		177,25	185,84
Glycerol	C ₃ H ₈ O ₃	73,2	94,85	116,485
IBMK	C ₆ H ₁₂ O	125,7	125,16	145,374
i-Propanol	C ₃ H ₈ O	76,9	76	98,494
Isopropylacetat	C ₅ H ₁₀ O ₂		114,65	136,64
Methanol	CH ₄ O	40,7	37,432	58,39
Methansulfonsäure	CSO ₃ H ₄	65,1	74,68	97,989
Methylacetat	C ₃ H ₆ O ₂	79,8	76,92	101,887
4-Methyl-2-pentanol	C ₆ H ₁₄ O		132,37	149,53
m-Xylol	C ₈ H ₁₀	123,4	122,58	145,229
n-Butylacetat	C ₆ H ₁₂ O ₂	132,5	132,82	161,146
Nitrobenzene	C ₆ H ₅ NO ₂	102,7	111,28	133,139
Nitromethan	CH ₃ NO ₂	54	54,6	78,093
NMP	C ₅ H ₉ NO	96,4	106,49	128,475
5-Nonanon	C ₉ H ₁₈ O	173,5	181,52	208,9
Paraldehyd	C ₆ H ₁₂ O ₃		138,96	160,31
PC	C ₄ H ₆ O ₃	85,2	73,73	95,99
Propionaldehyd	C ₃ H ₆ O	73,4	67,9	91,4
Salpetersäure	HNO ₃		42,19	64
Sulfolan	C ₄ H ₈ O ₂ S	95,3	110,98	128,485
THF	C ₄ H ₈ O	81,6	81,49	102,786
Triethylenglykol	C ₆ H ₁₄ O ₄	134,1	157,92	191,489
Wasser	H ₂ O	18,1	19,19	35,501

Tab. 10-12: Vergleich der Molvolumina aus experimentellen Daten bei T = 25 °C nach Marcus (s. Kp. 6.1.1), nach Abboud * [37] und mit Cerius 4.2 berechneten.

Mit dem COMPASS Kraftfeld wurden nichtbindende Energien in Lösungsmitteln als Summe von Coulomb- und vdW-Kräften [kcal/mol] berechnet und in Tab. 10-13 aufgelistet:

<i>Lösungsmittel</i>	E_{tot}	E_{Coul}	E_{vdW}
γ -Butyrolacton	5,9	-1,45	-0,16
4-Methyl-2-pentanol	-35,56	-20,62	1,77
5-Nonanon	-13,97	2,19	1,96
Aceton	-17,82	-17,76	0,54
Acetonitril	-7,25	-7,16	-0,11
Acetophenon	10,75	5,44	5,35
Acetylaceton	-47,01	-44,8	0,82
Ameisensäure	-18,19	-15,81	-0,001
Benzonitril	17,41	12,86	3,38
Chloroform	0,16	0	0
Cyclohexanon	-4,89	-0,33	1,37
Diethylamin	-33,28	-11,44	0,93
Diethylcarbonat	-31,65	-12,97	3,29
Diethylether	-14,46	-5,48	0,53
Diethylketon	4,11	8,42	1,36
Diisopropylether	-38,5	-24,7	0,71
Dioxan	3,09	9,33	3,19
DMF	10,07	2,14	2,97
DMSO	-11,07	-6,22	-0,37
Essigsäure	-41,01	-38,85	0,33
Essigsäureanhydrid	-59,41	-60,27	2,38
Ethanol	-8,77	-3,54	0,66
Ethylacetat	-18,52	-18,11	1,16
Ethylacetoacetat	-57,15	-55,49	1,37
Gluconsäure	50,3	53,79	6,56
Glycerol	19,32	27,56	1,37
IBMK	-21,73	-15,72	1,71
i-Propanol	-28,5	-21,5	0,52
Isopropylacetat	-21,15	-28,16	1,72
Methanol	6,96	9	-0,28
Methansulfonsäure	-24,92	-24,8	-0,32
Methylacetat	-6,87	-11,04	1,42
m-Xylol	-10,89	-10,76	4,58
n-Butylacetat	-20,45	-15,18	1,38
Nitrobenzene	30,55	25,13	4,73
Nitromethan	-17,75	-16,43	0,41
N-Methylpyrrolidon	-3,1	-9	0,97
Paraldehyd	-74,59	-61,05	3,57
Propionaldehyd	1,5	4,94	0,38
Propylencarbonat	-14,75	-1,65	-0,29
Salpetersäure	0	0	0
Sulfolan	1,08	0,39	-0,49
THF	-2,24	0,12	0,76
Triethylenglykol	12,91	24,64	1,17
Wasser	0	0	0
m-Xylol	-10,9	-10,8	4,58

Tab. 10-13: Coulomb- und vdW-Kräfte als nichtbindende Energien von Lösungsmitteln.

10.7.4 Wechselwirkungsenergien zwischen Lösungsmitteln und ε -HNIW

a) protische Lösungsmittel

<i>Carboxylsäuren</i>	<i>WW_{tot} Ø</i>	<i>WW_{Coul} Ø</i>	<i>WW_{vdW} Ø</i>
Essigsäure	-6,51	-4,2	-1,3
Ameisensäure	-6,39	-4,35	-1,11
Gluconsäure	-4,97	-2,36	-2,19
Salp.säure H ₃ O ⁺ /NO ₃ ⁻	-9,3/-1,17	-8,69/-0,361	-0,668/-0,748
<i>Alkohole</i>	<i>WW_{tot} Ø</i>	<i>WW_{Coul} Ø</i>	<i>WW_{vdW} Ø</i>
Triethylenglykol	-4,21	-1,98	-1,97
i-Propanol	-4,14	-1,87	-1,15
Wasser	-4,08	-2,84	-0,659
4-Methyl-2-pentanol	-3,96	-1,32	-1,5
Ethanol	-3,94	-2	-1,01
Glycerol	-3,9	-1,96	-1,35
Methanol	-3,55	-1,98	-0,827
<i>Schwefelhaltige</i>	<i>WW_{tot} Ø</i>	<i>WW_{Coul} Ø</i>	<i>WW_{vdW} Ø</i>
Methansulfonsäure	-2,46	-0,708	-1,47

Tab. 10-14: durchschnittliche Wechselwirkungsenergien zwischen ε -HNIW und protischen Lösungsmitteln, E in [kcal/mol].

<i>Ketone</i>	<i>WW_{tot} Ø</i>	<i>WW_{Coul} Ø</i>	<i>WW_{vdW} Ø</i>
NMP	-8,51	-5,65	-4,32
5-Nonanon	-8,15	-4,66	-4,81
Diethylketon	-7,63	-4,71	-3,86
IBMK	-7,92	-4,8	-3,73
γ -Butyrolacton	-7,84	-5,17	-3,46
Acetophenon	-7,47	-4,8	-5,27
Aceton	-6,79	-4,73	-3,29
Propionaldehyd	-6,77	-4,78	-2,87
Cyclohexanon	-6,52	-4,52	-4,46
Acetylaceton	-6,15	-3,78	-3,77

Tab. 10-15: WW-Energien zwischen Ketonen, E in [kcal/mol].

<i>Acetate/Malonate</i>	$WW_{tot} \emptyset$	$WW_{Coul} \emptyset$	$WW_{vdW} \emptyset$
Essigsäureanhydrid	-8,2	-5,07	-1,77
Ethylacetoacetat	-6,36	-2,38	-1,83
Isopropylacetat	-6,26	-3,27	-1,63
t-Butylacetat	-6,1	-3,27	-1,72
n-Butylacetat	-4,66	-1,68	-1,8
Ethylacetat	-4,61	-1,82	-1,53
Methylacetat	-4,4	-1,87	-1,42

Tab. 10-16: WW-Energien zwischen ϵ -HNIW und Acetaten

<i>Nitrile</i>	$WW_{tot} \emptyset$	$WW_{Coul} \emptyset$	$WW_{vdW} \emptyset$
Benzonitril	-5,67	-3,68	-2,15
Acetonitril	-2,57	-1,57	-1,23

<i>Schwefelhaltige Lsg.</i>	$WW_{tot} \emptyset$	$WW_{Coul} \emptyset$	$WW_{vdW} \emptyset$
DMSO	-4,84	-2,27	-1,32
Sulfolan	-2,47	-0,171	-1,73

<i>Amine u. Amide</i>	$WW_{tot} \emptyset$	$WW_{Coul} \emptyset$	$WW_{vdW} \emptyset$
Diethylamin	-3,54	-0,492	-1,43
DMF	-6,7	-4,26	-1,6

<i>Nitrohaltige Lsg.</i>	$WW_{tot} \emptyset$	$WW_{Coul} \emptyset$	$WW_{vdW} \emptyset$
Nitrobenzol	-5,2	-3,28	-1,98
Nitromethan	-4,51	-2,89	-0,917

<i>Carbonate</i>	$WW_{tot} \emptyset$	$WW_{Coul} \emptyset$	$WW_{vdW} \emptyset$
Propylencarbonat	-5,96	-3,67	-1,61
Diethylcarbonat	-4,02	-2,04	-2,19

Tab. 10-17: Wechselwirkungsenergien zwischen ϵ -HNIW und aprotisch polaren Lösungsmitteln, E in [kcal/mol].

<i>Ether/Cl-haltige</i>	$WW_{tot} \text{ } \emptyset$	$WW_{Coul} \text{ } \emptyset$	$WW_{vdW} \text{ } \emptyset$
m-Xylol	-4,88	-0,259	-2,09
THF	-4,56	-1,32	-1,38
Dioxan	-3,56	-0,669	-1,53
Paraldehyd	-2,31	-0,127	-1,72
Diethylether	-2,24	-0,253	-1,33
Diisopropylether	-2,19	-0,167	-1,5
Chloroform	-1,77	-0,138	-1,52

Tab. 10-18: Wechselwirkungsenergien in unpolaren aprotischen Lösungsmitteln, E in [kcal/mol].

10.8 Morphologien von weiteren HNIW-Phasen

10.8.1 berechnet mit Kraftfeld-Methoden

1: HNIW γ -Phase

Die monokline Hochtemperaturphase γ -HNIW kristallisiert wie ε -HNIW in einer prismatischen Morphologie (s. Abb. 10-2). Die Tracht von γ -HNIW ist in Tab. 10-19 aufgelistet.

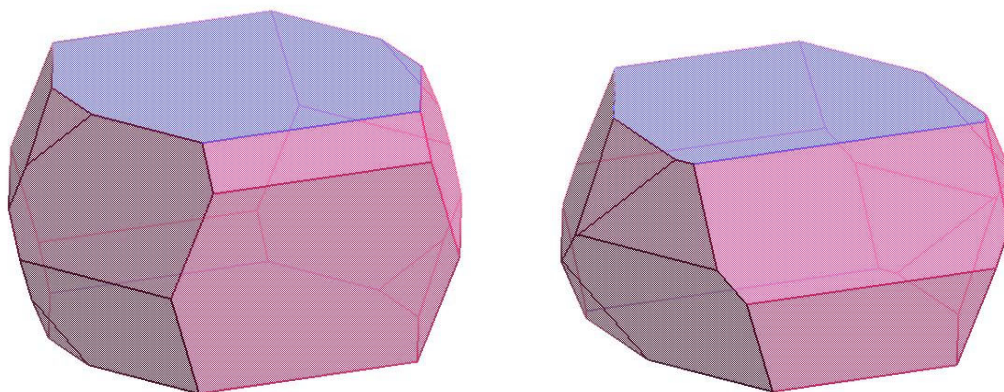


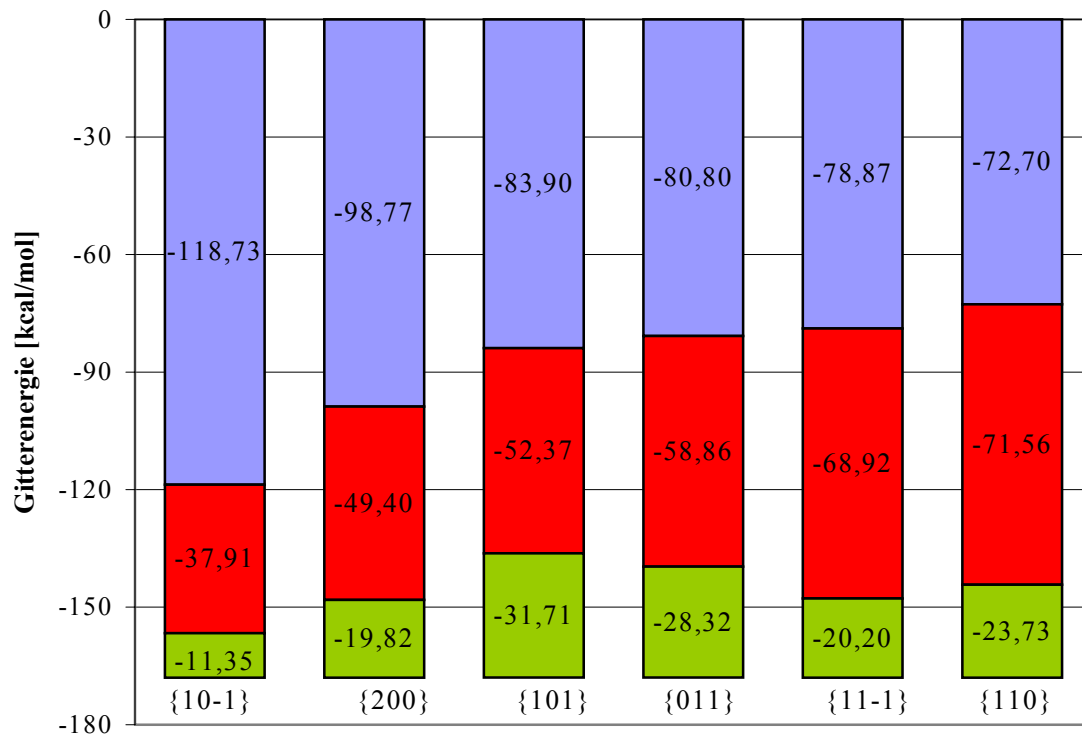
Abb. 10-2: Morphologie von γ -HNIW nach BFDH- und nach der Anlagerungsenergie-Methode. Die Form $\{10-1\}$ wurde blau gekennzeichnet.

Formen $\{hkl\}$	Oberfläche BFDH in [%]	Oberfläche E_{att} in [%]	Fläche [\AA^2]	Distanz D in [\AA]	Netzebenen- Abstand d_{hkl}
$\{1\ 0\ -1\}$	36,75	36,27	17449,04	49,27	11,3628
$\{2\ 0\ 0\}$	4,29	18,29	8800,064	69,23	7,0097
$\{1\ 0\ 1\}$	20,82	9,24	4543,022	84,091	8,0936
$\{0\ 1\ 1\}$	13,71	21,98	5287,092	87,196	6,8272
$\{1\ 1\ -1\}$	2,43	6,56	1578,58	89,126	6,625
$\{1\ 1\ 0\}$	22,01	7,46	1793,96	95,292	7,0491

Tab. 10-19: Auftretende Formen in γ -HNIW nach Anlagerungsmethode, im Vergleich dazu der Flächenanteil in [%] nach der BFDH-Methode vor der energetischen Minimierung.

Nach Vergleich der BFDH- und der Anlagerungsenergie-Methode zur Berechnung der γ -HNIW Morphologie ist festzustellen, dass der Oberflächenanteil der Form $\{10-1\}$ nahezu konstant bleibt. Dies bedeutet, dass die Ausbildung der Form $\{10-1\}$ allein geometrisch bedingt ist und nicht von energetischen Effekten beeinflusst wird. Dagegen ist der Oberflächenanteil der Formen $\{101\}$ und $\{110\}$ nach der energetischen Minimierung wesentlich geringer als nach der BFDH-Methode berechnet wurde. Dies bedeutet, dass die zu diesen

Formen gehörenden Flächen aufgrund energetischer Effekte schneller wachsen können, wie aus Abb. 10-3 ersichtlich.



Formen von γ -HNIW

Abb. 10-3: Zusammensetzung der Gitterenergie E_{lat} von γ -HNIW aus $E_{scheibe}$ (blau) und E_{att} pro Zelle bzw. E_{att} als Summe aus vdW- (rot) und Coulomb-Energien (grün).

Bei der dominierenden Form {10-1} wird bei Anlagerung einer Wachstums-Scheibe die geringste Energie, sowohl vdW- als auch Coulomb-Energie frei, während bei einem Wachstum der Form {101} die grösste Coulomb-Energie und bei Form {110} die grösste vdW-Energie frei wird.

2: HNIW β - Phase

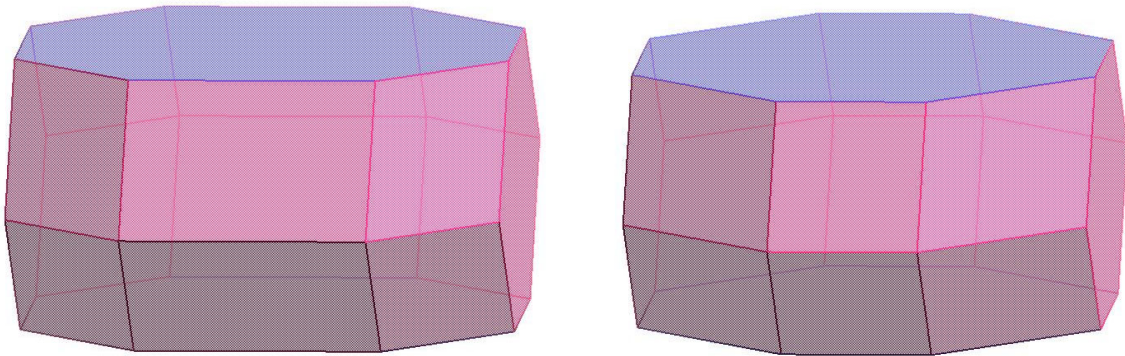


Abb. 10-4: Morphologie von β -HNIW nach BFDH-Methode und energetischer Minimierung der Flächen mit der Anlagerungsenergie-Methode.

Die Form $\{010\}$ wurde blau gekennzeichnet Die Tracht von β -HNIW ist in Tab. 10-20 aufgelistet.

Formen $\{hkl\}$	Oberfläche BFDH in [%]	Oberfläche E_{att} in [%]	Fläche [\AA^2]	Distanz D in [\AA]	Netzebenen-Abstand d_{hkl}
$\{010\}$	34,88	37,85	18729,85	46,0538	11,641
$\{002\}$	8,93	8,95	8858,97	82,7861	6,495
$\{002\}$	8,93	8,95	8858,97	82,7861	6,495
$\{110\}$	21,95	12,99	3215,15	83,7805	7,448
$\{111\}$	12,65	15,63	3865,94	86,0231	6,4618
$\{11-1\}$	12,65	15,63	3865,94	86,2301	6,4618

Tab. 10-20: Auftretende Formen in β -HNIW nach der Anlagerungsenergiemethode; im Vergleich dazu der Flächenanteil in [%] nach der BFDH-Methode vor der energetischen Minimierung. Die dominierende Form der β -HNIW-Morphologie ist die $\{010\}$.

Die Berechnung der Gitterenergie ergab eine Gitterenergie von -159,61 kcal/mol, bestehend aus $E(\text{vdW}) = -95,94$ kcal/mol und $E(\text{Coulomb}) = -63,67$ kcal/mol. Abb. 6-15 zeigt die Aufteilung der Gitterenergie in die Energie der Scheibe E_{Scheibe} und Anlagerungsenergie E_{att} je Fläche und die Zusammensetzung der Anlagerungsenergien aus vdW- und Coulomb-Energien. Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Oberflächenanteilen der β -HNIW Morphologie nach der BFDH- und der Anlagerungs-Energie Methode zu erkennen. Eine Ausnahme bildet die Form $\{110\}$, deren Oberflächenanteil am stärksten durch eine energetische Minimierung beeinflusst wird (s. Abb. 6-15).

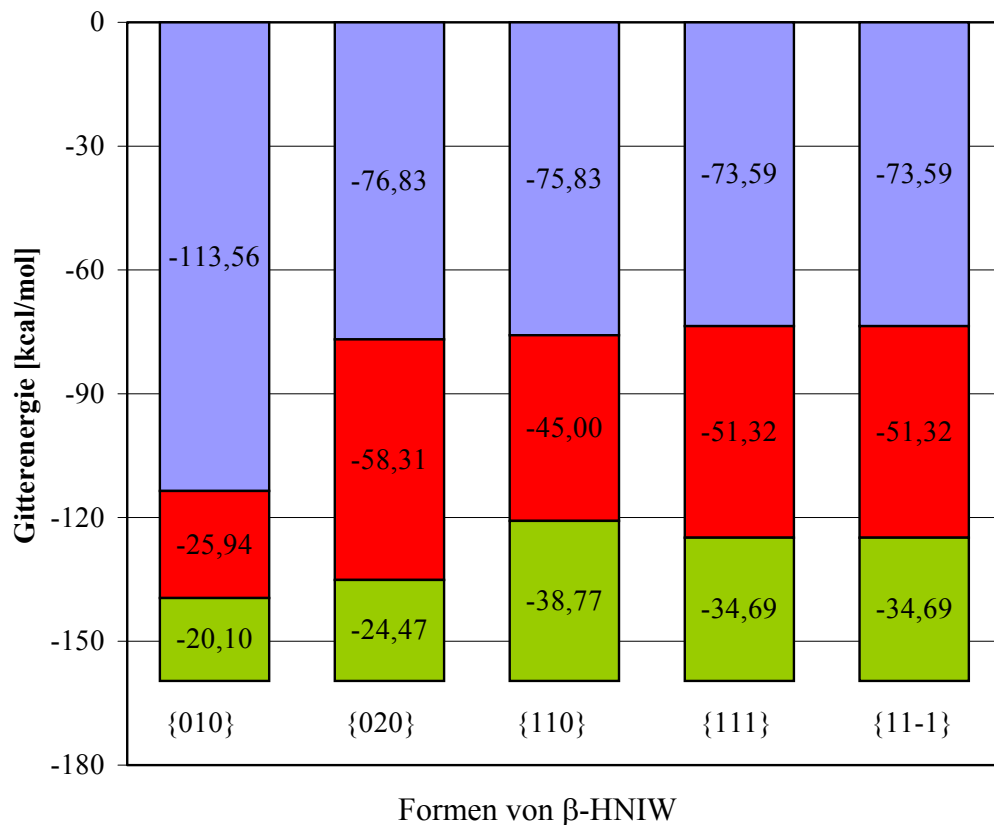


Abb. 10-5: Zusammensetzung der Gitterenergie E_{lat} von β -HNIW aus $E_{scheibe}$ (blau) und E_{att} pro Zelle bzw. E_{att} als Summe aus vdW- (rot) und Coulomb-Energien (grün).

Bei der dominierenden Form {010} wird bei Anlagerung einer Wachstums-Scheibe die geringste Coulomb-Energie und im Vergleich zu anderen Formen eine geringe vdW-Energie frei, während bei einem Wachstum der Form {110} die grösste Coulomb-Energie frei wird.

3: HNIW α -Phase, wasserfrei

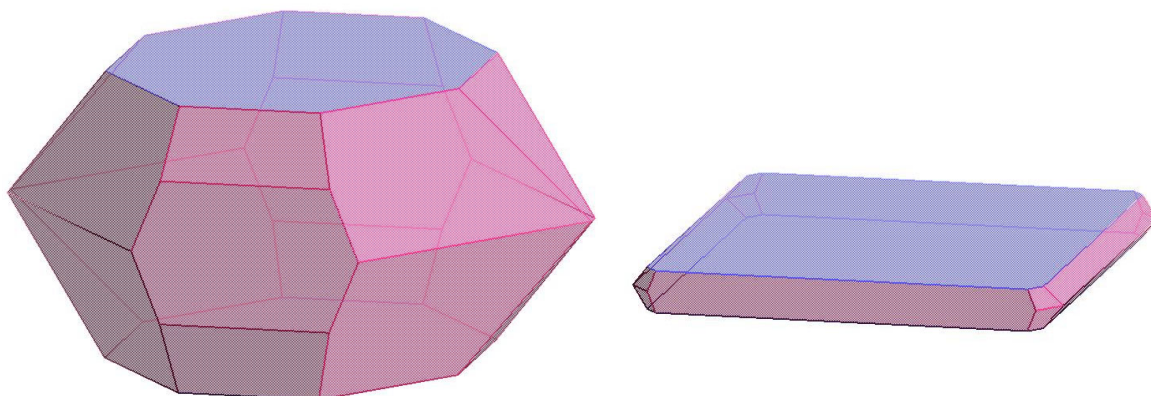


Abb. 10-6: Morphologie von α -HNIW nach BFDH- und energetischer Minimierung der Flächen mit der Anlagerungsenergie-Methode. Die Form {002} wurde blau gekennzeichnet.

Der Vergleich der α -HNIW Morphologien, welche nach der BFDH- und der Anlagerungs-Methode berechnet wurden, lässt darauf schliessen, dass die Morphologie im Gegensatz zu den anderen HNIW-Phasen fast ausschliesslich von energetischen Effekten elektrostatischer Natur geprägt wird.

Die Tracht von α -HNIW ist in Tab. 10-21 aufgelistet.

Formen{hkl}	Oberfläche BFDH in [%]	Oberfläche E_{att} in [%]	Fläche [\AA^2]	Distanz D in [\AA]	Netzebenen-Abstand d_{hkl}
{0 0 2}	36,32	82,08	31562,22	8,4624	11,817
{1 0 2}	9,41	10,06	1934,49	67,9773	7,4258
{0 2 0}	7,63	6,8	2616,21	98,1706	6,616
{1 1 1}	40,43	1,06	101,65	115,4663	7,357
{0 2 1}	6,2	0	0		6,3711

Tab. 10-21: Auftretende Formen in α -HNIW nach Anlagerungsmethode E_{att} , im Vergleich dazu der Flächenanteil in [%] nach der BFDH-Methode vor der energetischen Minimierung.

Die Berechnung ergab eine Gitterenergie von -204,04 kcal/mol, bestehend aus $E(\text{vdW}) = -207,09$ kcal/mol und $E(\text{Coulomb}) = 3,05$ kcal/mol. Abb. 6-17 zeigt die Aufteilung der Gitterenergie in Energie der Scheibe E_{Scheibe} und Anlagerungsenergie E_{att} je Fläche und die Zusammensetzung der Anlagerungsenergien aus vdW- und Coulomb Energien.

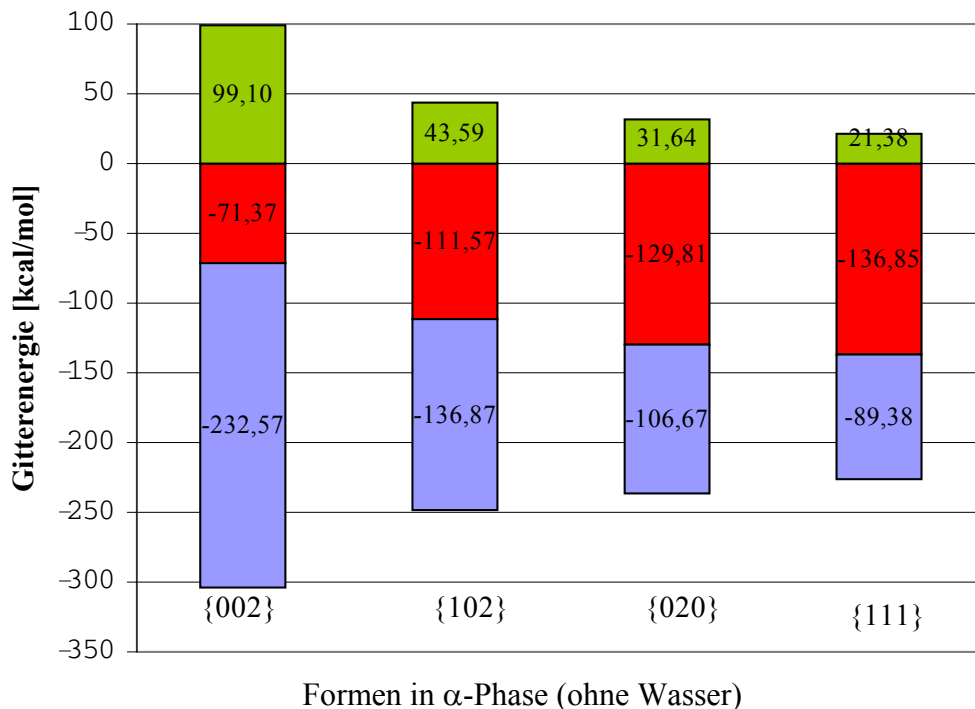


Abb. 10-7: Gitterenergie $E_{lat} = -204,04$ kcal/mol, E_{Scheibe} (blau), E_{att} als Summe aus vdW- (rot) und Coulomb-Energien (grün).

Nach der Computer-Simulation besitzt wasserfreies α -HNIW abstossende elektrostatische Kräfte. Die Form $\{002\}$, welche Flächen in Richtung senkrecht zur c-Achse ausbildet, ist mit über 80 % Oberflächenanteil die dominierende Form der α -HNIW Morphologie und bestimmt damit die plättchenartige Morphologie der α -Phase. Durch den Einbau von bis zu vier Wassermolekülen und der Bildung eines Clathrates wird die Kristallstruktur stabilisiert. In die Kristallstruktur von α -HNIW wurden an den entsprechenden Gitterplätzen (Kantenmitten und Zentrum) vier Wassermoleküle eingebaut und die Gitterenergie berechnet (s. Abb. 10-8).

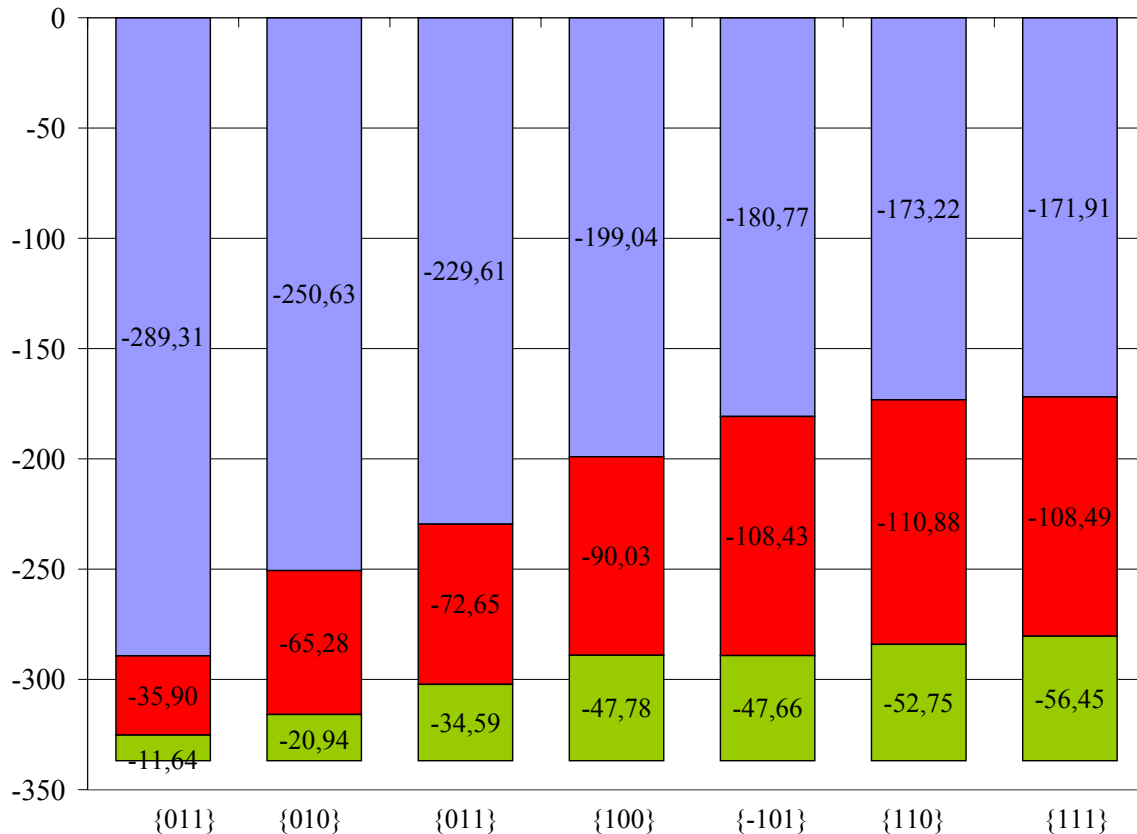


Abb. 10-8: Formen in α -HNIW-Clathrat mit vier Wassermolekülen, Gitterenergie $E_{\text{lat}} = -336,86$ kcal/mol, E_{scheibe} (blau), E_{att} als Summe aus vdW- (rot) und Coulomb-Energien (grün).

Die Berechnung der Morphologie würde zu irrtümlichen Ergebnissen führen: Um die Wassermoleküle einzubauen, muss man die Kristallsymmetrie der HNIW α -Phase von orthorhombisch Pbc auf triklin P-1 erniedrigen. Berechnet man danach die Morphologie der wasserhaltigen α -Phase, so werden aufgrund der Symmetrie-Erniedrigung mit der BFDH-Methode nicht reale Flächen und Formen ausgebildet. Abb. 10-8 soll deshalb nur verdeutlichen, dass der Einbau von Wasser einen stabilisierenden Effekt auf die Gitterenergie besitzt, wie an den negativen Coulomb-Energien des Clathrates zu erkennen ist.

10.8.2 REM und lichtmikroskopische Aufnahmen von weiteren HNIW-Phasen und HNIW-Komplexen

Die folgenden Bilder zeigen ausgewählte Beispiele umkristallisierter HNIW-Proben. Das vollständige Bildmaterial wurde in einer TM zusammengefasst (siehe beigefügte CD). HNIW kann in vielfältigen Morphologien kristallisieren. Das Bildmaterial wurde nach unterschiedlichen Gesichtspunkten geordnet.

1: Adsorptionsmischkristalle

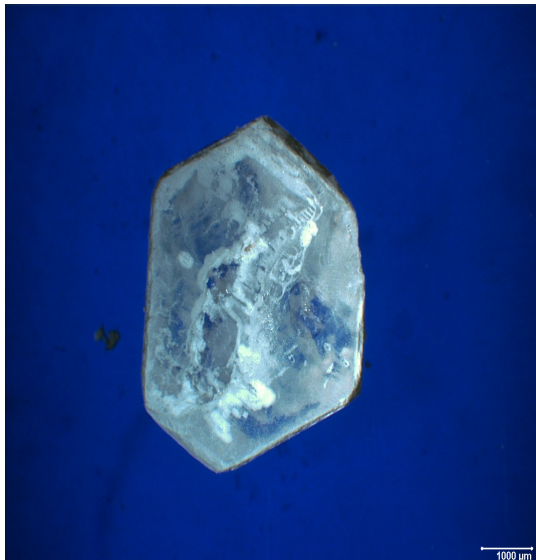


Abb. 10-9: Benzonitril/RT
Plättchenförmiger Adsorptionsmischkristall.



Abb. 10-10: γ -Butyrolacton/RT
Leistenförmiger Mischkristall.

2: orange-braune Komplexe oder gefärbte Kristalle

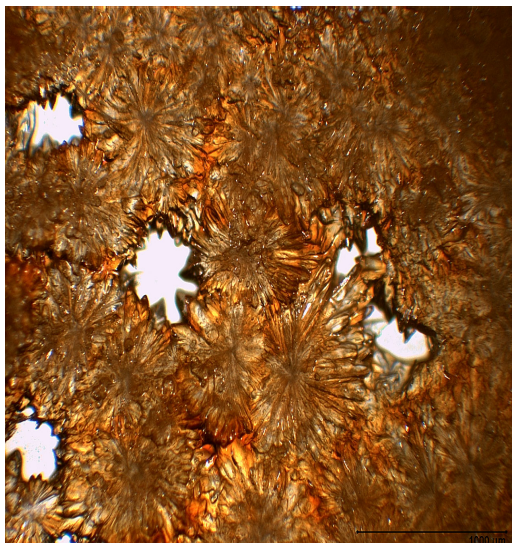


Abb. 10-11: (DMF/T = 60 °C)
farbiger Komplex.

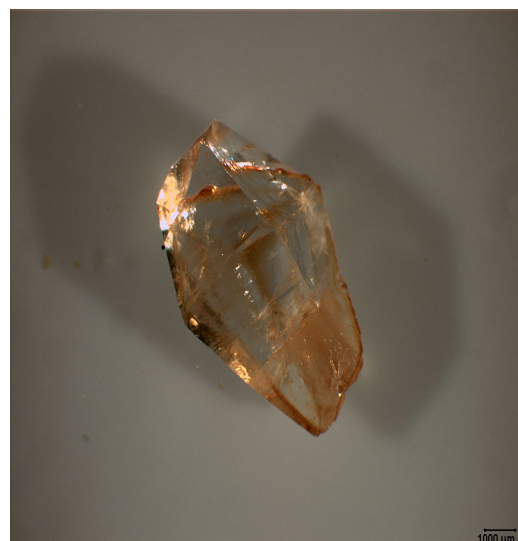


Abb. 10-12 (ESA / T = 60 °C), grösster
im ICT gezüchteter HNIW- Kristall (ca.
1 cm Länge).

3: Kristalle mit nahezu ideal ausgebildeten Morphologien

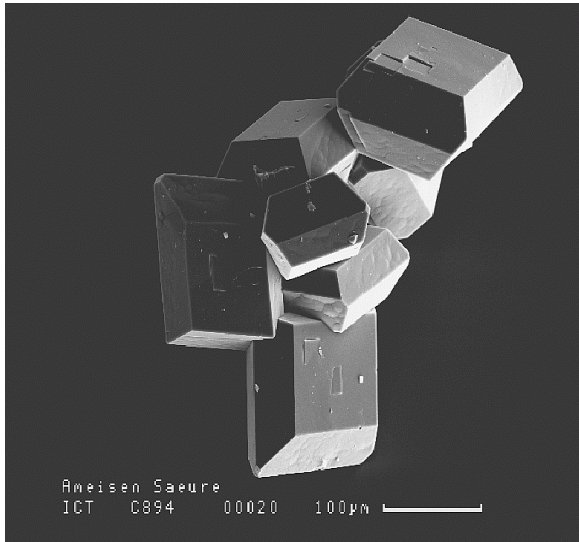


Abb. 10-13: Ameisensäure/RT
BFDH-Morphologie von α -HNIW fast perfekt ausgebildet, atomar glatte Oberflächen, teilweise mit Stufenversetzungen.

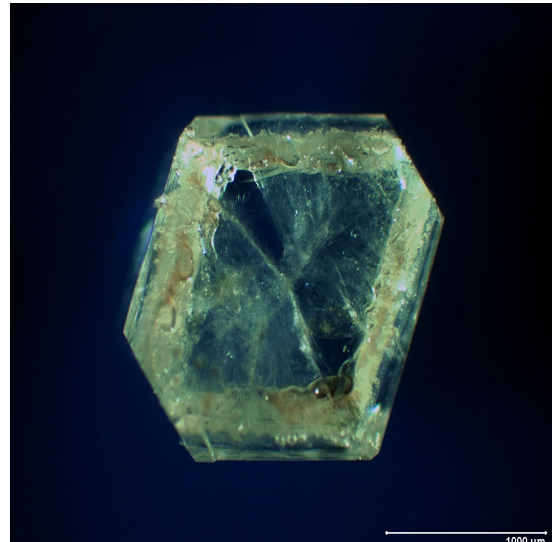


Abb. 10-14: Ethylacetat/Essigsäure/50 °C
Änderung des Flächenwachstums in Kristall durch Lösungsmiteleinfluss.

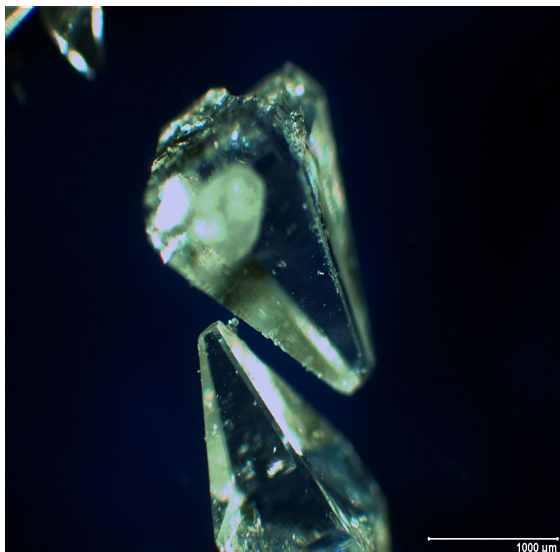


Abb. 10-15: t-Butylacetat/Propionsäure bei T = 50 °C, hemimorphes Kristallwachstum von HNIW.

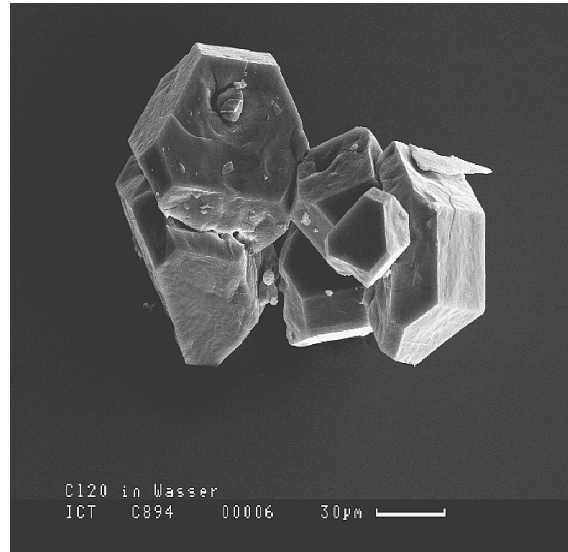


Abb. 10-16: Lagerung unter Wasser bei RT: kompakte Morphologien mit rauen, unebenen Oberflächen.

4: HNIW-Morphologien aus sehr guten Lösungsmitteln

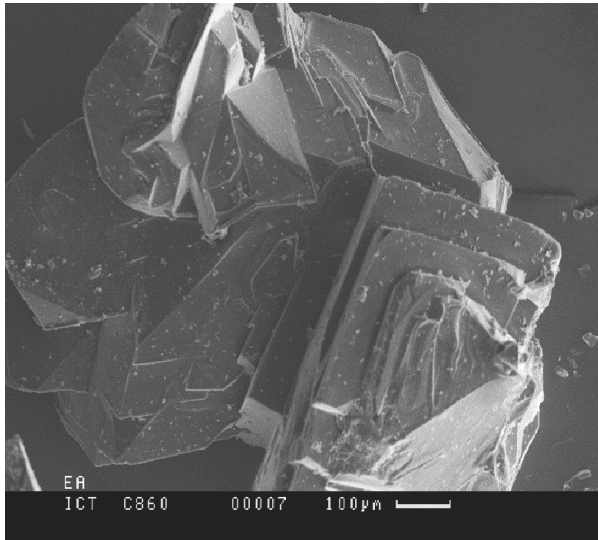


Abb. 10-17: Ethylacetat/RT

grosse HNIW-Kristalle mit terrassenförmigen Oberflächen, typische Erscheinungsformen bei Umkristallisierung in sehr guten Lösungsmitteln.

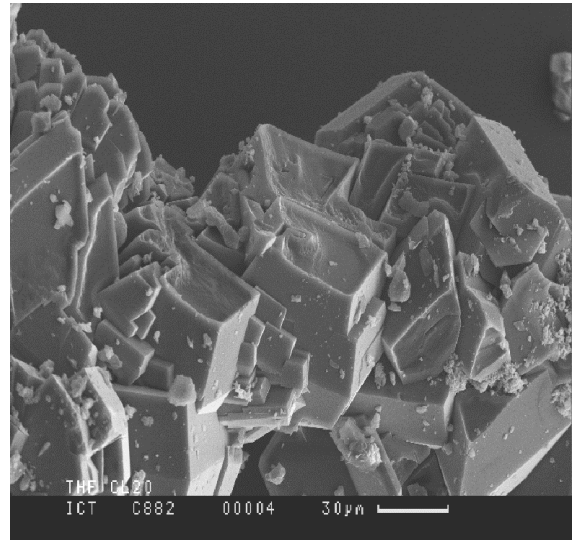


Abb. 10-18: THF/RT

instabile Flächen und Kantenwachstum.

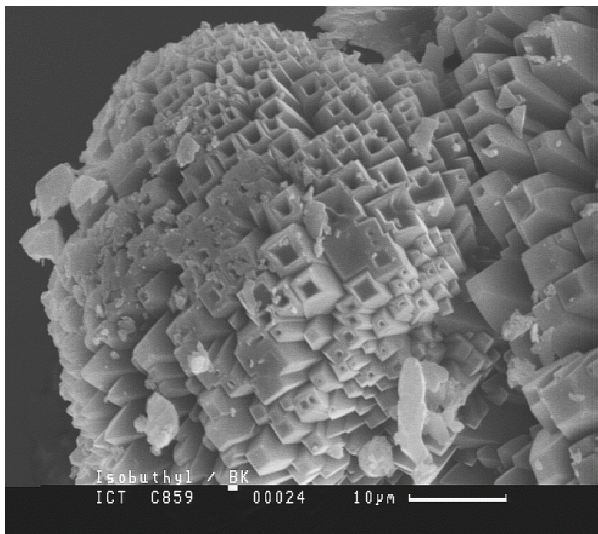


Abb. 10-19: IBMK/RT

Hohlformen entstehen, wenn die Kanten schneller wachsen als die Flächen.

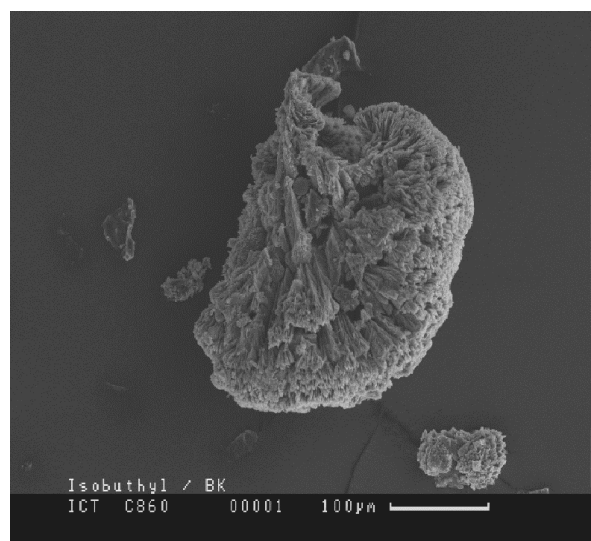


Abb. 10-20: IBMK/RT

typische „Blumenkohlstruktur“.

5: Nadelförmiges und dendritisches Kristallwachstum

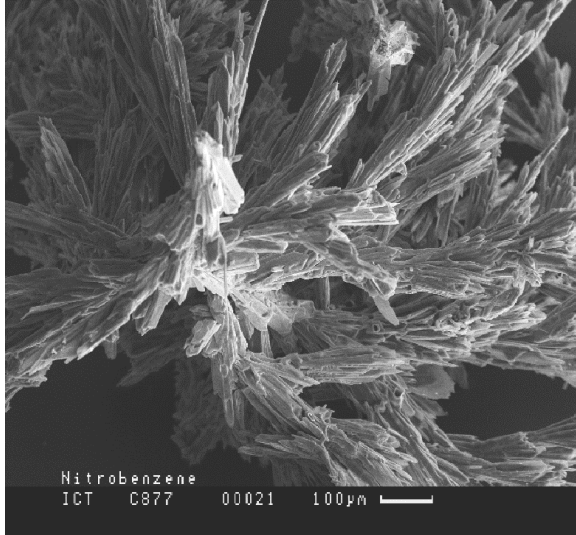


Abb. 10-21: Nitrobenzol/RT
Bildung von sog. „Whiskers“, nadelförmiges Wachstum entlang Schraubenachse.



Abb. 10-22: Nitrobenzol/RT
HNIW-Nadeln, vergrößerter Ausschnitt von Abb. 10-21.

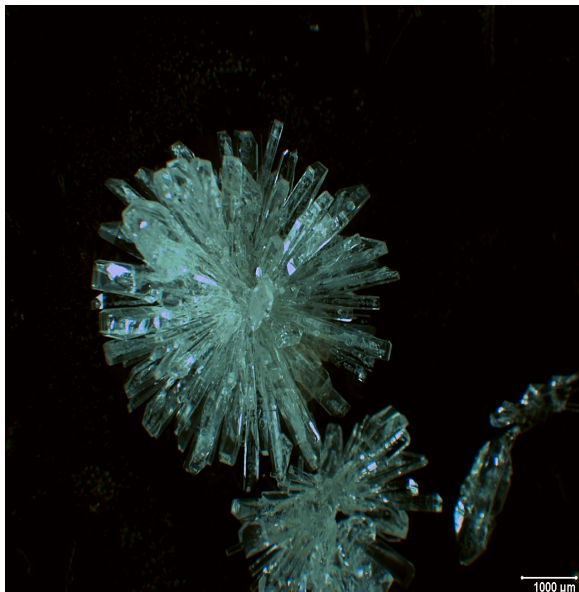


Abb. 10-23: Ethylacetat/i-Propanol/50 °C
radialstrahlförmiges Wachstum von HNIW-Kristallen.

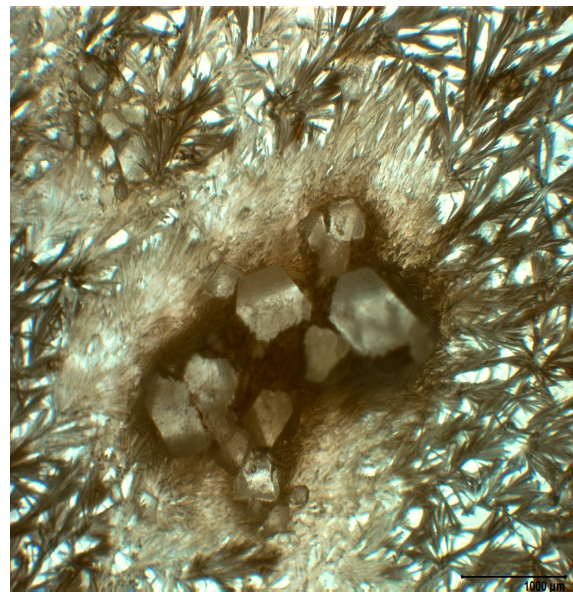


Abb. 10-24: Ameisensäure/60 °C
„Nesterbildung“, zunächst Bildung von kompakten Kristallen, von denen als Folge von Übersättigung dendritisches Wachstum ausgeht.

6: weitere HNIW-Phasen

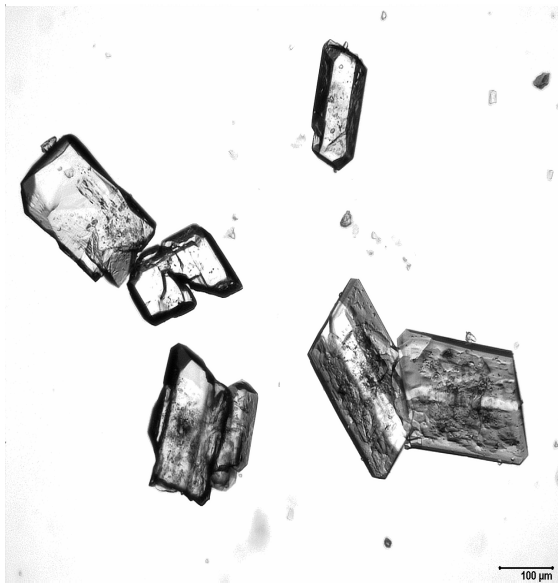


Abb. 10-25: i-Propanol/100 °C
kompakte Kristalle zu 100 % γ -HNIW.

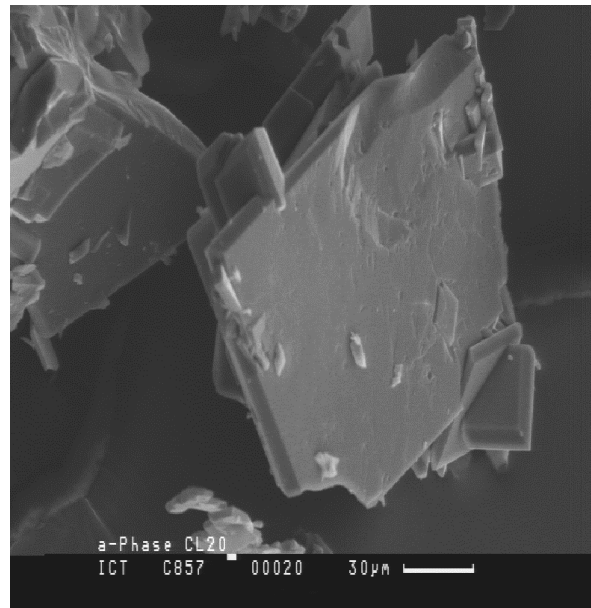


Abb. 10-26: Ethylacetat/Wasser/RT,
plättchenförmige Kristalle, es bildet sich zu
100 % α -HNIW.

11 Lebenslauf

Name, Vorname: Thome, Volker
Geburtsdatum: 10. Mai 1969
Geburtsort: Bruchsal
Familienstand: ledig
Nationalität: deutsch
Schulbildung: 1975-79 Grundschule Forst
1979-88 Justus Knecht Gymnasium Bruchsal
Abschluss: Abitur
Zivildienst: 1988-90, Werkstatt Lebenshilfe Bruchsal
Studium: 1991-92 Fridericiana Uni Karlsruhe
Fachrichtung Chemie
1992-98 Ruprecht-Karls Uni Heidelberg
Fachrichtung: Mineralogie / Umweltgeochemie
Abschluss: Diplom
Berufliche Tätigkeit: 1997-98 Diplomarbeit im Forschungszentrum Karlsruhe
Thema: „Mineralogische Veränderungen von Glimmer
und Zementhydraten nach elektrodynamischer Behandlung“

Juni 1999 bis März 2004 Durchführung der
vorliegenden Dissertation

Forschungsaufgaben auf dem Gebiet der Röntgenbeugung
und der Computer Simulation