

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Januar 2009 (15.01.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/007440 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C25C 3/24 (2006.01) C25C 3/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/059053

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Juli 2008 (11.07.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
07112359.0 12. Juli 2007 (12.07.2007) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAASE, Matthias
[DE/US]; Drake Road, Mendham, New Jersey 07945
(US). HUBER, Guenther [DE/DE]; Otgartstr. 33, 67071
Ludwigshafen (DE). RICHTER, Ingo [DE/DE]; Ster-
nallee 120, 68723 Schwetzingen (DE). MALKOWSKY,
Itamar [DE/DE]; Taubengasse 41, 67454 Hassloch (DE).
FISCHER, Andreas [DE/DE]; Moltkestr. 19, 68165
Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: PROCESS FOR THE ELECTROCHEMICAL PURIFICATION OF ALUMINIUM

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN REINIGUNG VON ALUMINIUM

(57) Abstract: The present invention relates to a process for the electrochemical purification of aluminium, which comprises the steps (a) provision of an electrolysis apparatus having at least one anode and at least one cathode in an electrolysis space, where the at least one anode and the at least one cathode are connected by an electrolyte and the electrolyte is present in the form of an electrolyte stream; (b) oxidation at the at least one anode which contains aluminium and at least one of the additional metals antimony, lead, iron, bismuth, tin, zinc or copper, where aluminium and the at least one additional metal go at least partly into the electrolyte in the form of their ions; (c) discharge of part of the electrolyte stream from the electrolysis space, where the substream contains at least part of the ions of aluminium and of the at least one additional metal ion; (d) removal of at least part of the at least one additional metal ion from the substream; (e) introduction of the substream which has been depleted in additional metal ions in step (d) into the electrolysis space and (f) deposition of the aluminium from the substream fed in in step (e) on the at least one cathode, where the electric current density at the at least one cathode is at least 50 A/m².

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Reinigung von Aluminium die Schritte enthaltend (a) Bereitstellen einer Elektrolysevorrichtung mit mindestens einer Anode und mindestens einer Kathode in einem Elektrolyseraum, wobei die mindestens eine Anode und die mindestens eine Kathode durch einen Elektrolyten verbunden sind und der Elektrolyt in Form einer Elektrolytströmung vorliegt; (b) Oxidation an der mindestens einen Anode, welche Aluminium und mindestens eines der Fremdmetalle Antimon, Blei, Eisen, Wismut, Zinn, Zink oder Kupfer enthält, wobei Aluminium und das mindestens eine Fremdmetall zumindest teilweise in den Elektrolyten in Form ihrer Ionen übergehen; (c) Ausleiten eines Teiles des Elektrolytstromes aus dem Elektrolyseraum, wobei der Teilstrom die Ionen des Aluminiums und des mindestens einen Fremdmetal-
lions zumindest teilweise enthält; (d) Abreicherung des mindestens einen Fremdmetallions im Teilstrom; (e) Zuführung des in Schritt (d) an Fremdmetallion abgereicherten Teilstroms zu dem Elektrolyseraum und (f) Abscheidung des Aluminiums aus dem in Schritt (e) zugeführten Teilstrom an der mindestens einen Kathode, wobei an der mindestens einen Kathode eine elektrische Stromdichte von mindestens 50 A/m² anliegt.



WO 2009/007440 A2

Verfahren zur elektrochemischen Reinigung von Aluminium

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Reinigung von Aluminium.

Aluminium ist ein bedeutender Werkstoff, der überwiegend im Fahrzeug- und Flugzeugbau sowie im Maschinenbau, im Bauwesen und als Verpackungsmaterial eingesetzt wird.

Hierbei ist eine großtechnische Aufreinigung von Aluminium bei dessen Gewinnung sowie die Aufreinigung von recyceltem Aluminium (sogenanntes Sekundär-Aluminium) von Bedeutung.

15 Sowohl bei der Herstellung von Aluminium als auch bei dessen Aufreinigung spielt die Elektrolyse eine große Rolle.

Das konventionelle Verfahren zur technischen Aluminiumerzeugung beruht auf dem sogenannten Hall Heroult-Prozess.

Dabei wird Aluminiumoxid in Form von Bauxid aufgelöst und mit Hilfe von Gleichstrom aus einer Schmelze bei Temperaturen von ca. 1.000°C kathodisch abgeschieden.

25 In US-B 6,881,321 wird auch die elektrolytische Reinigung von Aluminium beschrieben.

Trotz der im Stand der Technik bekannten Verfahren besteht ein Bedarf an alternativen Verfahren, die zu reineren Aluminiumgehalten führen können.

30 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt somit darin, ein solches Verfahren zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur elektrochemischen Reinigung von Aluminium die Schritte enthaltend

- 35 (a) Bereitstellen einer Elektrolysevorrichtung mit mindestens einer Anode und mindestens einer Kathode in einem Elektrolyseraum, wobei die mindestens eine Anode und die mindestens eine Kathode durch einen Elektrolyten verbunden sind und der Elektrolyt in Form einer Elektrolytströmung vorliegt;

40

- (b) Oxidation an der mindestens einen Anode, welche Aluminium und mindestens eines der Fremdmetalle Antimon, Blei, Eisen, Wismut, Zinn, Zink oder Kupfer enthält, wobei Aluminium und das mindestens eine Fremdmetall zumindest teilweise in den Elektrolyten in Form ihrer Ionen übergehen;
- 5 (c) Ausleiten eines Teiles der Elektrolytströmung aus dem Elektrolyseraum, wobei der Teilstrom die Ionen des Aluminiums und des mindestens einen Fremdmetallions zumindest teilweise enthält;
- 10 (d) Abreicherung des mindestens einen Fremdmetallions im Teilstrom;
- (e) Zuführung des in Schritt (d) an Fremdmetallion abgereicherten Teilstroms zu dem Elektrolyseraum und
- 15 (f) Abscheidung des Aluminiums aus dem in Schritt (e) zugeführten Teilstrom an der mindestens einen Kathode, wobei an der mindestens einen Kathode eine elektrische Stromdichte von mindestens 50 A/m^2 anliegt.

Es wurde nämlich gefunden, dass bei technisch sinnvollen Verfahren elektrische Stromdichten von mindestens 50 A/m^2 erforderlich sind, die jedoch zur Folge haben, dass an der Anode neben Aluminium auch weitere Metalle in den Elektrolyten als Ionen übergehen und dass darüber hinaus auch diese an der Kathode abgeschieden werden, so dass die erhaltene Reinheit des Aluminiums deutlich herabgesetzt ist, was im Extremfall dazu führt, dass die Elektrolyse keinen Reinigungseffekt aufweist.

25 Hierbei ist zu unterscheiden, dass Legierungsbestandteile der mindestens einen Anode als solche gegebenenfalls nicht vollständig in Lösung gehen und als sogenannter "Anodenschlamm" entfernt werden können. Darüber hinaus können Metalle und weitere Elemente zunächst in Lösung gehen, die jedoch beispielsweise in Form von Chloriden (wie Magnesiumchlorid) ausfallen und ebenfalls leicht entfernt werden können.

30 Daher kann der Elektrolyseraum einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Filter aufweisen. Dementsprechend kann vor einem oder mehreren der Schritte (a) bis (f) ein Filtrationsschritt erfolgen.

35 Es hat sich nunmehr überraschenderweise herausgestellt, dass besonders die Fremdmetalle Antimon, Blei, Eisen, Wismut, Zinn, Zink oder Kupfer besonders problematisch sind und durch kathodische Co-Abscheidung den Reinheitsgrad des Aluminiums herabsetzen können.

US-B 6,881,321 beschreibt die elektrolytische Reinigung bei solch geringen elektrischen Stromdichten, kurzen Versuchsdauern und mit nicht verunreinigtem Elektrolyt, dass dieses Problem nicht auftritt, so dass durch die Elektrolyse allein bereits der gewünschte Reinigungseffekt eintritt.

Dies ist jedoch nicht mehr möglich, wenn die elektrische Stromdichte mindestens 50 A/m^2 an der Kathode, an welcher Aluminium abgeschieden werden soll, vorliegt.

Die elektrische Stromdichte ist dabei definiert als Quotient aus Stromstärke und wirk-samer Elektrodenfläche bei der Elektrolyse.

Vorzugsweise beträgt die elektrische Stromdichte mindestens 100 A/m^2 , weiter bevor-zugt mindestens 400 A/m^2 und insbesondere mindestens 650 A/m^2 .

In Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur elektrochemischen Reinigung von Aluminium wird eine Elektrolysevorrichtung bereitgestellt, die mindestens eine Anode und mindestens eine Kathode in einem Elektrolyseraum aufweist, wobei die mindes-tens eine Anode und die mindestens eine Kathode durch einen Elektrolyten verbunden sind und der Elektrolyt in Form einer Elektrolytströmung, bzw. eines -stromes, vorliegt.

Hierbei enthält die mindestens eine Anode neben Aluminium mindestens eines der Fremdmetalle Antimon, Blei, Eisen, Wismut, Zinn, Zink oder Kupfer.

Es kann eine Anode verwendet werden oder es können auch mehrere Anoden zum Einsatz kommen. Diese können dieselbe Zusammensetzung aufweisen oder unter-schiedliche Zusammensetzungen besitzen. Gleiches gilt für die Kathode(n).

Vorzugsweise enthält die Anode das zu reinigende Primär- oder Sekundär-Aluminium in Form von Legierungen bzw. von Aluminiumschrott, welcher recycelt werden kann.

Diese Aluminiumquellen können einen unterschiedlichen Gehalt an Aluminium sowie Fremdmetallen aufweisen.

Typen solcher Legierungen oder Schrotte sind im Stand der Technik bekannt.

So sind sogenannte "Aluminiumvorlegierungen" nach den Normen DIN EN 575, DIN EN 1780-1 sowie DIN EN 1780-2 zusammengefasst. Auch typische Verunreinigung in Aluminiumschmelzen sind beispielsweise in Klaus Krone, Vereinigung Deutscher

Schmelzhütten e.V., Aluminium-Verlag Marketing und Kommunikation GmbH, 2000, Seiten 237 ff. (ISBN 3-00-003839-6) beschrieben. Darüber hinaus sind spezielle Aluminiumschrotte in den Teilen 2 bis 16 der Norm DIN EN 13920 zusammengefasst. So behandelt Teil 2 der DIN-Norm beispielsweise unlegierten Aluminiumschrott, während

5 Teil 3 auf Draht- und Kabelschrott Bezug nimmt.

Vorzugsweise weist die mindestens eine Anode die Zusammensetzung eines Schrottes gemäß einem der Teile 2 bis 16 der Norm DIN EN 13920 auf.

10 Vorzugsweise enthält die mindestens eine Anode Al mit einem Gewichtsanteil von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 75 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der mindestens einen Anode.

Die Zusammensetzung der Kathode kann in bekannter Weise ausgewählt werden.

15 Hierbei kann beispielsweise eine Reinaluminiumkathode verwendet werden. Auch die Abscheidung auf Graphitfilzen, Metallgeweben, Glasfasergeweben und Graphitgeweben ist möglich, so dass direkt Verbundwerkstoffe erhalten werden können. Vorzugsweise wird eine dreidimensionale Kathode eingesetzt. Weitere Beispiele für Kathodenmaterialien sind Edelstahl, Nickelbasislegierungen, Graphit, Kupfer sowie bevorzugt

20 Aluminium.

Die Form der Anode sowie der Kathode kann prinzipiell frei gewählt werden. Vorzugsweise werden im Stand der Technik bekannte Anordnungen gewählt, wobei zum Erreichen einer hohen Oberfläche vorzugsweise eine Anode in poröser Form oder in Form

25 einer Schüttelektrode gewählt ist. Der Elektrolyt wird durch im Stand der Technik bekannte Maßnahmen in Bewegung gehalten, damit ein Elektrolytstrom entsteht, was ein Ausleiten des Teilstroms in Schritt (c) ermöglicht. Dementsprechend können die mindestens eine Anode und die mindestens eine Kathode angeströmt oder durchströmt werden.

30 Geeignete Anordnungen sind in Kapitel 4 von Keith Scott Electrochemical Process for Clean Technology, The Royal Society of Chemistry 1995 (ISBN 0-85404-506-6) beschrieben. Hierbei sind insbesondere Zellen mit rotierenden Elektroden (Seite 83, Durchflussanordnungen (Seite 85) sowie partikuläre Elektroden (Seite 88)) bevorzugt.

35 Um effizient zu verhindern, dass eines oder mehrere der Fremdmetalle an der Kathode abgeschieden werden, bevor diese in Schritt (d) des erfindungsgemäßen Verfahrens abgereichert werden können, weist der Elektrolyseraum vorzugsweise Trennmittel auf, die den Raum in einen Anoden- und Kathodenraum trennt. Insbesondere ist bevorzugt,

dass diese Trennmittel den direkten Übergang der Fremdmetallionen von Anode zu Kathode verhindern oder derart verzögern, dass eine Abreicherung des oder der Fremdmetallionen im Teilstrom möglich ist.

- 5 Geeignete Trennmittel sind hierbei Fritten, Membrane, Gewebe, Lochplatten und Strömungsstege.

10 Diese können aus unterschiedlichsten Materialien gefertigt sein. Beispielsweise können Separatoren in Form von Glasfritten, Teflonmembran, Keramikmembranen, Geweben aus Glasfasern oder Gewebe aus Teflon dienen. Die Strömungsstege können ebenfalls gewährleisten, dass in entsprechender Anordnung eine gewünschte Bestromung bzw. Absaugung ermöglicht wird.

15 Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren zur elektrochemischen Reinigung von Aluminium dahingehend durchgeführt, dass der Teilstrom in Schritt (c) aus dem Anodenraum des Elektrolytstromes ausgeleitet und in Schritt (e) dem Kathodenraum zugeleitet wird.

20 Bei dem Elektrolyten handelt es sich typischerweise um eine Salzschnmelze mit einem Wassergehalt von weniger als 0,1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten.

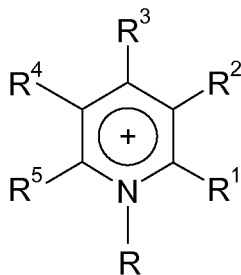
25 Insbesondere bevorzugt sind Elektrolyten, die eine ionische Flüssigkeit enthalten. Dabei ist besonders bevorzugt, wenn das Anion der ionischen Flüssigkeit Tetrachloraluminat ist.

30 Als Kation werden bevorzugt Dialkylimidazoliumkationen eingesetzt, bei denen die beiden Alkylgruppen gleich oder verschieden, verzweigt oder unverzweigt, mit einer oder mehreren Phenylgruppen substituiert oder unsubstituiert sein können und 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen.

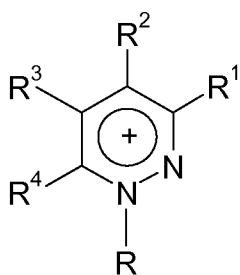
35 Bevorzugt sind Benzylmethylimidazolium, Hexylmethylimidazolium, Butylmethylimidazolium, Ethylmethylimidazolium. Ganz besonders bevorzugt weist die ionische Flüssigkeit eine Formel $KaCl \times AlCl_3$ auf, wobei Ka eines der oben erwähnten Imidazoliumkationen und x einen Wert von 1,4 bis 1,7, insbesondere 1,5 aufweist.

Es können jedoch auch weitere ionische Flüssigkeiten verwendet werden. Solche ionischen Flüssigkeiten sind beispielsweise in DE-A 10 2005 017 733 beschrieben.

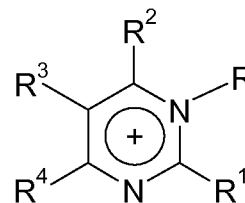
Allgemein bevorzugt sind hierbei ionische Flüssigkeiten, welche Kationen aufweisen, die ausgewählt sind aus den Verbindungen der Formeln (IVa) bis (IVw):



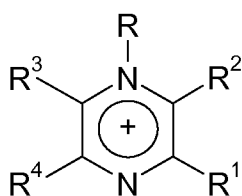
(IVa)



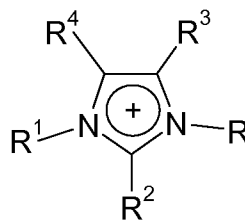
(IVb)



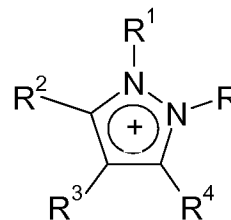
(IVc)



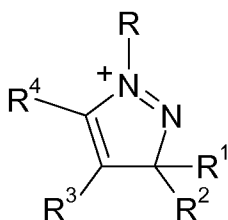
(IVd)



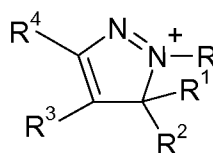
(IVe)



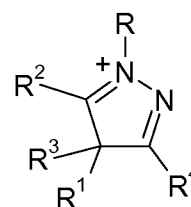
(IVf)



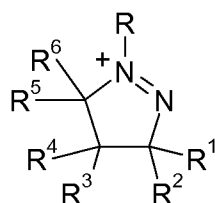
(IVg)



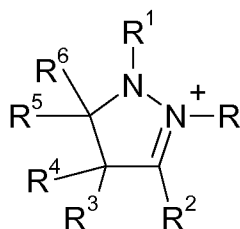
(IVg')



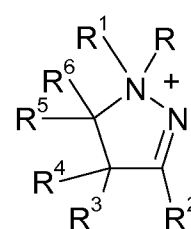
(IVh)



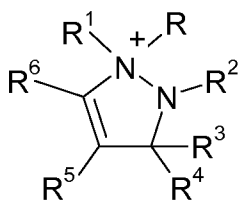
(IVi)



(IVj)

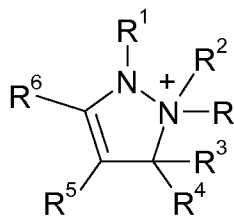


(IVj')

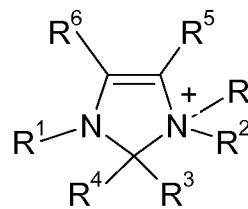


5

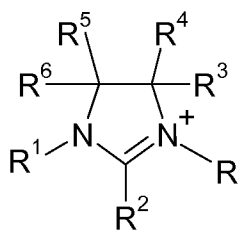
(IVk)



(IVk')

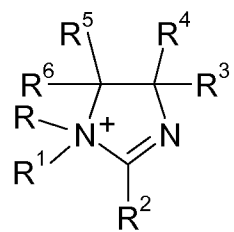


(IVl)

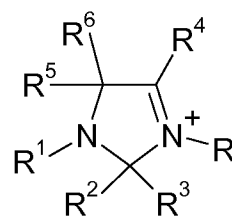


10

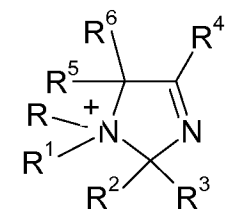
(IVm)



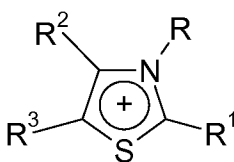
(IVm')



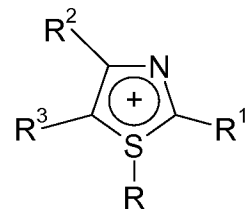
(IVn)



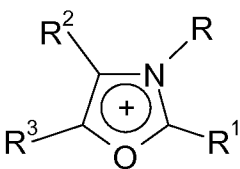
(IVn')



(IVo)

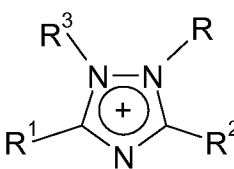


(IVo')

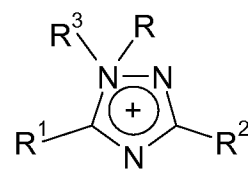


15

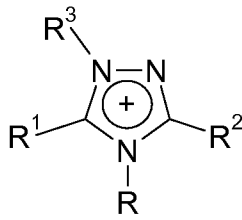
(IVp)



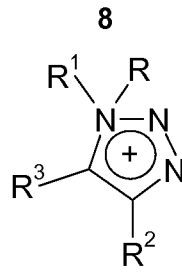
(IVq)



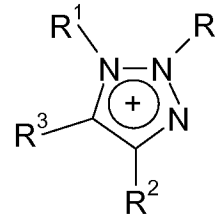
(IVq')



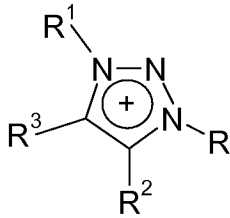
(IVq'')



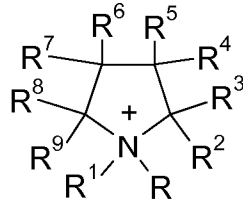
(IVr)



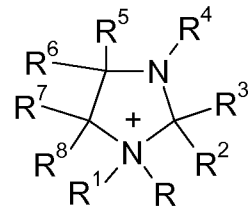
(IVr')



(IVr'')

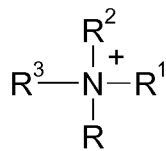


(IVs)

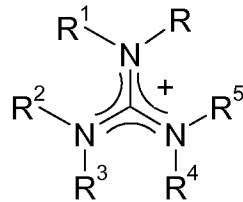


(IVt)

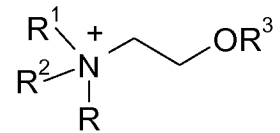
5



(IVu)



(IVv)



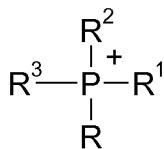
(IVw)

10

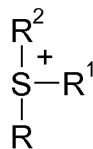
sowie Oligomere, die diese Strukturen enthalten.

15

Weitere geeignete Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel (IVx) und (IVy)



(IVx)



(IVy)

20

sowie Oligomere, die diese Struktur enthalten.

In den oben genannten Formeln (IVa) bis (IVy) stehen

B07/0287PC

- der Rest R für Wasserstoff, einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder
5 araliphatischen, unsubstituierten oder durch 1 bis 5 Heteroatome oder funktionelle Gruppen unterbrochenen oder substituierten Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; und
- die Reste R^1 bis R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine Sulfo-Gruppe oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder un-
10 gesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen, unsubstituierten oder durch 1 bis 5 Heteroatome oder funktionelle Gruppen unterbrochenen oder substituierten Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei die Reste R^1 bis R^9 , welche in den oben genannten Formeln (IV)
15 an ein Kohlenstoffatom (und nicht an ein Heteroatom) gebunden sind, zusätzlich auch für Halogen oder eine funktionelle Gruppe stehen können; oder

zwei benachbarte Reste aus der Reihe R^1 bis R^9 zusammen auch für einen zweibindigen, Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen, unsubstituierten oder durch 1 bis 5 Heteroatome oder funktionelle Gruppen unterbrochenen oder substituierten Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen.

Als Heteroatome kommen bei der Definition der Reste R und R^1 bis R^9 prinzipiell alle
25 Heteroatome in Frage, welche in der Lage sind, formell eine $-\text{CH}_2-$, eine $-\text{CH}=\text{}$, eine $-\text{C}\equiv$ oder eine $=\text{C}=\text{}$ -Gruppe zu ersetzen. Enthält der Kohlenstoff enthaltende Rest Heteroatome, so sind Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor und Silizium bevorzugt. Als bevorzugte Gruppen seien insbesondere $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NR}'-$, $-\text{N}=\text{}$, $-\text{PR}'-$, $-\text{PR}'_2$ und $-\text{SiR}'_2-$ genannt, wobei es sich bei den Resten R' um den verbleibenden Teil
30 des Kohlenstoff enthaltenden Rests handelt. Die Reste R^1 bis R^9 können dabei in den Fällen, in denen diese in den oben genannten Formeln (IV) an ein Kohlenstoffatom (und nicht an ein Heteroatom) gebunden sind, auch direkt über das Heteroatom gebunden sein.

35 Als funktionelle Gruppen kommen prinzipiell alle funktionellen Gruppen in Frage, welche an ein Kohlenstoffatom oder ein Heteroatom gebunden sein können. Als geeignete Beispiele seien $-\text{OH}$ (Hydroxy), $=\text{O}$ (insbesondere als Carbonylgruppe), $-\text{NH}_2$ (Amino), $=\text{NH}$ (Imino), $-\text{COOH}$ (Carboxy), $-\text{CONH}_2$ (Carboxamid), $-\text{SO}_3\text{H}$ (Sulfo) und $-\text{CN}$ (Cyano) genannt. Funktionelle Gruppen und Heteroatome können auch direkt benachbart

sein, so dass auch Kombinationen aus mehreren benachbarten Atomen, wie etwa –O– (Ether), –S– (Thioether), –COO– (Ester), –CONH– (sekundäres Amid) oder –CONR'– (tertiäres Amid), mit umfasst sind, beispielsweise Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkyloxycarbonyl oder C₁-C₄-Alkyloxy.

5

Als Halogene seien Fluor, Chlor, Brom und Iod genannt.

Bevorzugt steht der Rest R für

- 10
- unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder ein bis mehrfach mit Hydroxy, Halogen, Phenyl, Cyano, C₁- bis C₆-Alkoxycarbonyl und/oder Sulfonsäure substituiertes C₁- bis C₁₈-Alkyl mit insgesamt 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl,
 - 15 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl,
 - 20 1-Heptyl, 1-Octyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Undecyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Hexadecyl, 1-Octadecyl, 2-Hydroxyethyl, Benzyl, 3-Phenylpropyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxy-carbonyl)-ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl, Heptafluorisopropyl, Nonafluorbutyl, Nonafluorisobutyl, Undecylfluoropentyl,
 - 25 Undecylfluorisopentyl, 6-Hydroxyhexyl und Propylsulfonsäure;
 - Glykole, Butylenglykole und deren Oligomere mit 1 bis 100 Einheiten und einem Wasserstoff oder einem C₁- bis C₈-Alkyl als Endgruppe, wie beispielsweise $R^A O-(CHR^B-CH_2-O)_n-CHR^B-CH_2-$ oder $R^A O-(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ mit R^A und R^B bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und n bevorzugt 0 bis 3, insbesondere 3-Oxabutyl, 3-Oxapentyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl;
 - Vinyl; und
 - 35 N,N-Di-C₁- bis C₆-alkyl-amino, wie beispielsweise N,N-Dimethylamino und N,N-Diethylamino.

Besonders bevorzugt steht der Rest R für unverzweigtes und unsubstituiertes C₁- bis C₁₈-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 1-Butyl, 1-Pentyl, 1-Hexyl,

1-Heptyl, 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Hexadecyl, 1-Octadecyl, insbesondere für Methyl, Ethyl, 1-Butyl und 1-Octyl sowie für $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ mit n gleich 0 bis 3.

- 5 Bevorzugt stehen die Reste R^1 bis R^9 unabhängig voneinander für
- Wasserstoff;
 - Halogen;
 - eine funktionelle Gruppe;
- 10
- gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes und/oder durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl;
- 15
- gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes und/oder durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkenyl;
- 20
- gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Aryl;
 - gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl;
- 25
- gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkenyl; oder
- 30
- einen gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclen bedeuten; oder
- 35 zwei benachbarte Reste zusammen für
- einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauer-

stoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring.

Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertem C₁- bis C₁₈-Alkyl handelt es sich bevorzugt um Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Undecyl, 1-Dodecyl, 1-Tridecyl, 1-Tetradecyl, 1-Pentadecyl, 1-Hexadecyl, 1-Heptadecyl, 1-Octadecyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl, Benzyl (Phenylmethyl), Diphenylmethyl (Benzhydryl), Triphenylmethyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, α,α-Dimethylbenzyl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, Methoxy, Ethoxy, Formyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl, 6-Ethoxyhexyl, Acetyl, C_nF_{2(n-a)+(1-b)}H_{2a+b} mit n gleich 1 bis 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1 (beispielsweise CF₃, C₂F₅, CH₂CH₂-C_(n-2)F_{2(n-2)+1}, C₆F₁₃, C₈F₁₇, C₁₀F₂₁, C₁₂F₂₅), Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, Methoxymethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-dioxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl,

7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-dioxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes und/oder durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂- bis C₁₈-Alkenyl handelt es sich bevorzugt um Vinyl, 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl oder C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1.

Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₆- bis C₁₂-Aryl handelt es sich bevorzugt um Phenyl, Toly, Xylyl, α-Naphthyl, β-Naphthyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methyl-naphthyl, Isopropyl-naphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 2,4-Dinitrophenyl, 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl, Ethoxymethylphenyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl oder C₆F_(5-a)H_a mit 0 ≤ a ≤ 5.

Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₅- bis C₁₂-Cycloalkyl handelt es sich bevorzugt um Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl, C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1 sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl.

Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₅- bis C₁₂-Cycloalkenyl handelt es sich bevorzugt um 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl oder C_nF_{2(n-a)-3(1-b)}H_{2a-3b} mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1.

Bei einen gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclen handelt es sich bevorzugt um Furyl, Thiophenyl, Pyrrol, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrrol, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl oder Difluorpyridyl.

Bilden zwei benachbarte Reste gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring, so handelt es sich bevorzugt um 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propenylen, 3-Oxa-1,5-pentylen, 1-Aza-1,3-propenylen, 1-C₁-C₄-Alkyl-1-aza-1,3-propenylen, 1,4-Buta-1,3-dienylen, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen.

Enthalten die oben genannten Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen, so ist die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

Enthalten die oben genannten Reste Heteroatome, so befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei Kohlenstoffatome.

Besonders bevorzugt stehen die Reste R¹ bis R⁹ unabhängig voneinander für

- Wasserstoff;
- unverzweigtes oder verzweigtes, unsubstituiertes oder ein bis mehrfach mit Hydroxy, Halogen, Phenyl, Cyano, C₁- bis C₆-Alkoxycarbonyl und/oder Sulfonsäure substituiertes C₁- bis C₁₈-Alkyl mit insgesamt 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-

- 5 pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Undecyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Hexadecyl, 1-Octadecyl, 2-Hydroxyethyl, Benzyl, 3-Phenylpropyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxy-carbonyl)-ethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl, Heptafluorisopropyl, Nonafluorbutyl, Nonafluorisobutyl, Undecylfluoropentyl, Undecylfluorisopentyl, 6-Hydroxyhexyl und Propylsulfonsäure;
- 10
- Glykole, Butylenglykole und deren Oligomere mit 1 bis 100 Einheiten und einem Wasserstoff oder einem C₁- bis C₈-Alkyl als Endgruppe, wie beispielsweise $R^A O-(CH_2 R^B-CH_2-O)_n-CH_2 R^B-CH_2-$ oder $R^A O-(CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 O)_n-CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 O-$ mit R^A und R^B bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und n bevorzugt 0 bis 3, insbesondere 3-Oxabutyl, 3-Oxapentyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl;
 - Vinyl; und
- 15
- N,N-Di-C₁- bis C₆-alkyl-amino, wie beispielsweise N,N-Dimethylamino und N,N-Diethylamino.
- 20
- Ganz besonders bevorzugt stehen die Reste R¹ bis R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁- bis C₁₈-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Butyl, 1-Pentyl, 1-Hexyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, für Phenyl, für 2-Hydroxyethyl, für 2-Cyanoethyl, für 25 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, für 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, für 2-(n-Butoxycarbonyl)ethyl, für N,N-Dimethylamino, für N,N-Diethylamino, für Chlor sowie für CH₃O-(CH₂CH₂O)_n-CH₂CH₂- und CH₃CH₂O-(CH₂CH₂O)_n-CH₂CH₂- mit n gleich 0 bis 3.
- 30
- Ganz besonders bevorzugt setzt man als Pyridiniumionen (IVa) solche ein, bei denen
- einer der Reste R¹ bis R⁵ Methyl, Ethyl oder Chlor ist und die verbleibenden Reste R¹ bis R⁵ Wasserstoff sind;
- 35
- R³ Dimethylamino ist und die verbleibenden Reste R¹, R², R⁴ und R⁵ Wasserstoff sind;
 - alle Reste R¹ bis R⁵ Wasserstoff sind;

- R² Carboxy oder Carboxamid ist und die verbleibenden Reste R¹, R², R⁴ und R⁵ Wasserstoff sind; oder
- R¹ und R² oder R² und R³ 1,4-Buta-1,3-dienylen ist und die verbleibenden Reste R¹, R², R⁴ und R⁵ Wasserstoff sind;

und insbesondere solche, bei denen

- R¹ bis R⁵ Wasserstoff sind; oder
- einer der Reste R¹ bis R⁵ Methyl oder Ethyl ist und die verbleibenden Reste R¹ bis R⁵ Wasserstoff sind.

Als ganz besonders bevorzugte Pyridiniumionen (IVa) seien genannt 1-Methylpyridinium, 1-Ethylpyridinium, 1-(1-Butyl)pyridinium, 1-(1-Hexyl)pyridinium, 1-(1-Octyl)pyridinium, 1-(1-Hexyl)-pyridinium, 1-(1-Octyl)-pyridinium, 1-(1-Dodecyl)-pyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-pyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-pyridinium, 1,2-Dimethylpyridinium, 1-Ethyl-2-methylpyridinium, 1-(1-Butyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Octyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-2-methylpyridinium, 1-Methyl-2-ethylpyridinium, 1,2-Diethylpyridinium, 1-(1-Butyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Octyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-2-ethylpyridinium, 1,2-Dimethyl-5-ethyl-pyridinium, 1,5-Diethyl-2-methyl-pyridinium, 1-(1-Butyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium und 1-(1-Octyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium und 1-(1-Hexadecyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium.

Ganz besonders bevorzugt setzt man als Pyridaziniumionen (IVb) solche ein, bei denen

- R¹ bis R⁴ Wasserstoff sind; oder
- einer der Reste R¹ bis R⁴ Methyl oder Ethyl ist und die verbleibenden Reste R¹ bis R⁴ Wasserstoff sind.

Ganz besonders bevorzugt setzt man als Pyrimidiniumionen (IVc) solche ein, bei denen

- R^1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und R^2 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind; oder
- R^1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, R^2 und R^4 Methyl sind und R^3 Wasserstoff ist.

5

Ganz besonders bevorzugt setzt man als Pyraziniumionen (IVd) solche ein, bei denen

- R^1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und R^2 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind;
- 10 • R^1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, R^2 und R^4 Methyl sind und R^3 Wasserstoff ist;
- R^1 bis R^4 Methyl sind; oder
- R^1 bis R^4 Methyl Wasserstoff sind.

15 Ganz besonders bevorzugt setzt man als Imidazoliumionen (IVe) solche ein, bei denen

- R^1 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 1-Butyl, 1-Pentyl, 1-Hexyl, 1-Octyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Cyanoethyl und R^2 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind.

20

Als ganz besonders bevorzugte Imidazoliumionen (IVe) seien genannt 1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-imidazolium, 1-(1-Octyl)-imidazolium, 1-(1-Dodecyl)-imidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-imidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-imidazolium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium, 25 1-(1-Butyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-octylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Octyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1,4-Dimethylimidazolium, 1,3,4-Trimethylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-ethylimidazolium, 3-butylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-octylimidazolium, 1,4,5-Trimethylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-ethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-butylimidazolium und 1,4,5-Trimethyl-3-octylimidazolium.

30

35

Ganz besonders bevorzugt setzt man als Pyrazoliumionen (IVf), (IVg) beziehungsweise (IVg') solche ein, bei denen

- 5 • R^1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und R^2 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

Ganz besonders bevorzugt setzt man als Pyrazoliumionen (IVh) solche ein, bei denen

- 10 • R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

Ganz besonders bevorzugt setzt man als 1-Pyrazoliniumionen (IVi) solche ein, bei denen

- 15 • unabhängig voneinander R^1 bis R^6 Wasserstoff oder Methyl sind.

Ganz besonders bevorzugt setzt man als 2-Pyrazoliniumionen (IVj) beziehungsweise (IVj') solche ein, bei denen

- 20 • R^1 Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl ist und R^2 bis R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

Ganz besonders bevorzugt setzt man als 3-Pyrazoliniumionen (IVk) beziehungsweise (IVk') solche ein, bei denen

- 25 • R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl sind und R^3 bis R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

Ganz besonders bevorzugt setzt man als Imidazoliniumionen (IVI) solche ein, bei denen

- 30 • R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 1-Butyl oder Phenyl sind, R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind und R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

- 35 Ganz besonders bevorzugt setzt man als Imidazoliniumionen (IVm) beziehungsweise (IVm') solche ein, bei denen

- R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind und R^3 bis R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

5 Ganz besonders bevorzugt setzt man als Imidazoliniumionen (IVn) beziehungsweise (IVn') solche ein, bei denen

- R^1 bis R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind und R^4 bis R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

10 Ganz besonders bevorzugt setzt man als Thiazoliumionen (IVo) beziehungsweise (IVo') sowie als Oxazoliumionen (IVp) solche ein, bei denen

- R^1 Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl ist und R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

15

Ganz besonders bevorzugt setzt man als 1,2,4-Triazoliumionen (IVq), (IVq') beziehungsweise (IVq'') solche ein, bei denen

- R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl sind und R^3 Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist.

20

Ganz besonders bevorzugt setzt man als 1,2,3-Triazoliumionen (IVr), (IVr') beziehungsweise (IVr'') solche ein, bei denen

- R^1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind, oder R^2 und R^3 zusammen 1,4-Buta-1,3-dienyl sind.

25

30 Ganz besonders bevorzugt setzt man als Pyrrolidiniumionen (IVs) solche ein, bei denen

- R^1 Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl ist und R^2 bis R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

35 Ganz besonders bevorzugt setzt man als Imidazolidiniumionen (IVt) solche ein, bei denen

- R^1 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl sind und R^2 und R^3 sowie R^5 bis R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

5 Ganz besonders bevorzugt setzt man als Ammoniumionen (IVu) solche ein, bei denen

- R^1 bis R^3 unabhängig voneinander C_1 - bis C_{18} -Alkyl sind; oder
- R^1 und R^2 zusammen 1,5-Pentylen oder 3-Oxa-1,5-pentylen sind und R^3 C_1 - C_{18} -Alkyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Cyanoethyl ist.

10

Als ganz besonders bevorzugte Ammoniumionen (IVu) seien genannt Methyl-tri-(1-butyl)-ammonium, N,N-Dimethylpiperidinium und N,N-Dimethylmorpholinium.

Beispiele für die tertiären Amine, von denen sich die quatären Ammoniumionen der
 15 allgemeinen Formel (IVu) durch Quaternisierung mit den genannten Resten R ableiten, sind Diethyl-n-butylamin, Diethyl-tert-butylamin, Diethyl-n-pentylamin, Diethylhexylamin, Diethyloctylamin, Diethyl-(2-ethylhexyl)-amin, Di-n-propylbutylamin, Di-n-propyl-n-pentylamin, Di-n-propylhexylamin, Di-n-propyloctylamin, Di-n-propyl-(2-ethylhexyl)-amin, Di-isopropylethylamin, Di-iso-propyl-n-propylamin, Di-isopropyl-butylamin,
 20 Di-isopropylpentylamin, Di-iso-propylhexylamin, Di-isopropyloctylamin, Di-iso-propyl-(2-ethylhexyl)-amin, Di-n-butylethylamin, Di-n-butyl-n-propylamin, Di-n-butyl-n-pentylamin, Di-n-butylhexylamin, Di-n-butyloctylamin, Di-n-butyl-(2-ethylhexyl)-amin, N-n-Butylpyrrolidin, N-sek-Butylpyrrolidin, N-tert-Butylpyrrolidin, N-n-Pentylpyrrolidin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylcyclohexylamin, N,N-Di-n-butylcyclohexylamin, N-n-Propylpiperidin, N-iso-Propylpiperidin, N-n-Butyl-piperidin, N-sek-Butylpiperidin, N-tert-Butylpiperidin, N-n-Pentylpiperidin, N-n-Butylmorpholin, N-sek-Butylmorpholin, N-tert-Butylmorpholin, N-n-Pentylmorpholin, N-Benzyl-N-ethylanilin, N-Benzyl-N-n-propylanilin, N-Benzyl-N-iso-propylanilin, N-Benzyl-N-n-butanilin, N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Diethyl-p-toluidin, N,N-Di-n-butyl-p-toluidin, Diethylbenzylamin, Di-n-propylbenzylamin, Di-n-butylbenzylamin, Diethylphenylamin, Di-n-Propylphenylamin und Di-n-Butylphenylamin.

Bevorzugte tertiäre Amine (IVu) sind Di-iso-propylethylamin, Diethyl-tert-butylamin, Di-iso-propylbutylamin, Di-n-butyl-n-pentylamin, N,N-Di-n-butylcyclohexylamin sowie tertiäre Amine aus Pentylisomeren.
 35

Besonders bevorzugte tertiäre Amine sind Di-n-butyl-n-pentylamin und tertiäre Amine aus Pentylisomeren. Ein weiteres bevorzugtes tertiäres Amin, das drei identische Reste aufweist, ist Triallylamin.

Ganz besonders bevorzugt setzt man als Guanidiniumionen (IVv) solche ein, bei denen

- R^1 bis R^5 Methyl sind.

5

Als ganz besonders bevorzugtes Guanidiniumion (IVv) sei genannt N,N,N',N',N'',N''-Hexamethylguanidinium.

Ganz besonders bevorzugt setzt man als Choliniumionen (IVw) solche ein, bei denen

10

- R^1 und R^2 unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, 1-Butyl oder 1-Octyl sind und R^3 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Acetyl, $-\text{SO}_2\text{OH}$ oder $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ist;

15

- R^1 Methyl, Ethyl, 1-Butyl oder 1-Octyl ist, R^2 eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OR}^4$ -Gruppe ist und R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Acetyl, $-\text{SO}_2\text{OH}$ oder $-\text{PO}(\text{OH})_2$ sind; oder

20

- R^1 eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OR}^4$ -Gruppe ist, R^2 eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OR}^5$ -Gruppe ist und R^3 bis R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Acetyl, $-\text{SO}_2\text{OH}$ oder $-\text{PO}(\text{OH})_2$ sind.

25

Besonders bevorzugte Choliniumionen (IVw) sind solche, bei denen R^3 ausgewählt ist aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Acetyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

30

Ganz besonders bevorzugt setzt man als Phosphoniumionen (IVx) solche ein, bei denen

- R^1 bis R^3 unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl, insbesondere Butyl, Isobutyl, 1-Hexyl oder 1-Octyl sind.

35

Unter den vorstehend genannten heterocyclischen Kationen sind die Pyridiniumionen, Pyrazolinium-, Pyrazoliumionen und die Imidazolinium- sowie die Imidazoliumionen bevorzugt. Weiterhin sind Ammoniumionen bevorzugt.

Insbesondere bevorzugt sind 1-Methylpyridinium, 1-Ethylpyridinium, 1-(1-Butyl)pyridinium, 1-(1-Hexyl)pyridinium, 1-(1-Octyl)pyridinium, 1-(1-Hexyl)-pyridinium, 1-(1-Octyl)-pyridinium, 1-(1-Dodecyl)-pyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-pyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-pyridinium, 1,2-Dimethylpyridinium, 1-Ethyl-2-methylpyridinium, 1-(1-Butyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Octyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-2-methylpyridinium, 1-Methyl-2-ethylpyridinium, 1,2-Diethylpyridinium, 1-(1-Butyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Octyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-2-ethylpyridinium, 1,2-Dimethyl-5-ethyl-pyridinium, 1,5-Diethyl-2-methyl-pyridinium, 1-(1-Butyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-(1-Octyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-2-methyl-3-ethyl-pyridinium, 1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-imidazolium, 1-(1-Octyl)-imidazolium, 1-(1-Dodecyl)-imidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-imidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-imidazolium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-methylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-2,3-dimethylimidazolium und 1-(1-Octyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1,4-Dimethylimidazolium, 1,3,4-Trimethylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-ethylimidazolium, 3-Butylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-octylimidazolium, 1,4,5-Trimethylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-ethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-butylimidazolium und 1,4,5-Trimethyl-3-octylimidazolium.

Bei den in den Formeln (IIIa) bis (IIIj) genannten Metallkationen $[M^1]^+$, $[M^2]^+$, $[M^3]^+$, $[M^4]^{2+}$ und $[M^5]^{3+}$ handelt es sich im Allgemeinen um Metallkationen der 1., 2., 6., 7., 8., 9., 10., 11., 12. und 13. Gruppe des Periodensystems. Geeignete Metallkationen sind beispielsweise Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} und Al^{3+} .

Als Anionen sind prinzipiell alle Anionen einsetzbar, sofern $AlCl_4^-$ und/oder $Al_2Cl_7^-$ überwiegend vorhanden sind.

Das Anion $[Y]^{n-}$ der ionischen Flüssigkeit ist beispielsweise ausgewählt aus

- der Gruppe der Halogenide und halogenhaltigen Verbindungen der Formel:

F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , $Al_3Cl_{10}^-$, $AlBr_4^-$, $FeCl_4^-$, BCl_4^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $ZnCl_3^-$, $SnCl_3^-$, $CuCl_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_3)_2N^-$, $CF_3CO_2^-$, $CCl_3CO_2^-$, CN^- , SCN^- , OCN^-

- der Gruppe der Sulfate, Sulfite und Sulfonate der allgemeinen Formel:

SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} , HSO_3^- , $R^aOSO_3^-$, $R^aSO_3^-$

- 5 • der Gruppe der Phosphate der allgemeinen Formel

PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, $R^aPO_4^{2-}$, $HR^aPO_4^-$, $R^aR^bPO_4^-$

- der Gruppe der Phosphonate und Phosphinate der allgemeinen Formel:

$R^aHPO_3^-$, $R^aR^bPO_2^-$, $R^aR^bPO_3^-$

- der Gruppe der Phosphite der allgemeinen Formel:

- 10 PO_3^{3-} , HPO_3^{2-} , $H_2PO_3^-$, $R^aPO_3^{2-}$, $R^aHPO_3^-$, $R^aR^bPO_3^-$

- der Gruppe der Phosphonite und Phosphinite der allgemeinen Formel:

$R^aR^bPO_2^-$, $R^aHPO_2^-$, $R^aR^bPO^-$, R^aHPO^-

- der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen Formel:

R^aCOO^-

- 15 • der Gruppe der Borate der allgemeinen Formel:

BO_3^{3-} , HBO_3^{2-} , $H_2BO_3^-$, $R^aR^bBO_3^-$, $R^aHBO_3^-$, $R^aBO_3^{2-}$, $B(OR^a)(OR^b)(OR^c)(OR^d)^-$, $B(HSO_4)^-$, $B(R^aSO_4)^-$

- der Gruppe der Boronate der allgemeinen Formel:

$R^aBO_2^{2-}$, $R^aR^bBO^-$

- 20 • der Gruppe der Carbonate und Kohlensäureester der allgemeinen Formel:

HCO_3^- , CO_3^{2-} , $R^aCO_3^-$

- der Gruppe der Silikate und Kieselsäuresäureester der allgemeinen Formel:

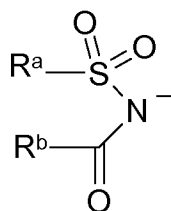
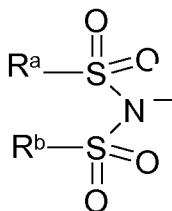
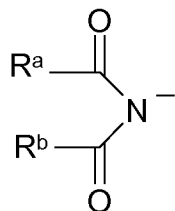
SiO_4^{4-} , $HSiO_4^{3-}$, $H_2SiO_4^{2-}$, $H_3SiO_4^-$, $R^aSiO_4^{3-}$, $R^aR^bSiO_4^{2-}$, $R^aR^bR^cSiO_4^-$, $HR^aSiO_4^{2-}$, $H_2R^aSiO_4^-$, $HR^aR^bSiO_4^-$

- 25 • der Gruppe der Alkyl- bzw. Arylsilan-Salze der allgemeinen Formel:

$R^aSiO_3^{3-}$, $R^aR^bSiO_2^{2-}$, $R^aR^bR^cSiO^-$, $R^aR^bR^cSiO_3^-$, $R^aR^bR^cSiO_2^-$, $R^aR^bSiO_3^{2-}$

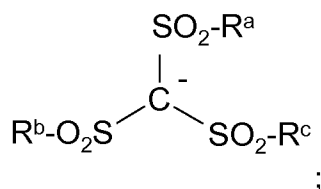
- der Gruppe der Carbonsäureimide, Bis(sulfonyl)imide und Sulfonylimide der allgemeinen Formel:

30



- der Gruppe der Methide der allgemeinen Formel:

24



- der Gruppe der Alkoxide und Aryloxide der allgemeinen Formeln:
 R^aO^- ;
- 5 • der Gruppe der Halometallate der allgemeinen Formel
 $[\text{M}_q\text{Hal}_r]^s-$,
wobei M für ein Metall und Hal für Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht, q und r ganze positive Zahlen sind und die Stöchiometrie des Komplexes angeben und s eine ganze positive Zahl ist und die Ladung des Komplexes angibt;
- 10 • der Gruppe der Sulfide, Hydrogensulfide, Polysulfide, Hydrogenpolysulfide und Thiolate der allgemeinen Formeln:
 S^{2-} , HS^- , $[\text{S}_v]^{2-}$, $[\text{HS}_v]^-$, $[\text{R}^a\text{S}]^-$,
wobei v eine ganze positive Zahl von 2 bis 10 ist;
- der Gruppe der komplexen Metallionen wie $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, MnO_4^- ,
- 15 $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$.

Darin bedeuten R^a , R^b , R^c und R^d unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, $\text{C}_1\text{--C}_{30}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere nicht-benachbarte Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes $\text{C}_2\text{--C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_6\text{--C}_{14}$ -Aryl, $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ -Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere unsubstituierte oder substituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden können, wobei die genannten Reste jeweils zusätzlich durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können.

Darin sind gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, α,α -Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-

Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chloromethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl.

15

Gegebenenfalls durch ein oder mehrere nicht-benachbarte Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl sind beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxapentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxaoctyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxaundecyl, 7-Hydroxy-4-oxaheptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxaundecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxapentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxanonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxatetradecyl, 5-Methoxy-3-oxapentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxaoctyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxaundecyl, 7-Methoxy-4-oxaheptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxaundecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxapentadecyl, 9-Methoxy-5-oxanonyl, 14-Methoxy-5,10-oxatetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxapentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxaoctyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxaundecyl, 7-Ethoxy-4-oxaheptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxaundecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxapentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxanonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxatetradecyl.

25

Bilden zwei Reste einen Ring, so können diese Reste gemeinsam beispielsweise als anellierter Baustein 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propenylen, 1-Aza-1,3-propenylen, 1-C₁-C₄-Alkyl-1-aza-1,3-propenylen, 1,4-Buta-1,3-dienylen, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen bedeuten.

30

Die Anzahl der nicht-benachbarten Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist grundsätzlich nicht beschränkt, bzw. beschränkt sich automatisch durch die Größe des Rests oder des Ringbausteins. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem jeweiligen Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 oder ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3. Weiterhin befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein, bevorzugt mindestens zwei Kohlenstoffatom(e).

35

Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, Methylimino-, iso-Propylimino, n-Butylimino oder tert-Butylimino sein.

- 5 Unter dem Begriff „funktionelle Gruppen“ sind beispielsweise die folgenden zu verstehen: Carboxy, Carboxamid, Hydroxy, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkyloxycarbonyl, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy. Dabei ist C₁ bis C₄-Alkyl Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.
- 10 Gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₆-C₁₄-Aryl sind beispielsweise Phenyl, Toly, Xylyl, α -Naphthyl, β -Naphthyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropylphenyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl.
- 20 Gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl sind beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie Norbornyl oder Norbornenyl.
- 30 Ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocyclen ist beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyryl, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyryl, Methoxifuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl.
- 35 Bevorzugte Anionen sind ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide und halogenhaltigen Verbindungen, der Gruppe der Carbonsäuren, der Gruppe der Sulfate, Sulfite und Sulfonate sowie der Gruppe der Phosphate.

Bevorzugte Anionen sind Chlorid, Bromid, Iodid, SCN^- , OCN^- , CN^- , Acetat, $\text{C}_1\text{-C}_4$ Alkylsulfate, $\text{R}^a\text{-COO}^-$, R^aSO_3^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_4^-$, Methansulfonate, Tosylat, $\text{C}_1\text{-C}_4$ Dialkylphosphate, Hydrogensulfat oder Tetrachloraluminat.

- 5 In Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur elektrochemischen Reinigung von Aluminium erfolgt die anodische Oxidation an mindestens einer Anode, welche Aluminium und mindestens eines der Fremdmetalle Antimon, Blei, Eisen, Wismut, Zinn, Zink oder Kupfer enthält, wobei Aluminium und das mindestens eine Fremdmetall zumindest teilweise in den Elektrolyten in Form ihrer Ionen übergehen.

10

- Um eine Abreicherung der Fremdmetallionen zu erreichen, muss ein Teil des Elektrolytstromes aus dem Elektrolyseraum ausgeleitet werden. Dies erfolgt in Schritt (c), wobei der Teilstrom die Ionen des Aluminiums und des mindestens einen Fremdmetallions zumindest teilweise enthält. Dies kann insbesondere dadurch gewährleistet werden, dass die oben beschriebenen Trennmittel derart angeordnet sind, dass ein Anoden- und Kathodenraum entsteht. Hierbei ist unter dem Begriff Anodenraum der Raum des Elektrolyseraumes zu verstehen, der durch die Anode und die Trennmittel abgegrenzt werden. Entsprechend stellt der Kathodenraum den Teil des Elektrolyseraumes dar, der durch die Trennmittel und die mindestens eine Kathode begrenzt wird. Die
- 15 Trennmittel dienen somit der Vermeidung des direkten Übertritts des Elektrolyten vom Anodenraum zum Kathodenraum.
- 20

- Außerhalb des Elektrolyseraumes findet dann in Schritt (d) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur elektrochemischen Reinigung von Aluminium die Abreicherung des
- 25 Fremdmetallions im Teilstrom statt. Hierbei erfolgt die Abreicherung in Schritt (d), besonders bevorzugt durch mindestens einen der folgenden Schritte:

- (d1) Fällung des mindestens einen Fremdmetallions;
- (d2) Komplexierung des mindestens einen Fremdmetallions;
- 30 (d3) Zementation des mindestens einen Fremdmetallions;
- (d4) Elektrolytische Abscheidung des mindestens einen Fremdmetallions an einer Kathode, die Teil eines weiteren Elektrolyseraumes ist, der potentiostatisch betrieben wird.

- 35 In Schritt (d1) erfolgt eine Fällung des mindestens einen Fremdmetallions. Hierbei können ein oder mehrere Fremdmetallionen ausgefällt werden. Vorzugsweise findet die Fällung in Form einer Sulfidfällung statt. Dabei kann Aluminium in Lösung gehalten werden, so dass anschließend eine kathodische Abscheidung des Aluminiums aus dem Elektrolyten zu einer reineren Aluminiumkathode möglich ist.

In Schritt (d2) kann eine Komplexierung des mindestens einen Fremdmetallions erfolgen. Dies hat zur Folge, dass entweder der Komplex leichter aus dem Elektrolyten entfernt werden kann, beispielsweise durch Fällung, oder dass durch die Komplexierung
5 eine Abscheidung an der Kathode dadurch vermieden wird, dass das Metallion durch die Komplexbildung ein anderes Potential aufweist.

Geeignete Komplexbildner sind solche, die Nitrilgruppen oder stickstoffhaltige nicht-protische Heterocyclen wie Pyridin, Imidazol, Methylimidazol, Triazol enthalten.

10

In Schritt (d3) kann eine Zementation des mindestens einen Fremdmetallions durchgeführt werden. Dabei ist unter dem Begriff Zementation die Abscheidung des Fremdmetallions an Aluminium in Form eines Lokalelements zu verstehen. Dies kann dadurch ermöglicht werden, dass dem Teilstrom Aluminiumpartikel zugefügt werden.

15

Es können jedoch auch andere Gebilde wie Aluminiumelektroden, welche stromlos sind, verwendet werden. Bevorzugt sind jedoch Partikel, da sie eine hohe Oberfläche aufweisen. An diesen Partikeln findet die Abscheidung des Fremdmetalls statt, wobei gleichzeitig Aluminium in Lösung geht, so dass ebenfalls die Abscheidung von Aluminium in höherer Reinheit möglich ist.

20

Die Form der Partikel sollte so gewählt werden, dass eine möglichst hohe Oberfläche vorhanden ist. Vorzugsweise handelt es sich bei den Aluminiumpartikeln um Blättchen, Nadeln, Hohlkörper oder andere Formen. Hierbei können insbesondere Aluminiumspäne eingesetzt werden, welche beispielsweise als Frässpäne oder als Dreh- und Bohrspäne anfallen können. Solche Späne sind beispielsweise in Krone, Vereinigung
25 Deutscher Schmelzhütten e.V., Aluminium-Verlag Marketing und Kommunikation GmbH, Seiten 72 bis 75 beschrieben.

Die Zementation als solche ist bekannt und beispielsweise in Keith Scott, Electrochemical Processes for Clean Technology, The Royal Society of Chemistry (1995), Kapitel 6.6 auf den Seiten 164 bis 165 beschrieben.

30

Sowohl bei der Zementation als auch bei Einsatz von Al-haltiger Anode und Kathode ist eine Aktivierung vorteilhaft, um die Al-Oberfläche von Oxidschichten zu befreien. Grundsätzlich sind solche Methoden im Stand der Technik bekannt. Dies kann beispielsweise auf mechanischem Wege wie mit einer Kugelmühle erfolgen. Darüber hinaus kann eine reduktive Aktivierung erfolgen, wobei das Aluminiumoxid in Aluminium überführt wird. Geeignete Reduktionsmittel sind Wasserstoff oder Diisobutylaluminium-

35

hydrid (DIBAL). Auch ein Ätzprozess beispielsweise mit Iod, Chlorwasserstoffgas, Salzsäurelösungen, Peroxiden oder Alkalimetallalkylate- oder alkoholate ist möglich.

5 Besonders bevorzugt im Zusammenhang mit der Zementation ist die Aktivierung durch Ätzen mit verdünnter wässriger HCl oder Trimethylsilanylchlorid und anschließendem Waschen mit Toluol.

10 Schließlich kann in Schritt (d4) eine elektrolytische Abscheidung des mindestens einen Fremdmetallions an einer Kathode, die Teil eines weiteren Elektrolyseraumes, wie einer -zelle, ist, der potentiostatisch betrieben wird, erfolgen.

15 Hierbei wird beispielsweise der Teilstrom in eine weitere Elektrolysezelle geleitet, wobei an der Kathode dieser Zelle jedoch gezielt das Fremdmetallion, insbesondere Kupfer, abgeschieden wird. Dadurch kann ebenfalls eine Abreicherung des Fremdmetallions erfolgen. Die eigentliche kathodische Abscheidung des Aluminiums erfolgt dann nach Zuleitung in den Elektrolyseraum.

20 Zur Abscheidung mehrerer Metalle oder der mehrfachen Abscheidung einzelner Metalle kann eine sogenannte Spannungskaskade an mehreren solcher Kathoden erfolgen. Hierbei wird durch gezieltes Anlegen bestimmter Spannungen das Abscheiden der Fremdmetalle ermöglicht. Die gezielte Abscheidung ist beispielsweise in Keith Scott, Electrochemical Processes for Clean Technology, The Royal Society of Chemistry 1995, Kapitel 6.5.2 (Seite 147 ff.) und Kapitel 6.5.5 (Seite 157 ff.) beschrieben.

25 Die gezielte Kupferabscheidung ist darüber hinaus insbesondere von B. J. Tierney et al., J. Electrochem. Soc., 145 (1998), 3110 - 3116 und F. Endres et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, 5455 - 5462, beschrieben.

30 Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1 Al-Elektrolyse bei technisch relevanter Stromdichte (Vergleichsbeispiel)

35 In einer magnetisch gerührten, mit trockenem Stickstoff inertisierten Elektrolysezelle mit planparallel angeordneten Elektroden mit einer Größe von 2 x 5 cm (10 cm²) in einem Abstand von 9 mm wird bei 95°C in 80 ml eines Elektrolyten bestehend aus 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumchlorid*1,5 AlCl₃ für 5 Stunden ein Strom von 0,6 A angelegt (Stromdichte 600 A/m²). Die beobachtete Klemmspannung beträgt 2 V in den ersten 45 min und schwankt dann in einem Bereich von 1,2-1,0 V für die restlichen 255

min. Die Anode besteht aus verpressten Schrottteilen aus Aluminium Getränkedosen und weist in der Elementaranalyse eine Zusammensetzung von (Al 97,05%; Cu 0,18%; Fe 0,46%; Mg 1,23%; Mn 0,87%; Si 0,17%; Ti 0,02%; Zn 0,02%) auf. Als Kathode wird Primäraluminium mit einem Al-Gehalt von 99,9% verwendet. Die Elektroden werden
5 vor der Verwendung mit Aceton abgespült und getrocknet. Eine gezielte Entfernung der Oxidschicht wird nicht durchgeführt. Im Verlauf des Experimentes wächst kathodisch dendritisches Aluminium. Dieses wird nach dem Ende der Elektrolyse mechanisch von der Kathode getrennt und mit Acetonitril gewaschen um anhaftenden Elektrolyten zu entfernen. Die Elementaranalyse ergibt einen Gehalt der Dendriten an Al
10 98,35%; Cu 0,16%; Fe 0,36%; Mg 0,30%; Mn 0,65%; Si 0,09%; Ti 0,02%; Zn 0,02%.

Der sehr geringe Reinigungseffekt macht deutlich, dass bei technisch relevanten Stromdichten keine ausreichende Reinigung durch ausschließliche Elektrolyse möglich ist.

15

Beispiel 2 Mehrfache Verwendung des Elektrolyten (Vergleichsbeispiel)

In einer, mit trockenem Stickstoff inertisierten, Elektrolysezelle aufgebaut aus zwei planparallel angeordneten Elektroden mit einer Größe von 10 x 10 cm (100 cm²) in einem Abstand von 10 mm werden 385 g eines Elektrolyten bestehend aus 1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumchlorid*1,5AlCl₃ bei 95°C durch eine Pumpe umgewälzt. Die Anode
20 besteht aus der Legierung AlZnMgCu1,5 (AW-7075; 3,4365; Zusammensetzung s.u.) und die Kathode besteht aus 99,9% Al. Bei einem Strom von 6 A und einer Spannung von 2,0-1,0 V wird in einem Zeitraum von 10 Stunden Aluminium anodisch aufgelöst und kathodisch abgeschieden. Nach dem Ende der Elektrolyse wird die Kathode aus
25 dem Elektrolyten entnommen und der dendritische Belag mechanisch entfernt, gesammelt, mit Acetonitril gewaschen und seine Zusammensetzung durch eine Elementaranalyse untersucht.

Die trockene Kathode wird wieder eingesetzt und unter Weiterverwendung des Elektrolyten noch zwei weitere Elektrolyseläufe durchgeführt. Der Spannungsverlauf bei den
30 späteren Elektrolyseläufen zeigt einen deutlich schnelleren Abfall auf Werte um 1,0 V, was auf die nach dem ersten Elektrolyselauf oxidschichtfreie Anode zurückgeführt werden kann.

Die Elementaranalyse ergibt folgende Gehalte:

35

Anode (AlZnMgCu1,5): 90,00% Al; 0,7% Cu; 2,5% Mg; 6,5% Zn; 0,2% Fe

Kathodenabscheidung erster Lauf: 98,87% Al; 0,07% Cu; 0,02% Mg; 0,72% Zn; 0,02% Fe

Kathodenabscheidung zweiter Lauf: 95,92% Al; 0,12% Cu; 0,06% Mg; 1,02% Zn;
40 0,06% Fe

B07/0287PC

Kathodenabscheidung dritter Lauf: 91,59% Al; 0,44% Cu; 0,02% Mg; 2,21% Zn; 0,05% Fe

- 5 Mit zunehmender Laufzeit nehmen die Fremdmetallanteile deutlich zu und die Reinheit des Aluminiums deutlich ab. Ein Refining ist ohne zusätzliche Reinigungsprozeduren nicht realisierbar.

Beispiel 3 Zementation

- 10 In einem gerührten, mit trockenem Stickstoff inertisierten Doppelmantelgefäß aus Glas werden drei unabhängige Elektrolysezellen einzeln mit unabhängigen Gleichrichtern verbunden. Die einzelnen Elektrolysezellen werden aufgebaut aus zwei planparallel angeordneten Elektroden mit einer Größe von je $2 \times 5 \text{ cm}$ (10 cm^2) in einem Abstand von 9 mm. Die 950 ml eines Elektrolyten bestehend aus 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid*1,5AlCl₃ werden während der Elektrolyse auf 95°C gehalten. In der
- 15 ersten Phase des Experimentes wird an der ersten der drei Zellen (Anode und Kathode bestanden aus 99,9% Al) bei einem Strom von 0,6 A und einer Spannung von 2,0-0,7 V anodisch Aluminium aufgelöst und kathodisch abgeschieden. In der zweiten Phase des Experimentes wird die erste Zelle vom Gleichrichter getrennt aber im Elektrolyten belassen und die Zellen zwei und drei betrieben (Anode: AlCuPbMg, AW-2030, 3.1645;
- 20 Kathode: 99,9% Al). Dabei wird an Zelle zwei ein Strom von 0,6 A angelegt und an der Zelle drei ein Strom von 0,3 A. Die Spannung liegt an Zelle zwei bei 2,0-0,8 V und an Zelle drei bei 1,5-0,8 V. Im Verlauf der zweiten Phase des Experimentes wird eine Belegung der stromlosen Kathode und Anode der ersten Elektrolysezelle mit einer schwarzen flockigen Schicht beobachtet. Nach dem Experiment werden die drei Elekt-
- 25 rodenpaare aus dem Aufbau entfernt, der dendritische Kathodenbelag mechanisch entfernt mit Acetonitril gewaschen und sowohl die Zusammensetzung des dendritischen Kathodenbelages als auch die Waschlösung nach Abdestillieren des Lösungsmittels untersucht.

- 30 Die Elementaranalysen ergeben folgende Gehalte:

Zusammensetzung der eingesetzten Anoden von Zelle zwei und drei:
Al 94%, Cu 3,7%, Mg 0,9%, Pb 0,8%, Fe 0,6%.

- 35 Feststoffanteil der Waschlösung der Kathode der ersten Zelle:
Al 98,06%; Cu 0,90%; Pb 0,60%; Fe 0,37%.

Zusammensetzung der Abscheidung auf der Kathode der Zelle zwei:
Al 98,73%; Cu 0,85%; Pb 0,32%; Fe 0,11%.

40

B07/0287PC

Zusammensetzung der Abscheidung auf der Kathode der Zelle drei:
Al 99,07%; Cu 0,63%; Pb 0,21%; Fe 0,09%.

5 In der Waschlösung der ersten Zelle werden deutliche Anteile der Legierungsmetalle der Anoden der räumlich getrennten Zellen zwei und drei gefunden. Somit wird die Zementation der Legierungsmetalle in diesem System beobachtet und kann als Reinigungsmethode des Elektrolyten von gelösten Anteilen der Legierungsmetalle verwendet werden. Besonders deutlich ist der Reinigungseffekt für Blei.

10 **Beispiel 4** Potentiostatische Cu-Abscheidung aus dem verunreinigten Elektrolyten parallel zum Al-Refinig

In einem gerührten, mit trockenem Stickstoff inertisierten Doppelmantelgefäß aus Glas werden drei unabhängige Elektrolysezellen einzeln mit unabhängigen Gleichrichtern verbunden. Die einzelnen Elektrolysezellen werden aufgebaut aus zwei planparallel
15 angeordneten Elektroden mit einer Größe von je 2 x 5 cm (10 cm²) in einem Abstand von 9 mm. Die 950 ml eines Elektrolyten bestehend aus 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid*1,5AlCl₃ werden vor Elektrolysebeginn auf 95°C aufgeheizt. An der ersten der drei Zellen (Anode aus 99,9% Al, Kathode aus 99,9% Cu, Referenzelektrode: 99,9% Cu) wird für 10 Stunden ein Potential von -0,4 V (vs. Cu) angelegt. Es wird
20 ein Strom von 3,0 mA ansteigend auf 7,2 mA beobachtet bei dem die Abscheidung von Kupfer realisiert wird. An den Zellen zwei und drei mit Legierungsanoden (AlCuPbMg, AW-2030, 3.1645) und Kathoden aus 99,9% Al wird für 10 Stunden je ein Strom von 0,6 A angelegt und eine Klemmenspannung von 2,0-0,8 V beobachtet.

25 Nach dem Experiment werden die drei Elektrodenpaare aus dem Aufbau entfernt, der Kathodenbelag mechanisch entfernt mit Acetonitril gewaschen die Zusammensetzung des Kathodenbelages untersucht.

Die Elementaranalyse ergab folgende Gehalte:

30

Kathodenbelag Zelle 1: Al 33,29%, Cu 49,51%, Pb 12,85%, Fe 4,35%.

Kathodenbelag Zelle 2: Al 98,41%; Cu 0,52%; Pb 0,55%; Fe 0,12%.

Kathodenbelag Zelle 3: Al 98,63%; Cu 0,51%; Pb 0,47%; Fe 0,09%.

35 In diesem Aufbau wird somit die gezielte und durch die angelegte Spannung kontrollierte Abscheidung von unerwünschten Legierungsmetallen der Anoden der Zellen zwei und drei an der Kathode der Zelle eins gezeigt. Wird ein gebrauchter Elektrolyt in dem sich Legierungsmetalle gelöst haben, z.B. Cu^(II)Cl, Pb^(II)Cl₂ etc. in eine Elektrolysezelle eingebracht die eine Referenzelektrode in der Nähe der Kathode aufweist und wird

eine geeignete Zellspannung von 0,4 V gegen einer Kupfer Referenzelektrode angelegt, so können aus dem Elektrolyten Legierungsmetalle auf der Kathode abgeschieden werden. Dies kann in auf das Fremdmittel bezogen reiner Form aber bei Abweichungen vom Idealwert auch als Legierung erfolgen.

5

Beispiel 5 Zementationsgestütztes Refining in einer Durchflusszelle

In einer mit trockenem Stickstoff inertisierten Elektrolysezelle, aufgebaut aus zwei planparallel angeordneten Elektroden mit einer Größe von 10 x 10 cm (100 cm²) in einem Abstand von 10 mm, werden 1013 g eines Elektrolyten bestehend aus 1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumchlorid*1,5AlCl₃ bei 95°C durch eine Pumpe umgewälzt. Der Elektrolytkreislauf durchläuft dabei von der Pumpe ausgehend einen Wärmetauscher, ein mit Aluminiumgranalien (5-12 mm, 78 mL) gefülltes Glasrohr als Zementationsreaktor, eine Glasfritte sowie die Elektrolysezelle. Die Anode besteht aus der Legierung AlCuMgPb (AW-2030; 3.1645; Zusammensetzung s.u.) und die Kathode besteht aus 99,9% Al. Bei einem Strom von 6 A und einer Spannung von 2,0-1,0 V wird in einem Zeitraum von 5.5 Stunden Aluminium anodisch aufgelöst und kathodisch abgeschieden. Nach dem Ende der Elektrolyse wird die Kathode aus dem Elektrolyten entnommen und der dendritische Belag mechanisch entfernt, gesammelt, mit Acetonitril und Wasser gewaschen und seine Zusammensetzung durch eine Elementaranalyse untersucht. Der schwarze, lose anhaftende Belag auf den Aluminiumgranalien im Zementationsreaktor wird ebenfalls mechanisch entfernt, mit Acetonitril gewaschen und durch eine Elementaranalyse untersucht.

Die trockene Kathode wird wieder eingesetzt und unter Weiterverwendung des Elektrolyten werden noch 15 weitere Elektrolyseläufe zwischen 5 und 10 Stunden durchgeführt, wobei Verluste an Elektrolyt durch Isolierung des Elektrolyseproduktes durch Zugabe von frischem 1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumchlorid*1,5AlCl₃ ausgeglichen werden. Der Spannungsverlauf bei den späteren Elektrolyseläufen zeigt einen deutlich schnelleren Abfall auf Werte um 1,0 V.

30

Die Elementaranalyse ergibt folgende Gehalte:

Zusammensetzung der eingesetzten Anode:

Al 94%, Cu 3,7%, Mg 0,9%, Pb 0,8%, Fe 0,6%.

35

Kathodenabscheidung nach 15,5 h:

Al 98%, Cu 0,25%, C 0,1%, Cl 0,09%, Mg < 0,01%.[#]

Kathodenabscheidung nach 23 h:

Al 98%, Cu 0,18%, C 0,13%, Cl 0,18%, Pb 0,06%, Mg < 0,01%.[#]

40

Kathodenabscheidung nach 32,5 h:

B07/0287PC

Al 91%, Cu 0,16%, C < 0,5%, Cl 1,0%, Pb 0,06%, Mg < 0,01%.[#]

Kathodenabscheidung nach 44,5 h:

Al 93%, Cu 0,04%, C 0,5%, Cl 0,02%, Pb < 0,03%, Mg < 0,01%.[#]

Kathodenabscheidung nach 49,5 h:

- 5 Al 93%, Cu 0,03%, C < 0,5% C, Cl 0,09%, Pb 0,01%, Mg < 0,01%.[#]

Kathodenabscheidung nach 55,5 h:

Al 96%, Cu 0,06%, C < 0,5%, Cl 0,18%, Pb 0,02%, Mg < 0,01%.[#]

Kathodenabscheidung nach 60,5 h:

Al 95%, Cu 0,08%, C < 0,5%, Cl 0,7%, Pb 0,03%, Mg < 0,01%.[#]

- 10 Kathodenabscheidung nach 70 h:

Al 95%, Cu 0,08%, C 0,5%, Cl 0,5%, Pb 0,03%, Mg < 0,01%.[#]

Kathodenabscheidung nach 76 h:

Al 97%, Cu 0,02%, C 0,7%, Cl 0,6%, Pb < 0,01%, Mg < 0,01%.[#]

- 15 [#]: der zu 100% fehlende Anteil ist Sauerstoff, der auf die Entstehung von Aluminium-oxid durch die wässrige Aufarbeitung des Kathodenbelages zurückzuführen ist. Die korrekte Bestimmung von Sauerstoff neben Aluminium ist aufgrund der Oxophilie von Aluminium nicht möglich. Zum Vergleich sei die Zusammensetzung der Kathodenabscheidung nach 44,5 h bei Wasser-freier Aufarbeitung angegeben:

- 20 Kathodenabscheidung nach 44,5 h (bei völlig Wasser-freier Aufarbeitung):

Al 100%, Cu 0,03%, C < 0,5%, Cl 0,14%, Pb 0,01%, Mg < 0,01%.

Zementationsprodukt nach 15,5 h:

Cu 4,0%, Pb 1,7%.

- 25

Der Fremdmetallanteil im kathodisch abgeschiedenen Aluminium kann durch Einsatz des Zementationsreaktors im Elektrolytkreislauf deutlich reduziert werden. Die Abreicherung der Legierungsmetalle im Zementationsreaktor führt zu einem Refining des eingesetzten Aluminiums.

- 30

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Reinigung von Aluminium die Schritte enthaltend
- 5
- (a) Bereitstellen einer Elektrolysevorrichtung mit mindestens einer Anode und mindestens einer Kathode in einem Elektrolyseraum, wobei die mindestens eine Anode und die mindestens eine Kathode durch einen Elektrolyten verbunden sind und der Elektrolyt in Form einer Elektrolytströmung vorliegt;
- 10
- (b) Oxidation an der mindestens einen Anode, welche Aluminium und mindestens eines der Fremdmetalle Antimon, Blei, Eisen, Wismut, Zinn, Zink oder Kupfer enthält, wobei Aluminium und das mindestens eine Fremdmetall zumindest teilweise in den Elektrolyten in Form ihrer Ionen übergehen;
- 15
- (c) Ausleiten eines Teiles der Elektrolytströmung aus dem Elektrolyseraum, wobei der Teilstrom die Ionen des Aluminiums und des mindestens einen Fremdmetallions zumindest teilweise enthält;
- 20
- (d) Abreicherung des mindestens einen Fremdmetallions im Teilstrom;
- (e) Zuführung des in Schritt (d) an Fremdmetallion abgereicherten Teilstroms zu dem Elektrolyseraum und
- 25
- (f) Abscheidung des Aluminiums aus dem in Schritt (e) zugeführten Teilstrom an der mindestens einen Kathode, wobei an der mindestens einen Kathode eine elektrische Stromdichte von mindestens 50 A/m^2 anliegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Abreicherung in Schritt (d) durch mindestens eine der folgenden Schritte erfolgt:
- 30
- (d1) Fällung des mindestens einen Fremdmetallions;
- (d2) Komplexierung des mindestens einen Fremdmetallions;
- (d3) Zementation des mindestens einen Fremdmetallions;
- 35
- (d4) Elektrolytische Abscheidung des mindestens einen Fremdmetallions an einer Kathode, die Teil eines weiteren Elektrolyseraumes ist, der potentiostatisch betrieben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällung in Schritt (d1) in Form einer Sulfid-Fällung erfolgt.
- 40

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komplexierung in Schritt (d2) durch einen Nitrilgruppen oder stickstoffhaltige nicht-protische Heterocyclen enthaltenden Komplexbildner erfolgt.
5
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zementation in Schritt (d3) durch Zufügen von Aluminium Partikeln zu dem Teilstrom erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung in Schritt (d4) in einer Spannungskaskade an mehreren Kathoden erfolgt.
10
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Anode die Zusammensetzung eines Schrottes gemäß einem der Teile 2 bis 16 der Norm DIN EN 13920 aufweist.
15
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Anode in Form einer Schüttelektrode vorliegt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyseraum Trennmittel aufweist, die den Raum in einen Anoden- und Kathodenraum trennt.
20
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Fritten, Membranen, Gewebe, Lochplatten und Strömungsstegen.
25
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Teilstrom in Schritt (c) aus dem Anodenraum des Elektrolytstromes ausgeleitet und in Schritt (e) dem Kathodenraum zugeleitet wird.
30
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt eine ionische Flüssigkeit enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische Flüssigkeit als Anion Tetrachloroaluminat und/oder Heptachlorodialuminat enthält.
35