

Ionische Flüssigkeiten
auf Basis von
komplexen Übergangsmetallhalogeniden

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Bert Mallick
aus Chemnitz

Köln 2009

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2007 bis April 2009 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln und an der Fakultät für Chemie und Biochemie der Ruhr-Universität Bochum unter der Anleitung von Frau Prof. Dr. Anja-Verena Mudring angefertigt.

Berichterstatter: Prof. Dr. Gerd Meyer
Prof. Dr. Anja-Verena Mudring

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 2009

*Meine Ergebnisse habe ich schon,
ich weiß nur noch nicht,
auf welchem Weg ich zu ihnen gelangen werde.*

C. F. Gauss

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neue d- und f-Elemente enthaltende ionische Flüssigkeiten auf Basis von 1-Alkyl-3-Methylimidazolium($C_x\text{mim}^+$)-halogeniden und Thiocyanaten synthetisiert und charakterisiert. So konnte der strukturelle Aufbau ionischer Flüssigkeiten mit komplexen Anionen auf Basis von V^{3+} , Cu^+ und Hg^{2+} bestimmt werden. Dabei zeigt sich im Falle von Quecksilber sowohl eine Beeinflussung der Koordinationssphäre des Metallions in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Kations als auch durch die Wahl des Halogenids: während das Quecksilber von Cl^- bevorzugt in einer 3+2 Koordination von fünf Liganden in Form einer trigonalen Bipyramide umgeben ist, so wird die tetraedrische Koordination in den Iodidverbindungen präferiert. Bei den Bromiden ist die Kettenlänge des Kations auf die lokale Umgebung des Metallzentrums entscheidend. In dem durch Reaktion mit Methanol und $[C_4\text{mim}]\text{Cl}$ zugänglichen, aus drei Cr^{3+} Ionen aufgebauten, spinfrustriertem Cluster Cr_3Cl_9 konnten mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie und Messung der magnetischen Suszeptibilität die Bindungsverhältnisse aufgeklärt werden. Durch Hochmagnetfeldmessungen bis zu 60 Tesla konnten die energetischen Zustände des Spinsystems soweit aufgespalten werden, bis ein Crossover dieser Zustände beobachtet wurde, welcher mit Änderungen der dielektrischen Konstante gekoppelt ist. Die Ergebnisse werden durch Bandstrukturechnungen untermauert. Durch den Einbau von Cu^+ in die Strukturen von $[C_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) wurden neue Materialien mit außergewöhnlichen lumineszenten Eigenschaften erhalten. Dabei lässt sich ein Energieübertrag vom Imidazoliumring auf das Cu^+ Ion beobachten. Die Emissionsspektren sind breitbandig und temperaturabhängig. Die Emission von Tb^{3+} und Dy^{3+} wird davon nicht beeinflusst. In den bei Raumtemperatur flüssigen ILs auf Basis von $[C_6\text{mim}]\text{SCN}$ und $Dy(\text{SCN})_3$ konnte das hohe magnetische Moment des Dysprosiums auf die Flüssigkeit übertragen werden, so dass sich die ionische Flüssigkeit durch Magnetfelder manipulieren lässt. Die lumineszenten Eigenschaften des Dy^{3+} verleihen den Flüssigkeiten darüber hinaus optische Eigenschaften. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes liegt mit $48 \mu\text{s}$ weit über dessen Lebensdauer in wässrigen Lösungen.

Abstract

In the work at hand new ionic liquids based on 1-Alkyl-3-Methylimidazolium ($C_x\text{mim}^+$)-halides and thiocyanates containing d- and f-elements are synthesized and characterized. By doing so the crystal structure of ionic liquids with complex anions on the basis of vanadium(III), copper(I) und mercury(II) could be determined.

In the case of mercury the coordination sphere of the metal ion is subject to the chain length of the cation as well as to the selected halide: Whereas in a chloride environment mercury prefers a 3+2 coordination of five ligands in form of a trigonal bipyramid in iodine compounds a tetrahedral coordination is preferred. In the case of bromides the chain length of the cation is decisive for the local environment around the metal centre.

In a reaction of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CrCl}_4]$ with methanol the spin frustrated Cr_3Cl_9 -cluster consisting of three Cr^{3+} ions was attained. The nature of the bonds between its chromium ions could be elucidated with the help of x-ray single crystal diffraction and the measurement of the magnetic susceptibility. With the help of high magnetic field measurements of up to 60 Tesla the energetic levels of the spin system could be splitted to such an extent that a crossover of these states could be observed. It could be shown that they also bring about alterations of the dielectric constant. These findings are substantiated by extended Hückel calculations.

The incorporation of Cu^+ in the structures of $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) led to the finding of new materials with extraordinary luminescent qualities. Although a energy transfer from the imidazolium cation to the copper can be observed. The signal in the emission spectra appears broad band and depends on temperature. These facts have no influence on the emission of Tb^{3+} and Dy^{3+} , respectively.

The high magnetic momentum of dysprosium could be transferred to the room temperature ionic liquids based on $[\text{C}_6\text{mim}]\text{SCN}$ and $\text{Dy}(\text{SCN})_3$ which made it possible to manipulate the ionic liquid by magnetic fields. Moreover the luminescent properties of the Dy^{3+} add optical qualities to these compounds. The lifetime of the excited state of $48 \mu\text{s}$ is considerably longer than the one in aqueas solutions.

<u>1</u>	<u>EINLEITUNG</u>	1
<u>2</u>	<u>DARSTELLUNG DER EDUKTE</u>	5
2.1	Ionische Flüssigkeiten	5
2.1.1	1-Alkyl-3-Methylimidazoliumhalogenide.....	5
2.1.2	1-Butyl-3-Methylimidazolium (bis)trifluorosulfonylamid [C ₄ mim]Tf ₂ N.....	7
2.2	Seltenerdtrichloride	8
2.3	Kupfer(I)-chlorid.....	8
<u>3</u>	<u>CHROM(III)-VERBINDUNGEN IN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN</u> .	9
3.1	Einleitung	9
3.2	Darstellung	12
3.3	Charakterisierung von [C ₄ mim][CrCl ₄]	13
3.4	Kristallstruktur von [C ₄ mim] ₂ Cr ₃ Cl ₉ [OMe] ₂	14
3.5	Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und Verfeinerung	17
3.6	Pulverdiffraktometrie	18
3.7	Schwingungsspektroskopie	18
3.8	Magnetisches Verhalten.....	20
3.9	Dielektrische Eigenschaften.....	23
3.10	Quantenchemische Rechnungen.....	24
3.11	Zusammenfassung und Diskussion	26
<u>4</u>	<u>VANADIUM(III) IN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN</u>	
	<u>[C₄mim]₃[V₂Cl₉]</u>	27
4.1	Einleitung	27
4.2	Darstellung	27
4.3	Kristallstruktur	28
4.4	Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und Verfeinerung	33
4.5	Pulverdiffraktometrie	34

4.6	Thermisches Verhalten	34
5	<u>KUPFER(I) IN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN [C₄mim]₂[CuCl₃] .</u>	36
5.1	Einleitung	36
5.2	Darstellung	36
5.3	Kristallstruktur (Raumtemperatur).....	37
5.4	Kristallstruktur (170 K)	40
5.5	Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und Verfeinerung	42
5.6	Pulverdiffraktometrie	43
5.7	Thermisches Verhalten	44
5.8	Infrarot-/Ramanspektroskopie	46
5.9	Elektrochemische Eigenschaften	46
6	<u>QUECKSILBER(II) IN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN</u>	48
6.1	Einleitung	48
6.2	Darstellung	49
6.3	Kristallstrukturen.....	50
6.3.1	Strukturen mit kettenverknüpften [HgX _{1/1} X _{4/2}] ⁻ -Anionen in [C ₃ mim][HgCl ₃], [C ₄ mim][HgCl ₃] und [C ₄ mim][HgBr ₃].....	50
6.3.2	Strukturen mit Doppeltetraeder [Hg ₂ X ₆] ²⁻ -Anionen in [C ₃ mim][HgBr ₃], [C ₂ mim][HgI ₃] und [C ₄ mim][HgI ₃].....	54
6.3.3	Struktur von [C ₄ mim] ₂ [HgI ₄] mit isolierten [HgI ₄] ²⁻ -Tetraedern	59
6.3.4	Wasserstoffbrückenbindungen	61
6.4	Pulverdiffraktometrie	64
6.5	Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und Verfeinerung	65
6.6	Thermisches Verhalten	68
6.7	Infrarot-/Ramanspektroskopie	70
6.8	Elektrochemische Eigenschaften	71
6.9	Zusammenfassung und Diskussion	73

<u>7 LANTHANIDHALTIGE IONISCHE FLÜSSIGKEITEN MIT DOTIERUNG VON Cu(I)</u>	75
7.1 Einleitung	75
7.2 Darstellung	75
7.3 Kristallstruktur	76
7.4 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und Verfeinerung	79
7.5 Pulverdiffraktometrie	80
7.6 EDX.....	80
7.7 Lumineszente Eigenschaften	82
7.8 Thermische Eigenschaften	85
<u>8 RAUMTEMPERATUR-IONISCHE FLÜSSIGKEITEN AUF BASIS VON DYSPROSIUM(III)</u>	87
8.1 Einleitung	87
8.2 Darstellung	88
8.3 Magnetische Eigenschaften.....	89
8.4 Thermisches Verhalten	90
8.5 Optische Eigenschaften.....	91
<u>9 ZUSAMMENFASSUNG</u>	94
<u>10 ARBEITS- UND ANALYSEMETHODEN</u>	97
10.1 Inertgastechnik	97
10.2 Röntgen-Diffraktometrie	98
10.2.1 Einkristall-Strukturanalyse	99
10.2.2 Pulverdiffraktometrie	100
10.3 NMR-Spektroskopie.....	100
10.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	101
10.5 Fluoreszenzspektroskopie	101
10.6 Schwingungsspektroskopie.....	102

10.7	Elementaranalyse	103
10.8	Cyclovoltammetrie.....	103
10.9	Verwendete Software	105
10.10	Verwendete Chemikalien.....	106
11	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	<u>107</u>
A	<u>ANHANG.....</u>	<u>113</u>
A.1	Nicht im Text gezeigt Pulverdiffraktogramme	113
A.2	Nicht im Text gezeigt DSC-Thermogramme.....	116
A.3	Kristallographische Tabellen.....	120

Verwendete Abkürzungen

[C _n mim]	1-Alkyl-3-Methylimidazolium (n: Anzahl der C-Atome der Alkylkette)
tbma	Tributylmethylammonium
P ₄₄₄₁₄	Tributyltetradecylphosphonium
IL	Ionische Flüssigkeit (ionic liquid)
s	strong (starke Absorption IR)
m	medium (mittelstarke Absorption IR)
w	weak (schwache Absorption IR)
sh	shoulder (Schulter IR)
term	terminal, endständig
br	verbrückend
IR	Infrarot
NMR	magnetische Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ppm	part per million
Ln	Elemente der Seltenen Erden
s	Singulett (NMR)
d	Doublett (NMR)
t	Triplett (NMR)
q	Quartell (NMR)
ex	Anregung (engl. excitation)
em	Emission

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1: Kristalle von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$	9
Abbildung 3-2: Aufspaltungsmuster der Spinzustände in einem gekoppelten Spinsystem von drei $S = 3/2$ -Ionen.	10
Abbildung 3-3: Crossover zwischen den Spinzuständen eines dreiatomigen Clusters bei Erhöhung des externen Magnetfeldes (oben) und der damit einhergehende Anstieg der Magnetisierung (unten).....	11
Abbildung 3-4: $[\text{C}_4\text{mim}]\text{CrCl}_4$	13
Abbildung 3-5: DSC-Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CrCl}_4]$	13
Abbildung 3-6: Blick auf die Kristallstruktur von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ mit eingezeichneter Elementarzelle entlang der b-Achse.....	14
Abbildung 3-7: Abstände der Chrom-Atome in $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ bei 298 (links) und 170 K(Mitte), Lage der Methanolat-Anionen(rechts).	15
Abbildung 3-8: Blick auf die Elementarzelle von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ entlang $[611]$ (links) und $[\bar{6}11]$ (rechts).	15
Abbildung 3-9: Lage der Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$	16
Abbildung 3-10: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms ($\text{CuK}\alpha$) von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm.....	18
Abbildung 3-11: Vergleich der FIR-Spektren von $[\text{C}_3\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$, $[\text{tbma}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ und $[\text{P}_{44414}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ mit $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$	19
Abbildung 3-12: Temperaturabhängige Messung der reziproken Suszeptibilität (links) und des effektiven magnetischen Momentes (rechts) von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$	20
Abbildung 3-13: Abhängigkeit der Magnetisierung von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ von der Feldstärke bei verschiedenen Temperaturen ^[37]	22
Abbildung 3-14: Abhängigkeit der Magnetisierung von der Feldstärke bei einer Temperatur von 0,5 K in $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ (rot) und $[\text{C}_3\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ (blau) ^[37]	22
Abbildung 3-15: Änderung der dielektrischen Konstante im $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ als Reaktion auf das externe Magnetfeld zwischen H_c1 und H_c2 ^[37]	23
Abbildung 3-16: Projektion der Zustandsdichtefunktion (links) und der Überlappungspopulation (rechts) der Orbitale in einer Cr_3Cl_9 -Einheit.	25
Abbildung 3-17: Darstellung der Orbitale einer Cr_3Cl_9 -Einheit mit ihrer energetischen Lage.....	25
Abbildung 4-1: Kristalle von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$	27
Abbildung 4-2: Lokale Umgebung des Vanadium(III)-ions (links) und Verknüpfung von zwei VCl_6 -Oktaedern zur $[\text{V}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ Einheit (rechts).....	28
Abbildung 4-3: Blick auf die Kristallstruktur von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$ mit eingezeichneter Elementarzelle entlang der a-Achse (links) und entlang der c-Achse(rechts).	29
Abbildung 4-4: Lage und Konformation der $[\text{C}_4\text{mim}]$ -Kationen in der asymmetrischen Einheit von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$	30
Abbildung 4-5: Lage der Wasserstoffbrückenbindungen im $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$	31
Abbildung 4-6: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms ($\text{MoK}\alpha$) von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$ mit dem aus Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm.	34
Abbildung 4-7: DSC-Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$	34
Abbildung 5-1: Aufbau der $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ -Einheiten im $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$	37
Abbildung 5-2: Blick auf die Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ entlang der c-Achse (links), Blick entlang der Netzebene $[10\bar{1}]$ (rechts).	37
Abbildung 5-3: Blick auf die Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ entlang der b-Achse... ..	38
Abbildung 5-4: $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ Kation in $[\text{C}_4\text{mim}]\text{CuCl}_3$ mit Butylkette in <i>trans</i> -Konformation (links) und <i>gauche</i> -Konformation.	39
Abbildung 5-5: Lage der Wasserstoffbrücken in $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$	39
Abbildung 5-6: Darstellung der $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ Einheiten in $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ (170 K).	40

Abbildung 5-7: Relative Lage der $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ Einheiten in der Elementarzelle (Cu1-Cu2-Abstand verkürzt).....	40
Abbildung 5-8: Nicht konventionelle Aufstellung der Elementarzelle der Tieftemperaturmodifikation von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$	41
Abbildung 5-9: Aufhebung der c-Zentrierung in der Tieftemperaturmodifikation von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$	41
Abbildung 5-10: Lage und Konformation der vier $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ Kationen der asymmetrischen Einheit in $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ bei einer Temperatur von 170 K.....	42
Abbildung 5-11: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms ($\text{CuK}\alpha$) von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm.....	43
Abbildung 5-12: DSC-Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$	45
Abbildung 5-13: DSC-Thermogramm von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ unterhalb der Schmelztemperatur.	45
Abbildung 5-14: FIR-Absorption und Raman-Intensität von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$	46
Abbildung 5-15: Cyclovoltammogramm einer 0,025 molaren Lösung von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ in $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$	47
Abbildung 6-1: Farblose Kristalle von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{HgI}_4]$ neben HgI_2 (orange)	49
Abbildung 6-2: Koordination der Chloride um das Quecksilber in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	51
Abbildung 6-3: Koordination der Bromide um das Quecksilber in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	51
Abbildung 6-4: Verbindung der Quecksilber-Halogenid-Einheiten untereinander in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	52
Abbildung 6-5: Blick auf die Quecksilber-Halogenid-Ketten in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$ entlang der kristallographischen a-Achse.	52
Abbildung 6-6: $[\text{C}_4\text{mim}]$ -Kation in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$ mit all- <i>trans</i> -Konformation der Seitenkette (links) und in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$ mit <i>trans/gauche</i> -Konformation in der Seitenkette (rechts).	53
Abbildung 6-7: Blick auf die Elementarzelle entlang der c-Achse in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	53
Abbildung 6-8: Aufbau der $[\text{Hg}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Einheiten (links), $[\text{C}_3\text{mim}]$ -Kation mit <i>trans</i> -Konformation der Propylkette in $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$ (rechts).....	55
Abbildung 6-9: Blick auf die Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle von $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$ entlang der a-Achse.	55
Abbildung 6-10: Aufbau der HgI_3^- -Einheiten (links) und Verknüpfung zu $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HgI}_3]$ (rechts).	56
Abbildung 6-11: Blick auf die Elementarzelle von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HgI}_3]$ entlang der a-Achse.....	57
Abbildung 6-12: Unterschiedliche, zu Dimeren verknüpfte $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ Einheiten in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgI}_3]$	58
Abbildung 6-13: Blick auf die Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgI}_3]$ entlang der kristallographischen b-Achse.	59
Abbildung 6-14: Aufbau der $[\text{HgI}_4]^{2-}$ -Einheiten (links), $[\text{C}_4\text{mim}]$ -Kation mit <i>gauche/trans</i> -Konformation der Butylkette.....	60
Abbildung 6-15: Blick auf die Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{HgI}_4]$ entlang der b-Achse. ..	60
Abbildung 6-16: Wasserstoffbrücken in $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	61
Abbildung 6-17: Wasserstoffbrücken in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	62
Abbildung 6-18: Wasserstoffbrücken in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	63
Abbildung 6-19: Wasserstoffbrücken in $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	64
Abbildung 6-20: Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	68
Abbildung 6-21: Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	69
Abbildung 6-22: FIR-Absorption und Raman-Intensität von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	71
Abbildung 6-23: FIR-Absorption und Raman-Intensität von $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	71
Abbildung 6-24: Cyclovoltammogramme der Verbindungen $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$ und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	73
Abbildung 6-25: Cyclovoltammogramme der Verbindungen $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$ und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	73
Abbildung 6-26: Cyclovoltammogramme der Verbindungen $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HgI}_3]$ und $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{HgI}_4]$	73
Abbildung 6-27: Zusammenfassung der elektrochemischen Daten der Hg(II)-ILs.....	73
Abbildung 7-1: Lokale Umgebung des Lanthanidions in der Struktur von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ (Ln = Tb).	76
Abbildung 7-2: Darstellung der asymmetrischen Einheit von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{TbCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$	77
Abbildung 7-3: Blick auf die Kristallstruktur von mit eingezeichneter Elementarzelle von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{TbCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ entlang der a-Achse (links) und entlang der b-Achse.	78
Abbildung 7-4: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms ($\text{CuK}\alpha$) von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{TbCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm und den Reflexen aus dem Diffraktogramm von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$	80

Abbildung 7-5: REM-Aufnahmen und EDX-Analyse von $[C_4mim]_3[LnCl_6]_{1-x}[CuCl_4]_x$ (Ln = Gd (oben), Tb (Mitte), Dy (unten))	81
Abbildung 7-6: Lumineszenz der Verbindungen $[C_4mim]_3[LnCl_6]_{1-x}[CuCl_4]_x$ (Ln = Gd-links-, Tb-Mitte-, Dy-rechts-) bei Anregung mit $\lambda = 377$ nm. T = 298 K (links), T = 100 K (rechts).....	82
Abbildung 7-7: Emissionsspektrum von $[C_4mim]_3[GdCl_6]_{1-x}[CuCl_4]_x$ bei 298 K (RT) und 77 K (LT), $\lambda_{ex} = 370$ bzw. 275 nm. ..	83
Abbildung 7-8: Emissionsspektrum ($\lambda_{ex} = 370$ nm) der Verbindung $[C_4mim]_3[TbCl_6]_{1-x}[CuCl_4]_x$ bei 298 und 77 K.....	84
Abbildung 7-9: Zeitaufgelöstes Emissionsspektrum ($\lambda_{ex} = 360$ nm) von $[C_4mim]_3[TbCl_6]_{1-x}[CuCl_4]_x$ bei 298 K und 77 K	84
Abbildung 7-10: Anregungsspektrum von $[C_4mim]_3[TbCl_6]_{1-x}[CuCl_4]_x$ für den Übergang $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ bei 564 nm.....	85
Abbildung 7-11: DSC-Thermogramm der Verbindung $[C_4mim]_3[DyCl_6]_{1-x}[CuCl_4]_x$	86
Abbildung 8-1: Reaktion der dysprosiumhaltigen ionischen Flüssigkeit auf einen Neodym-Magneten.	87
Abbildung 8-2: Temperaturabhängigkeit der molare Suszeptibilität.	89
Abbildung 8-3: Temperaturabhängigkeit der inversen molaren Suszeptibilität.	89
Abbildung 8-4: Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Momentes μ_B pro Dy^{3+}	89
Abbildung 8-5: Feldstärkeabhängiges Verhalten der inversen molaren Suszeptibilität sowie der molaren Suszeptibilität	90
Abbildung 8-6: Thermogramme der Verbindungen $[C_6mim]_3[Dy(SCN)_6(H_2O)_2]$ (rot), $[C_6mim]_4[Dy(SCN)_7(H_2O)]$ (grün) und $[C_6mim]_5[Dy(SCN)_8]$ (blau).	91
Abbildung 8-7: Anregungsspektren, $\lambda_{emiss} = 575$ nm (links), Emissionsspektren, $\lambda_{exit} = 366$ nm (rechts).	92
Abbildung 8-8: Ausschnitt aus dem Dieke-Diagramm mit eingezeichneten Übergängen für die optische Anregung (rot) und die Lumineszenz (blau) sowie strahlungslose Übergänge (grau).	92
Abbildung 8-9: Lebensdauer des angeregten Zustandes $^4F_{9/2}$	93
Abbildung 9-1: Ansicht der komplexen Anionen $[V_2Cl_9]^{3-}$ (links), $[CuCl_3]^{2-}$ sowie des neutralen Clusters $[Cr_3Cl_9]$	94
Abbildung 9-2: Ansicht der komplexen Anionen $[HgCl_{1/1}Cl_{4/2}]^-$ (links), $[Hg_2Br_6]^{2-}$ (Mitte) und $[HgI_4]^{2-}$ (rechts).	95
Abbildung 10-1: Vier-Arm Handschuhbox mit eingebautem Mikroskop.	97
Abbildung 10-2: Quickfit mit Seitenhahn zum Anschluss an eine Vakuumlinie.....	98
Abbildung 10-3: Definition der hkl-Werte.....	98
Abbildung 10-4: konstruktive und destruktive Interferenz an in verschiedenen Richtungen gebeugten Strahlen.....	99
Abbildung 10-5: Schematische Darstellung der Prozesse von Lumineszenz und Phosphoreszenz.	102
Abbildung 10-6: Zeitlicher Verlauf des elektrischen Potentials während einer cyclovoltammetrischen Messung.	104
Abbildung 10-7: Cyclovoltammogramm eines (quasi-)reversiblen Prozesses mit Kenngrößen.....	104
Abbildung 10-8: Cyclovoltammogramm eines irreversiblen Prozesses.....	104
Abbildung 10-9: Cyclovoltammogramm von $[C_4mim]Tf_2N$	105
Abbildung 10-10: Cyclovoltammogramm des Systems Fc^+/Fc in $[C_4mim]Tf_2N$	105
Abbildung A-1: Aufgenommenes Pulverdiffraktogramm von CuCl (MoK α), verglichen mit den Daten für CuCl aus der WinXPow-Datenbank.....	113
Abbildung A-2: Pulverdiffraktogramm eines Ansatzes der Zusammensetzung „ $[C_4mim]_3[CuCl_4]$ “ (MoK α) verglichen mit den aus Einkristalldaten von $[C_4mim]_2[CuCl_4]$ und $[C_4mim]Cl$ simulierten Diffraktogrammen.....	113
Abbildung A-3: Pulverdiffraktogramm von $[C_3mim][HgCl_3]$ (CuK α) im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm.	114
Abbildung A-4: Pulverdiffraktogramm von $[C_4mim][HgCl_3]$ (CuK α) im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm.	114
Abbildung A-5: Pulverdiffraktogramm von $[C_4mim][HgBr_3]$ (CuK α) im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm.	114
Abbildung A-6: Pulverdiffraktogramm von $[C_3mim][HgBr_3]$ (CuK α) im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm.	115
Abbildung A-7: Pulverdiffraktogramm von $[C_2mim][HgI_3]$ (MoK α) im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm.	115
Abbildung A-8: Pulverdiffraktogramm von $[C_4mim][HgI_3]$ (MoK α) im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm.	115

Abbildung A-9: Pulverdiffraktogramm von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{HgI}_4]$ (MoK α) im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm.	116
Abbildung A-10: DSC Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	116
Abbildung A-11: DSC Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	117
Abbildung A-12: DSC Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	117
Abbildung A-13: DSC Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	118
Abbildung A-14: DSC Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HgI}_3]$	118
Abbildung A-15: DSC Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgI}_3]$	119
Abbildung A-16: DSC Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{HgCl}_4]$	119
Abbildung A-17: DSC Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{TbCl}_6]_x[\text{CuCl}_4]_{1-x}$	120
Abbildung A-18: DSC Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{GdCl}_6]_x[\text{CuCl}_4]_{1-x}$	120

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Geeignete Anionen und Kationen für die Synthese ionischer Flüssigkeiten.....	2
Tabelle 2-1: Sublimationstemperaturen der verwendeten Seltenerdchloride.....	8
Tabelle 3-1: Charakteristik der Glasübergänge in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CrCl}_4]$	13
Tabelle 3-2: Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel der Cr_3 -Einheiten in $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$	16
Tabelle 3-3: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$	16
Tabelle 3-4: Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$	17
Tabelle 3-5: Zuordnung der Absorptionsbanden im FIR-Spektrum von $[\text{C}_3\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$, $[\text{tbma}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$, $[\text{P}_{44414}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ und $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$	19
Tabelle 4-1: Ausgewählte Abstände und Winkel in den $[\text{V}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ Einheiten.....	28
Tabelle 4-2: Wasserstoffbrückenbindungen im $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$ um das Anion $[\text{V}_2(1-2)\text{Cl}_9]^{3-}$	31
Tabelle 4-3: Wasserstoffbrückenbindungen im $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$ um das Anion $[\text{V}_2(3-4)\text{Cl}_9]^{3-}$	32
Tabelle 4-4: Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$	33
Tabelle 4-5: Thermische Daten der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$	35
Tabelle 5-1: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$	38
Tabelle 5-2: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$	39
Tabelle 5-3: Ausgewählte Abstände und Winkel in der Tieftemperaturmodifikation von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$	41
Tabelle 5-4: Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{C}_4\text{mim}]\text{CuCl}_3$	42
Tabelle 5-5: Thermische Daten zum Thermogramm von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ in Abbildung 5-12.....	45
Tabelle 5-6: Thermische Daten zum Thermogramm von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ in Abbildung 5-13.....	45
Tabelle 5-7: Zuordnung der Banden im FIR-/Ramanspektrum zu den Molekülschwingungen in $[\text{CuCl}_3]^{2-}$	46
Tabelle 5-8: Elektrochemische Daten zum Cyclovoltammogramm von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$	47
Tabelle 6-1: Einwaagen zur Synthese der Halogenomercurat(II)-ILs.....	50
Tabelle 6-2: Elementaranalysen der Halogenomercurat-ILs.....	50
Tabelle 6-3: Ausgewählte Abstände und Winkel in der Verbindungen $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	53
Tabelle 6-4: Ausgewählte Abstände und Winkel in den Verbindungen $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$ und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	54
Tabelle 6-5: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	54
Tabelle 6-6: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Hgl}_3]$	56
Tabelle 6-7: Interatomare Abstände und Winkel in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Hgl}_3]$	58
Tabelle 6-8: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{Hgl}_4]$	60
Tabelle 6-9: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	62
Tabelle 6-10: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	62
Tabelle 6-11: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	63
Tabelle 6-12: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	64
Tabelle 6-13: Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{C}_3\text{mim}]\text{HgCl}_3$, $[\text{C}_4\text{mim}]\text{HgCl}_3$ und $[\text{C}_4\text{mim}]\text{HgBr}_3$	65
Tabelle 6-14: Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Hgl}_3$, $[\text{C}_3\text{mim}]\text{HgBr}_3$ und $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Hgl}_3$	66
Tabelle 6-15: Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Hgl}_4$	67
Tabelle 6-16: Thermische Daten der Verbindungen $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$ und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	69
Tabelle 6-17: Thermischen Daten der Verbindungen $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Hgl}_3]$, $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$ und $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{Hgl}_4]$	70
Tabelle 6-18: Zuordnung der Banden im FIR-/Ramanspektrum zu den Molekülschwingungen in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	71
Tabelle 6-19: Zuordnung der Banden im FIR-/Ramanspektrum zu den Molekülschwingungen in $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	71
Tabelle 6-20: Elektrochemische Daten aus den Cyclovoltammogrammen der Halogenomercurat(II)-ILs.....	72
Tabelle 7-1: Interatomare Abstände in den Verbindungen $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$).....	76
Tabelle 7-2: Interatomare Winkel in den Verbindungen $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$).....	77

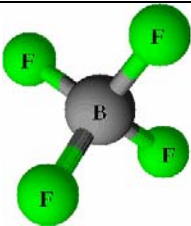
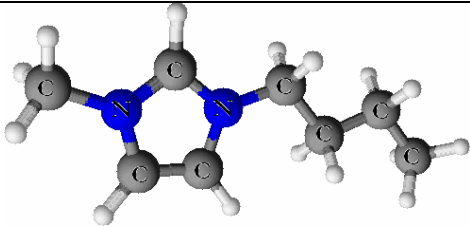
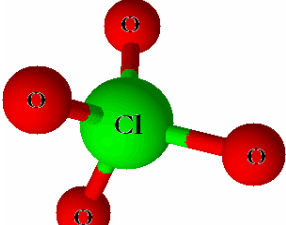
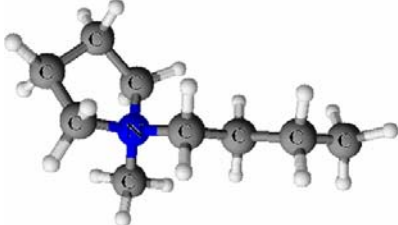
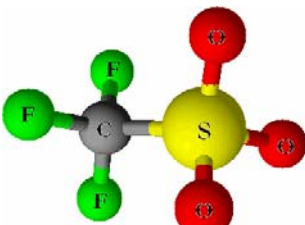
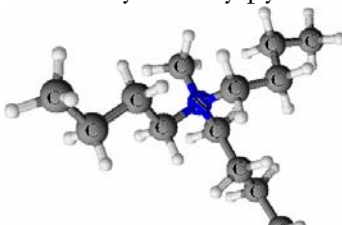
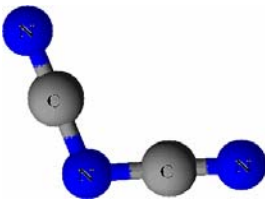
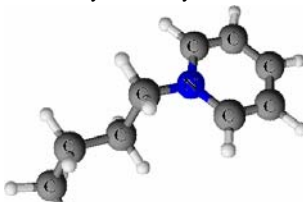
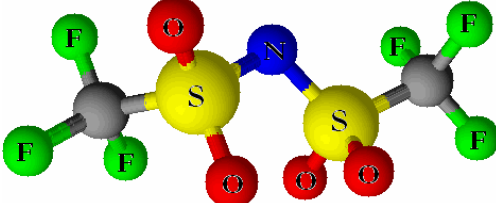
Tabelle 7-3: Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ (Ln = Gd, Tb, Dy)....	79
Tabelle 7-4: Durch EDX-Analyse bestimmte Elementverteilungen in den Verbindungen $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ (Ln = Gd, Tb, Dy).....	81
Tabelle 8-1: Einwaagen zur Synthese von $[\text{C}_6\text{mim}]_{5-x}[\text{Dy}(\text{SCN})_{8-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$ ($x = 0, 1, 2$) und Elementaranalyse.....	88
Tabelle 8-2: Glasübergangstemperaturen der Verbindungen $[\text{C}_6\text{mim}]_3[\text{Dy}(\text{SCN})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{C}_6\text{mim}]_4[\text{Dy}(\text{SCN})_7(\text{H}_2\text{O})]$ und $[\text{C}_6\text{mim}]_5[\text{Dy}(\text{SCN})_8]$	91
Tabelle 8-3: Zuordnung der Banden im Anregungs- und Emissionsspektrum.....	92
Tabelle 10-1: Verwendete Chemikalien.....	106
Tabelle A-1: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter $[\text{Å}^2]$ für $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$	121
Tabelle A-2: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} $[\text{Å}^2]$ von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$	121
Tabelle A-3: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter $[\text{Å}^2]$ für $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_3\text{Cl}_9]$	122
Tabelle A-4: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} $[\text{Å}^2]$ von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_3\text{Cl}_9]$	123
Tabelle A-5: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter $[\text{Å}^2]$ für $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$	125
Tabelle A-6: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} $[\text{Å}^2]$ $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$	125
Tabelle A-7: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter $[\text{Å}^2]$ für $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ (170 K).....	125
Tabelle A-8: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} $[\text{Å}^2]$ $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ (170 K).....	126
Tabelle A-9: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter $[\text{Å}^2]$ für $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	127
Tabelle A-10: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} $[\text{Å}^2]$ von $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	127
Tabelle A-11: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter $[\text{Å}^2]$ für $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	128
Tabelle A-12: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} $[\text{Å}^2]$ von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	128
Tabelle A-13: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter $[\text{Å}^2]$ für $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	128
Tabelle A-14: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} $[\text{Å}^2]$ von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	129
Tabelle A-15: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter $[\text{Å}^2]$ für $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	129
Tabelle A-16: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} $[\text{Å}^2]$ von $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$	129
Tabelle A-17: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter $[\text{Å}^2]$ für $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Hgl}_3]$	130
Tabelle A-18: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} $[\text{Å}^2]$ von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Hgl}_3]$	130
Tabelle A-19: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter $[\text{Å}^2]$ für $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{Hgl}_4]$	130
Tabelle A-20: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} $[\text{Å}^2]$ von für $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{Hgl}_4]$	131
Tabelle A-21: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter für $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{GdCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$	131
Tabelle A-22: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} $[\text{Å}^2]$ von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{GdCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$	132
Tabelle A-23: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter für $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{TbCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$	132
Tabelle A-24: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} $[\text{Å}^2]$ von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{TbCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$	133
Tabelle A-25: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter für $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{DyCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$	134
Tabelle A-26: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} $[\text{Å}^2]$ von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{DyCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$	135

1 Einleitung

Unter einer ionischen Flüssigkeit (engl. „ionic liquid“, IL) versteht man eine Flüssigkeit, die ausschließlich aus Ionen besteht. Um eine Abgrenzung vom Begriff der Salzschnmelze zu schaffen, wurde der Schmelzpunkt von ionischen Flüssigkeiten per Definition auf Temperaturen von unter 100°C festgelegt^[1]. Besonders interessant sind die bereits bei Raumtemperatur flüssigen ILs (engl. „room temperature ionic liquids“, RTILs). Die erste ionische Flüssigkeit wurde bereits im Jahre 1914 synthetisiert. Es handelt sich hierbei um Ethylammoniumnitrat mit einem Schmelzpunkt von 8 °C^[2]. Das Potenzial dieser neuen Substanzklasse wurde jedoch zu dieser Zeit noch nicht erkannt. In den 1940er Jahren wurden Chloroaluminat-Schnmelzen für elektrochemische Anwendungen untersucht. Die Forschungsarbeiten beschränkten sich jedoch bis in die 1980er Jahre auf dieses Gebiet^[1]. Durch die US Air Force wurde seit Mitte der 1970er Jahre der Einsatz von Pyridinium-AlCl₄-ILs als Batterie-Elektrolyt untersucht^[3]. Wilkes et al. entwickelten in den 1980er Jahren Dialkylimidazolium-Chloroaluminat, z.B. 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetrachloroaluminat, [C₂mim][AlCl₄], welche einen Schmelzpunkt weit unterhalb der Raumtemperatur besitzen^[4]. Derartige ILs sind ausgezeichnete Lösungsmittel sowohl für organische Stoffe als auch für eine Reihe von anorganischen Salzen. In vielen organischen Reaktionen wirken diese ILs gleichzeitig als effizienter Friedel-Crafts-Katalysator^[1]. Ein entscheidender Nachteil der ILs auf Chloroaluminat-Basis ist jedoch ihre Hydrolyseempfindlichkeit. 1992 gelang es Wilkes et al. hydrolysestabilere ionische Flüssigkeiten durch Austausch des [AlCl₄]-Anions gegen Tetrafluoroborat [BF₄] oder Acetat [CH₃CO₂] zu synthetisieren^[5]. Im Allgemeinen ist der Schmelzpunkt einer IL sowohl durch die Wahl des Kations als auch durch Variation des Anions beeinflussbar. Vorteilhaft sind Kationen mit einer geringen Symmetrie, einer guten Ladungsverteilung sowie möglichst geringen intermolekularen Wechselwirkungen, wie etwa Wasserstoffbrücken. In den meisten Fällen führt eine Vergrößerung des Anions bei gleicher Ladung zu einer Schmelzpunktniedrigung. Die Löslichkeit in Wasser lässt sich in erster Linie durch die Auswahl des Anions beeinflussen: während z.B. Halogenide oder Triflate unbegrenzt mit Wasser mischbar sind, sind ILs mit PF₆ oder N(SO₂CF₃)₂ als Anion hydrophob^[1]. Dazwischen existierten zahlreiche Systeme, die mit einem Lösungsmittel teilweise mischbar sind und eine Mischungslücke ausbilden. Eine Auswahl

geeigneter Kationen und Anionen ist in Tabelle 1-1 dargestellt. Durch eine geeignete Auswahl an Kationen und Anionen lassen sich somit die Eigenschaften der ILs gezielt beeinflussen und auf das jeweilige Anwendungsgebiet abstimmen. Für die organische Synthese eröffnet der Einsatz von ILs neue Möglichkeiten: die Löslichkeit von vielen organischen und anorganischen Stoffen lässt Reaktionen in der gleichen Phase zu^[6], wie

Tabelle 1-1: Geeignete Anionen und Kationen für die Synthese ionischer Flüssigkeiten.

Anionen	Kationen
 <p>Tetrafluoroborat BF_4^-</p>	 <p>1-<i>N</i>-butyl-3-<i>N</i>-methylimidazolium $[\text{C}_4\text{mim}]^+$</p>
 <p>Perchlorat ClO_4^-</p>	 <p><i>N,N</i>-butyl-methylpyrrolidinium $[\text{C}_4\text{mpyr}]^+$</p>
 <p>Triflat CF_3SO_3^- bzw. OTf^-</p>	 <p>Tributylmethylammonium $[\text{tbma}]^+$</p>
 <p>Dicyanamid $\text{N}(\text{CN})_2^-$</p>	 <p><i>N</i>-butylpyridinium $[\text{C}_4\text{py}]^+$</p>
 <p>Bis(trifluoromethansulfonyl)amid NTf_2^-</p>	

etwa übergangsmetallkatalysierte Reaktionen. Andererseits kann durch die Ausnutzung der Mischungslücke die Katalysatorphase effektiv von den Reaktionsprodukten abgetrennt werden. Eine weitere sehr interessante Eigenschaft von ILs ist der fast nicht messbare Dampfdruck bei Raumtemperatur (Earle et al. zeigten jedoch, dass sich bestimmte ILs auch unzerstört bei Temperaturen von über 250 °C und Drücken von 10⁻³ mbar unzerstört destillieren lassen^[7]). Das erlaubt die einfache destillative Trennung der Produkte vom Lösungsmittel. Im Gegensatz zu herkömmlichen organischen Lösungsmitteln tritt kein Verlust durch Verdunsten des Lösungsmittels auf. Ebenso werden schädliche Expositionen von Lösungsmitteln oder die Bildung brennbarer bzw. explosiver Gase vermieden. Ionische Flüssigkeiten werden deshalb auch als „Green Solvents“ bezeichnet, obwohl toxikologische Aspekte noch nicht hinreichend erforscht sind. Bestimmte ionische Flüssigkeiten besitzen eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit sowie ein breites elektrochemisches Fenster, was sie für elektrochemische Anwendungen interessant machen^[8]. Im Vergleich zu Wasser mit einem elektrochemischen Fenster von 1,23 V erreichen einige ionische Flüssigkeiten Werte von 6 V^[9] bis hin zu 8,9V^[10]. Metallbasierte ionische Flüssigkeiten können die Vorteile dieser Substanzklasse noch mit den spezifischen Eigenschaften der eingebauten Metallionen ergänzen. So können beispielsweise die magnetischen, absorbierenden, lumineszenten und katalytischen Eigenschaften des Metalls auf die Flüssigkeit übertragen werden. Des Weiteren ist es möglich, die in der ionischen Flüssigkeit enthaltenen Metallkationen durch Elektrolyse als dünne Metallschicht abzuscheiden^[11]. Die große elektrochemische Stabilität einiger ionischer Flüssigkeiten erlaubt auf diese Art, neben der Erzeugung dünner Metallfilme aus z.B. Zink, Chrom oder Tantal, auch die elektrolytische Abscheidung unedler Metalle wie Aluminium bis hin zum Natrium. Eine weitere interessante Eigenschaft ionischer Flüssigkeiten ist ihr Vermögen, Cellulose zu lösen. Diese Lösungen enthalten die Cellulose in einer sehr reaktiven Form, so dass z.B. Veresterungen sehr leicht möglich sind. Die Produkte lassen sich als Fasern oder als dünner Film aus der Reaktionsmischung separieren^[12]. Weitere bereits in der Praxis benutzte Anwendungen sind z.B. der BASILTM-Prozess^[13], bei dem die Nebenprodukte als ionische Flüssigkeit, welche mit dem Hauptprodukt nicht mischbar ist, entstehen und sehr leicht von diesen abzutrennen sind. Weiterhin lässt sich die Selektivität chemischer Reaktionen durch den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten steuern: so kann beispielsweise Butan-1,4-diol mit 98%iger

Ausbeute zum 1,4-Dichlorbutan umgesetzt werden, wenn die Reaktion in mit HCl gesättigter ionischer Flüssigkeit durchgeführt wird. Auf diese Art und Weise kann auf den Einsatz des hochtoxischen Phosgens verzichtet werden^[9]. Die Eigenschaft vieler ionischer Flüssigkeiten, Gase (CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_2H_4) zu lösen, eröffnet neue Wege für die homogene Katalyse. Im Gegensatz zur heterogenen Katalyse besitzen derart geführte Prozesse eine hohe Aktivität und Selektivität bei gleichzeitig milden Reaktionsbedingungen^[14]. So werden beispielsweise die palladiumkatalysierte C-C-Kupplung nach Wilkinson oder die nickelkatalysierte Olefinoligomerisierung mit hohen Ausbeuten in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt^[15].

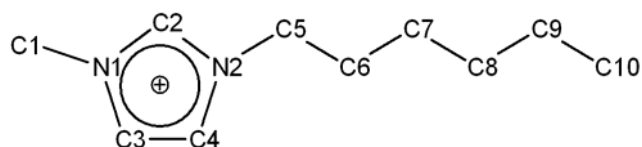
Da metallionenhaltige ionische Flüssigkeiten bereits zahlreiche Anwendungen in der Katalyse und anderen Technologien finden, sind die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften sowie die strukturelle Aufklärung von großem Interesse. So konnten bereits die Kristallstrukturen von zahlreichen Übergangsmetallhaltigen ionischen Flüssigkeiten bestimmt werden. So zeigen die zweiwertigen *3d*-Übergangsmetalle Mn^[16], Fe^[16, 17], Co^[16, 18], Ni^[16, 18], Cu^[16], Zn^[16] in den Verbindungen $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{MCl}_4]$ oder $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{MCl}_4]$ immer eine tetraedrische Koordination der vier Chloride. Vom Vanadium ist bislang nur die Struktur von $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{VOCl}_4]$ ^[19] bestimmt worden, in der das Vanadium⁴⁺ von den fünf Liganden quadratisch pyramidal koordiniert ist. Des Weiteren sind die Strukturen einiger *4d* und *5d* Übergangsmetallionen enthaltenden ionischen Flüssigkeiten determiniert worden. Dabei ist in den Verbindungen $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{MCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Pd}^{2+}$, Pt^{2+})^[20, 21] und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AuCl}_4]$ ^[22] die quadratisch planare Koordination der Chloridliganden bevorzugt, während die Metallionen in $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Pd}^{4+}$, Pt^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+}) oktaedrisch von den Liganden umgeben sind^[16, 21, 23].

2 Darstellung der Edukte

2.1 Ionische Flüssigkeiten

2.1.1 1-Alkyl-3-Methylimidazoliumhalogenide

Die in dieser Arbeit verwendeten Imidazoliumhalogenide wurden in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von J. Dupont^[24] dargestellt. Dabei wurden zunächst 1-*N*-Methylimidazol und das entsprechende Halogenalkan in Acetonitril für 24 Stunden refluxiert und unter Zugabe von Aktivkohle für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Diese Suspension wurde über eine ca. 5 cm hohe Säule aus aktiviertem Aluminiumoxid filtriert, das Lösungsmittel zum Großteil entfernt und das Produkt durch Eintropfen in Essigester auskristallisiert. Der farblose kristalline Feststoff wurde abfiltriert und mindestens 3 Tage bei einem Druck von 10^{-3} mbar getrocknet. Im Falle der Iodide kristallisierten die durch elementares Iod braun gefärbten Produkte nicht aus. Zum Entfernen des überschüssigen Iods wurde das Produkt in Dichlormethan gelöst, mit ca. 3 ml gesättigter wässriger Natriumsulfitlösung geschüttelt und anschließend getrocknet.



C₃mimCl ¹H-NMR (300 MHz, D₂O): δ_{H} (ppm) 0.82 (t, 3H, H-7, $J=7.38$ Hz); 1.76 (sextett, 2H, H-6, $J=7.23, 7.38$ Hz); 3.77 (s, 3H, H-1); 4.02 (t, 2H, H-5, $J=7.23$ Hz); 7.33 (d, 2H, H-3/4, $J=12.45$ Hz); 8.59 (s, 1H, H-2).

¹³C-NMR (75 MHz, D₂O): δ_{C} (ppm) 9.8 (s, C-7); 22.82 (s, C-6), 35.57 (s, C-1); 51.06 (s, C-5); 122.16 (s, C-3/4); 123.44 (s, C-2).

CHNS (%): ber.: C 52,34; H 8,16; N 17,44; gef.: C 52,26; H 8,23; N 17,39.

C₄mimCl ¹H-NMR (300 MHz, D₂O): δ_{H} (ppm) 0.79 (t, 3H, H-8, $J=7.60$ Hz); 1.19 (sextett, 2H, H-7, $J=7.18, 7.60$ Hz); 1.72 (quintett, 2H, H-6, $J=7.18$ Hz); 3.76 (s, 3H, H-1); 4.07 (t, 2H, H-5, $J=7.18$ Hz); 7.32 (d, 2H, H-3/4, $J=14.65$ Hz); 8.58 (s, 1H, H-2).

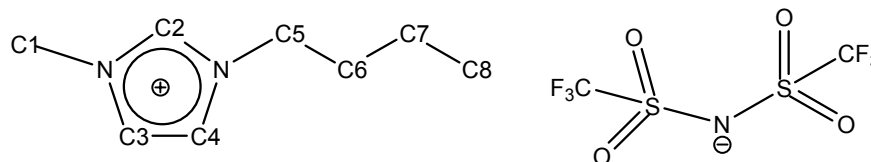
¹³C-NMR (75 MHz, D₂O): δ_{C} (ppm) 12.5 (s, C-8); 18.7 (s, C-7), 31.2 (s, C-6); 35.5 (s, C-1); 49.2 (s, C-5); 122.2 (s, C-3); 123.4 (s, C-4); 135.8 (s, C-2).

CHNS (%): ber.: C 55,01; H 8,66; N 16,04; gef.: C 55,12; H 8,73; N 16,01.

- C₃mimBr** ¹H-NMR (300 MHz, D₂O): δ_H (ppm) 0.83 (t, 3H, H-7, J=7.43 Hz); 1.79 (sextett, 2H, H-6, J=7.20, 7.43 Hz); 3.82 (s, 3H, H-1); 4.08 (t, 2H, H-5, J=7.20 Hz); 7.39 (d, 2H, H-3/4, J=14.75 Hz); 8.67 (s, 1H, H-2).
¹³C-NMR (75 MHz, D₂O): δ_C (ppm) 10.01 (s, C-7); 22.95 (s, C-6), 35.87 (s, C-1); 51.15 (s, C-5); 122.27 (s, C-4); 123.55 (s, C-3); 135.92 (s, C-2).
CHNS (%): ber.: C 40,99; H 6,39; N 13,66; gef.: C 40,94; H 6,45; N 13,59.
- C₄mimBr** ¹H-NMR: δ(ppm), D₂O, 300 MHz; 8,586(s, 1H-C2); 7,345(d, 1H-C3, J=1,83 Hz); 7,296(d, 1H-C4, J=1,83 Hz); 4,067(t, 2H-C5, J=7,06); 3,763(s, 3H-C1); 1,723(quint., 2H-C6, J₁=7,06 Hz, J₂=7,43 Hz); 1,191 (sext., 2H-C7, J=7,43 Hz); 0,794(t, 3H-C8, J=7,43 Hz).
¹³C-NMR (75 MHz, D₂O): δ_C (ppm) 123,4 C2; 122,2 C3; 122,1 C4; 49,5 C5; 35,6 C1; 31,2 C6; 18,7 C7; 12,6 C8).
CHNS (%): ber.: C 43,85; H 6,90; N 12,78; gef.: C 43,89; H 7,01; N 12,81.
- C₆mimBr** ¹H-NMR: δ(ppm), CDCl₃, 300 MHz; 10,1(s, 1H-C2); 7,58(s, 1H-C3); 7,43(s, 1H-C4); 4,25(t, 2H-C5, J=6,31 Hz); 4,04(s, 3H-C1); 1,84(m, 2H-C6); 1,239 (m., 6H-C7, C8, C9); 0,794(t, 3H-C8, J=6,75 Hz).
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) 137,13 C2; 123,76 C3; 122,06 C4; 50,08 C5; 36,75 C1; 31,01 C6; 30,19 C7; 25,82 C8; 22,31 C9; 13,88 C10).
CHNS (%): ber.: C 48,59; H 7,75; N 11,33; gef.: C 48,66; H 7,83; N 11,71.
- C₂mimI** ¹H-NMR: δ(ppm), C₂H₆O, 300 MHz; 9,133(s, 1H-C2); 7,789(s, 1H-C3); 7,721(s, 1H-C4); 4,43(q, 2H-C5, J=7,14 Hz); 4,084(s, 3H-C1); 1,573(s, 3H-C6, J=7,14 Hz).
¹³C-NMR (75 MHz, C₂H₆O): δ_C (ppm) 137,13 C2; 123,76 C3; 122,06 C4; 50,08 C5; 36,75 C1; 13,88 C6).
CHNS (%): ber.: C 30,27; H 4,66; N 11,77; gef.: C 30,35; H 4,69; N 11,74.
- C₄mimI** ¹H-NMR: δ(ppm), D₂O, 300 MHz; 7,381(s, 1H-C3); 7,336(s, 1H-C4); 4,102(t, 2H-C5, J=7,32 Hz); 3,803(s, 3H-C1); 1,759(quint, 2H-C6, J=7,32 Hz); 1,218(sext, 2H-C7, J=7,30 Hz); 0,829(t, 3H-C8, J=7,13 Hz).
¹³C-NMR (75 MHz, D₂O): δ_C (ppm) 123,4 C2; 122,2 C3; 122,1 C4; 49,5 C5; 35,6 C1; 31,2 C6; 18,7 C7; 12,6 C8).
CHNS (%): ber.: C 36,11; H 5,68; N 10,53; gef.: C 35,96; H 5,73; N 10,59.

2.1.2 1-Butyl-3-Methylimidazolium (bis)trifluorsulfonylamid [C₄mim]Tf₂N

Das für elektrochemische Untersuchungen verwendete [C₄mim]Tf₂N wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Huddleston^[25] dargestellt. Dazu wurden 11,3 g (64,7 mmol; 1eq.) [C₄mim]Cl und 12,71 g (67,9 mmol, 1,05 eq.) LiTf₂N in 200 ml Wasser über Nacht gerührt, wobei eine Phasenseparation auftrat. Die untere Phase wurde abgetrennt, in Dichlormethan gelöst und mit Wasser bis zur Chloridfreiheit (Silbernitratstest) gewaschen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Produkt durch 3-tägiges Rühren mit Aktivkohle und anschließende Filtration über aktiviertes Aluminiumoxid weiter aufgereinigt. Nach Entfernung des Großteils des Dichlormethans wurden letzte Lösungsmittel- und Wasserspuren dem wasserklaren Produkt im Vakuum bei 10⁻³ mbar über 72 Stunden entzogen.



¹H-NMR δ(ppm), CDCl₃, 300 MHz: 8,672(s, 1H-C2); 7,219(s, 2H-C3,C4); 4,114(t, 2H-C5, J=7,32); 3,882(s, 3H-C1); 1,796(quint., 2H-C6, J₁=7,23 Hz, J₂=7,43 Hz); 1,3122 (sext., 2H-C7, J₁=7,12 Hz, J₂=7,43 Hz); 0,905(t, 3H-C8, J=7,12 Hz).

¹³C-NMR δ(ppm), CDCl₃, 75 MHz: 136,0 C2; 123,7 C3; 122,2 C4; 49,9 C5; 36,3 C1; 31,9 C6; 19,3 C7; 13,5 C8).

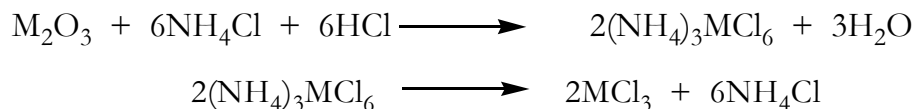
19,83 CF₃.

¹⁹F-NMR δ(ppm), CDCl₃, 282 MHz: -19,10 (s, CF₃).

CHNS (%) ber.: C 28,64; H 3,61; N 10,02; S 25,29; gef.: C 28,61; H 3,61; N 9,96; S 15,54

2.2 Seltenerdtrichloride

Die Darstellung der Seltenerdtrichloride erfolgte nach der von Meyer beschriebenen Ammoniumhalogenidroute^[26].



Dafür wird das entsprechende Seltenerdoxid mit mindestens der sechsfachen Menge Ammoniumchlorid in konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung bis fast zur Trockne eingedampft. Restfeuchtigkeit wurde während 24 Stunden unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von 120 °C entfernt. Die Zersetzung zum Trichlorid erfolgte durch 24-stündiges Heizen auf 420 °C bei 10⁻³ mbar. Das entstehende Produkt wurde durch Sublimation bei 10⁻⁷ mbar und in Tabelle 2-1 angegebener Temperatur aufgereinigt.

Tabelle 2-1: Sublimationstemperaturen der verwendeten Seltenerdchloride.

GdCl ₃	TbCl ₃	DyCl ₃	HoCl ₃	ErCl ₃
800 °C	750 °C	790 °C	820 °C	820 °C

Die Reinheit der Produkte wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft.

2.3 Kupfer(I)-chlorid

Das hier verwendete Kupfer(I)-chlorid wurde wie in der Literatur^[27] beschrieben durch Reduktion von Kupfer(II)-chlorid mit Natriumsulfit in wässriger Lösung gewonnen, wobei das Produkt als weißer kristalliner Niederschlag ausfällt und unter Vermeidung von Luftkontakt abfiltriert werden kann. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm lässt keine Verunreinigung des Produktes erkennen (Abbildung A-1).

3 Chrom(III)-verbindungen in ionischen Flüssigkeiten

3.1 Einleitung

Die Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ entstand aus der Absicht heraus, die Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]\text{CrCl}_4$ zu kristallisieren und zu charakterisieren. Dabei fielen bei Zugabe von wasserfreiem Methanol zu $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CrCl}_4]$ dunkelviolette Kristalle aus (Abbildung 3-1), deren ausgezeichnetes Strukturelement ein aus drei Chromatomen aufgebauter Cluster ist, welcher in einer Matrix aus Kationen der ionischen Flüssigkeit und Methanolat-Anionen stabilisiert wird.

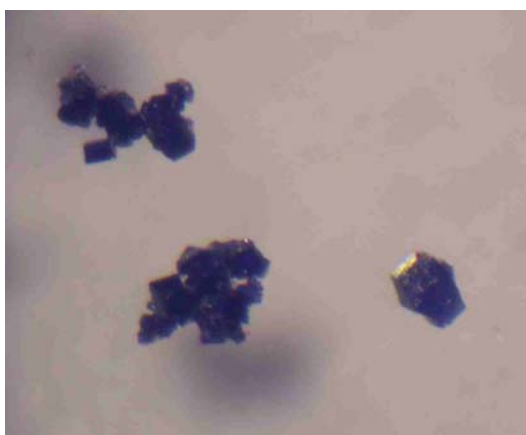


Abbildung 3-1: Kristalle von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$.

Bereits in den seit langer Zeit bekannten Chrom(III)-carboxylaten $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[28] oder $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[29] sind drei Chromatome zu einer Einheit verbunden, wobei die Dreieckseinheiten untereinander einen recht großen Abstand haben. In den o. g. Verbindungen liegt ein Sauerstoffatom im Mittelpunkt der Dreiecksfläche. Im Gegensatz dazu liegt in der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ kein Sauerstoffatom in der von den Chromatomen aufgespannten Dreiecksfläche, sondern beiderseits der Dreiecksfläche auf der Mittelsenkrechten. Die Abstände zwischen den Metallionen sind mit $\sim 2,95 \text{ \AA}$ deutlich kürzer als in oben erwähnten Carboxylaten, in denen die Cr^{3+} -Ionen einen Abstand von $3,2 \text{ \AA}$ aufweisen. Die in Messungen der magnetischen Suszeptibilität im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 K beim Chrom(III)-acetat festgestellte stark negative Curie-Weiss-Konstante von -93 K ist auf Austauschwechselwirkungen zwischen den Ionen des Trimers zurückzuführen^[30]. Durch Vervollkommnung der Messungen bis zu Temperaturen von 1 K konnte gezeigt werden, dass es sich nicht um ein gleichseitiges, sondern vielmehr um

ein gleichschenkliges Dreieck mit einer kürzeren Seite handelt^[31]. Die Austauschwechselwirkung kann durch einen Hamilton-Operator in folgender Weise beschrieben werden:

$$\hat{H} = -J_0(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_1) - 2J_1S_1S_2,$$

wobei S_1 , S_2 und S_3 die Spins eines jeden Cr^{3+} ($S = \frac{3}{2}$) darstellen. Sowohl der Hauptkopplungsparameter J_0 als auch der zusätzliche Kopplungsparameter J_1 zwischen S_1 und S_3 sind negativ (antiferromagnetisch) und es gilt $J_1/J_0 \ll 1$. Im Aufspaltungsmuster der Energiezustände äußert sich dieser zusätzliche Kopplungsparameter in einer zusätzlichen Aufspaltung der energetischen Zustände^[32].

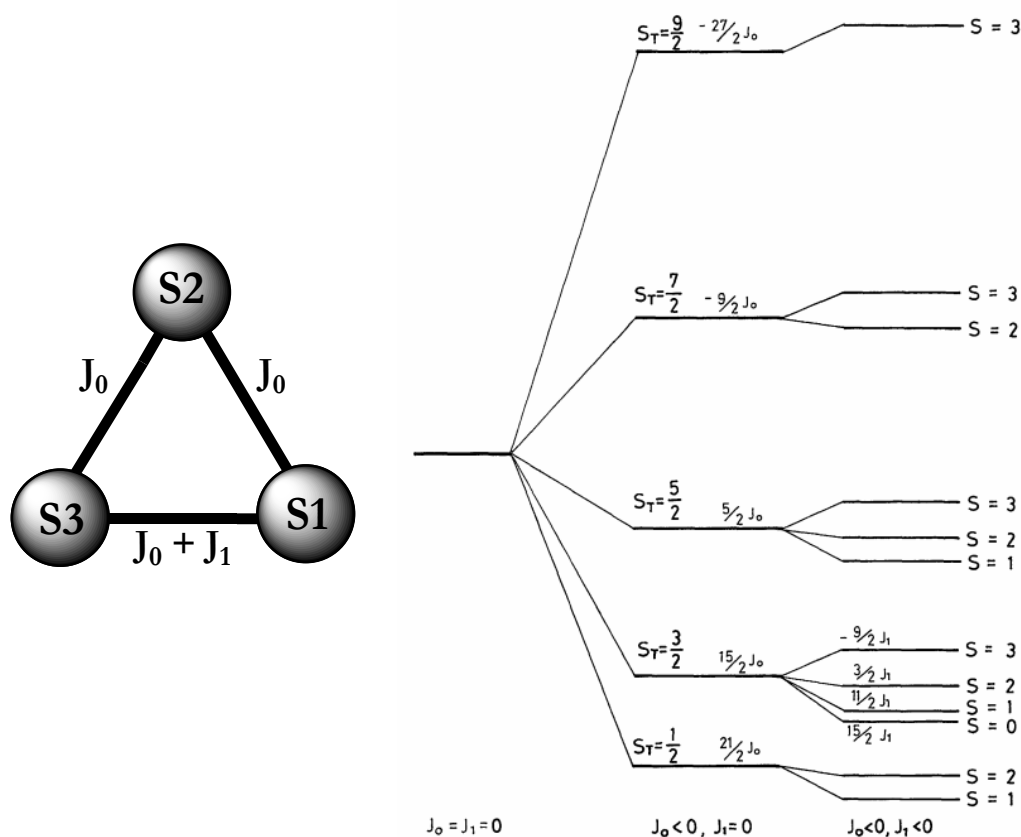


Abbildung 3-2: Aufspaltungsmuster der Spinzustände in einem gekoppelten Spinsystem von drei $S = 3/2$ -Ionen.

Ohne thermische Anregung ($T = 0 \text{ K}$) liegt das Trimer im Grundzustand mit einem Gesamtspin von $S = \frac{1}{2}$ vor. Der erste angeregte Zustand mit $S = \frac{3}{2}$ liegt $|3J_0|$ über dem Grundzustand, die weiteren Zustände mit $S = \frac{5}{2}$, $S = \frac{7}{2}$ und $S = \frac{9}{2}$ $|8J_0|$, $|15J_0|$ bzw. $|24J_0|$ über dem Grundzustand. Beim Anlegen eines starken externen Magnetfeldes spalten die energetischen Zustände weiter auf, so dass sich bei einer kritischen Feldstärke H_c ein Crossover des energetisch am tiefsten liegenden Zustands des $S = \frac{1}{2}$ -Levels mit demjenigen des $S = \frac{3}{2}$ -Levels auftritt, so dass nun das $S = \frac{3}{2}$ -Level das energetisch

bevorzugte ist. Bei dieser Feldstärke kommt es zu einem sprunghaften Ansteigen der Magnetisierung, entsprechend jetzt drei ungepaarten Spins. Eine weitere Steigerung der Feldstärke auf H_{c2} und H_{c3} führt zu weiteren Überschneidungen der energetisch bevorzugten Energieniveaus und damit einhergehenden Sprüngen in der Magnetisierungskurve.

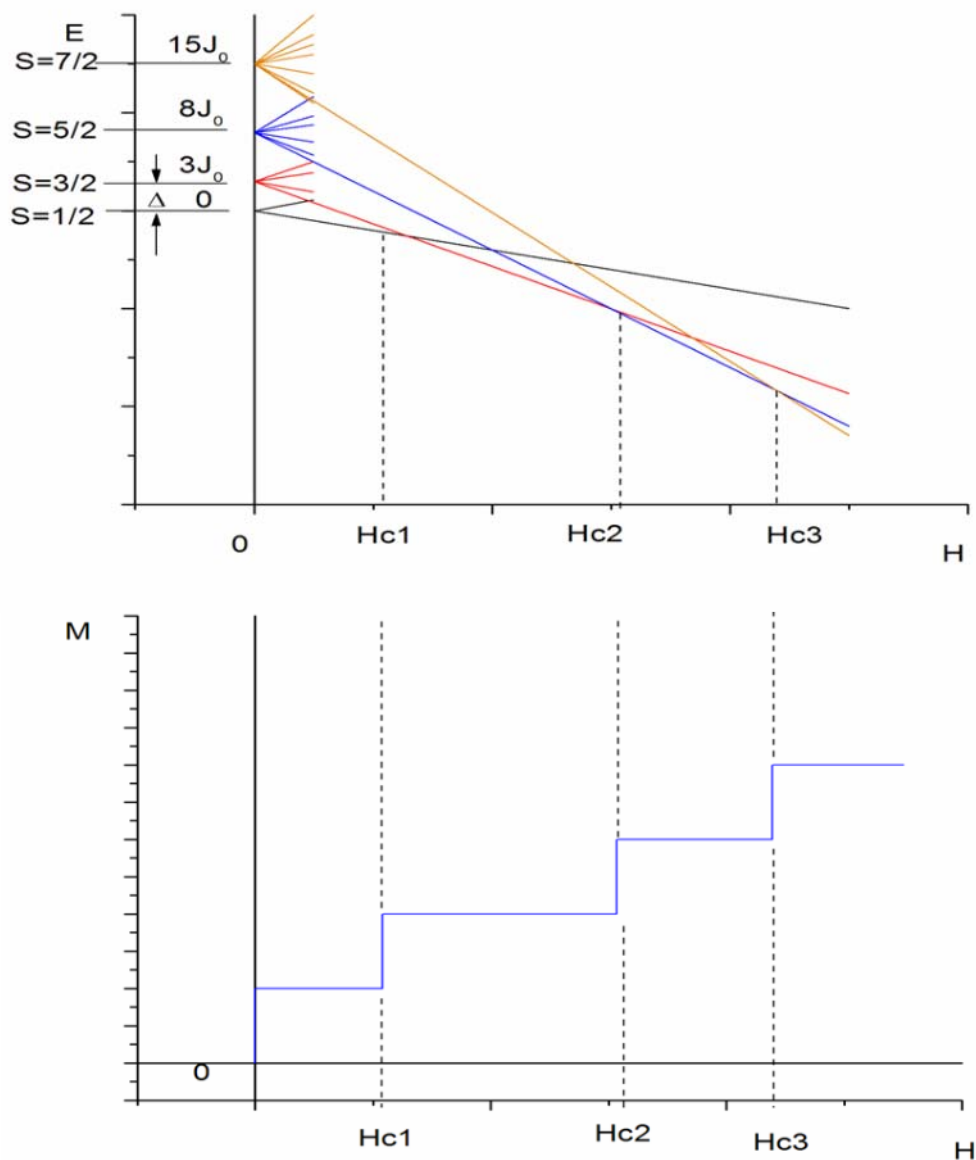


Abbildung 3-3: Crossover zwischen den Spinzuständen eines dreiatomigen Clusters bei Erhöhung des externen Magnetfeldes (oben) und der damit einhergehende Anstieg der Magnetisierung (unten).

3.2 Darstellung

[C₄mim]₂Cr₃Cl₉[OMe]₂: 4,529 g (28,6 mmol) CrCl₃ und 5,0 g (28,6 mmol) [C₄mim]Cl wurden in Anwesenheit einer katalytischen Menge (ca. 100 mg) CrCl₂ in Methanol* gelöst. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das violette Produkt der Zusammensetzung [C₄mim]CrCl₄ zur vollständigen Entfernung des Lösungsmittels bei 80 °C im Ölpumpenvakuum 24 Stunden getrocknet. Nach Zugabe von Methanol* fielen aus der entstandenen Lösung nach einigen Minuten dunkelviolette Kristalle aus. Durch Eintropfen der Lösung in *iso*-Propanol* ließ sich ein violettes Pulver erhalten. Sowohl die Kristalle als auch das Pulver sind luftstabil. Elementaranalyse (%): ber.: C 26,51; H 4,45; N 6,87; gef.: C 26,58; H 4,36; N 6,59.

[C₃mim]₂Cr₃Cl₉[OMe]₂: 8,29 g (31,1 mmol) CrCl₃ · 6H₂O und 5,0 g (31,1 mmol) [C₃mim]Cl wurden in 30 ml Methanol gelöst. Aus der zunächst grünen Lösung wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein Farbumschlag nach violett eintrat. Zur vollständigen Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt für 24 Stunden bei 80 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Bereits nach wenigen Sekunden nach Zugabe von Methanol* fielen feine, nadelförmige Kristalle aus der entstandenen Lösung aus, durch Zugabe von *iso*-Propanol* konnte die Fällung vervollständigt werden. Elementaranalyse (%): ber.: C 24,40; H 4,10; N 7,11; gef.: C 24,25; H 4,01; N 6,94.

[tbma]₂Cr₃Cl₉[OMe]₂: 5,65 g (21,2 mmol) CrCl₃ · 6H₂O und 5,0 g (21,2 mmol) [tbma]Cl wurden entsprechend [C₃mim]₂Cr₃Cl₉[OMe]₂ umgesetzt.

Elementaranalyse (%): ber.: C 35,86; H 7,09; N 2,99; gef.: C 35,85; H 6,96; N 2,96.

[P₄₄₄₁₄]₂Cr₃Cl₉[OMe]₂: 3,16 g (11,9 mmol) CrCl₃ · 6H₂O und 5,0 g (11,9 mmol) [P₄₄₄₁₄]Cl wurden entsprechend [C₃mim]₂Cr₃Cl₉[OMe]₂ umgesetzt.

Elementaranalyse (%): ber.: C 48,53; H 8,90; gef.: C 48,58; H 8,90.

* getrocknet über Natrium

* extra trocken, <50 ppm Wasser

3.3 Charakterisierung von $[C_4mim][CrCl_4]$

Die Verbindung $[C_4mim]CrCl_4$ lässt sich sowohl durch gemeinsames Lösen in Methanol von $[C_4mim]Cl$ und wasserfreiem Chrom(III)-chlorid (unter Zugabe einer katalytischen Menge $CrCl_2$)^[33] wie auch durch Verwendung von Chrom(III)-chlorid-Hexahydrat durch anschließendes Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei einer Temperatur von 80 °C erhalten. Eine Kristallisation der Substanz war nicht möglich. Elementaranalyse (%): ber.: C 28,85; H 4,45; N 8,41; gef.: C 28,54; H 4,75; N 8,12. Das Thermogramm der Verbindung ist in Abbildung 3-5 dargestellt, die genauen thermischen Kenngrößen sind in Tabelle 3-1 aufgelistet.

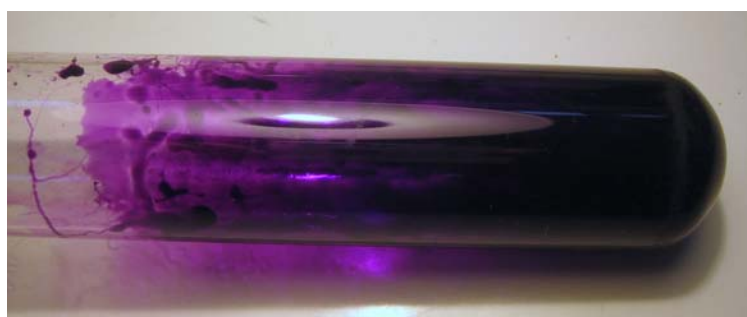


Abbildung 3-4: $[C_4mim]CrCl_4$.

Tabelle 3-1: Charakteristik der Glasübergänge in $[C_4mim][CrCl_4]$.

Segment	Onset	Mitte	Ende	$\Delta C_p \left[\frac{J}{g \cdot K} \right]$
1. Heizen	12,9 °C	15,2 °C	17,5 °C	0,245
1. Kühlen	27,6 °C	12,8 °C	-2,1 °C	0,210
2. Heizen	11,8 °C	14,4 °C	17,1 °C	0,280

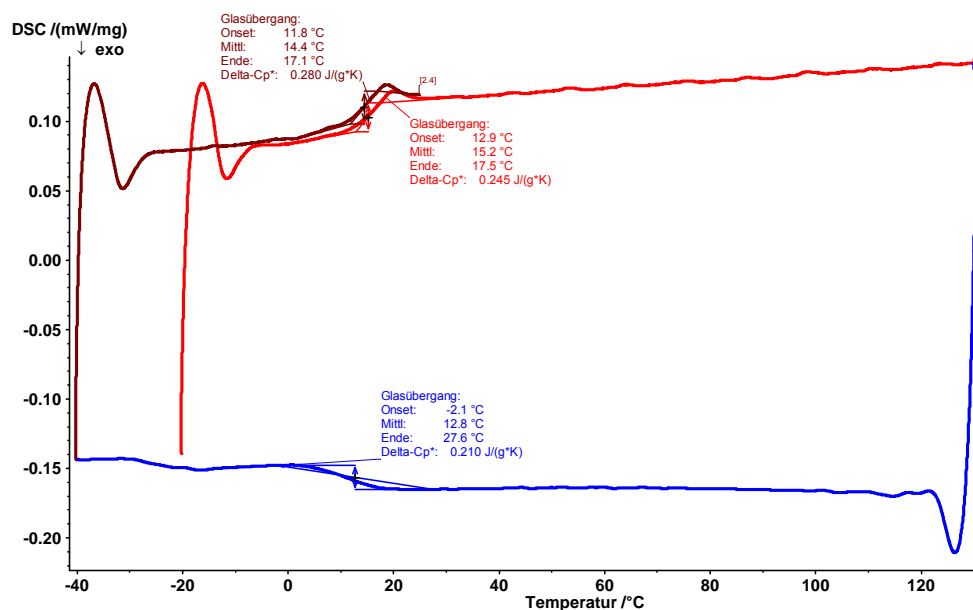


Abbildung 3-5: DSC-Thermogramm der Verbindung $[C_4mim][CrCl_4]$.

3.4 Kristallstruktur von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$

Die Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pccn$ (Nr. 56) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der Chrom(III)-Cluster ist aus drei eckenverknüpften, stark verzerrten $[\text{CrCl}_4]$ -Tetraedern aufgebaut. Dabei liegen die Winkel zwischen den beiden endständigen Chloriden sowie zwischen den verknüpfenden und terminalen Chloriden bei 95° , der Winkel zwischen den beiden überbrückenden Chloriden ist jedoch auf 162° aufgeweitet.

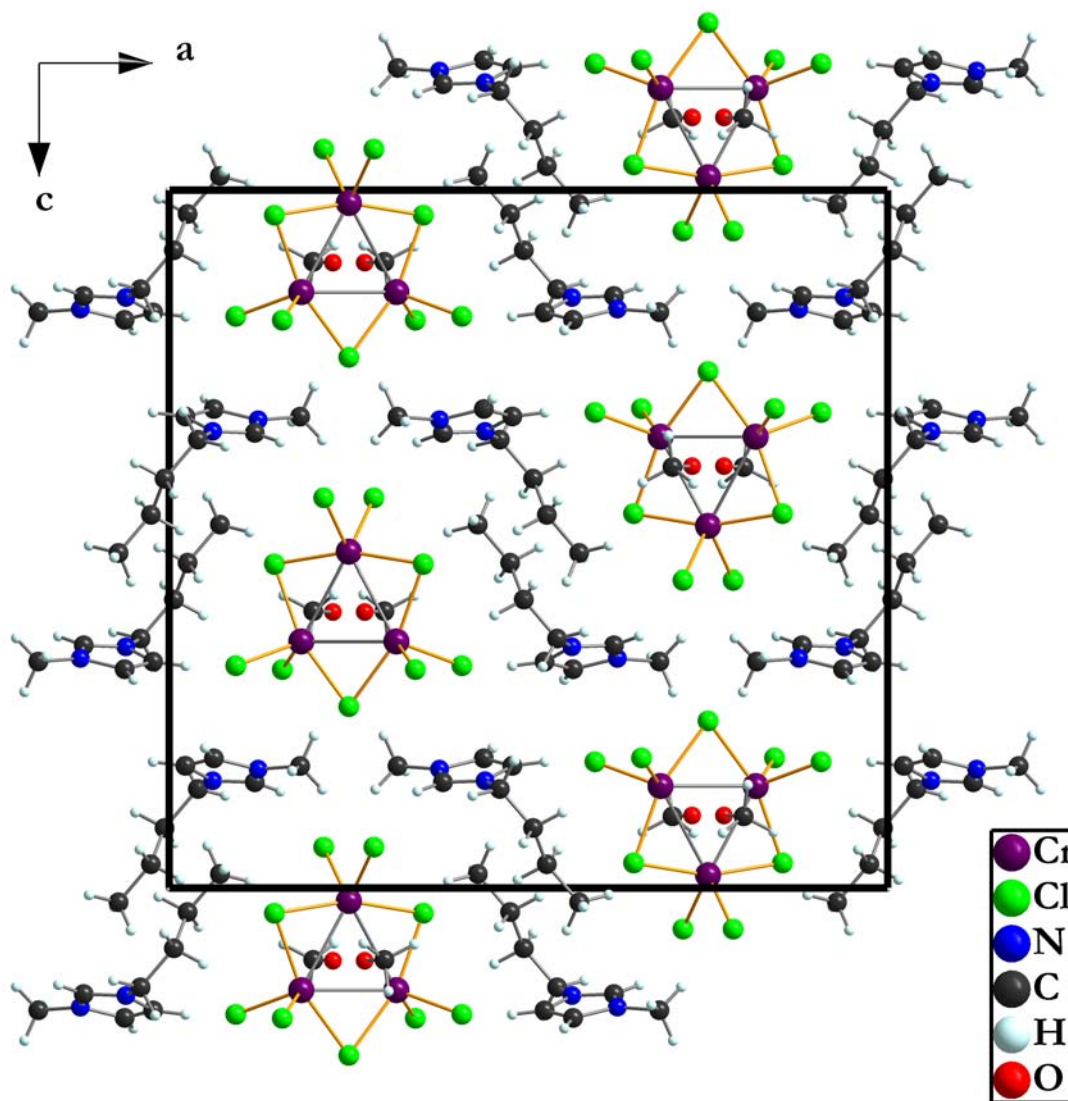


Abbildung 3-6: Blick auf die Kristallstruktur von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ mit eingezeichneter Elementarzelle entlang der b-Achse.

Interessanterweise sind die Chrom-Chrom-Abstände innerhalb des trinuklearen Clusters nicht gleich. Es finden sich vielmehr zwei kürzere Abstände zwischen Cr(1) und Cr(2) von $2,943(2)$ Å und ein etwas längerer Abstand zwischen Cr(1) und Cr(1) von $2,952(2)$ Å. parallel zur a-b-Ebene. Dieser Abstand vergrößert beim Absenken der Messtemperatur

von 298 K auf 170 K auf 2,981 Å, währenddessen die Distanz zwischen Cr(1) und Cr(2) nahezu unverändert bleibt (Abbildung 3-7). Die Winkel des Dreiecks weichen bei 298 K bis zu $\pm 0,2^\circ$ vom idealen Winkel von 60° ab, bei 170 K erhöht sich diese Differenz auf bis zu $\pm 0,7^\circ$. Beiderseits der von den drei Chromatomen aufgespannten Dreiecksfläche befindet sich jeweils ein Methanolat-Anion mit einem mittleren Chrom-Sauerstoff-Abstand von 2,05(3) Å.

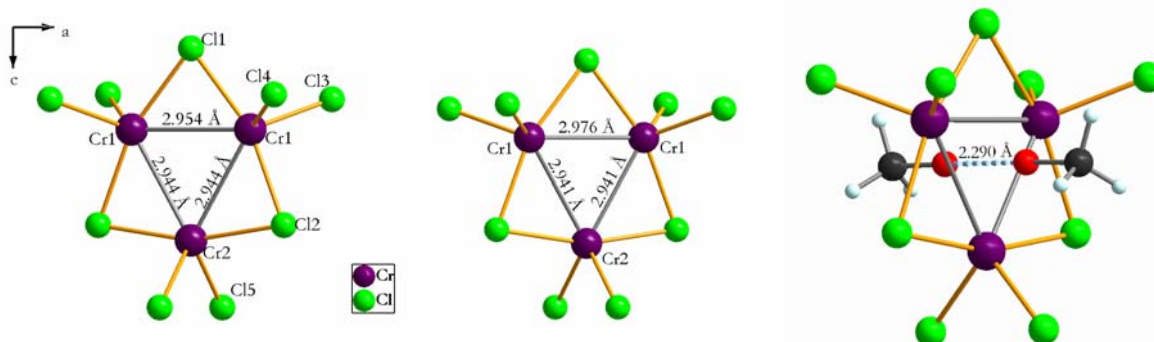


Abbildung 3-7: Abstände der Chrom-Atome in $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ bei 298 (links) und 170 K (Mitte), Lage der Methanolat-Anionen (rechts).

Die Dreieckscluster sind in der Elementarzelle entlang zwei ausgezeichneten Richtungen orientiert: senkrecht zur $[610]$ -Ebene bzw. senkrecht zur $[6\bar{1}0]$ -Ebene. Der Abstand parallel liegender Clustereinheiten beträgt 8,353 Å. Daraus resultiert ein Winkel zwischen den von den Chromclustern aufgespannten Dreiecksflächen von $45,8^\circ$. Der kürzeste Chrom-Chrom-Abstand zwischen Clustern unterschiedlicher Orientierung beträgt 7,564 Å.

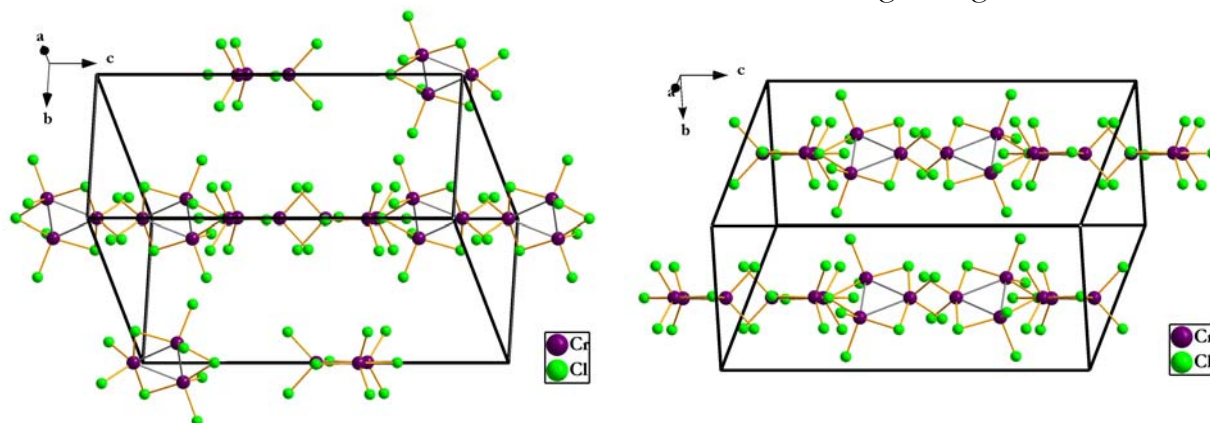


Abbildung 3-8: Blick auf die Elementarzelle von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ entlang $[611]$ (links) und $[611]$ (rechts).

Zwischen den Chromclustereinheiten sind die aromatischen Ringe des $[\text{C}_4\text{mim}]$ -Kations derart angeordnet, dass sie parallel zur längeren Seite des Dreiecks liegen. Entlang der beiden kürzeren Chrombindungen verlaufen die Butyl-Seitenketten und trennen die Clustereinheiten voneinander ab. Die asymmetrische Einheit enthält ein $[\text{C}_4\text{mim}]$ -Kation,

in dem die Butylseitenkette entlang der C5-C6-Bindung eine *gauche*-Konformation und entlang der C6-C7-Bindung eine *anti*-Konformation aufweist. Die Imidazoliumkationen werden durch Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Länge von 2,69 bis 2,98 Å zwischen den Chloriden und den Wasserstoffatomen des Kohlenstoffgerüsts in der Struktur fixiert.

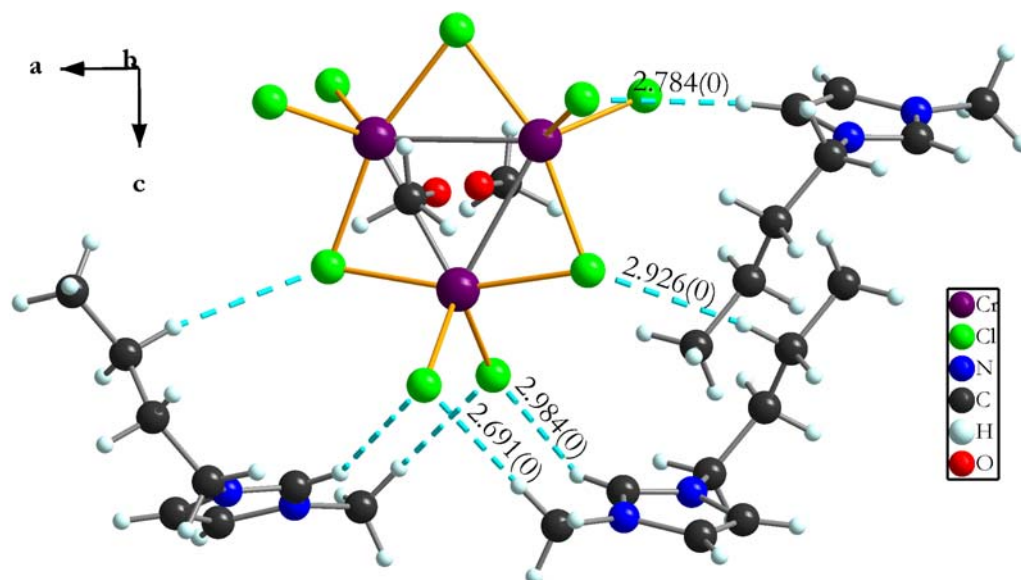


Abbildung 3-9: Lage der Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$.

Tabelle 3-2: Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel der Cr_3 -Einheiten in $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$.

Atome		Abstand [Å]	Atome		Winkel [°]	
Cr1	Cr1	2,954(2)	Cl3	Cr1	Cl4	96,383(5)
Cr1	Cr2	2,944(2)	Cl1	Cr1	Cl2	162,829(6)
Cr1	Cl1	2,378(2)	Cl1	Cr1	Cl4	94,471(5)
Cr1	Cl2	2,358(2)	Cl1	Cr1	Cl3	96,906(5)
Cr1	Cl3	2,252(2)	Cl2	Cr1	Cl3	95,299(6)
Cr1	Cl4	2,263(2)	Cl2	Cr1	Cl4	96,128(6)
Cr1	Cl2	2,358(2)	Cr1	Cr1	Cr2	59,885(3)
Cr2	Cl2	2,359(2)	Cr1	Cr2	Cr1	60,231(4)
Cr2	Cl5	2,265(2)	Cr1	Cr1	Cr2	59,885(3)
Cr1	O1	2,045(4)				
Cr1	O1	2,055(4)				

Tabelle 3-3: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$.

Donor...Akzeptor	H...Akzeptor	∠ Donor-H.....Akzeptor
C1 ...Cl5	H1 ...Cl5	C1 -H1 ...Cl2
3,617	2,691	162,27
C4 ...Cl4	H4 ...Cl4	C4 -H4 ...Cl1
3,708	2,784	172,83

Fortsetzung Tabelle 3-3: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$.

Donor...Akzeptor	H...Akzeptor	\angle Donor-H.....Akzeptor
C7 ...Cl2 3,888	H7 ...Cl2 2,926	C7 -H7 ...Cl2 171,51
C2 ...Cl5 3,833	H2 ...Cl5 2,984	C2 -H2 ...Cl3 152,56

3.5 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und Verfeinerung

Tabelle 3-4: Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$.

Verbindung	$[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$		
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9$		
Molmasse	815,56		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	<i>Pccn</i> (Nr. 56)		
Gitterkonstanten (IPDS)	a	20,517(3) Å	90,00°
	b	8,353(2) Å	90,00°
	c	19,928(3) Å	90,00°
Gitterkonstanten (Pulver)	a	20,50(2) Å	90,00°
	b	8,335(7) Å	90,00°
	c	19,94(4) Å	90,00°
Dichte	1,586 g/cm ³		
Zellvolumen	3415,2(11) Å ³		
Zahl der Formeleinheiten Z	4		
Temperatur	293(2) K		
Verwendete Strahlung	0,71073 Å (Mo-K α , Graphitmonochromator)		
F (000)	1651,8		
Absorptionskoeffizient	0,416		
Wichtung	0,001226/0,0000		
Absorptionskorrektur	numerisch		
Messbereich	1,99 < 2θ < 20,00		
Indexbereich	-22 < h < 22 -9 < k < 9 -20 < l < 22		
Reflexe gemessen	13462		
unabhängig	1592		
beobachtet	955		
R _{int}	0,135		
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97		
Anzahl Parameter	167		
R ₁ (beob./alle)	0,036 / 0,069		
wR2 (beob./alle)	0,055 / 0,059		
Goof = S	0,844		
Restelektronendichte max. / min	0,339 / -0,203 e-/Å ³		

3.6 Pulverdiffraktometrie

Die Richtigkeit der Strukturlösung und die Phasenreinheit des Produktes lassen sich durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigen.

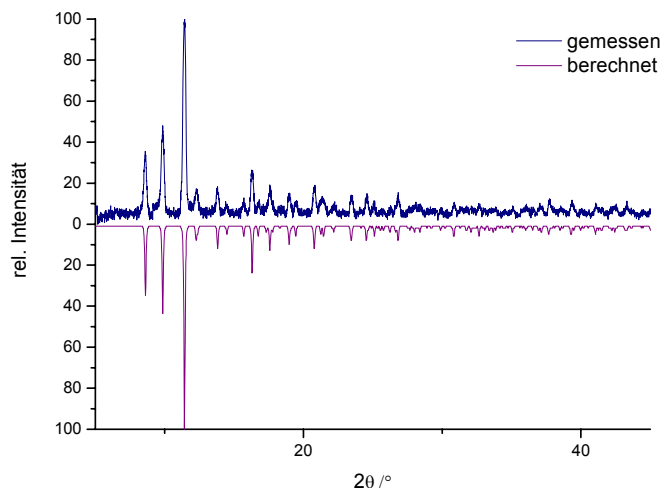


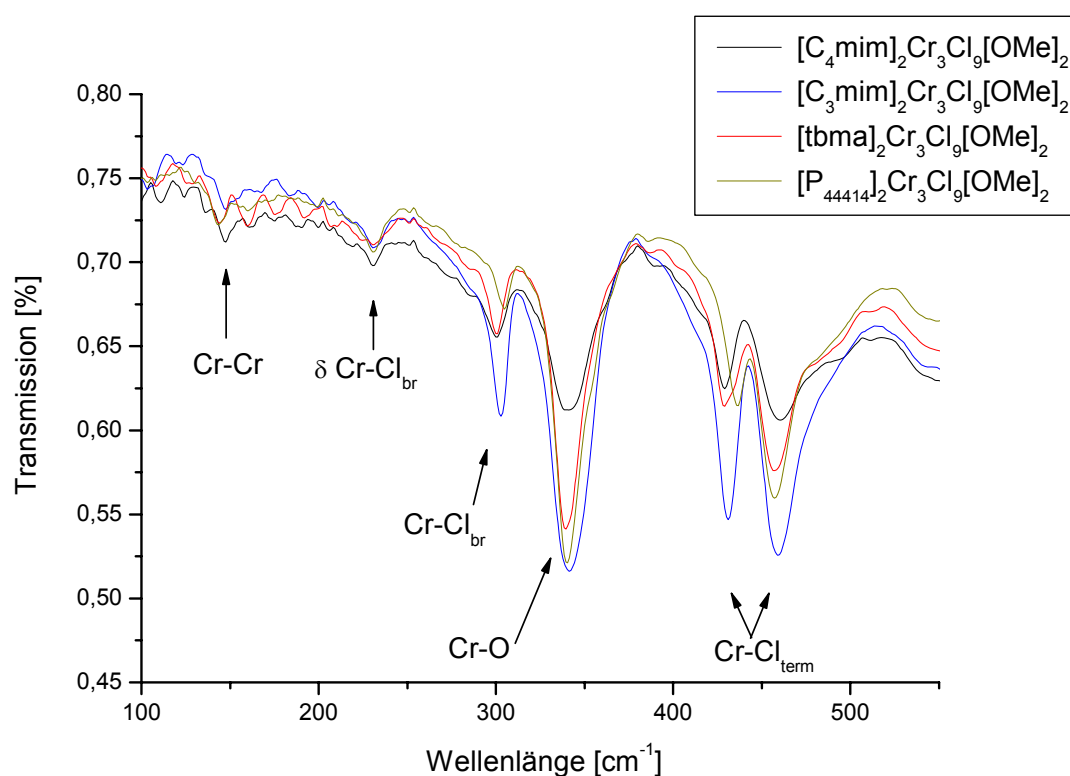
Abbildung 3-10: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms (CuK α) von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm.

3.7 Schwingungsspektroskopie

Abbildung 3-11 zeigt die FIR-Spektren der Verbindungen $[\text{C}_3\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$, $[\text{tbma}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ und $[\text{P}_{44414}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ im Vergleich mit dem FIR-Spektrum von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$. Dabei lassen sich die Chrom-Sauerstoff-, Chrom-Chlor- und Chrom-Chrom-Schwingungen den Absorptionsbanden im Schwingungsspektrum zuordnen^[34, 35]. Dies bestätigt das Vorhandensein des trinuklearen Chrom-Chlor-Bausteins in Analogie zur Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$, bei welcher eine Strukturlösung mittels Röntgeneinkristalldiffraktion durchgeführt werden konnte. Die CHNS-Verbrennungsanalyse bestätigt die durch die Summenformeln gegebene stoffliche Zusammensetzung. Eine Aufnahme von Raman-Spektren war auf Grund der starken Absorption der Proben und damit einhergehender Erwärmung nicht möglich.

Tabelle 3-5: Zuordnung der Absorptionsbanden im FIR-Spektrum von $[\text{C}_3\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$, $[\text{tbma}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$, $[\text{P}_{44414}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ und $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$.

Wellenzahl [cm^{-1}]				Intensität	Zuordnung
$[\text{C}_4\text{mim}]_2$	$[\text{C}_3\text{mim}]_2$	$[\text{tbma}]_2$	$[\text{P}_{44414}]_2$		
$\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$	$\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$	$\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$	$\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$		
147	147	144	144	w	ν (Cr-Cr)
161	136	160	161	w	ν (Cr-Cr)
230	230	230	230	w	δ (Cr-Cl) _{br.}
300	302	300	304	m	ν_s (Cr-Cl) _{br.}
340	340	340	340	vs	ν_{as} (Cr-O)
430	430	430	436	s	ν_s (Cr-Cl) _{term.}
460	458	457	458	s	ν_{as} (Cr-Cl) _{term.}

Abbildung 3-11: Vergleich der FIR-Spektren von $[\text{C}_3\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$, $[\text{tbma}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ und $[\text{P}_{44414}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ mit $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$

3.8 Magnetisches Verhalten

Zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse im Chromcluster wurden temperaturabhängige Messungen der Magnetisierung an $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ vorgenommen. An temperaturabhängigen Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigt sich im Bereich über 50 K ein paramagnetisches Verhalten der Verbindung. Eine Extrapolation des linearen Anteils in der Auftragung von $1/\chi$ gegen die Temperatur liefert eine Curie-Weiss-Temperatur $\Theta = -64 \text{ K}$, was auf eine antiferromagnetische Kopplung von Spins schließen lässt. Beim Unterschreiten einer Temperatur von 30 K steigt die Suszeptibilität stärker an, die antiferromagnetischen Wechselwirkungen nehmen stetig ab (Abbildung 3-12). Wird das magnetische Moment eines Chrom(III)-Ions aufgetragen, so zeigt sich bei einer Temperatur von 300 K ein effektives magnetisches Moment μ_{eff} pro Cr^{3+} von $3,46 \mu_{\text{B}}$. Dies ist geringfügig weniger als der spin-only-Wert für drei d-Elektronen von $3,88 \mu_{\text{B}}$. Mit abnehmender Temperatur sinkt auch das effektive magnetische Moment und strebt bei 2 K einem Wert von $1,88 \mu_{\text{B}}$ entgegen, welcher darauf hinweist, dass pro Cr_3Cl_9 -Einheit nunmehr nur noch ein ungepaartes Elektron vorhanden ist (Wert für ein ungepaartes d-Elektron: $1,73 \mu_{\text{B}}$). Die vorhandenen neun d-Elektronen werden also mit fallender Temperatur immer stärker in Metall-Metall-Bindungen involviert und in diesen lokalisiert, so dass nur noch ein Elektron verbleibt.

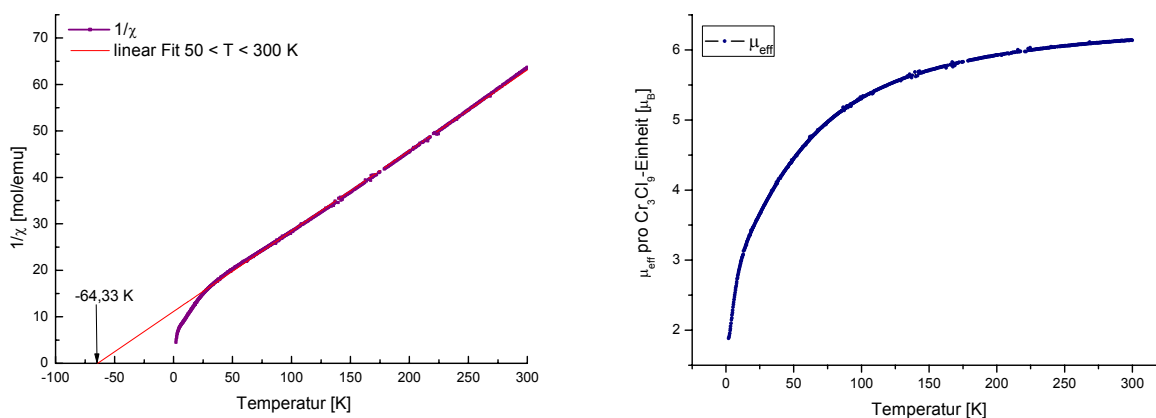


Abbildung 3-12: Temperaturabhängige Messung der reziproken Suszeptibilität (links) und des effektiven magnetischen Momentes (rechts) von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$.

Weiterhin gelang es in Zusammenarbeit mit J. Mydosh (II. Physikalisches Institut, Universität zu Köln), die Substanz bei sehr hohen Magnetfeldern von bis zu 60 T und Temperaturen von bis zu 0,5 K zu charakterisieren. Abbildung 3-13 zeigt den Verlauf der Magnetisierung gegen die Feldstärke bei Temperaturen von 4, 1,5 und 0,5 K. Hier ist das Plateau der Magnetisierungskurve (0,5 K) bei $\frac{1}{3} \mu_B$ pro Cr^{3+} zu erkennen, was mit einem Gesamtspin von $S = \frac{1}{2}$ pro Trimer korreliert. Durch weitere Erhöhung des externen Magnetfeldes lassen sich die Übergänge in den $S = \frac{5}{2}$ und in den $S = \frac{7}{2}$ Zustand detektieren (Abbildung 3-14). Im Anfangsstadium des Magnetisierungsprozesses ($0 \text{ T} < H < 2,2 \text{ T}$) wird der Grundzustand $S = \frac{1}{2}$ gesättigt. Bei einer Feldstärke von 9 T tritt der erste Crossover der Zustände $S = \frac{1}{2}$ und $S = \frac{3}{2}$ auf. Bis zu einer Feldstärke von 14,2 T wird jetzt der $S = \frac{3}{2}$ -Zustand magnetisch gesättigt und bei einer Feldstärke von 42,8 T findet ein Crossover der Zustände $S = \frac{3}{2}$ und $S = \frac{5}{2}$ statt. Der Übergang vom $S = \frac{5}{2}$ - in den $S = \frac{7}{2}$ -Zustand tritt bei einer Feldstärke von 56,3 T auf. Diese Ergebnisse korrelieren sehr gut mit den theoretischen Voraussagen. Im Vergleich zu den von Yosida et al. untersuchten Chromcarboxylaten liegen die Spin-Crossover-Feldstärken bei weitaus geringeren Feldstärken^[36]. Da dort nur bis zu einer Feldstärke von 40 T gemessen wurde, konnte lediglich der Übergang vom $S = \frac{1}{2}$ - in den $S = \frac{3}{2}$ -Zustand bei $H = 27,2 \text{ T}$ detektiert werden. Des Weiteren zeigt sich in der Messung von $[\text{C}_3\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ eine weniger starke Ausprägung der Plateaus verglichen mit $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ (Abbildung 3-14). Hier kommt es auf Grund der geringeren Größe des die Cr^{3+} -Trimere trennenden organischen Kations zu einer verstärkten Wechselwirkung der Dreieckscluster untereinander.

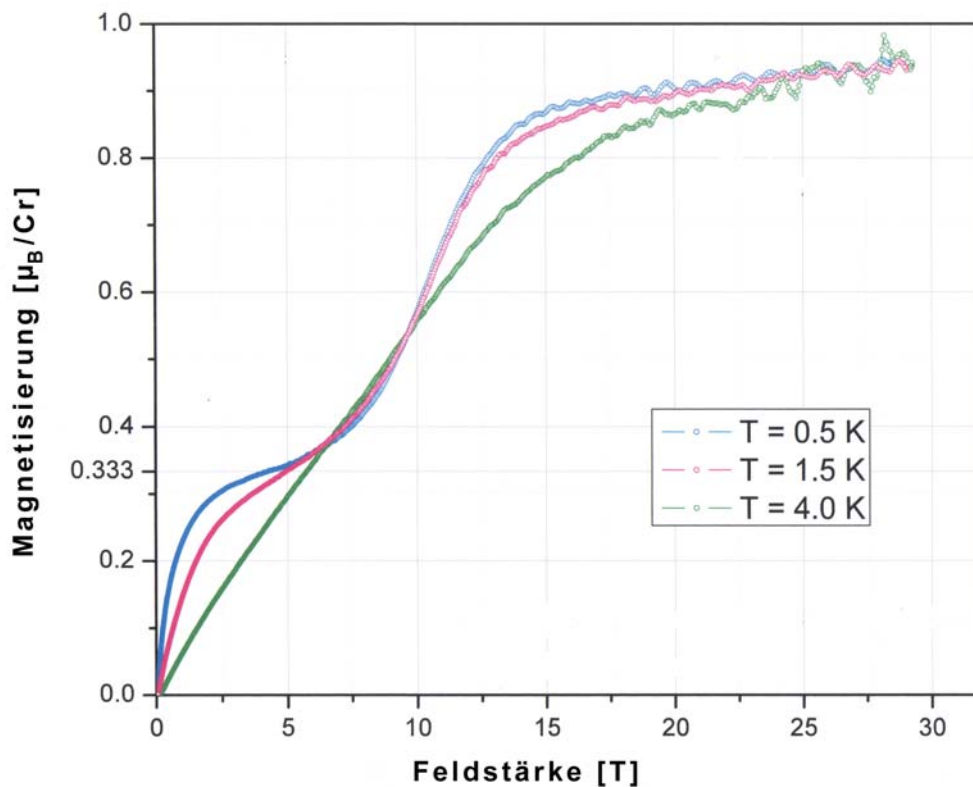


Abbildung 3-13: Abhängigkeit der Magnetisierung von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ von der Feldstärke bei verschiedenen Temperaturen^[37]

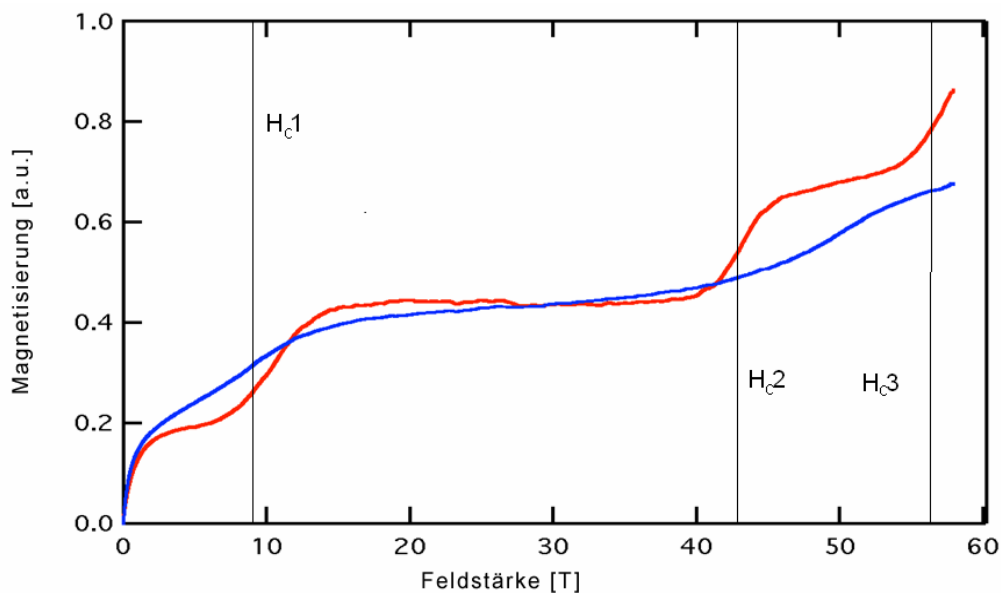


Abbildung 3-14: Abhängigkeit der Magnetisierung von der Feldstärke bei einer Temperatur von 0,5 K in $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ (rot) und $[\text{C}_3\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ (blau)^[37].

3.9 Dielektrische Eigenschaften

Gleichzeitig zeigt sich bei mit der Änderung der Magnetisierung auch eine Änderung der elektrischen Polarisation, ohne dass das angelegte elektrische Feld verändert wurde. In den voneinander isolierten Chromdreiecken werden durch das angelegte Magnetfeld Ringströme erzeugt, welche sich in einer dielektrischen Antwort des Systems auf das externe Magnetfeld äußert. Bulaevski et al.^[38] haben in theoretischen Berechnungen gezeigt, dass einerseits der elektrischen wie auch der magnetische Anteil der Spinzustände im Magnetfeld aufgespalten werden und dass es andererseits zu einem Crossover zwischen elektrischen und magnetischen Anteilen kommen kann.

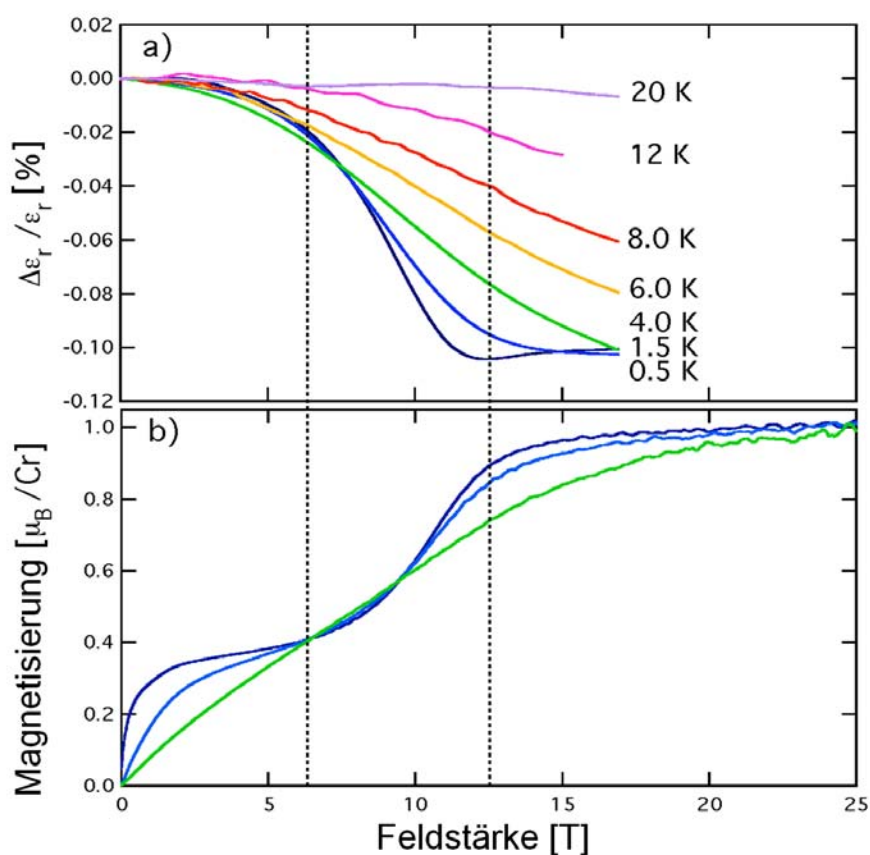


Abbildung 3-15: Änderung der dielektrischen Konstante im $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ als Reaktion auf das externe Magnetfeld zwischen H_{c1} und H_{c2} ^[37].

3.10 Quantenchemische Rechnungen

Die Ergebnisse der physikalischen Messungen können auch durch theoretische Berechnungen untermauert werden. In Extended-Hückel-Rechnungen wurde die Gesamtzustandsdichte und die Beiträge der Chrom-d und Chlor-p Zustandsdichten berechnet. Dabei wird die Zustandsdichte jeweils 1,5 eV ober- und unterhalb des Fermi-Niveaus von den Chrom-d-Zuständen dominiert, mit einer leichten Beimischung von Chlor-p-Anteilen. Die Zustände unterhalb des Fermi-Niveaus sind dabei mit Elektronen besetzt, so dass von einer bindenden Wechselwirkung zwischen den Metallzentren ausgegangen werden kann. In der Projektion der Überlappungspopulationen ist eine starke, bindende Cr-Cr-Wechselwirkung bei -11,5 eV zu erkennen. Das bindende Orbital erstreckt sich hierbei über das gesamte Dreieck, die beiden Elektronen verbinden die drei Chrom-Atome in einer 3-Zentren-2Elektronen Bindung. Die beiden energetisch darüber liegenden besetzten Orbitale enthalten eine Knotenebene, weisen aber immer noch bindenden Charakter auf. Bei -10,5 eV liegt ein besetztes antibindendes Orbital. Das letzte verbleibende Elektron befindet sich in einem bindenden Orbital nahe dem Fermi-Niveau bei -10,3 eV. Somit ergibt sich (bei einer Temperatur von 0 K) eine Bindungsordnung von 2,5 für den dreiatomigen Cluster. Mit zunehmender Energie (Temperatur) wird auch das stark antibindende Orbital bei -10,0 eV besetzt, so dass die Bindungsstärken innerhalb des Clusters schnell abnehmen.

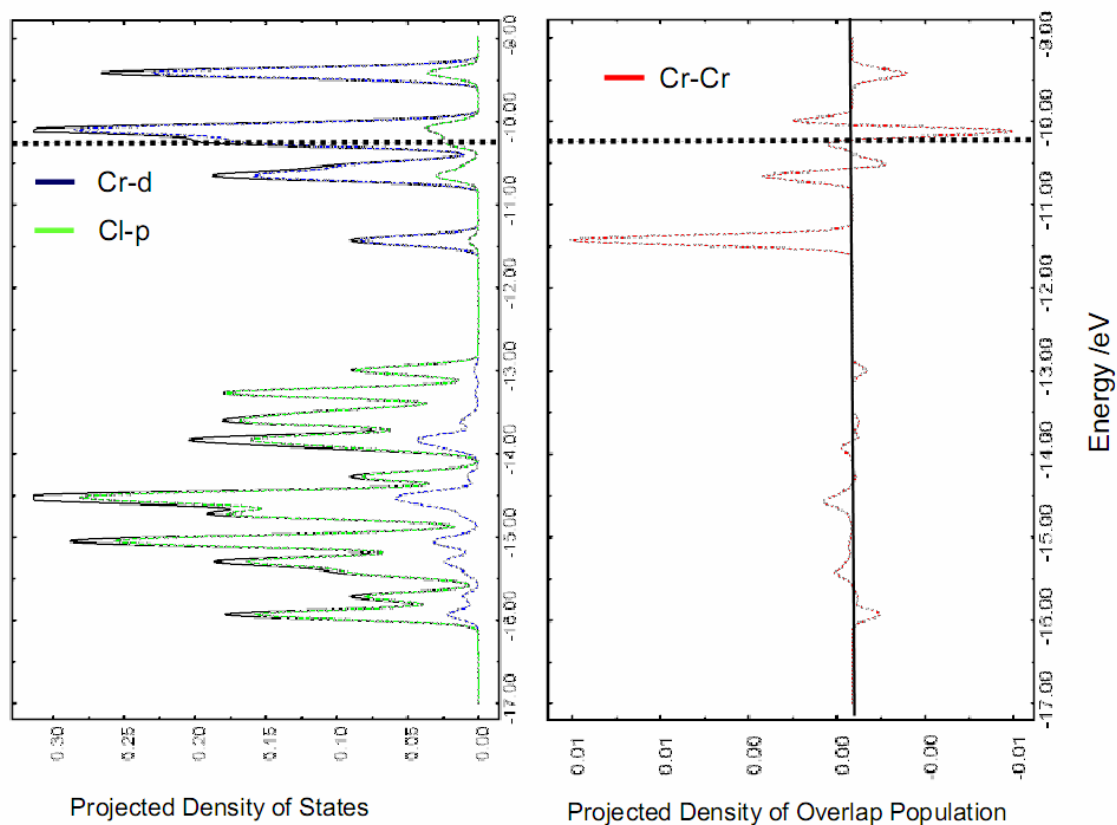


Abbildung 3-16: Projektion der Zustandsdichtefunktion (links) und der Überlappungspopulation (rechts) der Orbitale in einer Cr_3Cl_9 -Einheit.

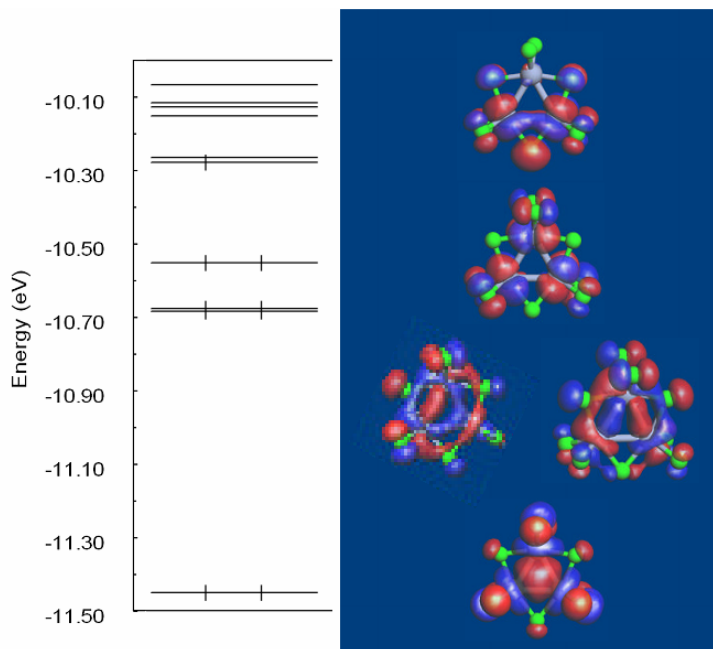


Abbildung 3-17: Darstellung der Orbitale einer Cr_3Cl_9 -Einheit mit ihrer energetischen Lage.

3.11 Zusammenfassung und Diskussion

In den dargestellten Verbindungen $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$, $[\text{C}_3\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$, $[\text{tbma}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ und $[\text{P}_{44414}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$ ist ein aus drei Cr^{3+} -Kationen aufgebauter Cluster das herausragende Strukturelement. Der mittlere Chrom-Chrom-Abstand von 2,94 Å ist hier kürzer als in den dreikernigen Chrom(III)-carboxylaten $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[28] oder $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[29], in denen die drei Metallzentren einen Abstand von 3,2 Å aufweisen. Kürzere Chrom(III)-Chrom(III)-Abstände sind in der Heterocuban-Verbindung tetrakis(μ_3 -oxo)-(η-cyclopentadienylchrom(III)) oder in der Verbindung tris(μ_2 -chloro)-tris(η-cyclopentadienyl)(μ_3 -methyliden)-trichrom(III)^[39] zu finden. Im Vergleich mit der elektronenreicheren Verbindung Bis(tetraethylammonium)bis(μ_3 -selenido)-decacarbonyltrichrom(III)^[40], bei welcher ein trinuklearer Chrom-Cluster von jeweils einem Selenatom ober- und unterhalb der Dreiecksfläche überkappt wird, sind hier kaum Unterschiede in den Chrom-Chrom-Abständen zu bemerken. Der mittlere Chrom-Chlor-Abstand ist mit 2,314 Å kürzer als im Chrom(III)-chlorid^[41] (mittlerer Cr-Cl-Abstand: 2,348 Å), in welchem Chrom oktaedrisch von Chlor koordiniert ist. Die Tatsache, dass die Koordinationszahl von 6 auf 4 erniedrigt ist, erklärt jedoch die Erniedrigung der Chrom-Chlor-Abstände. Die Bindungsverhältnisse in dem spinfrustrierten $[\text{Cr}(\text{III})_3]$ -System konnten durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei Temperaturen von bis zu 0,5 K aufgeklärt werden. So zeigt sich bei diesen Temperaturen die Einbeziehung von acht der neun 3d-Elektronen in Metall-Metall-Bindungen, welche mit steigender Temperatur an Stärke verlieren. Durch Hochmagnetfeldmessungen konnten die Spinzustände des Systems soweit aufgespalten werden, dass sich der Crossover der aufgespaltenen Energielevels durch Plateaus in der Magnetisierungskurve bemerkbar macht. Dieses Verhalten ist umso ausgeprägter, je besser die Chromdreieckseinheiten voneinander durch größere Kationen getrennt sind. Die durch quantenmechanische Rechnungen vorhergesagten Bindungsverhältnisse stehen in Einklang mit den experimentellen Daten.

4 Vanadium(III) in Ionischen Flüssigkeiten $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$

4.1 Einleitung

Von den binären Halogeniden des Vanadiums eignet sich VCl_3 gut für die Umsetzung mit imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten. So zersetzt sich VCl_4 bereits bei Raumtemperatur wohingegen VCl_2 ein starkes Reduktionsmittel darstellt^[33], so dass in beiden Fällen das Kation der IL zerstört würde. Das Vanadium besitzt in seiner dreiwertigen Form eine d^2 Elektronenkonfiguration. Die bevorzugte Koordinationszahl in Verbindungen ist sechs. So liegen im Triethylbenzylammoniumhexachlorovanadat(III)^[42] isolierte $[\text{VCl}_6]^{3-}$ Einheiten vor, welche im Tetraphenylphosphonium-^[43] oder Tetraethylammoniumnonachlorodivanadat(III)^[44] paarweise über eine gemeinsame Fläche miteinander verbunden sind. Ebenso sind tetraedrisch koordinierte Vanadium(III)-verbindungen bekannt, wie z.B. im Tetraphenylphosphonium-tetrachlorovanadat(III)^[45].

4.2 Darstellung

Einzelne nadelförmige, dunkelrotviolette Einkristalle von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$ konnten aus einem Ansatz der Zusammensetzung 1 g $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ (5,72 mmol; 3 eq.) und 0,30 g VCl_3 (1,91 mmol; 1 eq.) isoliert werden. Dieser wurde zunächst für 24 Stunden auf 130 °C geheizt und danach mit 3 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine Reproduktion der Verbindung aus der stöchiometrischen Zusammensetzung von 0,50 g (2,86 mmol; 3 eq.) $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ und 0,30 g (1,91 mmol; 2 eq.) VCl_3 verlief erfolgreich.

Elementaranalyse (%): ber.: C 34,37; H 5,41; N 10,02; gef.: C 35,11; H 5,64; N 10,19.

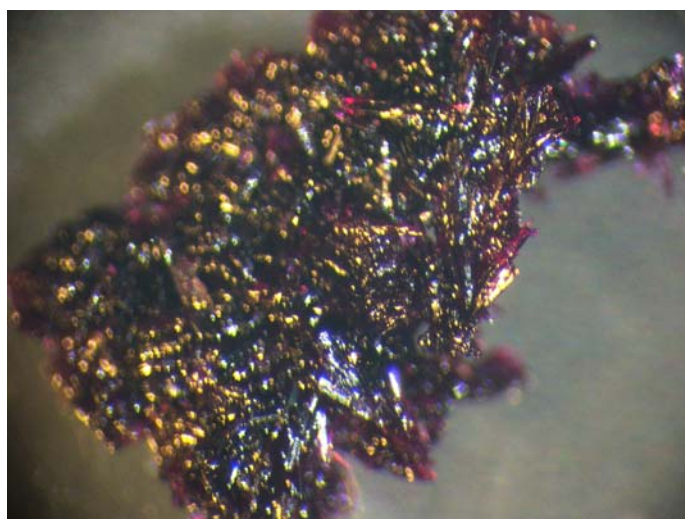


Abbildung 4-1: Kristalle von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$.

4.3 Kristallstruktur

Die Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$ kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe Pc mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte als racemischer Zwillings mit einem BASF-Faktor von 0,20589. Die asymmetrische Einheit enthält vier Vanadium(III)-Ionen, welche von jeweils sechs Chloriden verzerrt oktaedrisch koordiniert sind. Dabei sind jeweils zwei dieser Oktaeder über eine gemeinsame Fläche zu einem Dimer verbunden. Die Abstände der drei terminalen Chloride (Cl#1, Cl#2, Cl#3) vom Metallzentrum sind im Durchschnitt 2,31 Å, wobei zwei davon einen etwas kürzeren Abstand von 2,30 Å und ein Chlorid einen Abstand von 2,33 Å zum Vanadium besitzen. Die drei verbrückenden Chloride (Cl1, Cl2, Cl3 bzw. Cl4, Cl5, Cl6) liegen in einem Abstand von 2,46 – 2,49 Å zu beiden Vanadiumionen. Die Distanz der beiden Metallionen in einem Dimer beträgt 3,29 Å. Die Cl-V-Cl Winkel weichen in geringem Maße von den Winkeln des idealen Oktaeders ab, sie sind zwischen verbrückenden Chloriden auf bis zu 77° gestaucht und zwischen den endständigen Chloriden auf bis zu 96° aufgeweitet.

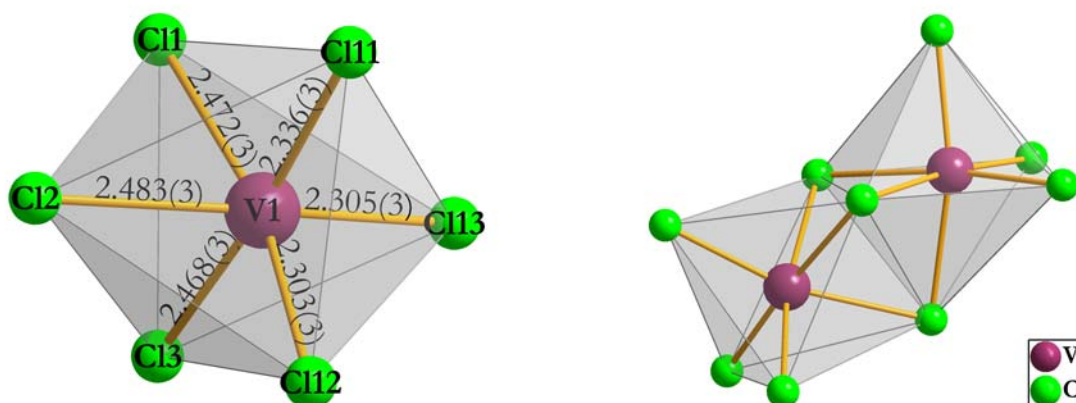


Abbildung 4-2: Lokale Umgebung des Vanadium(III)-ions (links) und Verknüpfung von zwei VCl_6 -Oktaedern zur $[\text{V}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ Einheit (rechts).

Tabelle 4-1: Ausgewählte Abstände und Winkel in den $[\text{V}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ Einheiten.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
V1 Cl12	2,3052	Cl12 V1 Cl13	96,238	Cl3 V1 Cl2	83,143
V1 Cl13	2,3071	Cl12 V1 Cl11	93,287	Cl1 V1 Cl2	77,850
V1 Cl11	2,3388	Cl12 V1 Cl3	93,027	Cl23 V2 Cl22	97,698
V1 Cl3	2,4660	Cl12 V1 Cl1	167,431	Cl23 V2 Cl21	90,559
V1 Cl1	2,4730	Cl12 V1 Cl2	90,319	Cl23 V2 Cl3	90,927
V1 Cl2	2,4851	Cl13 V1 Cl11	92,809	Cl23 V2 Cl2	170,029
V2 Cl23	2,2908	Cl13 V1 Cl3	88,252	Cl22 V2 Cl21	93,905

Fortsetzung Tabelle 4-1: Ausgewählte Abstände und Winkel in den $[V_2Cl_9]^{3-}$ Einheiten.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
V2 Cl22	2,2988	Cl13 V1 Cl1	94,889	Cl22 V2 Cl3	90,932
V2 Cl21	2,3327	Cl13 V1 Cl2	169,451	Cl22 V2 Cl2	90,817
V2 Cl3	2,4451	Cl11 V1 Cl3	173,446	Cl21 V2 Cl3	174,705
V2 Cl2	2,4778	Cl11 V1 Cl1	91,987	Cl21 V2 Cl2	94,041
V2		Cl11 V1 Cl2	95,063	Cl3 V2 Cl2	83,726
V2		Cl3 V1 Cl1	81,477		
V3 Cl32	2,2971	Cl32 V3 Cl33	96,625	Cl6 V3 Cl4	82,540
V3 Cl33	2,3099	Cl32 V3 Cl31	92,815	Cl5 V3 Cl4	78,513
V3 Cl31	2,3346	Cl32 V3 Cl6	91,426	Cl43 V4 Cl42	96,146
V3 Cl6	2,4581	Cl32 V3 Cl5	168,426	Cl43 V4 Cl41	93,385
V3 Cl5	2,4758	Cl32 V3 Cl4	91,434	Cl43 V4 Cl6	89,962
V3 Cl4	2,4913	Cl33 V3 Cl31	92,621	Cl43 V4 Cl4	169,974
V4 Cl43	2,2943	Cl33 V3 Cl6	89,960	Cl42 V4 Cl41	94,177
V4 Cl42	2,3008	Cl33 V3 Cl5	92,672	Cl42 V4 Cl6	92,144
V4 Cl41	2,3274	Cl33 V3 Cl4	169,134	Cl42 V4 Cl4	90,860
V4 Cl6	2,4671	Cl31 V3 Cl6	174,750	Cl41 V4 Cl6	172,490
V4 Cl4	2,4796	Cl31 V3 Cl5	93,634	Cl41 V4 Cl4	93,246
V1 V2	3,2850	Cl31 V3 Cl4	94,256	Cl6 V4 Cl4	82,598
V3 V4	3,2886	Cl6 V3 Cl5	81,674		

Kristallographisch identische $[V_2Cl_9]^{3-}$ -Einheiten liegen auf zur a-Achse parallelen Geraden (Abbildung 4-3).

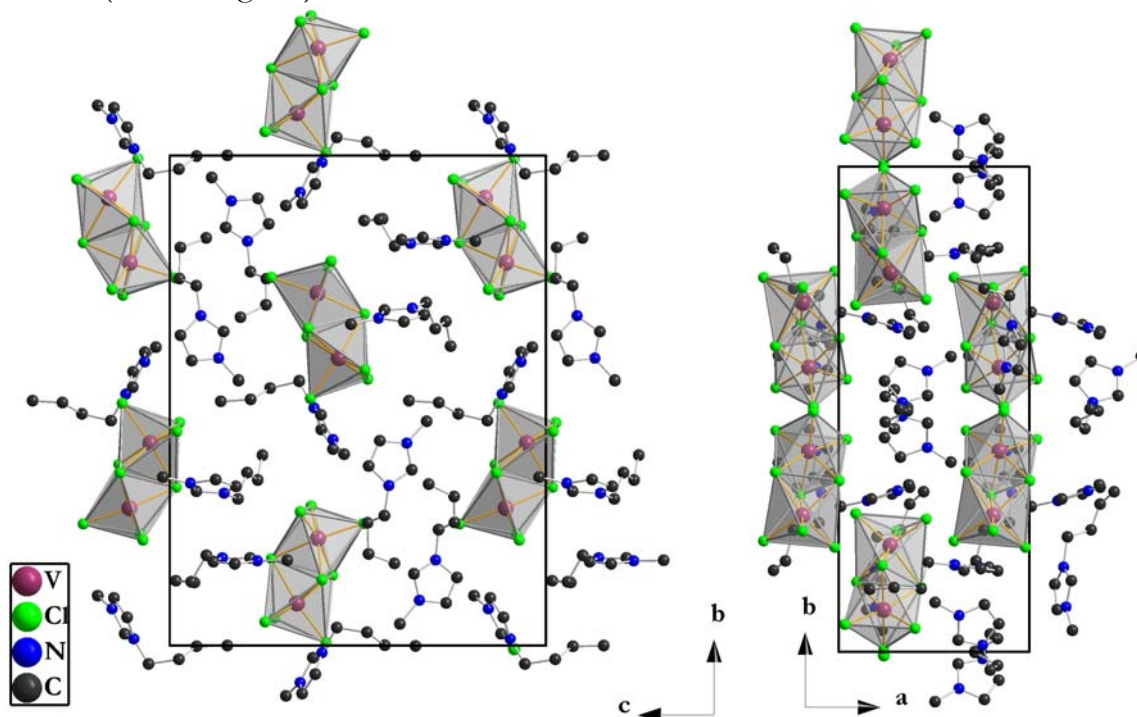
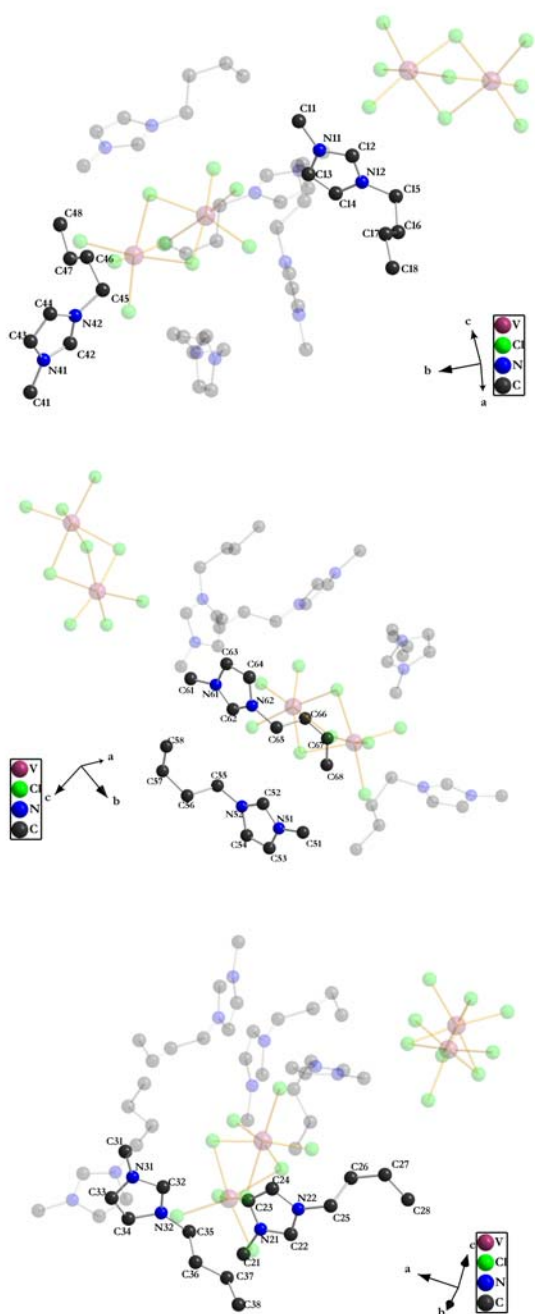


Abbildung 4-3: Blick auf die Kristallstruktur von $[C_4mim]_3[V_2Cl_9]$ mit eingezeichneter Elementarzelle entlang der a-Achse (links) und entlang der c-Achse (rechts).



Von den sechs Imidazolium-Kationen lassen sich zwei Paare durch eine Punktspiegelung ineinander überführen, die verbleibenden zwei $[\text{C}_4\text{mim}]$ -Kationen sind nicht ineinander überführbar. Die Butyl-Seitenketten im Paar $[\text{C}_4\text{mim}](1)/[\text{C}_4\text{mim}](4)$ besitzen eine *gauche-trans*-Konformation, im Paar $[\text{C}_4\text{mim}](5)/[\text{C}_4\text{mim}](6)$ eine *trans-gauche*-Konformation. In den beiden nicht ineinander überführbaren Kationen $[\text{C}_4\text{mim}](2)$ und $[\text{C}_4\text{mim}](3)$ findet sich eine *trans-gauche*-Konformation im $[\text{C}_4\text{mim}](2)$ bzw. eine *trans-trans*-Konformation entlang der Bindungen C#5-C#6 und C#6-C#7 im $[\text{C}_4\text{mim}](3)$. Diese Tatsache bestätigt die Richtigkeit der Strukturlösung in der azentrischen Raumgruppe Pc statt in der entsprechenden zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2/c$.

Abbildung 4-4: Lage und Konformation der $[\text{C}_4\text{mim}]$ -Kationen in der asymmetrischen Einheit von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$.

In der Kristallstruktur von $[C_4mim]_3[V_2Cl_9]$ existiert ein dreidimensional aufgebautes Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Chloriden der $[V_2Cl_9]^{3-}$ -Einheiten und den Wasserstoffatomen des $[C_4mim]^+$ -Kations. Dabei sind die Wasserstoffatome des Imidazoliumringes ebenso beteiligt wie die Methylenprotonen der Butylkette.

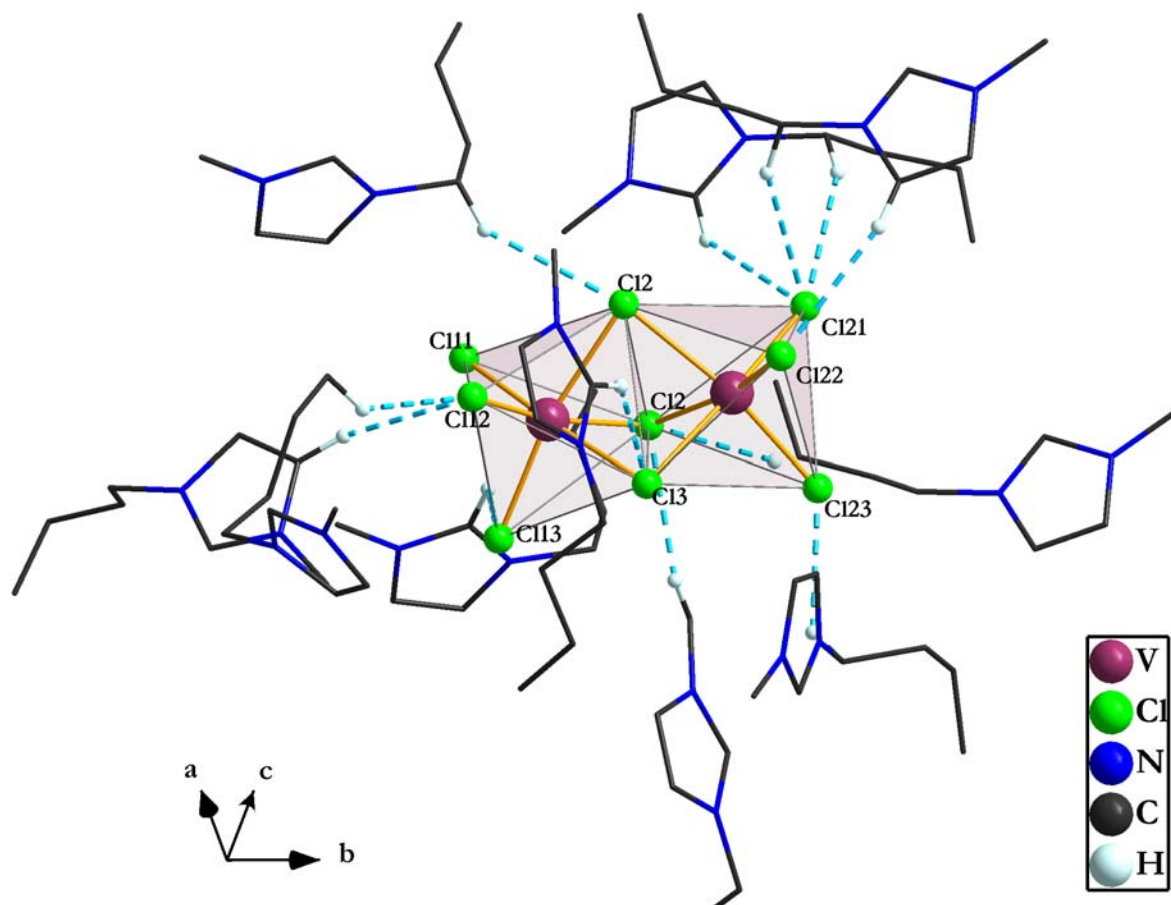


Abbildung 4-5: Lage der Wasserstoffbrückenbindungen im $[C_4mim]_3[V_2Cl_9]$.

Tabelle 4-2: Wasserstoffbrückenbindungen im $[C_4mim]_3[V_2Cl_9]$ um das Anion $[V_2(1-2)Cl_9]^{3-}$.

Donor...Akzeptor	H...Akzeptor	\sphericalangle Donor-H.....Akzeptor
C32 ...Cl3	H32 ...Cl3	C32 -H32 ...Cl3
3,574(8)	2,821(2)	138,8(5)
C55 ...Cl21	H55B ...Cl21	C55 -H55B ...Cl21
3,67(1)	2,803(2)	149,7(7)
C65 ...Cl21	H65A ...Cl21	C65 -H65A ...Cl21
3,71(1)	2,846(3)	149,6(7)
C45 ...Cl2	H45B ...Cl2	C45 -H45B ...Cl2
3,67(1)	2,838(3)	144,9(7)
C52 ...Cl21	H52 ...Cl21	C52 -H52 ...Cl21
3,48(1)	2.687(3)	144,5(7)

Fortsetzung Tabelle 4-2: Wasserstoffbrückenbindungen im [C₄mim]₃[V₂Cl₉] um das Anion [V₂(1-2)Cl₉]³⁻.

Donor...Akzeptor	H...Akzeptor	∠ Donor-H.....Akzeptor
C25 ...Cl23 3,526(7)	H25B ...Cl23 2,762(3)	C25 -H25B ...Cl23 136,1(4)
C64 ...Cl22 3,72(1)	H64 ...Cl22 2,833(3)	C64 -H64 ...Cl22 159,9(8)
C53 ...Cl12 3,54(1)	H53 ...Cl12 2,661(3)	C53 -H53 ...Cl12 159,1(8)
C31 ...Cl1 3,46(1)	H31B ...Cl1 2,805(2)	C31 -H31B ...Cl1 126,3(6)
C42 ...Cl13 3,41(1)	H42 ...Cl13 2,910(3)	C42 -H42 ...Cl13 115,4(7)
C67 ...Cl1 3,73(2)	H67B ...Cl1 2,864(2)	C67 -H67B ...Cl1 149,3(9)

Tabelle 4-3: Wasserstoffbrückenbindungen im [C₄mim]₃[V₂Cl₉] um das Anion [V₂(3-4)Cl₉]³⁻.

Donor...Akzeptor	H...Akzeptor	∠ Donor-H.....Akzeptor
C12 ...Cl41 3,69(1)	H12 ...Cl41 2,885(3)	C12 -H12 ...Cl41 146,8(8)
C15 ...Cl43 3,66(1)	H15B ...Cl43 2,848(3)	C15 -H15B ...Cl43 142,8(7)
C63 ...Cl43 3,62(1)	H63 ...Cl43 2,744(3)	C63 -H63 ...Cl43 157,3(8)
C41 ...Cl32 3,67(1)	H41A ...Cl32 2,850(3)	C41 -H41A ...Cl32 145,1(8)
C62 ...Cl31 3,47(1)	H62 ...Cl31 2,639(3)	C62 -H62 ...Cl31 149,1(8)
C54 ...Cl33 3,54(1)	H54 ...Cl33 2,695(3)	C54 -H54 ...Cl33 151,7(7)
C65 ...Cl31 3,68(2)	H65B ...Cl31 2,803(2)	C65 -H65B ...Cl31 151,6(7)
C22 ...Cl32 3,510(7)	H22 ...Cl32 2,857(3)	C22 -H22 ...Cl32 128,3(4)
C22 ...Cl6 3,613(7)	H22 ...Cl6 2,782(2)	C22 -H22 ...Cl6 149,3(4)
C57 ...Cl4 3,72(1)	H57B ...Cl4 2,783(3)	C57 -H57B ...Cl4 163,7(7)
C35 ...Cl33 3,605(7)	H35B ...Cl33 2,801(3)	C35 -H35B ...Cl33 140,9(4)

4.4 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und Verfeinerung

Tabelle 4-4: Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von [C₄mim]₃[V₂Cl₉].

Verbindung	[C ₄ mim] ₃ [V ₂ Cl ₉]
Summenformel	C ₂₄ H ₄₅ N ₆ V ₃ Cl ₉
Molmasse (g/mol)	838,59
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Pc</i> (Nr. 7)
Gitterkonstanten	a
	b
	c
	β
Dichte	1,44
Zellvolumen	3873,15(10) Å ³
Z	4
Temperatur (K)	298(2)
Verwendete Strahlung	0,71073 Å (Mo-Kα, Graphitmonochromator)
F(000)	1719,8
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1,128
Extinktionskoeffizient	0,00000
Wichtung	0,00715
Absorptionskorrektur	numerisch
Messbereich	1,4 – 25°
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 9
	-27 ≤ k ≤ 27
	-21 ≤ l ≤ 21
Reflexe gemessen	24046
unabhängig	13026
beobachtet	6964
R _{int}	0,0485
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97
Daten/Restraints/Parameters	13026/0/752
R ₁ (beobachtet/alle)	0,0411 / 0,0951
wR2 (beobachtet/alle)	0,053 / 0,0601
Goof = S	0,895
Restelektronendichte max. / min	0,330 / -0,262 e-/Å ³
BASF	0,20589

4.5 Pulverdiffraktometrie

Die Richtigkeit der Einkristallstrukturanalyse und die Phasenreinheit des Produktes kann durch das Pulverdiffraktogramm bestätigt werden.

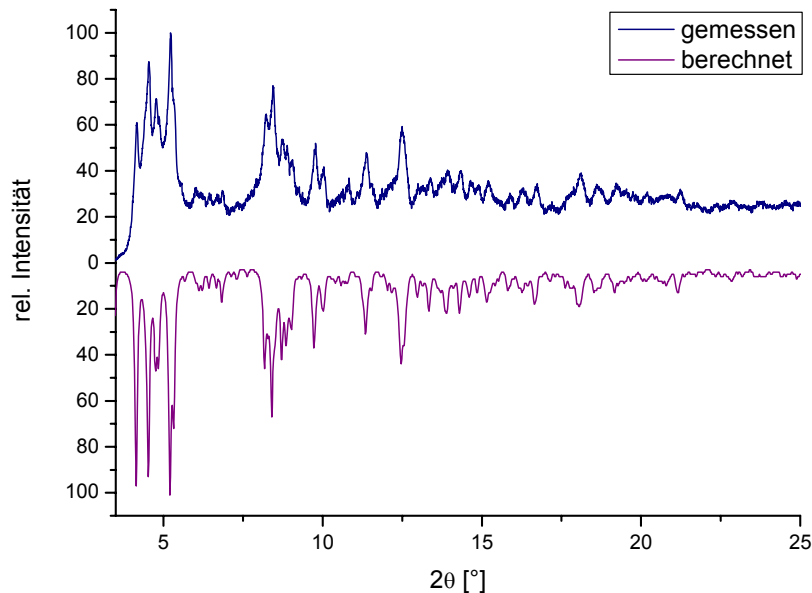


Abbildung 4-6: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms ($\text{MoK}\alpha$) von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$ mit dem aus Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm.

4.6 Thermisches Verhalten

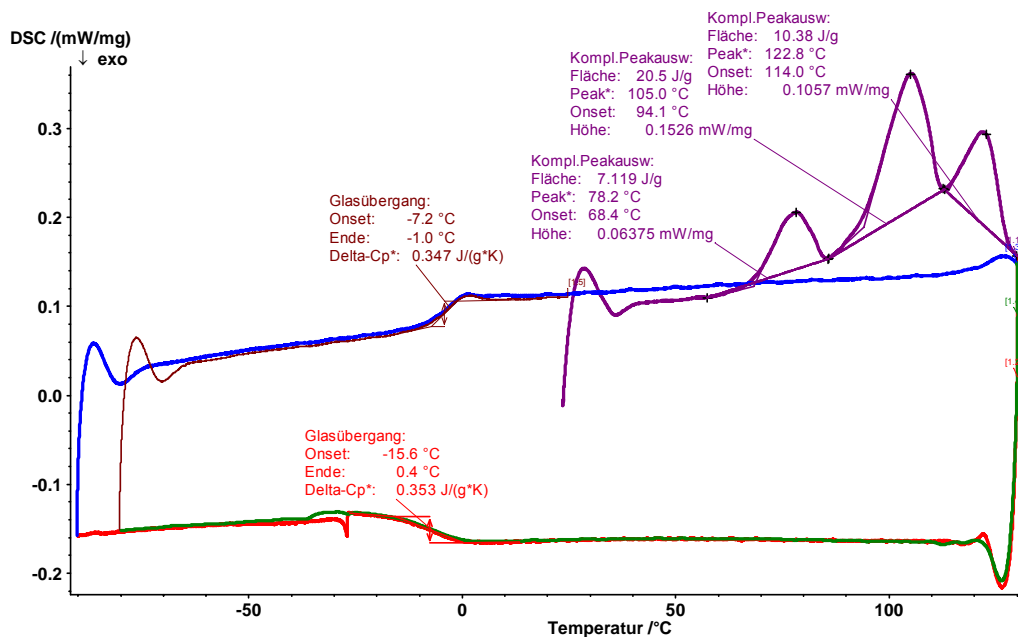


Abbildung 4-7: DSC-Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$.

Das DSC-Thermogramm der Verbindung [C₄mim]₃[V₂Cl₉] in Abbildung 4-7 zeigt im ersten Heizzyklus ein Schmelzen der Verbindung ab 114 °C. Dem Schmelzen gehen ab einer Temperatur von 68 °C zwei weitere Phasenumwandlungen voraus, bei denen es sich vermutlich um einen Übergang in einen „rotatorischen“ Zustand handelt. Nach dem Schmelzen kristallisiert die Substanz nicht, die Schmelze erfährt einen Glasübergang ab einer Temperatur von 0,4 °C. Beim Durchlaufen mehrerer Heiz-/Kühlzyklen ist dieser Glasübergang reversibel. Eine Rekristallisation der Substanz erfolgt indes nicht. Eine Zusammenfassung der thermischen Übergänge ist in Tabelle 4-5 aufgelistet.

Tabelle 4-5: Thermische Daten der Verbindung [C₄mim]₃[V₂Cl₉].

Zyklus	Übergang	T (Onset)	
1. Heizen	Schmelzen	114,0 °C	$\Delta H = 10,38 \frac{J}{g}$
1. Kühlen	Glasübergang	0,4 °C	$\Delta C_p = 0,353 \frac{J}{g \cdot K}$
2. Heizen	Glasübergang	-7,2 °C	$\Delta C_p = 0,347 \frac{J}{g \cdot K}$
2. Kühlen	Glasübergang	0,4 °C	$\Delta H = 0,353 \frac{J}{g \cdot K}$
3. Heizen	Glasübergang	-7,2 °C	$\Delta H = 0,347 \frac{J}{g \cdot K}$

5 Kupfer(I) in Ionischen Flüssigkeiten $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$

5.1 Einleitung

Im Gegensatz zu Kupfer(II)-verbindungen ist das diamagnetische Cu^+ -Ion in wässrigen Medien nur in Form schwerlöslicher Verbindungen oder als wasserlöslicher Komplex wie z.B. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ oder $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ beständig^[33]. Unter Bildung von Halogenidokomplexen sind die Kupfer(I)-halogenide auch in Halogenid-ILs gut löslich. So zeigen Lösungen von CuCl in $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ in einem molaren Verhältnis von 1:2 erstaunlich niedrige Viskositäten (etwa im Bereich von konz. Schwefelsäure) und gute elektrische Leitfähigkeit^[46]. Die Untersuchung der Koordination des Cu^+ an Einkristallen erfolgte jedoch bislang nicht. Das einwertige Kupfer bevorzugt im Allgemeinen niedrige Koordinationszahlen. In den binären Halogeniden ist das Kupfer tetraedrisch in der Zinkblendestruktur koordiniert. Eine trigonale Koordination liegt in vielen Verbindungen mit organischen Kationen vor, wie z.B. im bis-Thiazoliumtrichlorocuprat(I)^[47] oder im bis-Tetramethylphosphoniumtrichlorocuprat(I)^[48]. Unter den Cyaniden bzw. Cyanokomplexen sind Koordinationszahlen von zwei, drei und vier möglich: CuCN ^[49], $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[50] oder $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ ^[51].

5.2 Darstellung

Zur Darstellung der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ wurden 0,3 g (1,72 mmol; 2 eq.) C_4mimCl und 0,085 g (3,44 mmol; 1 eq.) CuCl in eine Duranglasampulle eingewogen und auf 130 °C erwärmt. Dabei schmelzen die Ausgangsstoffe zu einer homogenen farblosen Flüssigkeit, welche sich als unterkühlte Schmelze abkühlen lässt und nach einiger Zeit bei Raumtemperatur kristallisiert. Zur Gewinnung von messbaren Einkristallen wurde die Ampulle von einer Seite her auf 130 °C erwärmt und mit 3 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Auf diese Weise ließen sich Kristalle von guter Qualität für die Einkristallstrukturanalyse erhalten. Die Verbindung ist extrem oxidationsempfindlich, was sich durch eine Verfärbung der Kristalle nach gelb/braun bei Luftzutritt äußert.

Die Verbindung der Zusammensetzung $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ kristallisierte (nach mehreren Wochen bei RT) ebenfalls aus einem Ansatz mit der dreifachen molaren Menge an $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$, welches sich im Pulverdiffraktogramm (Abbildung A-2) identifizieren lässt.

Elementaranalyse (%): ber.: C 42,86; H 6,74; N 12,50; gef.: C 42,82; H 6,95; N 12,45.

5.3 Kristallstruktur (Raumtemperatur)

Die Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $C2$ (Nr. 5) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Cu^+ -Ion wird von drei Chloriden trigonal planar koordiniert. Der mittlere Kupfer-Chlor-Abstand beträgt dabei 2,24 Å. Die Cl-Cu-Cl-Winkel weichen nur wenig von 120° ab, so betragen die beiden Cl1-Cu-Cl2-Winkel $122,3^\circ$, der Cl2-Cu-Cl2-Winkel ist auf $115,3^\circ$ gestaucht.

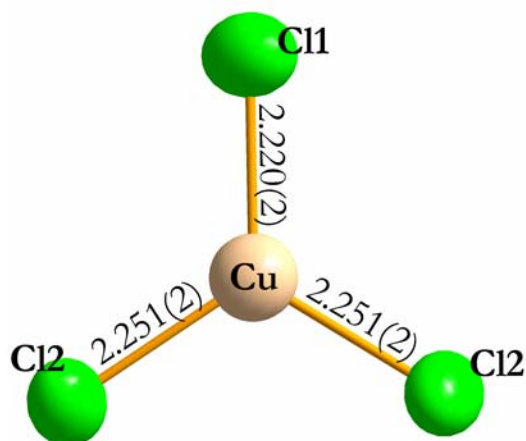


Abbildung 5-1: Aufbau der $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ -Einheiten in $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$.

Die Kupfer-Ionen besetzen in der Elementarzelle die ausgezeichneten Lagen auf den Ecken der Elementarzelle sowie in den Mittelpunkten der C-Flächen. Innerhalb der Elementarzelle sind die aus den drei Chloriden aufgespannten Dreiecke immer in die gleiche Richtung orientiert: die Spitze des Dreiecks in Cl1 zeigt immer in die positive Richtung der b-Achse. Die Flächen der Dreiecke liegen parallel zur Ebene $[10\bar{1}]$.

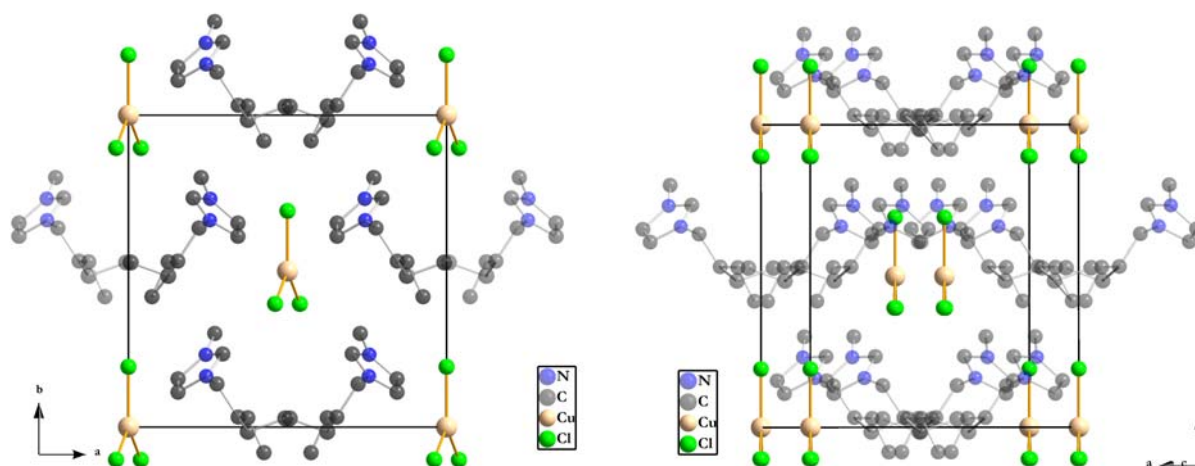


Abbildung 5-2: Blick auf die Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ entlang der c-Achse (links), Blick entlang der Richtung $[10\bar{1}]$ (rechts).

Innerhalb der Elementarzelle sind die $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ -Kationen in zwei unterschiedlichen Orientierungen zu finden. Die planaren Imidazoliumringe sind dabei um 85° zueinander

gekippt. Abbildung 5-3 zeigt einen Blick auf die Elementarzelle entlang der kristallographischen b-Achse.

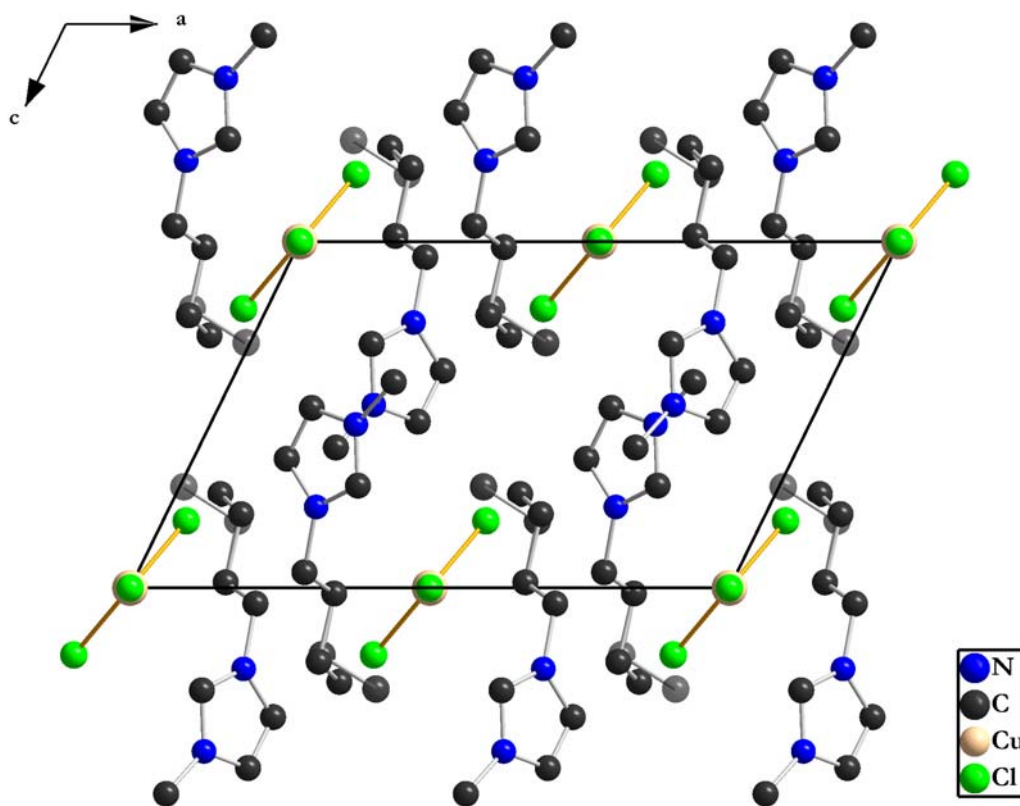


Abbildung 5-3: Blick auf die Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ entlang der b-Achse.

Tabelle 5-1: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$.

Atome		Abstand [Å]	Atome		Winkel [°]	
Cu	Cl1	2,220(2)	Cl1	Cu	Cl2	122,35(3)
Cu	Cl2	2,251(1)	Cl1	Cu	Cl2	122,35(3)
			Cl2	Cu	Cl2	115,3(6)

Die Konformation der Butylseitenketten ist nicht eindeutig bestimmbar: aus der Röntgenstrukturanalyse ergibt sich eine Bevorzugung der *trans*-Konformation (60%) gegenüber der *gauche*-Konformation (40%). Die Größe der Schwingungsellipsoide der Atome C7 und C8 lässt darauf schließen, dass es sich bei der Verteilung der beiden Konformere um ein dynamisches Gleichgewicht handelt und nicht um eine rein statistische Verteilung innerhalb des Kristalls. Für eine eindeutige Aussage müsste jedoch die Entwicklung der Schwingungsellipsoide mit der Temperatur verfolgt werden.

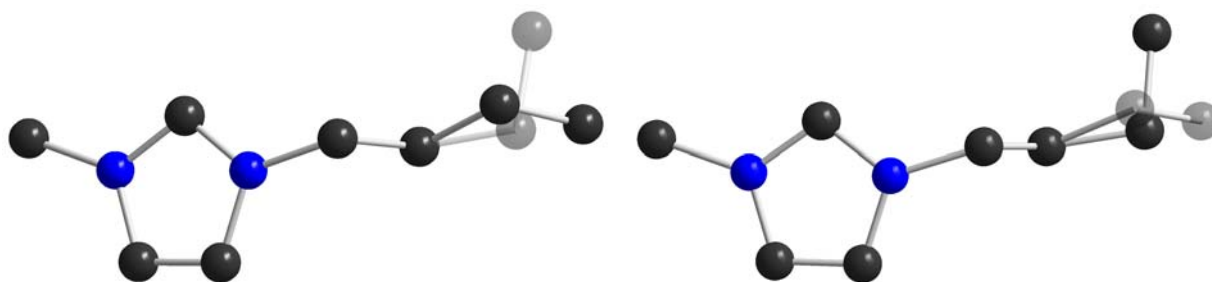


Abbildung 5-4: $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ Kation in $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ mit Butylkette in *trans*-Konformation (links) und *gauche*-Konformation.

Innerhalb der Struktur existieren Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen des aromatischen Ringes sowie den Protonen an C5 und den Chloriden der $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ -Einheiten.

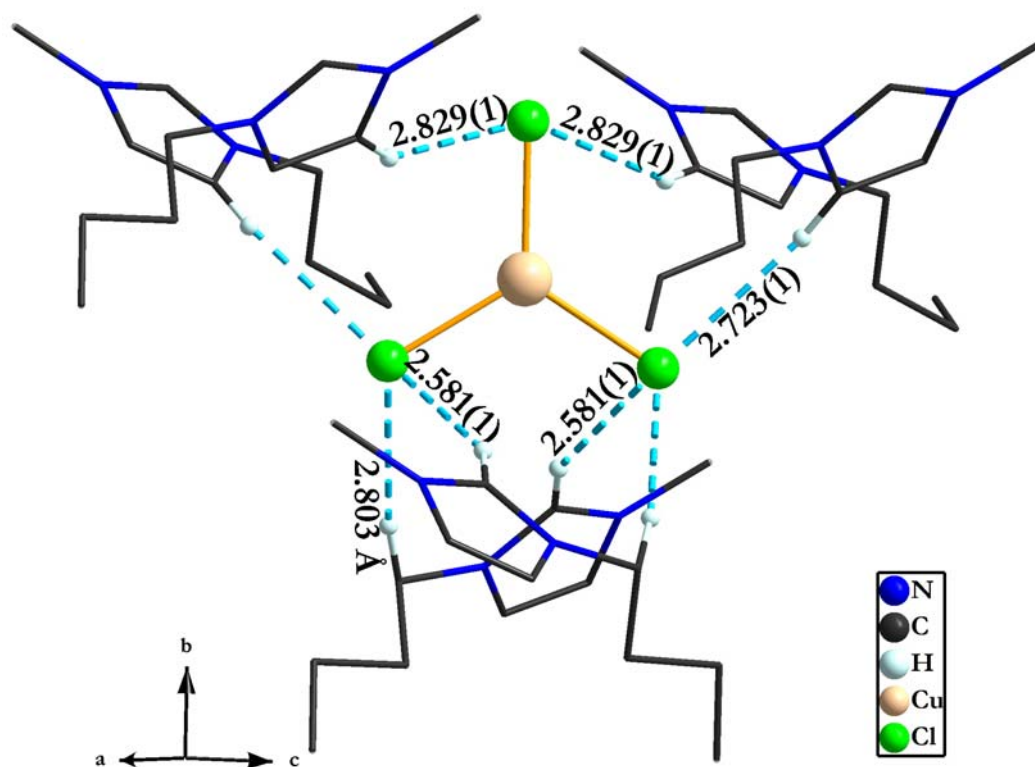


Abbildung 5-5: Lage der Wasserstoffbrücken in $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$.

Tabelle 5-2: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$.

Donor...Akzeptor	H...Akzeptor	\sphericalangle Donor-H.....Akzeptor
C4 ...Cl2	H4 ...Cl2	C4 -H4 ...Cl2
3,578(6)	2,722(1)	153,3(3)
C2 ...Cl2	H2 ...Cl2	C2 -H2 ...Cl2
3,422(6)	2,581(1)	150,6(4)
C3 ...Cl1	H3 ...Cl1	C3 -H3 ...Cl1
3,655(5)	2,829(1)	148,6(3)
C5 ...Cl1	H5B ...Cl1	C5 -H5B ...Cl1
3,766(6)	2,803(1)	171,8(4)

5.4 Kristallstruktur (170 K)

Dem DSC-Thermogramm ist zu entnehmen, dass die Verbindung bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung^[52] erfährt. Diese Phasenumwandlung ist nur bei einer direkten Gruppe-Untergruppe-Beziehung möglich^[53], welche zwischen den Raumgruppen $C2$ und $P2_1$ besteht. Unterhalb einer Temperatur von $-45\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert die Verbindung in der Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wird die Elementarzelle in eine nichtkonventionelle Aufstellung transformiert, werden die Unterschiede zur Raumtemperaturmodifikation deutlich.

Gitterkonstanten		Transformation	
a	12,649(2) Å	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	12,649(2) Å
b	11,3129(9) Å		11,3129(9) Å
c	15,917(2) Å		16,791(2) Å
β	109,715(9)°		116,825(9)°

Im Vergleich zu dieser ist hier die c-Achse verdoppelt. In der asymmetrischen Einheit finden sich zwei kristallographisch unterschiedliche $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ -Einheiten, welche zueinander in einem Winkel von $8,5^\circ$ gekippt sowie um 4° gegeneinander verdreht sind.

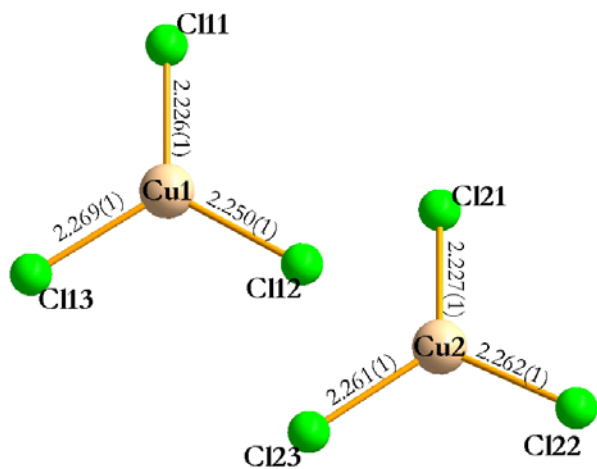


Abbildung 5-6: Darstellung der $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ Einheiten in $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{CuCl}_3$ (170 K).

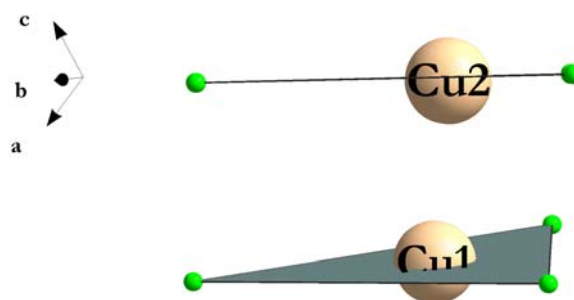


Abbildung 5-7: Relative Lage der $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ Einheiten in der Elementarzelle (Cu1-Cu2-Abstand verkürzt).

Abstände und Winkel innerhalb der $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ -Einheiten unterscheiden sich nur unwesentlich von denen bei 298 K. Im Vergleich mit der Elementarzelle der Raumtemperaturmodifikation fällt auf, dass die C-Flächen jetzt alternierend von jeweils vier Cu1- bzw. vier Cu2-Ionen beschrieben werden. Diese Flächen sind nicht mehr äquidistant zueinander, vielmehr sind die Cu1- gegen die Cu2-Flächen gegeneinander verschoben, so dass der Abstand der bisherigen C-Flächen abwechselnd $8,55\text{ Å}$ und

8,24 Å beträgt. Auch das auf der von vier Cu1 (bzw. Cu2) aufgespannten Fläche liegende Cu2 (bzw. Cu1) ist aus dem Mittelpunkt verschoben.

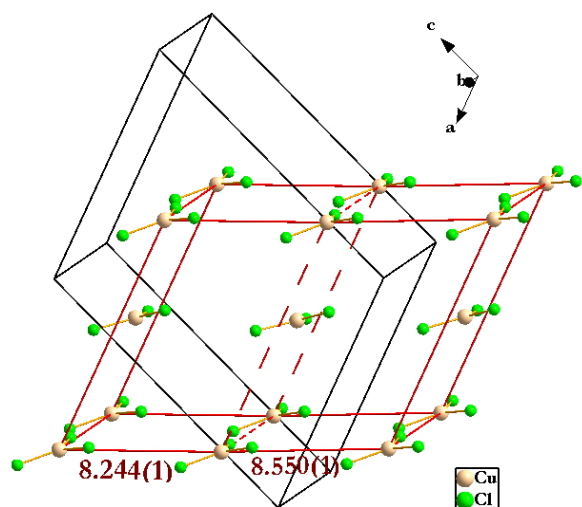


Abbildung 5-8: Nicht konventionelle Aufstellung der Elementarzelle (rot) der Tieftemperaturmodifikation von $[C_4mim]_2[CuCl_3]$.

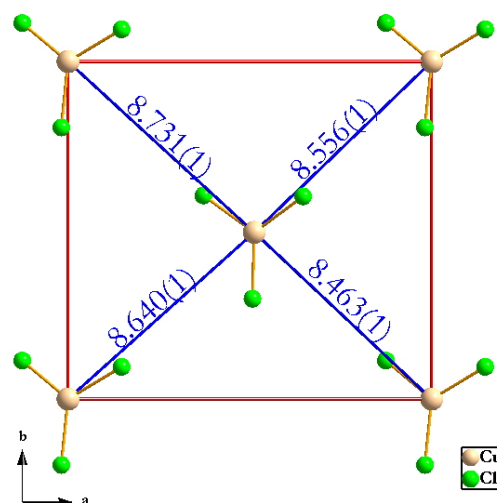


Abbildung 5-9: Aufhebung der c-Zentrierung in der Tieftemperaturmodifikation von $[C_4mim]_2[CuCl_3]$.

Tabelle 5-3: Ausgewählte Abstände und Winkel in der Tieftemperaturmodifikation von $[C_4mim]_2[CuCl_3]$.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Cu1 Cl11	2,2628(2)	Cl11 Cu1 Cl12	114,398(7)
Cu1 Cl12	2,2603(2)	Cl12 Cu1 Cl13	124,882(4)
Cu1 Cl13	2,2271(2)	Cl11 Cu1 Cl13	120,649(4)
Cu2 Cl21	2,2504(2)	Cl21 Cu2 Cl22	116,267(7)
Cu2 Cl22	2,2681(2)	Cl22 Cu2 Cl23	121,814(4)
Cu2 Cl23	2,2253(2)	Cl21 Cu2 Cl23	121,919(4)
Cu1 Cu2	8,244(1)		
Cu2 Cu1	8,550(1)		

Bei der Temperatur von 170 K ist für ein Umklappen der Butyl-Seitenkette von der *trans*- in die *gauche*-Konformation nicht mehr ausreichend Energie vorhanden, so dass die Konformationen eingefroren sind. Die beiden Kationen, $[C_4mim](1)$ und $[C_4mim](2)$, deren aromatische Ringe um 90° gegeneinander verdreht sind, besitzen eine *all-trans*-Konformation. Im $[C_4mim](3)$ -Kation besitzt die Butylkette eine *trans-gauche*-Konformation, 60% der Seitenketten von $[C_4mim](4)$ sind *trans-trans* ausgerichtet, 40% *trans-gauche*. Die beiden Konformere sind statistisch in der Struktur verteilt, was durch die geringe Größe der Schwingungsellipsoide von C47 und C48 bestätigt wird. Die beiden Ringflächen von $[C_4mim](3)$ und (4) sind um 80° gegeneinander verdreht.

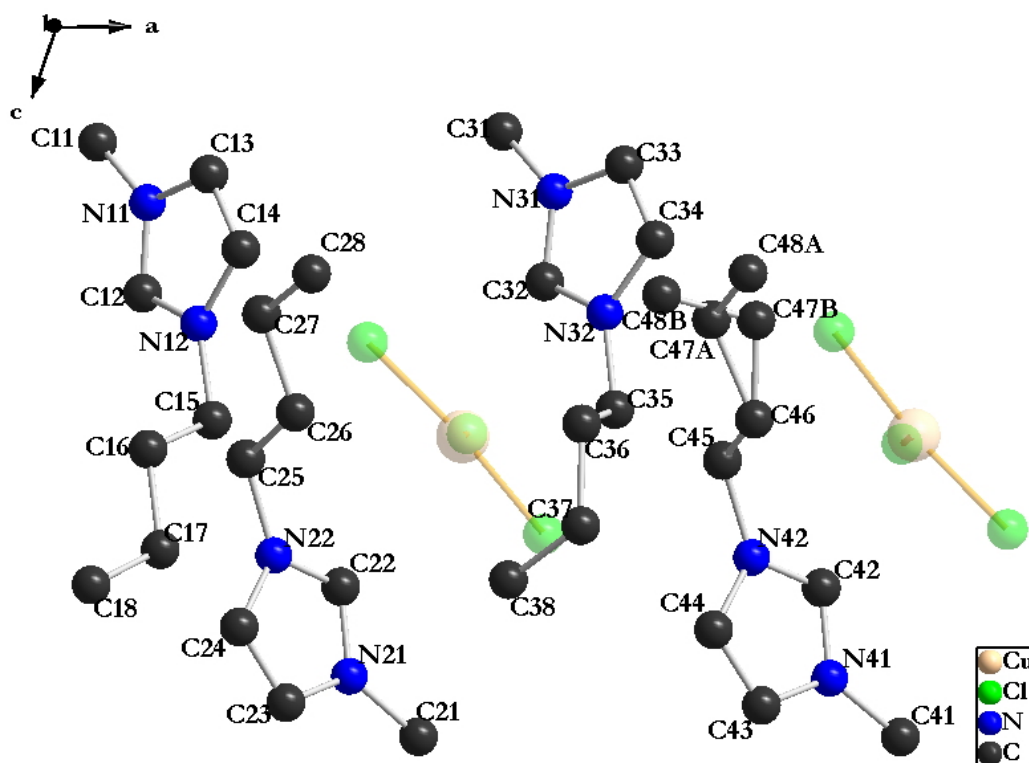


Abbildung 5-10: Lage und Konformation der vier $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ Kationen der asymmetrischen Einheit in $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ bei einer Temperatur von 170 K

5.5 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und Verfeinerung

Tabelle 5-4: Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$.

Verbindung		$[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{CuCl}_3$	
Summenformel		$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{CuCl}_3$	
Molmasse (g/mol)		448,34	
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe		$C2$ (Nr. 5)	$P2_1$ (Nr. 4)
Gitterkonstanten	a	13,023(3) Å	12,947(1) Å
	b	11,480(2) Å	11,3120 (9) Å
	c	8,391(2) Å	15,917(2) Å
	β	116,078(2)°	109,715(9)
Dichte		1,32	1,36
Zellvolumen		1126,76(104) Å ³	2194,45(75) Å ³
Z		2	4
Temperatur (K)		298(2)	170(2)
Verwendete Strahlung		0,71073 Å (Mo-K α , Graphitmonochromator)	
F(000)		467,9	935,8
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)		1,330	1,366
Extinktionskoeffizient		0,0153	0,0012
Wichtung		0,0278	0,0395

Fortsetzung Tabelle 5-4: Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$.

Verbindung	$[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{CuCl}_3$	
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Messbereich	$2,7 - 25^\circ$	$1,7 - 25^\circ$
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$	$-15 \leq h \leq 15$
	$-13 \leq k \leq 13$	$-13 \leq k \leq 13$
	$-9 \leq l \leq 9$	$-18 \leq l \leq 18$
Reflexe gemessen	3366	14032
unabhängig	1957	7733
beobachtet	1380	5444
R_{int}	0,026	0,035
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97	
Daten/Restraints/Parameters	1380/5/133	5444/1/450
R_1 (beobachtet/alle)	0,032 / 0,054	0,034 / 0,054
wR2 (beobachtet/alle)	0,060 / 0,069	0,072 / 0,078
GooF = S	0,909	0,865
Restelektronendichte max. / min	0,196 / -0,243 $\text{e}/\text{\AA}^3$	0,422 / -0,245 $\text{e}/\text{\AA}^3$
Flackx-Parameter	-0,023(19)	0,005(9)

5.6 Pulverdiffraktometrie

Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm bestätigt die Richtigkeit der Raumtemperatur-Einkristallstrukturanalyse und die Phasenreinheit des Produktes.

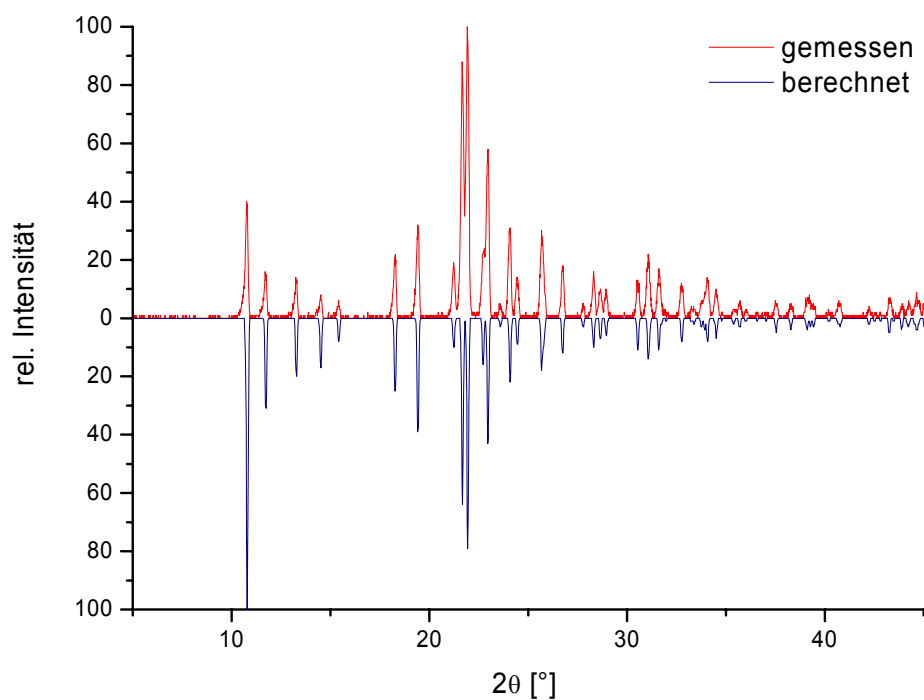


Abbildung 5-11: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms ($\text{CuK}\alpha$) von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{CuCl}_3$ mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm.

Aus dem Pulverdiffraktogramm lässt sich die genaue Metrik der Elementarzelle und die Raumgruppe bestimmen, aus welcher durch Transformation die Daten der Einkristallstrukturanalyse verifiziert werden.

		Transformation	
Raumgruppe	$I 1 2 1$ (Nr. 5)		$C 2$ (Nr. 5)
Gitterkonstanten	a 8,398(4) Å b 11,479(4) Å c 12,004(4) Å β 102,86(4)°	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	13,029(6) Å 11,479(4) Å 8,398(4) Å 116,07(4)°

5.7 Thermisches Verhalten

Die Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{CuCl}_3$ zeigt ein thermisches Verhalten, wie es für zahlreiche ionische Flüssigkeiten charakteristisch ist (vgl. Kap. 6.6). Mit einem Schmelzpunkt von ca. 57 °C gehört sie definitionsgemäß der Stoffklasse der ionischen Flüssigkeiten an. Beim Abkühlen des kristallinen Festkörpers tritt bei -44 °C ein Fest-Fest-Phasenübergang zweiter Ordnung auf. Dieser Phasenübergang ist beim Durchlaufen mehrerer Heiz-/Kühlzyklen unterhalb der Schmelztemperatur reversibel. Beim Abkühlen aus der Schmelze erfolgt keine Kristallisation, bei einer Temperatur von -60 °C erfolgt ein reversibler Übergang in den glasartigen Zustand. Eine Kristallisation setzt beim weiteren Heizen der Verbindung ab einer Temperatur von 29,4 °C ein, gefolgt vom Schmelzen ab einer Temperatur von 56,3 °C.

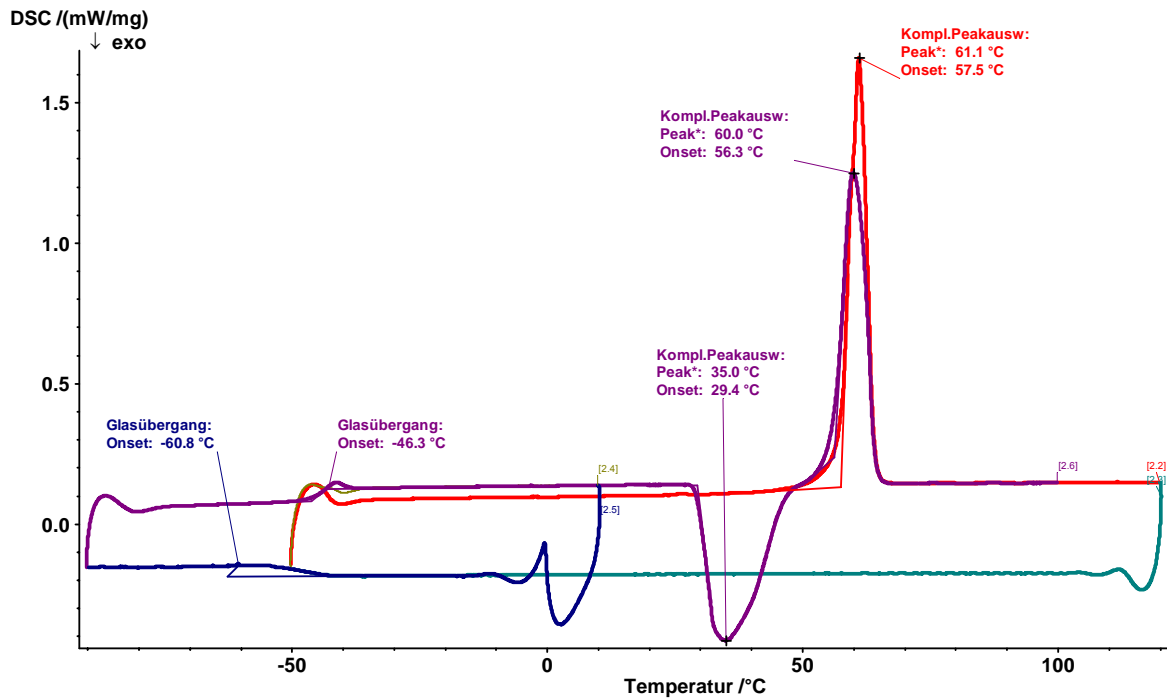


Abbildung 5-12: DSC-Thermogramm der Verbindung [C₄mim]₂[CuCl₃].

Tabelle 5-5: Thermische Daten zum Thermogramm von [C₄mim]₂[CuCl₃] in Abbildung 5-12.

Zyklus	Übergang	T (Onset)	
1. Heizen	Schmelzen	57,5 °C	$\Delta H = 83,54 \frac{J}{g}$
1. Kühlen	Glasübergang	-60,8 °C	$\Delta C_p = 0,462 \frac{J}{g \cdot K}$
2. Heizen	Glasübergang	-46,3 °C	$\Delta C_p = 0,529 \frac{J}{g \cdot K}$
	Kristallisation	29,4 °C	$\Delta H = -75,69 \frac{J}{g}$
	Schmelzen	56,3 °C	$\Delta H = 74,52 \frac{J}{g}$

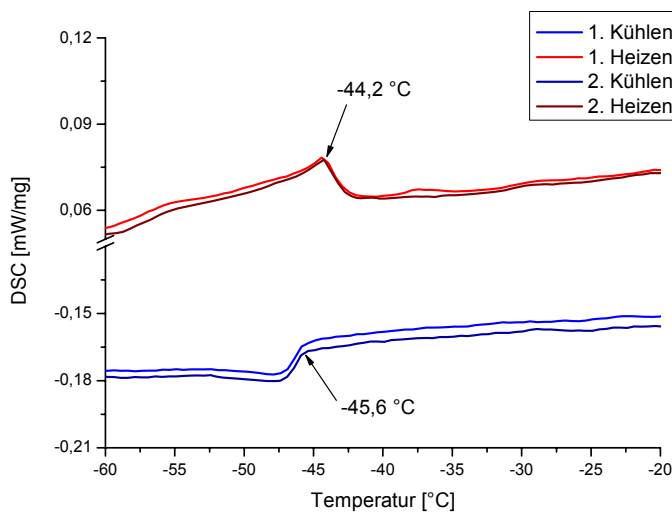


Tabelle 5-6: Thermische Daten zum Thermogramm von [C₄mim]₂[CuCl₃] in Abbildung 5-13.

Zyklus	Übergangstemperatur
1. Kühlen	-45,6 °C
1. Heizen	-44,2 °C
2. Kühlen	-45,6 °C
2. Heizen	-44,2 °C

Abbildung 5-13: DSC-Thermogramm von [C₄mim]₂[CuCl₃] unterhalb der Schmelztemperatur.

5.8 Infrarot-/Ramanspektroskopie

Abbildung 5-14 zeigt das Infrarot- und Ramanspektrum der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$. Das trigonal planar aufgebaute $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ -Anion besitzt eine D_{3h} -Punktgruppensymmetrie. In dieser Punktgruppe tritt ein Alternativverbot der A_1' -Schwingungsmode (IR-inaktiv) und der A_2'' -Schwingungsmode (Raman-inaktiv) auf. Die experimentell beobachteten Schwingungsbanden lassen sich den entsprechenden Molekülschwingungen zuordnen^[54] (Tabelle 5-7).

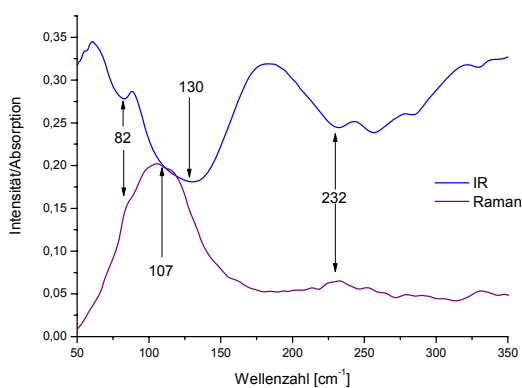


Tabelle 5-7: Zuordnung der Banden im FIR-/Ramanspektrum zu den Molekülschwingungen in $[\text{CuCl}_3]^{2-}$.

Wellenzahl	Intensität	Zuordnung
82 cm^{-1}	w/sh	$E_1' \delta$ (CuCl_3)
107 cm^{-1}	s	$A_1' \nu_s$ (CuCl_3)
130 cm^{-1}	s	$A_2'' \gamma$ (CuCl_3)
232 cm^{-1}	w	$E_1' \nu_{as}$ (CuCl_3)

Abbildung 5-14: FIR-Absorption und Raman-Intensität von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$.

5.9 Elektrochemische Eigenschaften

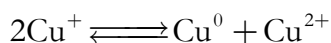
Abbildung 5-15 zeigt das Cyclovoltammogramm einer 0,025 molaren Lösung von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Es handelt sich hierbei um zwei $1e^-$ -Transferprozesse:

$$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0.$$

1

2

Das Cyclovoltammogramm zeigt zwei typische Einelektronentransferstufen, die sich überlagern. Die Spitzenpotenzialaufspaltung ΔE ist in beiden Prozessen (150 mV, 260 mV) deutlich größer als 57 mV bei vollständig reversiblen Prozessen, so dass es sich hier um einen quasireversiblen Prozess handelt^[55]. Neben dem einfachen Elektronentransfermechanismus von der Elektrode zum Elektrolyten können in mehrstufigen Systemen weitere Elektronenübertragungsprozesse stattfinden, die zu einer Disproportionierung oder Komproportionierung führen:



Die Disproportionierungskonstante K lässt sich aus den Standardelektrodenpotenzialen E^* ($E^{*1} \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ = +0,16 \text{ V}$, $E^{*2} \text{ Cu}^+/\text{Cu}^0 = +0,52 \text{ V}$)^[56] berechnen:

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cu}^0]}{[\text{Cu}^+]^2}$$

$$-RT \ln K = nF(E^{*1} - E^{*2}). \quad (R: \text{Gaskonstante}, R = 8,31434 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$

Durch Einsetzen ergibt sich für K ein Wert von $1,2 \cdot 10^6$, so dass Disproportionierungsprozesse eine wichtige Rolle spielen und sich damit die Konzentrationen der Reaktionspartner zusätzlich zur Diffusion dem Gleichgewicht anpasst^[55].

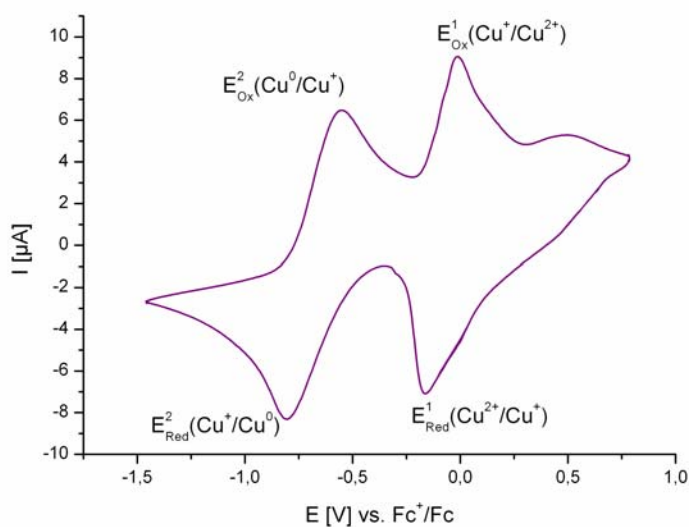


Abbildung 5-15: Cyclovoltammogramm einer 0,025 molaren Lösung von [C₄mim]₂[CuCl₃] in [C₄mim][Tf₂N].

Tabelle 5-8: Elektrochemische Daten zum Cyclovoltammogramm von [C₄mim]₂[CuCl₃].

Elektrodenprozess	Potenzial
$E_{\text{Ox}}^1 (\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+})$	-0,0095 V
$E_{\text{Red}}^1 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$	-0,1601 V
$E_{1/2}^1$	-0,0848 V
ΔE^1	0,1506 V
$E_{\text{Ox}}^2 (\text{Cu}^0/\text{Cu}^+)$	-0,5480 V
$E_{\text{Red}}^2 (\text{Cu}^+/\text{Cu}^0)$	-0,8077 V
$E_{1/2}^2$	-0,6778 V
ΔE^2	0,2597 V
Vorschubgeschw.	100 mV/s

6 Quecksilber(II) in Ionischen Flüssigkeiten

6.1 Einleitung

Komplexe Quecksilberhalogenide zeichnen sich durch eine ungewöhnlich hohe strukturelle Vielfalt aus, welche sie bereits oft zum Ziel der Forschung machten. Häufig wird die Struktur von komplexen Überstrukturen aus kleineren Einheiten dominiert. Unter diesem Aspekt wurden die komplexen Quecksilber(II)-halogenide mit Cäsium als Gegenion ausführlich untersucht und strukturell beschrieben. So sind in den quecksilberarmen Strukturen Cs_3HgCl_5 ^[57], Cs_3HgBr_5 ^[58] und Cs_3HgI_5 ^[59] bzw. Cs_2HgCl_4 ^[60], Cs_2HgBr_4 ^[61] und Cs_2HgI_4 ^[62] nahezu unverzerrte, isoliert vorliegende Quecksilber-Halogenid-Tetraeder das ausgezeichnete Strukturmotiv. Die Quecksilber-Halogen-Abstände sind ähnlich der Abstände in den binären Halogeniden. (Hg-Cl: 2,4..2,5 Å, Hg-Br: 2,5..2,6 Å, Hg-I: 2,7..2,8 Å). In Verbindungen mit einem niedrigeren Halogenidgehalt kommt es zu einer Verbrückung der Quecksilber-Halogenid-Einheiten. So findet man in CsHgCl_3 ^[63] und CsHgBr_3 ^[64] HgX_6 -Oktaeder vor, welche über alle Ecken miteinander verknüpft sind, wobei in der Chlorverbindung die Oktaeder stark gestaucht sind, während in der Brom-Verbindung das Quecksilberion äquistant von sechs Bromiden umgeben ist. Bei weiter sinkendem Quecksilber-Halogenid-Verhältnis in den Verbindungen CsHg_2Cl_5 ^[65] und CsHg_2Br_5 ^[66] wird das Zentralion in Form einer trigonalen Bipyramide koordiniert, wobei die äquatorialen Liganden einen kürzeren Abstand (Hg-Cl: 2,4 Å; Hg-Br: 2,5 Å) als die axialen Liganden (Hg-Cl: 2,9 Å; Hg-Br: 3,2 Å) zum Zentralion besitzen. Die strukturelle Vielfalt von Halogenidomercuraten(II) mit organischen Kationen ist noch weitaus größer. Hier zeigt sich die Bevorzugung einer Koordinationszahl von vier. So liegen zum Beispiel im Mono-, Di- und Trimethylammonium-tetrachloromercurat(II)^[67, 68] isolierte HgCl_4^{2-} -Tetraeder vor, während z. B. in den Tetra-*n*-butylammonium-trichloro(-bromo)mercuraten(II)^[69] zwei Tetraeder über eine gemeinsame Kante verknüpft sind. Als weitere Verknüpfungsmotive sind eckenverknüpfte Trimere in bis(μ_2 -Chloro)-(N,N'-bis(2-aminoethyl)(ammonioethyl)amine-N,N')-dicuprat(II) bis(μ_2 -chloro)-octachloro-trimercurat(II) tetrahydrat^[70], kantenverknüpfte Trimere aus tetraedrisch koordiniertem Quecksilber in bis(μ_2 -butylimido)-tris(*t*-butylimido)-(*t*-butylamido)-di-mangan- tetrakis(μ_2 -chloro)tetrachloro-trimercurat(II)^[71], durch eine Kantenverknüpfung und zwei Eckenverknüpfungen aus drei Tetraedern aufgebaute Ringe

in bis(tetraethylammonium) octachloro-tri-mercurat(II)^[72], lineare und cyclische Tetramere in 2-chloropyridiniumtrichloromercurat(II)^[73] and Ketten von eckenverknüpften Tetraedern in tris(dimethylammonium)tris(μ_2 -chloro)-hexachloro-tri-mercurat(II)^[74] und auch Ketten von kantenverknüpften Oktaedern im trimethylammonium catena(μ_2 -chloro)-dichloro-mercurat(II)^[75] bekannt.

6.2 Darstellung

Zur Darstellung der Quecksilber(II)-halogenid-ILs wurden äquimolare Mengen (Tabelle 6-1) an ionischer Flüssigkeit und das entsprechende Quecksilber(II)-halogenid in Duranglasampullen (Durchmesser 12 mm) eingewogen. Diese Ampullen wurden unter dynamischem Vakuum abgeschmolzen. Durch Aufheizen auf ca. 130 °C vereinigten sich die Ausgangsstoffe zu einer homogenen Flüssigkeit, welche sich als Schmelze auf Raumtemperatur abkühlen lässt und nach einigen Stunden auskristallisiert. Zur Gewinnung von messbaren Einkristallen wurden die Ampullen von einer Seite her erneut bei 130 °C aufgeschmolzen und mit einer Geschwindigkeit von 3 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Überraschenderweise kristallisierte bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen [C₄mim]I mit HgI₂ die Verbindung [C₄mim]₂[HgI₄] neben HgI₂ aus der homogenen Schmelze aus. Bei Verwendung von nicht aufgereinigtem und durch Iod dunkel gefärbtem [C₄mim]I kristallisierte [C₄mim][HgI₃] in Form von leicht gelb gefärbten Kristallen, während ein Ansatz der Zusammensetzung 2[C₄mim]I + HgI₂ nicht kristallisierte und flüssig blieb. Die genauen Einwaagen und Resultate der Elementaranalysen der Produkte sind in den Tabellen 6-1 und 6-2 aufgelistet.

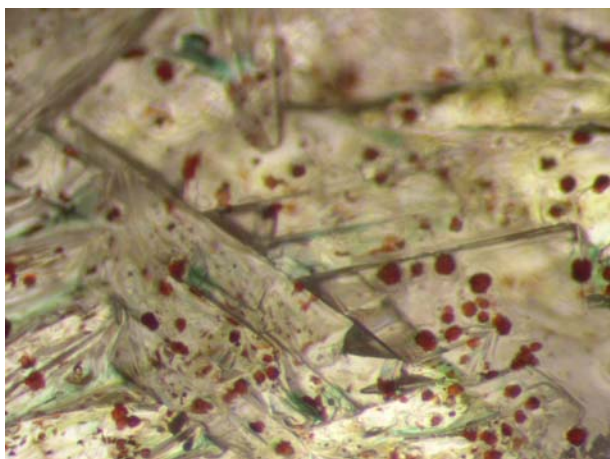


Abbildung 6-1: Farblose Kristalle von [C₄mim]₂[HgI₄] neben HgI₂ (orange).

Tabelle 6-1: Einwaagen zur Synthese der Halogenomercurat(II)-ILs.

IL	Einwaage	
[C ₂ mim][HgI ₃]	0,575 g [C ₂ mim]I (2,41 mmol)	1,097 g HgI ₂ (2,41 mmol)
[C ₃ mim][HgCl ₃]	0,366 g [C ₃ mim]Cl (2,28 mmol)	0,6181 g HgCl ₂ (2,28 mmol)
[C ₃ mim][HgBr ₃]	2,180 g [C ₃ mim]Br (10,62 mmol)	3,830 g HgBr ₂ (10,62 mmol)
[C ₄ mim][HgCl ₃]	0,320 g [C ₄ mim]Cl (1,83 mmol)	0,497 g HgCl ₂ (1,83 mmol)
[C ₄ mim][HgBr ₃]	1,0 g [C ₄ mim]Br (4,56 mmol)	1,645 g HgBr ₂ (4,56 mmol)
[C ₄ mim][HgI ₃]	1,164 g [C ₄ mim]I (4,37 mmol)	1,987 g HgI ₂ (4,37 mmol)
[C ₄ mim] ₂ [HgI ₄]	0,835 [C ₄ mim]I (3,14 mmol)	1,420 g HgI ₂ (3,14 mmol)

Tabelle 6-2: Elementaranalysen der Halogenomercurat-ILs.

IL	Elementaranalyse (%)
[C ₂ mim][HgI ₃]	ber.: C 10,41; H 1,60; N 4,05; gef.: C 10,71; H 1,17; N 4,21.
[C ₃ mim][HgCl ₃]	ber.: C 19,46; H 3,03; N 6,48; gef.: C 19,10; H 3,12; N 6,40.
[C ₃ mim][HgBr ₃]	ber.: C 14,87; H 2,32; N 4,95; gef.: C 14,36; H 2,23; N 4,61.
[C ₄ mim][HgCl ₃]	ber.: C 21,54; H 3,39; N 6,28; gef.: C 21,50; H 3,10; N 6,22.
[C ₄ mim][HgBr ₃]	ber.: C 16,58; H 2,61; N 4,83. gef.: C 16,77; H 2,61; N, 4,89.
[C ₄ mim][HgBr ₃]	ber.: C 13,34; H 2,10; N 3,89. gef.: C 13,45; H 1,90; N, 3,91.
[C ₄ mim] ₂ [HgI ₄]	nicht möglich, Produkt nicht phasenrein

6.3 Kristallstrukturen

6.3.1 Strukturen mit kettenverknüpften [HgX_{1/1}X_{4/2}]⁻-Anionen in [C₃mim][HgCl₃], [C₄mim][HgCl₃] und [C₄mim][HgBr₃]

Die Verbindungen [C₃mim][HgCl₃], [C₄mim][HgCl₃] und [C₄mim][HgBr₃] kristallisieren in der azentrischen Raumgruppe *Cc* (Nr. 9) mit jeweils vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils ein Imidazolium-Kation und als Gegenion eine [HgX₃]-Einheit. Dabei wird das Quecksilberion von drei Chloriden trigonal planar koordiniert. Die mittleren Quecksilber-Halogen-Abstände betragen 2,43 Å beim Chlorid und 2,56 Å im Falle des Bromids. Diese trigonalen Einheiten werden an beiden Seiten senkrecht zur Dreiecksfläche von zwei weiteren Chloriden koordiniert, so dass ein Quecksilberion von fünf Halogeniden in Form einer (verzerrt) trigonalen

Bipyramide umgeben ist. Der mittlere Quecksilber-Halogen-Abstand beträgt hier 3,04 bzw. 3,20 Å.

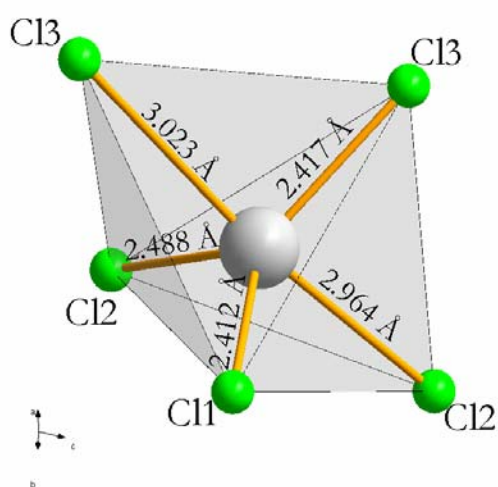


Abbildung 6-2: Koordination der Chloride um das Quecksilber in $[C_4mim][HgCl_3]$.

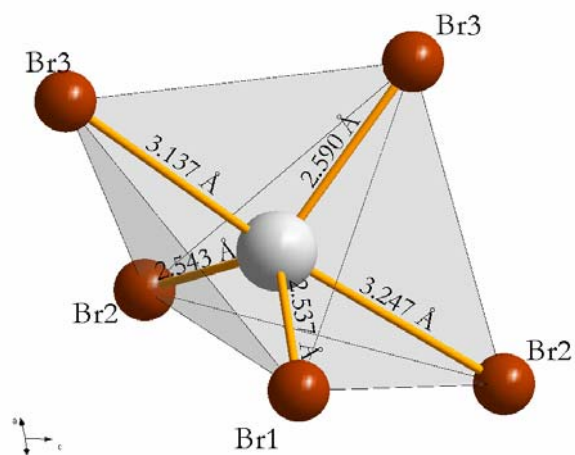


Abbildung 6-3: Koordination der Bromide um das Quecksilber in $[C_4mim][HgBr_3]$.

Von der Verbindung $[C_4mim][HgCl_3]$ wurde sowohl eine Einkristallstrukturanalyse bei Raumtemperatur als auch bei 170 K vorgenommen. Dabei fällt auf, dass sich der mittlere Abstand der Chloride in der ersten Koordinationssphäre des Quecksilbers kaum ändert, jedoch wird das durch die Chloride aufgespannte Dreieck insgesamt symmetrischer: die bei 298 K kürzeren Abstände werden länger, die bei Raumtemperatur längere Bindung Hg-Cl₂ verkürzt sich von 2,541 Å auf 2,4878 Å. Diese trigonalen Bipyramiden sind über ihre kürzesten Kanten zu linearen Ketten entlang der kristallographischen c-Achse verbunden, wobei X₂ und X₃ verbrückend wirken und das terminale X₁ alternierend in Richtung 010 und $0\bar{1}0$ ausgerichtet ist.

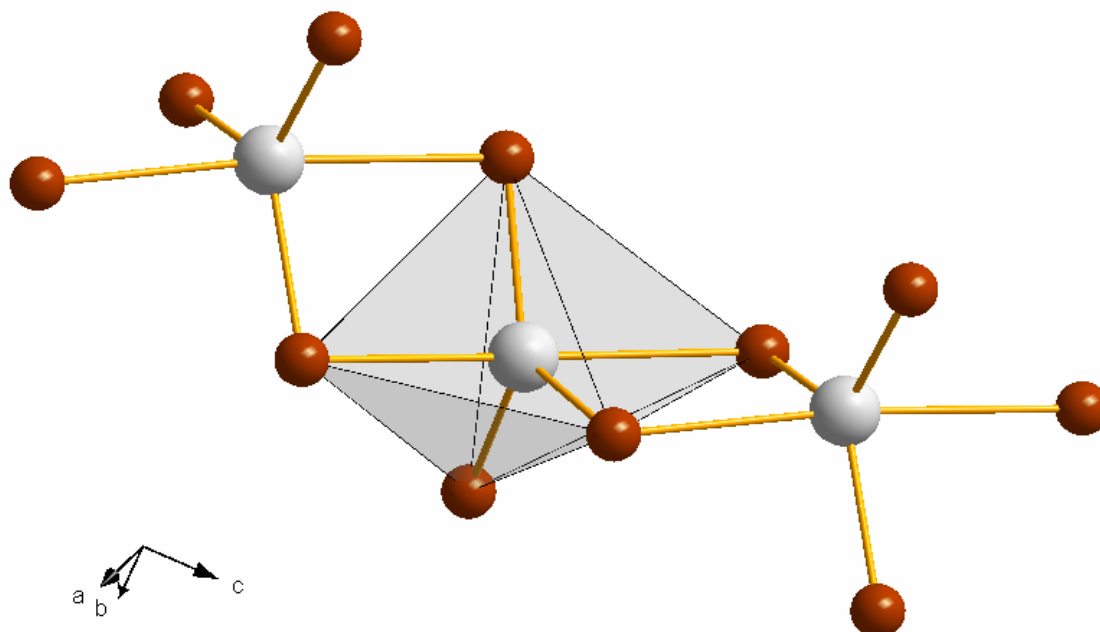


Abbildung 6-4: Verbindung der Quecksilber-Halogenid-Einheiten untereinander in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$.

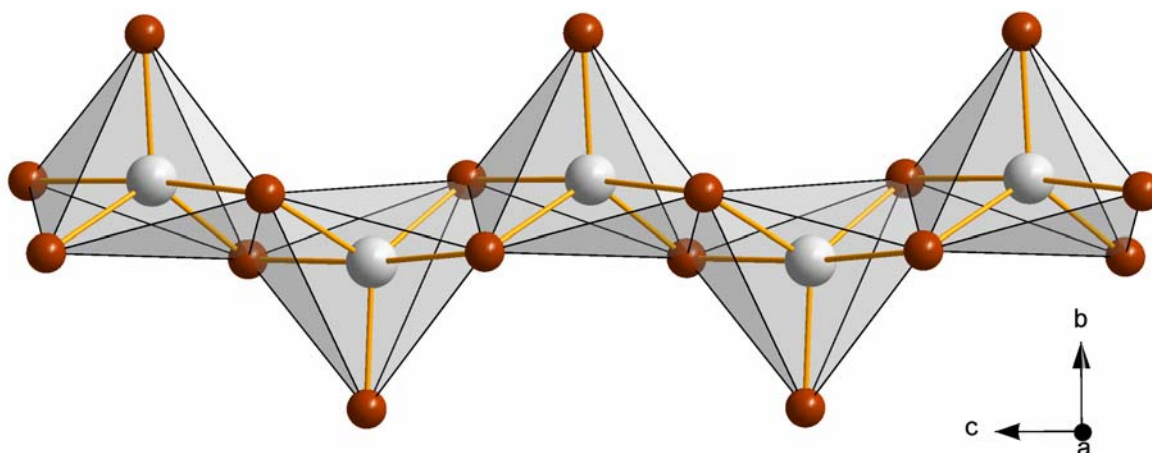


Abbildung 6-5: Blick auf die Quecksilber-Halogenid-Ketten in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$ entlang der kristallographischen a-Achse.

Die planaren Imidazoliumringe stehen senkrecht zur $[010]$ -Ebene, in einem Winkel von $14,1^\circ$ zur ab -Ebene. Die aromatischen Ringe sind parallel zueinander ausgerichtet, mit einem Abstand von $7,47 \text{ \AA}$ in den Chlorverbindungen bzw. $7,87 \text{ \AA}$ in der Bromverbindung. Die Propyl- bzw. Butylseitenkette zeigt entlang der Bindung C5-C6 eine *trans*-Konformation, entlang der Bindung C6-C7 *trans*-Konformation in der Chlorverbindung und eine *gauche*-Konformation im Bromanalogon (Abbildung 6-6). Dabei werden die Quecksilber-Halogenid-Ketten immer von einer Seite von jeweils zwei $[\text{C}_x\text{mim}]$ -Kationen umschlossen, wodurch die Abwesenheit eines Inversionszentrums verdeutlicht wird.

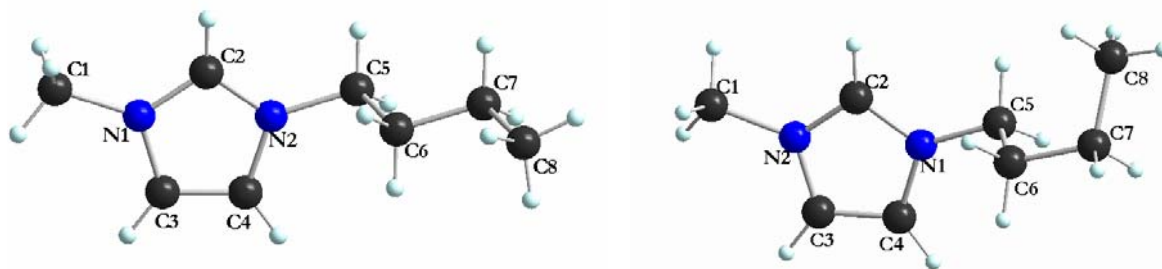


Abbildung 6-6: $[\text{C}_4\text{mim}]$ -Kation in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$ mit all-*trans*-Konformation der Seitenkette (links) und in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$ mit *trans/gauche*-Konformation in der Seitenkette (rechts).

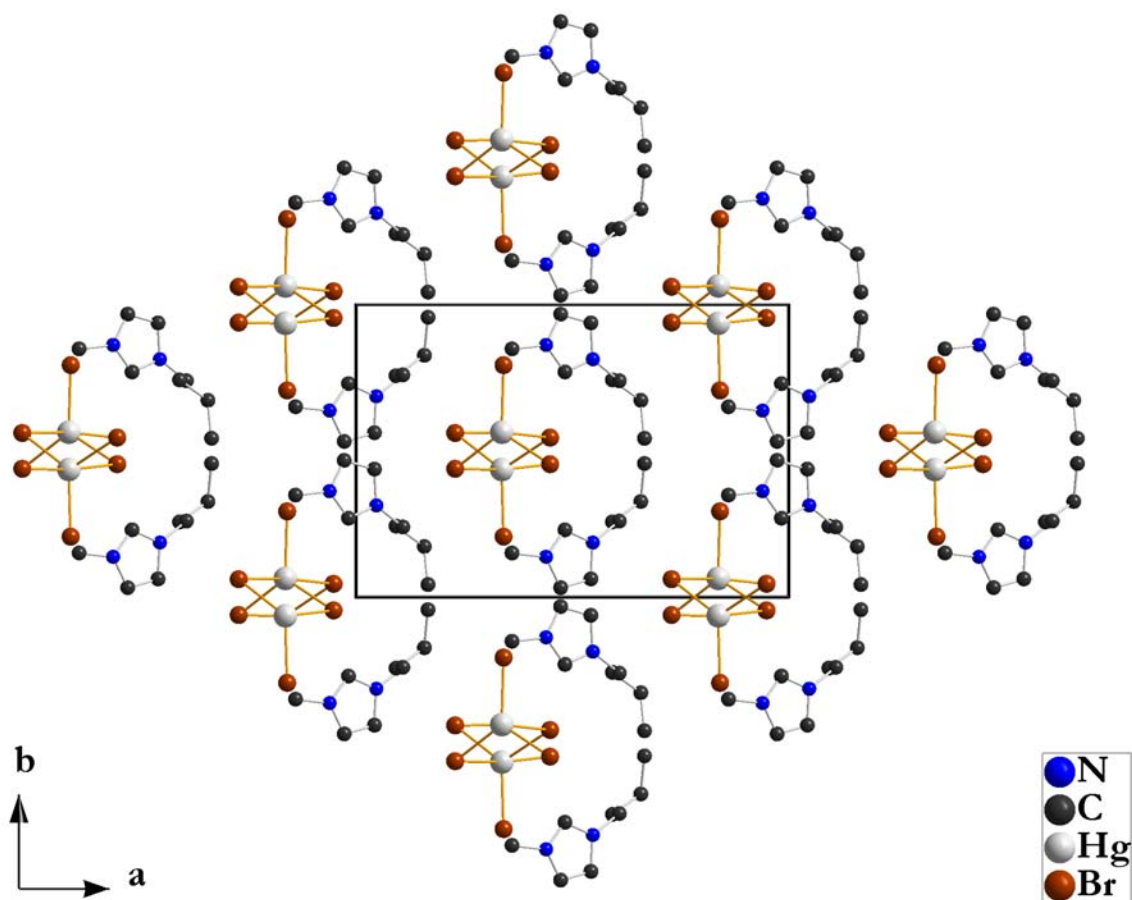


Abbildung 6-7: Blick auf die Elementarzelle entlang der c-Achse in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$.

Tabelle 6-3: Ausgewählte Abstände und Winkel in der Verbindungen $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$.

Atome	Abstand [\AA]	Atome	Winkel [$^\circ$]
$[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$			
Hg-Cl3	2,383(20)	Cl3-Hg-Cl2	112,2(2)
Hg-Cl1	2,384(5)	Cl2-Hg-Cl1	112,8(2)
Hg-Cl2	2,514(26)	Cl1-Hg-Cl3	134,0(3)
Hg-Cl2'	2,860(23)	Cl2'-Hg-Cl3'	
Hg-Cl3'	3,253(25)		

Tabelle 6-4: Ausgewählte Abstände und Winkel in den Verbindungen $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$ und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$			
Hg-Cl1	2,412(3)	Cl1-Hg-Cl3	125,8(2)
Hg-Cl3	2,42(3)	Cl2-Hg-Cl1	114,42(18)
Hg-Cl2	2,49(2)	Cl3-Hg-Cl2	119,72(11)
Hg-Cl2'	2,964(15)	Cl2'-Hg-Cl3'	
Hg-Cl3'	3,02(2)		
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$			
Hg-Br1	2,537(2)	Br2-Hg-Br1	125,42(7)
Hg-Br2	2,543(16)	Br1-Hg-Br3	115,24(7)
Hg-Br3	2,591(18)	Br3-Hg-Br2	119,23(8)
Hg-Br3'	3,138(15)	Br2'-Hg-Br3'	
Hg-Br2'	3,246(16)		

6.3.2 Strukturen mit Doppeltetraeder $[\text{Hg}_2\text{X}_6]^{2-}$ -Anionen in $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HgI}_3]$ und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgI}_3]$

Die Verbindung $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$ kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verbindungen ist das Quecksilberion von vier Bromiden verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei jeweils zwei dieser Tetraeder über eine gemeinsame Kante zu einem Dimer verbunden sind. Der interatomare Abstand zwischen den terminalen Bromiden und dem Quecksilber beträgt 2,49 Å, zwischen den verbrückenden Bromiden und dem Quecksilber 2,8 Å. Der Quecksilber-Quecksilber-Abstand zwischen den Tetraedern eines Dimers beträgt 3,71 Å, so dass hier nicht von Metall-Metall-Wechselwirkungen ausgegangen werden kann. Zwischen den beiden terminalen Bromiden Br2 und Br3 ist der Tetraederwinkel auf 138° aufgeweitet, zwischen den beiden verbrückenden Bromiden Br1 auf 97° gestaucht. Die übrigen Br-Hg-Br-Winkel liegen in einem Bereich von 103 - 105°. Der geringste Abstand zu Bromiden in benachbarten Tetraederdimeren beträgt 4,55 Å, der kleinste Quecksilber-Quecksilber-Abstand 6,96 Å.

Tabelle 6-5: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$.

	Abstand [Å]		Winkel [°]
Hg-Br2	2,489(8)	Br1-Hg-Br3	103,12(2)
Hg-Br3	2,49(1)	Br3-Hg-Br1	105,15(3)
Hg-Br1	2,794(1)	Br1-Hg-Br2	102,91(2)
Hg-Br1	2,807(4)	Br2-Hg-Br1	103,12(3)

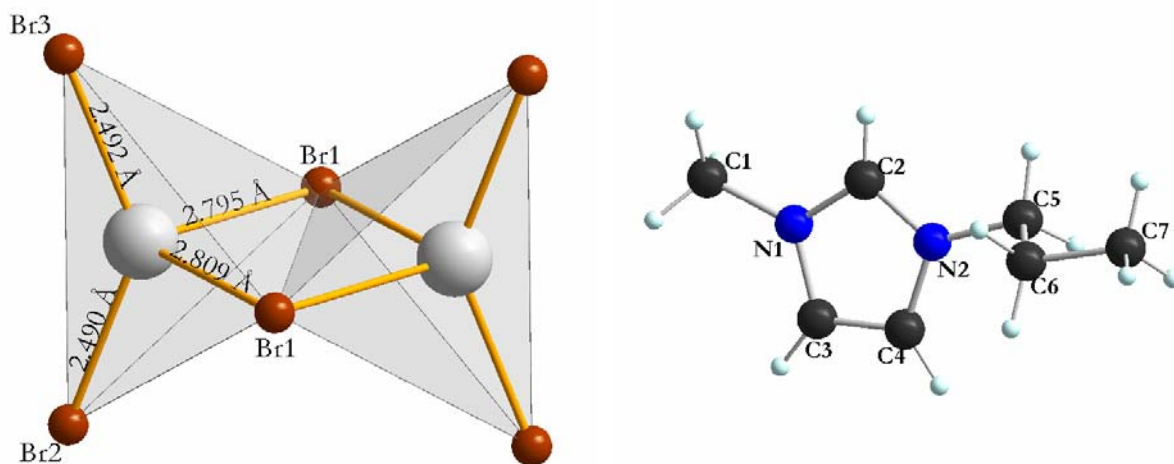


Abbildung 6-8: Aufbau der $[\text{Hg}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Einheiten (links), $[\text{C}_3\text{mim}]^+$ -Kation mit *trans*-Konformation der Propylkette in $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$ (rechts).

Die planaren, aromatischen Imidazoliumringe sind innerhalb der Elementarzelle in zwei verschiedenen Richtungen angeordnet und sind entlang der kristallographischen *c*-Achse um $36,7^\circ$ gegeneinander gekippt. Die Propyl-Seitenkette weist entlang der Bindung C5-C6 eine *trans*-Konformation auf. Abbildung 6-9 zeigt die Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse.

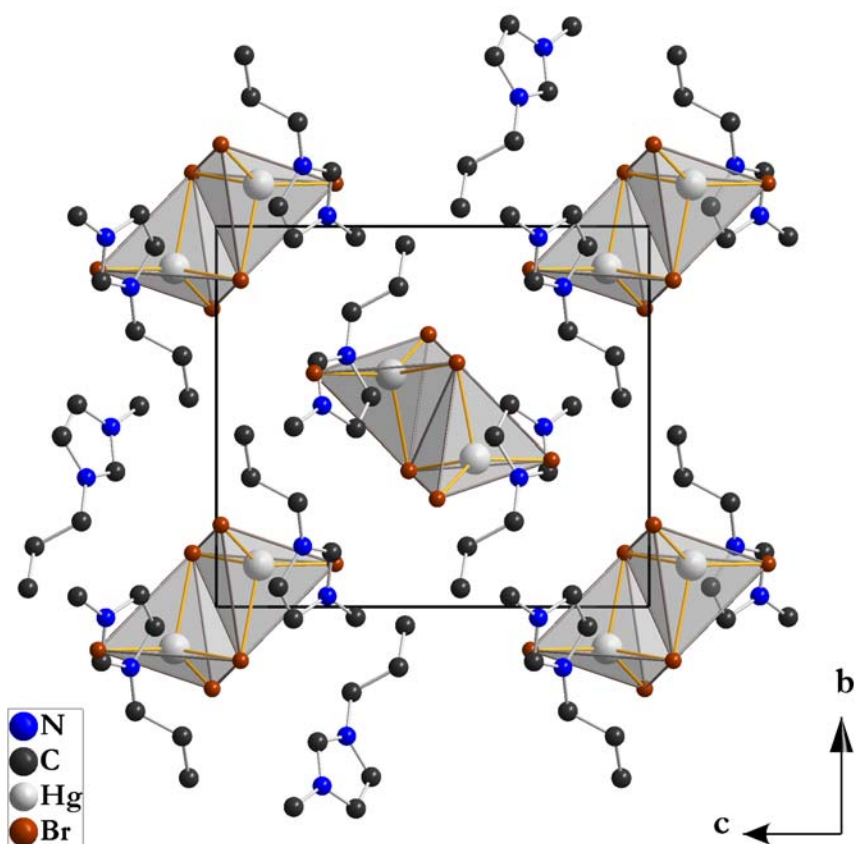


Abbildung 6-9: Blick auf die Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle von $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$ entlang der *a*-Achse.

Die Verbindung $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HgI}_3]$ kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Quecksilberion ist hier in der ersten Koordinationssphäre von drei Iodiden in einem Abstand von $2,67 - 2,76 \text{ \AA}$ umgeben. Die HgI_3 -Einheiten zeigen eine C_{3v} -Symmetrie: das Quecksilberion liegt hier $0,275 \text{ \AA}$ außerhalb der von den Iodiden I1, I2 und I3 aufgespannten Dreiecksfläche. Dabei sind zwei dieser Einheiten über I1 mit einer benachbarten Einheit verbunden (Abbildung 6-10). Die Quecksilber-Iodid-Distanz beträgt hier $3,355 \text{ \AA}$. Wird dieses Iodid in die Koordination des Quecksilbers einbezogen, so zeigt sich ein ähnliches Muster aus kantenverknüpften Tetraedern wie in $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$, wobei die Tetraeder wesentlich stärker verzerrt sind. Eine Auflistung der interatomaren Abstände und Winkel erfolgt in Tabelle 6-6. Der Quecksilber-Quecksilber-Abstand zwischen den Tetraedern eines Dimers beträgt $4,27 \text{ \AA}$, so dass auch hier eine Metall-Metall-Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann.

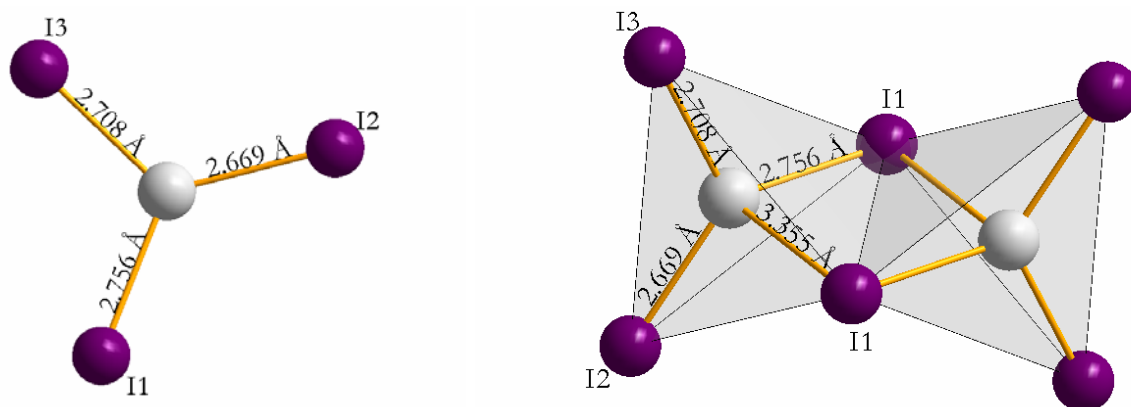


Abbildung 6-10: Aufbau der HgI_3 -Einheiten (links) und Verknüpfung zu $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HgI}_3]$ (rechts).

Tabelle 6-6: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HgI}_3]$.

Atome	Abstand [\AA]	Atome	Winkel [$^\circ$]
Hg-I2	2,6694(20)	I2-Hg-I3	121,388(73)
Hg-I3	2,7083(26)	I2-Hg-I1	124,252(61)
Hg-I1	2,7557(17)	I2-Hg-I1	97,192(54)
Hg-I1	3,3551(26)	I3-Hg-I1	111,285(56)
		I3-Hg-I1	98,393(62)
		I1-Hg-I1	91,804(57)

Die planaren Imidazoliumringe mit unterschiedlicher Ausrichtung der Ethylkette liegen mit einem Winkel von $18,5^\circ$ zueinander in der Elementarzelle. Der Abstand gleich ausgerichteter Ringe beträgt $15,23 \text{ \AA}$. Abbildung 6-11 zeigt die Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse.

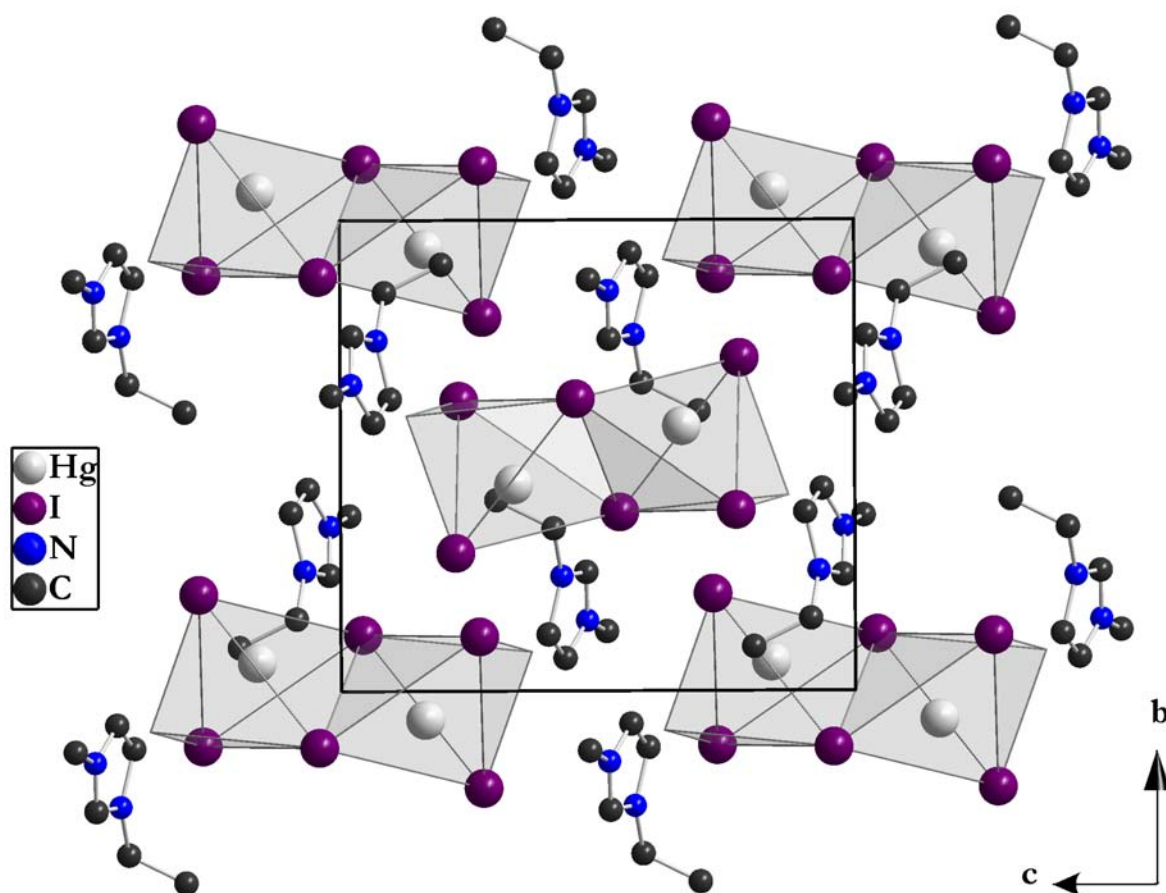
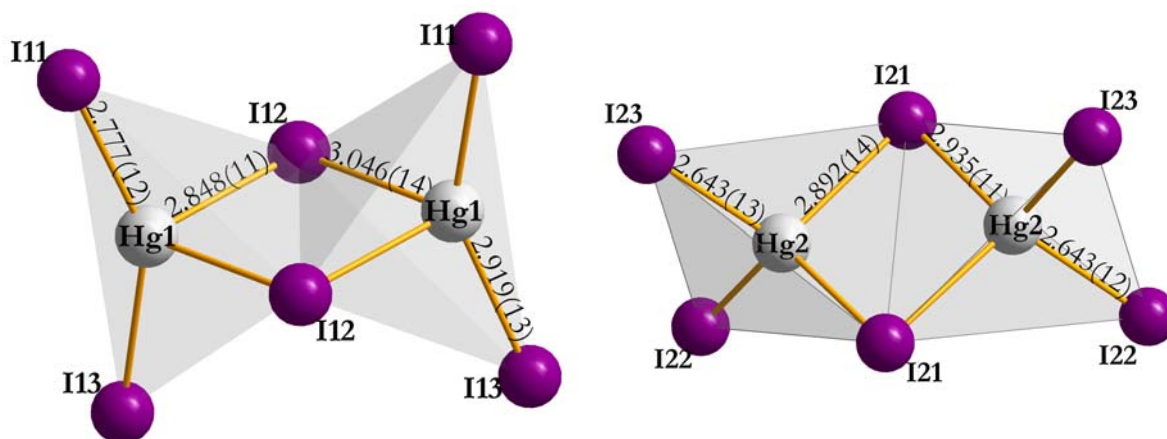


Abbildung 6-11: Blick auf die Elementarzelle von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HgI}_3]$ entlang der a-Achse.

Die Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgI}_3]$ kristallisiert in der Raumgruppe $P2$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgte als racemischer Zwilling mit einem Verhältnis der beiden Individuen von etwa 1:1. Die Elementarzelle enthält je zwei kristallographisch unterscheidbare Quecksilberatome, welche von jeweils vier Iodiden verzerrt tetraedrisch koordiniert werden, wobei jeweils zwei Tetraeder um kristallographisch gleiche Quecksilberatome über eine gemeinsame Kante zu einem Dimer verbunden sind (Abbildung 6-12). Die Quecksilber-Iodid-Abstände unterscheiden sich in den beiden Dimeren: die Distanz der terminalen Iodide von Hg1 beträgt im Mittel $2,82 \text{ \AA}$, von Hg2 $2,64 \text{ \AA}$. Ebenso ist die Entfernung der verbrückenden Iodide im Hg1-Hg1 Dimer mit $2,98 \text{ \AA}$ etwas größer als im Hg2-Hg2 Dimer mit $2,91 \text{ \AA}$. Die Tetraeder im Hg1-Hg1 Dimer sind stärker verzerrt als im Hg2-Hg2 Dimer: die I-Hg1-I Winkel liegen hier in einem Bereich von $85 - 150^\circ$ gegenüber einem Bereich von $99 - 120^\circ$ bei den I-Hg2-I Winkeln.

Abbildung 6-12: Unterschiedliche, zu Dimeren verknüpfte $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ Einheiten in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgI}_3]$.Tabelle 6-7: Interatomare Abstände und Winkel in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgI}_3]$.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Hg1-I11	2,78(1)	I11-Hg1-I12	101,6(4)
Hg1-I12	2,85(1)	I11-Hg1-I13	150,0(4)
Hg1-I13	3,05(1)	I12-Hg1-I13	100,7(4)
Hg1-I12'	2,92(1)	I11-Hg1-I12'	101,3(4)
Hg1-Hg1	4,352(8)	I12-Hg1-I12'	84,9(3)
		I13-Hg1-I12'	100,4(4)
Hg2-I23	2,64(1)	I23-Hg2-I22	98,7(4)
Hg2-I22	2,64(1)	I23-Hg2-I21	109,2(4)
Hg2-I21	2,89(1)	I23-Hg2-I21'	116,1(4)
Hg2-I21'	2,93(1)	I22-Hg2-I21'	119,8(4)
Hg2-Hg2	3,622(8)	I22-Hg2-I21	109,8(4)
		I21-Hg2-I21'	103,1(3)

In der Kristallstruktur finden sich alternierende Schichten der beiden Dimere, welche parallel zur *ab*-Ebene verlaufen. Der Abstand zwischen den aus unterschiedlichen Dimeren aufgebauten Schichten beträgt $0,5c$. Zwischen diesen Schichten liegen die $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ Kationen, deren planaren Imidazoliumringe parallel ausgerichtet sind. Die Butyl-Seitenkette besitzt in den beiden kristallographisch unterscheidbaren Kationen die gleiche Konformation: entlang der Bindung C#5-C#6 *gauche*, entlang C#6-C#7 eine *trans*-Konformation. Abbildung 6-13 zeigt die Kristallstruktur mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.

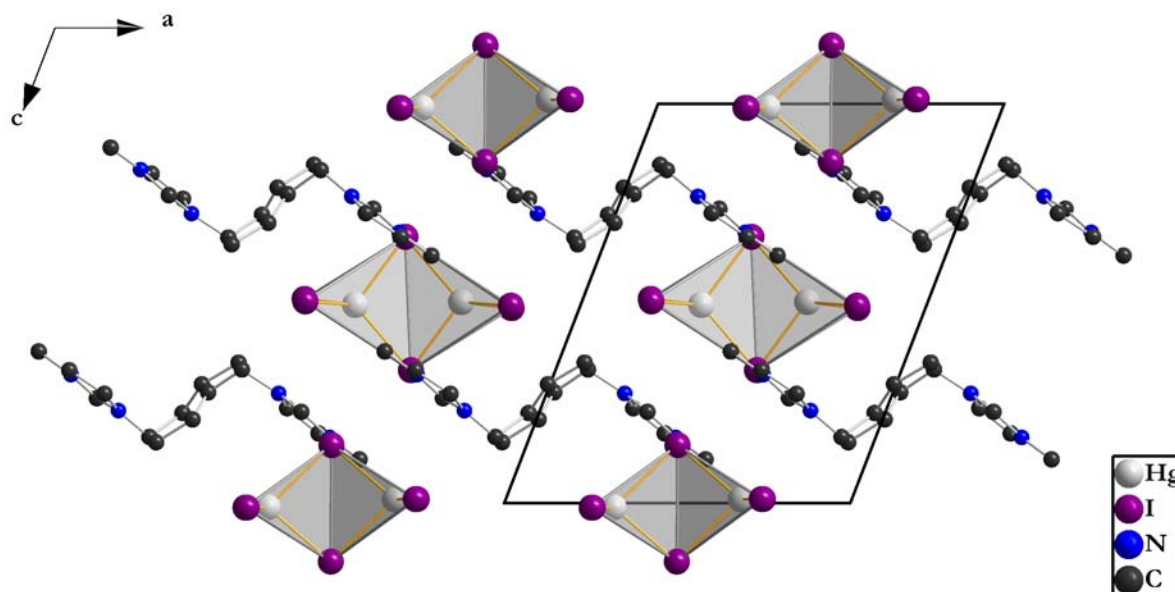


Abbildung 6-13: Blick auf die Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle von $[C_4mim][HgI_3]$ entlang der kristallographischen b-Achse.

6.3.3 Struktur von $[C_4mim]_2[HgI_4]$ mit isolierten $[HgI_4]^{2-}$ -Tetraedern

Die Verbindung $[C_4mim]_2[HgI_4]$ kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit jeweils vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Quecksilberion ist hier von vier Iodiden tetraedrisch koordiniert, dabei weicht die Form der Tetraeder nur wenig von der Idealform ab: die Hg-I-Bindungslängen liegen in einem Bereich zwischen 2,77 und 2,80 Å, die I-Hg-I Winkel zwischen 108,1 und 111,3°. Zwischen den Tetraedern liegen keine Verknüpfungen vor, sie werden durch die Imidazolium-Kationen von den benachbarten Tetraedern getrennt. Der kürzeste Abstand zwischen Iodiden benachbarter Tetraeder beträgt 5,62 Å zwischen I2 und I4, der kürzeste Quecksilber-Quecksilber-Abstand beträgt 8,03 Å. Die beiden Flächen der aromatischen Ringe der asymmetrischen Einheit schneiden sich in einem Winkel von 60,4°, die Alkylketten zeigen dabei in entgegengesetzte Richtungen. Die Butyl-Seitenketten weisen entlang der Bindung C#5-C#6 eine *gauche*-, entlang der Bindung C#6-C#7 eine *trans*-Konformation auf (Abbildung 6-14). Abbildung 6-15 zeigt einen Blick auf die Elementarzelle entlang der kristallographischen b-Achse.

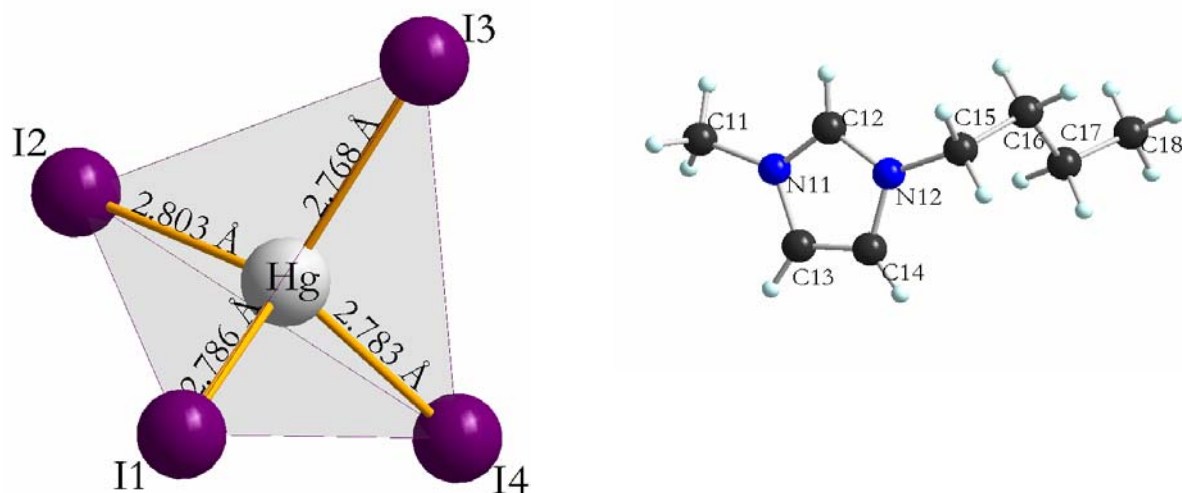


Abbildung 6-14: Aufbau der $[\text{HgI}_4]^{2-}$ -Einheiten (links), $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ -Kation mit *gauche/trans*-Konformation der Butylkette (rechts).

Tabelle 6-8: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{HgI}_4]$.

Atome	Abstand [\AA]	Atome	Winkel [$^\circ$]
Hg-I3	2,7683(6)	I3-Hg-I4	109,195(15)
Hg-I4	2,7834(5)	I3-Hg-I1	111,264(15)
Hg-I1	2,7858(5)	I3-Hg-I2	108,578(16)
Hg-I2	2,8032(6)	I4-Hg-I1	109,877(14)
		I4-Hg-I2	108,141(15)
		I1-Hg-I2	109,719(15)

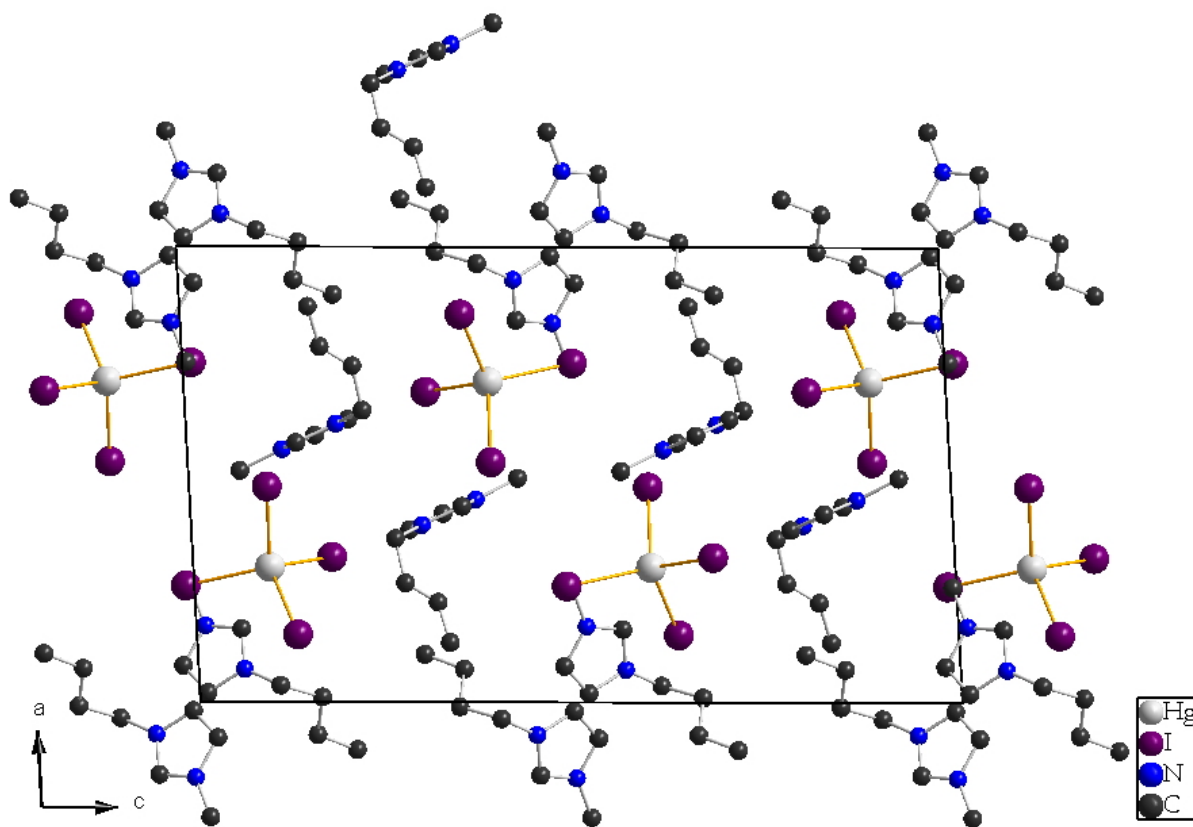


Abbildung 6-15: Blick auf die Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{HgI}_4]$ entlang der *b*-Achse.

6.3.4 Wasserstoffbrückenbindungen

Besonders in den Strukturen mit Chlorid als Halogenid sind Wasserstoffbrückenbindungen ein wichtiger struktureller Aspekt, wenngleich es sich bei allen hier betrachteten Wasserstoffbrücken um schwache Bindungen elektrostatisch-dispersiver Natur handelt^[76]. Mit steigender Größe des Halogenids wird die Ladung des Anions auf einen größeren Raum verteilt und die Lewis-Basizität sinkt ab. Dementsprechend schwächer sind Wasserstoffbrücken zum Bromid ausgebildet. In den Strukturen mit Iodid als Halogenid liegen die Wasserstoff-Iodid-Abstände durchweg über 3 Å, so dass hier nicht mehr von Wasserstoffbrücken im eigentlichen Sinne gesprochen werden kann. Die kürzesten Halogenid-Wasserstoff-Abstände finden sich zwischen den Wasserstoffatomen des aromatischen Ringes, aber auch aliphatische Wasserstoffatome (insbesondere diejenigen an C1 und C5) bilden Wasserstoffbrücken zu den Halogeniden aus. Die Bindungswinkel zwischen Donor-Wasserstoff-Akzeptor liegen in den meisten Fällen über 140°.

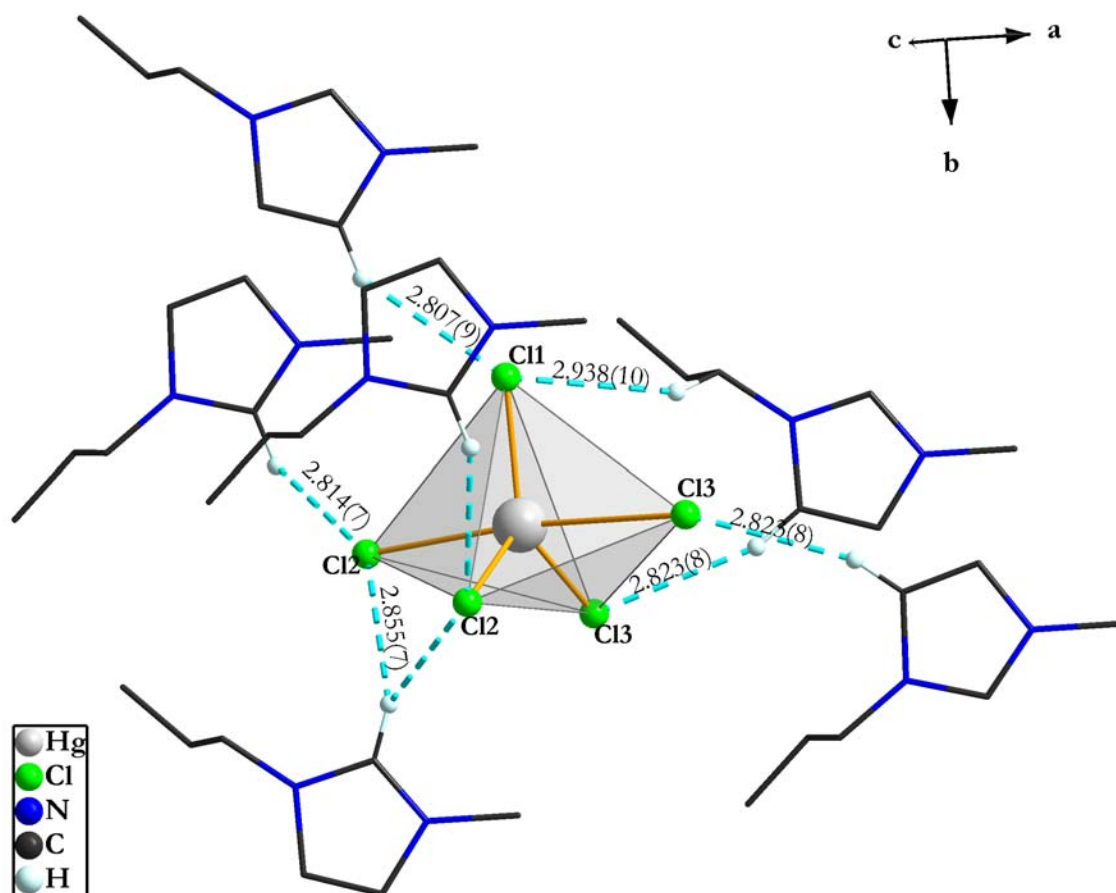
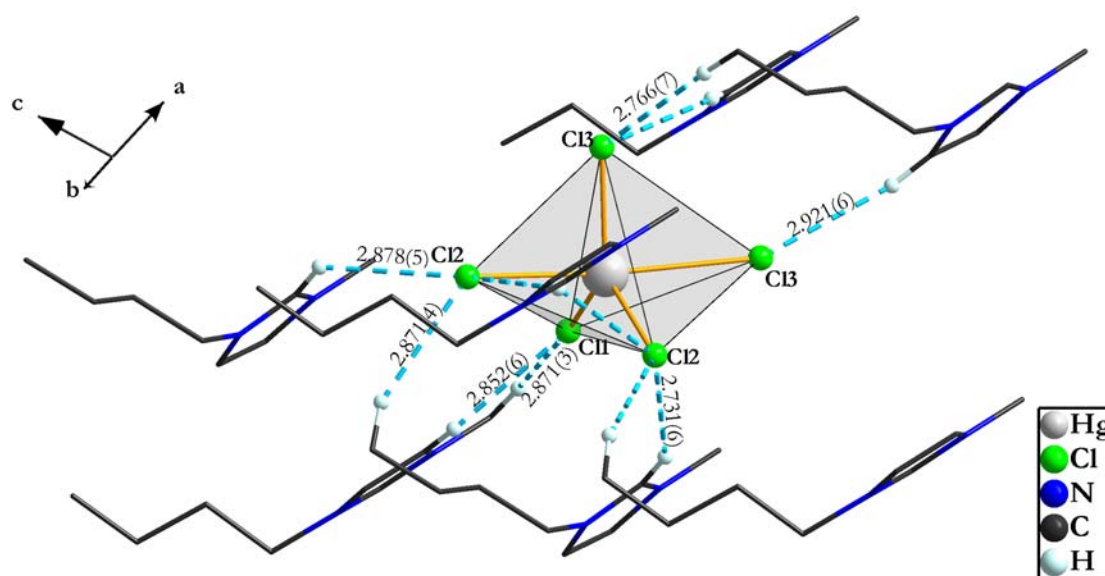


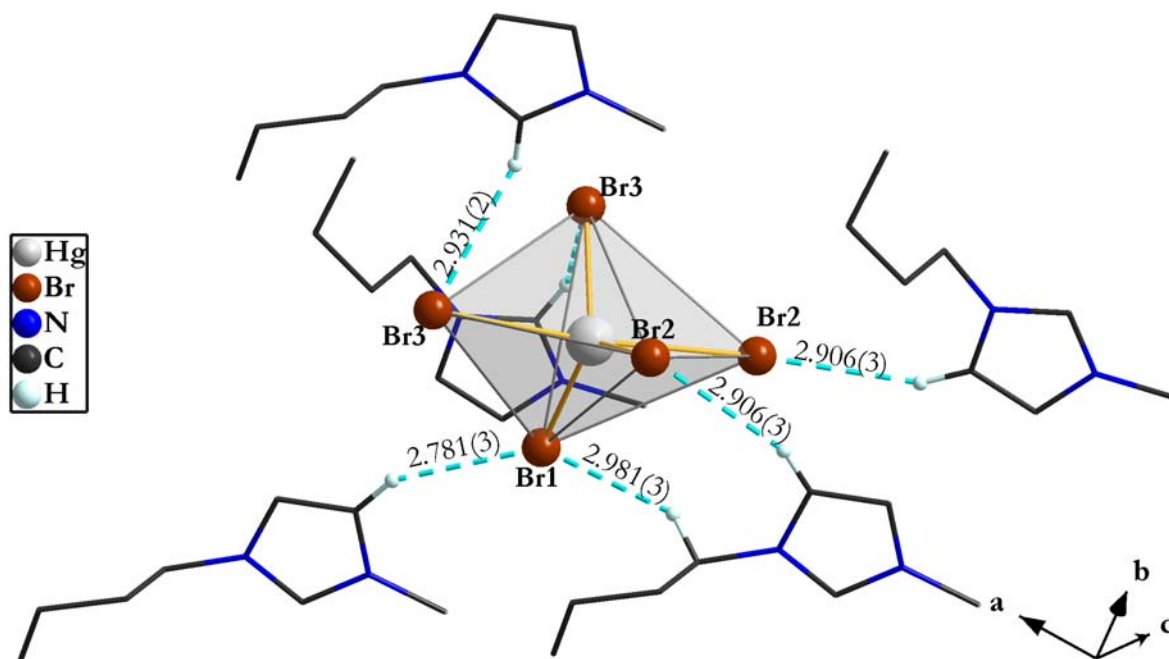
Abbildung 6-16: Wasserstoffbrücken in $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$.

Tabelle 6-9: Wasserstoffbrückenbindungen in $[C_3mim][HgCl_3]$.

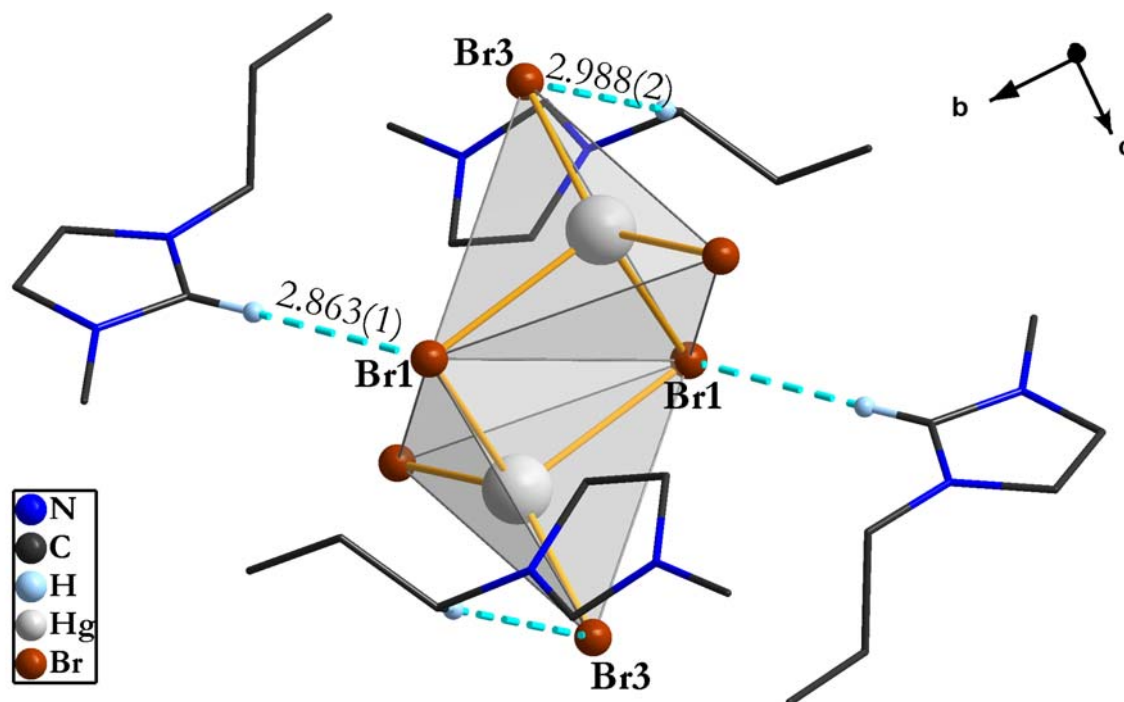
Donor...Akzeptor	H...Akzeptor	\angle Donor-H...Akzeptor
C2...Cl2	H2...Cl2	C2-H2...Cl2
3,63(3)	2,855(7)	142(1)
C3...Cl1	H3...Cl1	C3-H3...Cl1
3,62(2)	2,806(9)	146(1)
C2...Cl2	H2...Cl2	C2-H2...Cl2
3,50(3)	2,814(7)	131(1)
C4...Cl3	H4...Cl3	C4-H4...Cl3
3,71(3)	2,824(8)	160(2)
C5...Cl1	H5...Cl1	C5-H5...Cl1
3,80(3)	2,93(1)	148(2)

Abbildung 6-17: Wasserstoffbrücken in $[C_4mim][HgCl_3]$.Tabelle 6-10: Wasserstoffbrückenbindungen in $[C_4mim][HgCl_3]$.

Donor...Akzeptor	H...Akzeptor	\angle Donor-H...Akzeptor
C2...Cl2	H2...Cl2	C2-H2...Cl2
3,54(2)	2,731(6)	147,3(9)
C1...Cl1	H1...Cl1	C1-H1B...Cl1
3,78(2)	2,871(3)	158,6(9)
C3...Cl1	H3...Cl1	C3-H3...Cl1
3,65(1)	2,853(6)	145,4(8)
C2...Cl2	H2...Cl2	C2-H2...Cl2
3,51(1)	2,877(5)	126,5(9)
C4...Cl3	H4...Cl3	C4-H4...Cl3
3,78(2)	2,920(5)	154,6(8)
C8...Cl3	H8B...Cl3	C8-H8B...Cl3
3,72(2)	2,765(7)	173(1)
C8...Cl3	H8C...Cl3	C8-H8C...Cl3
3,75(2)	2,870(5)	153,7(9)

Abbildung 6-18: Wasserstoffbrücken in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$ Tabelle 6-11: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$.

Donor...Akzeptor	H...Akzeptor	\angle Donor-H...Akzeptor
C2...Br3	H2...Br3	C2-H2...Br3
3,75(2)	2,932(3)	145(1)
C3...Br1	H3...Br1	C3-H3...Br1
3,64(2)	2,781(4)	152(1)
C4...Br2	H4...Br2	C4-H4...Br2
3,78(3)	2,906(3)	155(1)
C5...Br1	H5B...Br1	C5-H5B...Br1
3,82(2)	2,981(4)	143(1)

Abbildung 6-19: Wasserstoffbrücken in $C_3mim][HgBr_3]$.Tabelle 6-12: Wasserstoffbrückenbindungen in $[C_3mim][HgBr_3]$.

Donor...Akzeptor	H...Akzeptor	\angle Donor-H...Akzeptor
C5...Br3	H5B...Br3	C5-H5B...Br3
3,90(1)	2,999(1)	154,7(5)
C2...Br1	H2...Br1	C2-H2...Br1
3,776(6)	2,870(1)	164,7(4)

6.4 Pulverdiffraktometrie

Die Richtigkeit der Einkristallstrukturlösungen und die Phasenreinheit der Produkte werden durch den Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme mit den aus den Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogrammen (Abbildungen A-3 bis A-9) bestätigt.

6.5 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und Verfeinerung

Tabelle 6-13: Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von [C₃mim]HgCl₃, [C₄mim]HgCl₃ und [C₄mim]HgBr₃.

Verbindung	[C ₃ mim][HgCl ₃]	[C ₄ mim][HgCl ₃]	[C ₄ mim][HgBr ₃]
Summenformel	C ₇ H ₁₃ N ₂ HgCl ₃	C ₈ H ₁₅ N ₂ HgCl ₃	C ₈ H ₁₅ N ₂ HgBr ₃
Molmasse (g/mol)	432,14	446,2	579,52
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	Cc (Nr. 9)	Cc (Nr. 9)	Cc (Nr. 9)
Gitterkonstanten			
a	16,831 (4) Å	17,3178(28) Å	17,093 (3) Å
b	10,7496(15) Å	10,7410(15) Å	11,0498(14) Å
c	7,4661(14) Å	7,4706(13) Å	7,8656(12) Å
β	105,97(2)°	105,590(13)°	106,953(13)°
Dichte	2,210	2,214	2,709
Zellvolumen	1298,7(4) Å ³	1338,5(4) Å ³	1421,1(4) Å ³
Z	4	4	4
Temperatur (K)	298(2)	170(2)	170(2)
Verwendete Strahlung	0,71073 Å (Mo-Kα, Graphitmonochromator)		
F(000)	800,0	831,8	1048,0
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	12,43	12,066	19,24
Extinktionskoeffizient	0,001314	0,000000	0,002948
Wichtung	0,0592	0,0499	0,1147
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
Messbereich	2,5 – 25°	2,3 – 25°	2,2 – 25°
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19	-20 ≤ h ≤ 20	-20 ≤ h ≤ 20
	-12 ≤ k ≤ 12	-12 ≤ k ≤ 12	-13 ≤ k ≤ 13
	-8 ≤ l ≤ 8	-8 ≤ l ≤ 8	-9 ≤ l ≤ 9
Reflexe gemessen	3755	4381	4118
unabhängig	2231	2368	2375
beobachtet	1395	2064	2107
R _{int}	0,095	0,052	0,059
Strukturlösung / -verfeinerung		SIR-92 / SHELXL-97	
Daten/Restraints/Parameter	2231/2/121	2368/2/130	2375/2/130
R ₁ (beobachtet/alle)	0,053 / 0,087	0,035 / 0,040	0,055 / 0,061
wR2 (beobachtet/alle)	0,119 / 0,128	0,089 / 0,090	0,164 / 0,170
GooF = S	0,859	1,036	1,174
Restelektronendichte max./min	1,89 / -1,80e-/Å ³	0,82 / -0,93e-/Å ³	2,73 / -1,59e-/Å ³
Flackx-parameter	-0,004(20)	-0,03(2)	0,03(2)

Tabelle 6-14: Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von [C₂mim]HgI₃, [C₃mim]HgBr₃ und [C₄mim]HgI₃

Verbindung	[C ₂ mim][HgI ₃]	[C ₃ mim][HgBr ₃]	[C ₄ mim][HgI ₃]
Summenformel	C ₆ H ₁₁ N ₂ HgI ₃	C ₇ H ₁₃ N ₂ HgBr ₃	C ₈ H ₁₅ N ₂ HgI ₃
Molmasse (g/mol)	692,5	565,49	720,52
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> ₂ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 (Nr. 3)
Gitterkonstanten			
a	11,0256(22)	10,2043(10)	11,826(3)
b	10,8560(18)	10,7332(13)	9,902(1)
c	15,2303(44)	14,5796(16)	14,645(3)
β	128,846(17)	122,47(2)	111,05(1)
Dichte	3,24	2,788	2,84
Zellvolumen	1419,8(25)	1347,2(3)	1600,4(9)
Z	4	4	4
Temperatur (K)	298(2)	170(2)	170(2)
Verwendete Strahlung	0,71073 Å (Mo-Kα, Graphitmonochromator)		
F(000)	1199,8	1016,0	630,9
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	17,328	20,29	15,378
Extinktionskoeffizient	0,000417	0,000477	0,0019
Wichtung	0,000005	0,001540	0,0777
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
Messbereich	2,5 – 25°	2,5 – 25°	1,9 – 25°
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13	-11 ≤ h ≤ 12	-14 ≤ h ≤ 14
	-12 ≤ k ≤ 12	-12 ≤ k ≤ 12	-11 ≤ k ≤ 11
	-18 ≤ l ≤ 18	-17 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ l ≤ 17
Reflexe gemessen	8221	8716	7515
unabhängig	2496	2308	2654
beobachtet	724	1709	2076
R _{int}	0,1315	0,054	0,099
Strukturlösung / -verfeinerung		SIR-92 / SHELXL-97	
Daten/Restraints/Parameter	2496/0/112	2308/0/130	2654/33/254
R ₁ (beobachtet/alle)	0,035 / 0,167	0,026 / 0,045	0,047 / 0,060
wR2 (beobachtet/alle)	0,053 / 0,075	0,037 / 0,038	0,119 / 0,130
Goof = S	0,565	0,980	1,057
Restelektronendichte max./min	0,688/-0,877e-/Å ³	0,697/-0,897e-/Å ³	1,251/-1,391e-/Å ³
BASF			0,50780

Tabelle 6-15: Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{HgI}_4$.

Verbindung	$[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{HgI}_4]$
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{HgI}_4$
Molmasse (g/mol)	986,63
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	
a	13,6191(19)
b	9,1758(7)
c	22,7498(27)
β	93,292(17)
Dichte	2,31
Zellvolumen	2838,26(19)
Z	4
Temperatur (K)	298(2)
Verwendete Strahlung	0,71073 Å (Mo-K α , Graphitmonochromator)
F(000)	1783,7
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	9,781
Extinktionskoeffizient	0,0003
Wichtung	0,0055
Absorptionskorrektur	numerisch
Messbereich	2,5 – 25°
Indexbereich	-16 \leq h \leq 16 -10 \leq k \leq 10 -26 \leq l \leq 26
Reflexe gemessen	34787
unabhängig	5000
beobachtet	3103
R_{int}	0,0577
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97
Daten/Restraints/Parameter	5000/0/231
R_1 (beobachtet/alle)	0,026 / 0,055
wR2 (beobachtet/alle)	0,035 / 0,038
GooF = S	1,024
Restelektronendichte max./min	0,565 / -0,868 e-/Å ³

6.6 Thermisches Verhalten

Sämtliche dargestellten Halogenomercurate(II) besitzen einen Schmelzpunkt von unter 100 °C und gehören somit definitionsgemäß in die Stoffklasse der ionischen Flüssigkeiten. Die in der azentrischen Raumgruppe Cc kristallisierenden Substanzen $[C_3mim][HgCl_3]$, $[C_4mim][HgCl_3]$ und $[C_4mim][HgBr_3]$ zeigen ein thermisches Verhalten, welches typisch für viele ionische Flüssigkeiten ist. So bildet sich beim Kühlen eine unterkühlte Schmelze, welche nicht kristallisiert sondern bei fortschreitender Temperaturerniedrigung in einen glasartigen Zustand übergeht. Dieser Glasübergang ist beim Aufheizen reversibel. Eine Rekristallisation der Substanzen erfolgt beim weiteren Aufheizen. Die Schmelzpunkte und Glasübergänge liegen beim Durchlaufen mehrerer Heiz-/Kühlzyklen immer bei den gleichen Temperaturwerten, so dass nicht von einer stofflichen Veränderung der Verbindungen auszugehen ist. In Abbildung 6-20 ist das DSC-Thermogramm der Verbindung $[C_4mim][HgBr_3]$ dargestellt. Die Thermogramme der anderen beiden Verbindungen unterscheiden sich von diesem nur durch die Lage der charakteristischen Punkte.

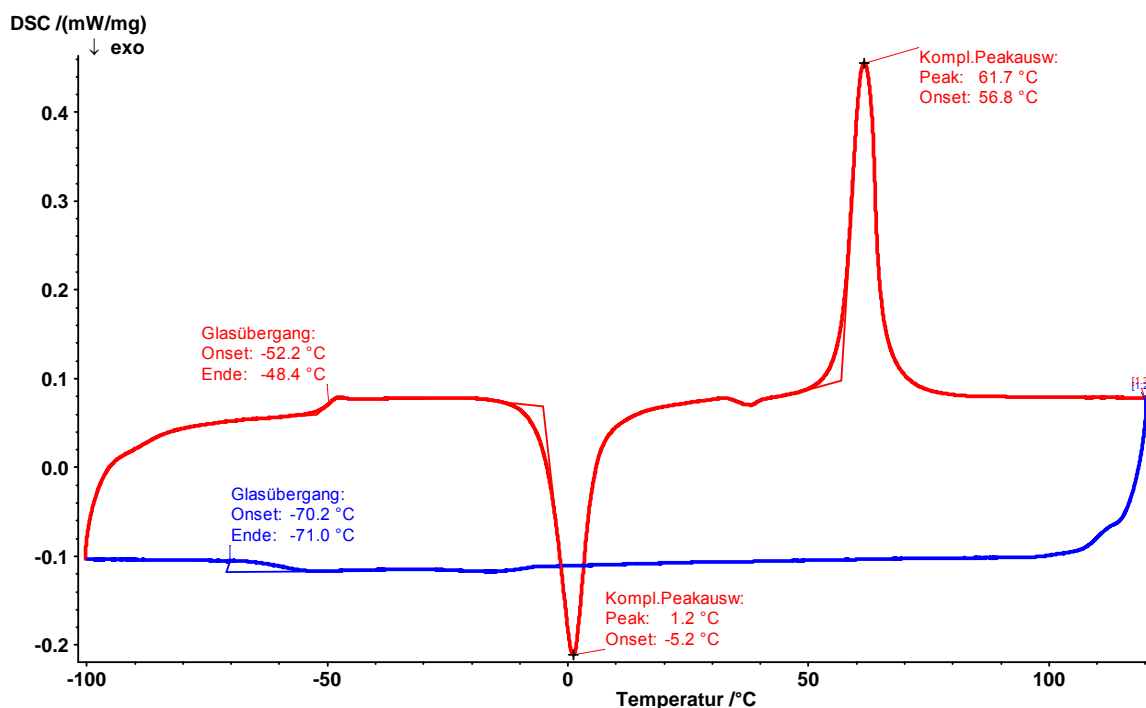


Abbildung 6-20: Thermogramm der Verbindung $[C_4mim][HgBr_3]$.

Das thermische Verhalten der Verbindungen $[C_3mim][HgBr_3]$, $[C_2mim][HgI_3]$ und $[C_4mim]_2[HgI_4]$ unterscheidet sich davon, so dass hier die Kristallisation schon beim Abkühlen eintritt. Der Bereich der unterkühlten Flüssigkeit ist hier wesentlich kleiner.

Abbildung 6-21 zeigt das Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$ als ein Beispiel, wovon sich die Thermogramme der anderen Verbindungen wiederum nur in der Lage der charakteristischen Peaks unterscheiden.

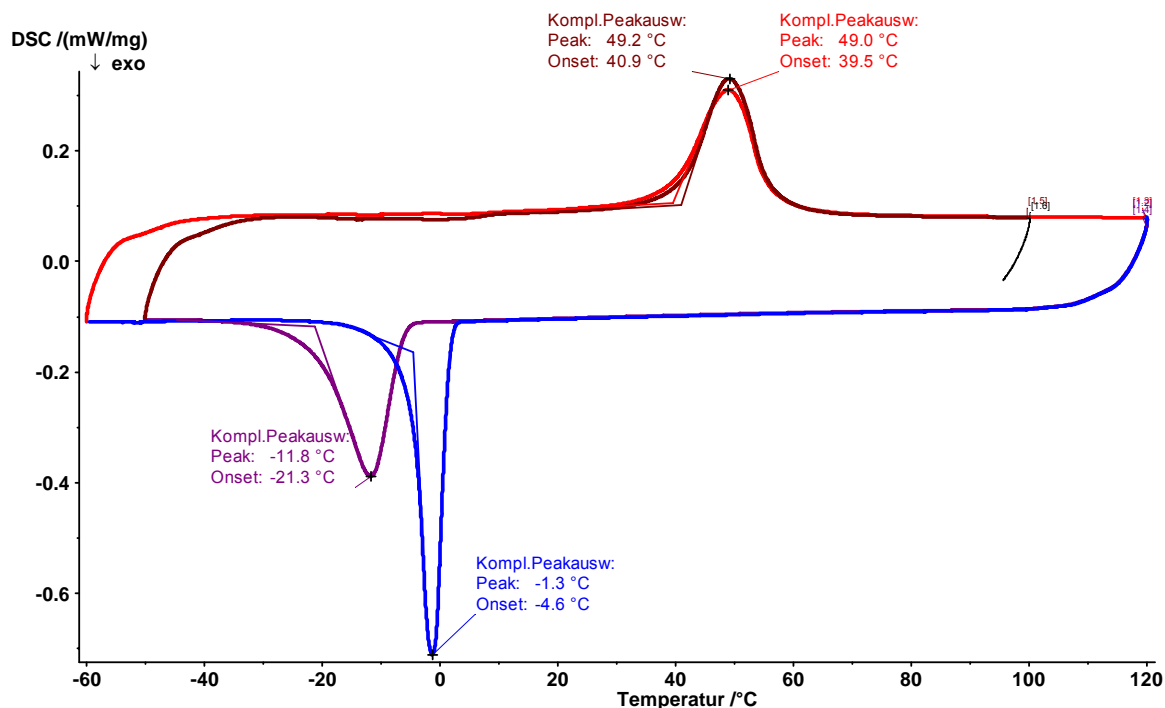


Abbildung 6-21: Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$.

Eine Zusammenfassung der thermischen Daten ist in den Tabellen 6-16 und 6-17 dargestellt. Die hier nicht dargestellten Thermogramme sind im Anhang zu finden.

Tabelle 6-16: Thermische Daten der Verbindungen $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$ und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$.

Verbindung			$[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	$[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$	$[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$
1. Heizen	Schmelzen	T	69,3 °C	93,9 °C	58,3 °C
		ΔH	60,74 $\frac{\text{J}}{\text{g}}$	58,4 $\frac{\text{J}}{\text{g}}$	35,77 $\frac{\text{J}}{\text{g}}$
1. Kühlen	Glasübergang	T	-66,4 °C	-60,5 °C	-73,2 °C
		ΔC_P	0,358 $\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$	0,554 $\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$	0,077 $\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$
2. Heizen	Glasübergang	T	-43,7 °C	-45,1 °C	-52,2 °C
		ΔC_P	0,360 $\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$	0,518 $\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$	0,211 $\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$
	Kristallisation	T	-0,9 °C	-80,4 °C	-5,2 °C
		ΔH	-54,97 $\frac{\text{J}}{\text{g}}$	-58,56 $\frac{\text{J}}{\text{g}}$	-27,09 $\frac{\text{J}}{\text{g}}$
	Schmelzen	T	67,3 °C	92,1 °C	56,8 °C
		ΔH	56,41 $\frac{\text{J}}{\text{g}}$	68,54 $\frac{\text{J}}{\text{g}}$	31,87 $\frac{\text{J}}{\text{g}}$

Fortsetzung Tabelle 6-16: Thermische Daten der Verbindungen [C₃mim][HgCl₃], [C₄mim][HgCl₃] und [C₄mim][HgBr₃].

Verbindung			[C ₃ mim][HgCl ₃]	[C ₄ mim][HgCl ₃]	[C ₄ mim][HgBr ₃]
2. Kühlen	Glasübergang	T	-63,3 °C	-62,5 °C	-73,2 °C
		ΔC _P	0,381 $\frac{J}{g \cdot K}$	0,418 $\frac{J}{g \cdot K}$	0,077 $\frac{J}{g \cdot K}$
3. Heizen	Glasübergang	T	-44,0 °C	-39,6 °C	-51,9 °C
		ΔC _P	0,384 $\frac{J}{g \cdot K}$	0,381 $\frac{J}{g \cdot K}$	0,176 $\frac{J}{g \cdot K}$
	Kristallisation	T	2,7 °C	5,1 °C	-5,4 °C
		ΔH	-52,19 $\frac{J}{g}$	-42,25 $\frac{J}{g}$	-24,4 $\frac{J}{g}$

Tabelle 6-17: Thermischen Daten der Verbindungen [C₂mim][HgI₃], [C₃mim][HgBr₃] und [C₄mim]₂[HgI₄].

Verbindung			[C ₂ mim][HgI ₃]	[C ₃ mim][HgBr ₃]	[C ₄ mim] ₂ [HgI ₄]
1. Heizen	Schmelzen	T	55,6 °C	39,5 °C	53,9 °C
		ΔH	27,06 $\frac{J}{g}$	35,13 $\frac{J}{g}$	43,79 $\frac{J}{g}$
1. Kühlen	Kristallisation	T	7,4 °C	1,7 °C	19,6 °C
		ΔH	-33,1 $\frac{J}{g}$	-36,45 $\frac{J}{g}$	-23,91 $\frac{J}{g}$
2. Heizen	Schmelzen	T	57,3 °C	40,9 °C	48,6 °C
		ΔH	37,22 $\frac{J}{g}$	35,35 $\frac{J}{g}$	40,52 $\frac{J}{g}$
2. Kühlen	Kristallisation	T	5,2 °C	-6,3 °C	13,0 °C
		ΔH	-32,8 $\frac{J}{g}$	-35,61 $\frac{J}{g}$	-29,7 $\frac{J}{g}$

6.7 Infrarot-/Ramanspektroskopie

In Abbildung 6-22 ist das FIR- und Raman-Spektrum der Verbindung [C₄mim][HgCl₃] dargestellt. Das Vorhandensein aller Schwingungsmoden sowohl im IR als auch im Raman-Spektrum zeigt, dass die HgCl₃-Einheit keine ideale D_{3h}-Symmetrie aufweist. Vielmehr ist die Symmetrie auf die Punktgruppe C_{2v} reduziert, bei welcher kein Alternativverbot von Raman- und Infrarotintensität auftritt. Eine Zuordnung der Banden^[77] findet sich in Tabelle 6-18.

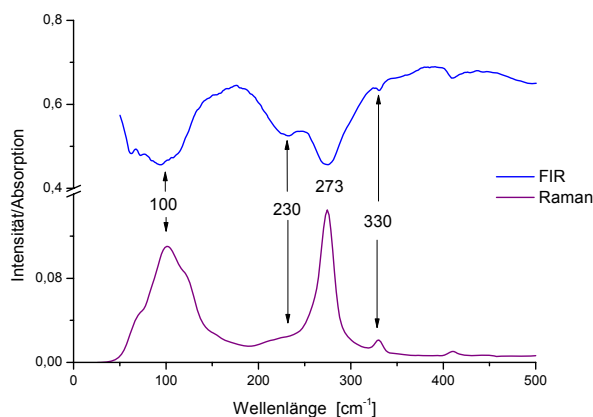


Tabelle 6-18: Zuordnung der Banden im FIR-/Ramanspektrum zu den Molekülschwingungen in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$.

Wellenzahl	Intensität	Zuordnung
100 cm^{-1}	s	δ (Cl-Hg-Cl)
230 cm^{-1}	w	ν (Hg-Cl) _{br}
273 cm^{-1}	s	ν_{as} (Hg-Cl) _{br}
330 cm^{-1}	w	ν (Hg-Cl) _{term}

Abbildung 6-22: FIR-Absorption und Raman-Intensität von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$.

Abbildung 6-23 zeigt das FIR- und Raman-Spektrum der Verbindung $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$. Das von vier Bromiden verzerrt tetraedrisch umgebene Quecksilberion gehört der Punktsymmetriegruppe C_{2v} an. Auch hier ist kein Alternativverbot von infrarot- und ramanaktiven Schwingungen vorhanden, wie auch dem Spektrum zu entnehmen ist. Die Bindungsstärke der terminalen Bromide ist stärker als die der verbrückenden Bromide. Eine Zuordnung der Banden^[35] findet sich in Tabelle 6-19 wieder.

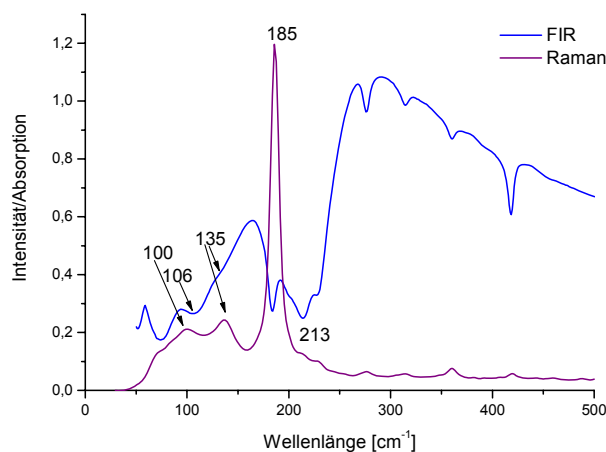


Tabelle 6-19: Zuordnung der Banden im FIR-/Ramanspektrum zu den Molekülschwingungen in $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$.

Wellenzahl	Intensität	Zuordnung
100 cm^{-1}	w	ν (Hg-Br) _{br}
135 cm^{-1}	w	
185 cm^{-1}	s	
195 cm^{-1}	w	ν (Hg-Br) _{term}
213 cm^{-1}	m	

Abbildung 6-23: FIR-Absorption und Raman-Intensität von $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$.

6.8 Elektrochemische Eigenschaften

Die Abbildungen 6-24 bis 6-26 zeigen die aufgenommenen Cyclovoltammogramme der dargestellten Verbindungen in einer 0,025 molaren Lösung in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Die Vorschubgeschwindigkeit der Spannung betrug bei allen Messungen 10 mV/s, die

aufgenommenen Cyclovoltammogramme sind gegen das System Fc^+/Fc kalibriert. In Tabelle 6-20 sind die elektrochemischen Daten zusammengefasst.

Tabelle 6-20: Elektrochemische Daten aus den Cyclovoltammogrammen der Halogenomercurat(II)-ILs.

elektrochemische	[C ₃ mim]	[C ₄ mim]	[C ₃ mim]	[C ₄ mim]	[C ₂ mim]	[C ₄ mim] ₂
Potenziale [V]	[HgCl ₃]	[HgCl ₃]	[HgBr ₃]	[HgBr ₃]	[HgI ₃]	[HgI ₄]
$E_{\text{Ox}}^1 (\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+})$	-0,3292	-0,3999	-0,2417	-0,2608	-0,3084	-0,381
$E_{\text{Red}}^1 (\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+})$	-0,6612	-0,7374	-0,6337	-0,6245	-0,4149	-0,4684
$E_{1/2}^1$	-0,4952	-0,56865	-0,4377	-0,44265	-0,36165	-0,4247
ΔE^1	0,332	0,3375	0,392	0,3637	0,1065	0,0874
$E_{\text{Ox}}^2 (\text{Hg}^0/\text{Hg}_2^{2+})$	-0,6783	-0,7024	-0,752	-0,7784	-0,6674	-0,7463
$E_{\text{Red}}^2 (\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0)$	-0,7979	-0,8769	-0,8751	-0,8736	-0,8085	-0,8663
$E_{1/2}^2$	-0,7381	-0,78965	-	-0,826	-0,73795	-0,8063
ΔE^2	0,1196	0,1745	0,1231	0,0952	0,1411	0,12
$E_{\text{Ox}} (\text{X}^-/\text{X}_2)$	0,413	0,357	0,1549	0,098	-0,0748	-0,1575
$E_{\text{Red}} (\text{X}_2/\text{X}^-)$					-0,1451	-0,224
$E_{1/2}$					-0,10995	-0,19075
ΔE					0,0703	0,0665

In allen Cyclovoltammogrammen wird der zweistufige Elektronentransfermechanismus deutlich. Dabei zeigt sich eine Abhängigkeit der Lage der Spitzenpotenziale des Redoxpaares ($\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}$) vom Halogenid. Während die Aufspaltung bei den Messungen der Chlorid- und Bromidverbindungen bei etwa 0,35 V liegt, so reduziert sich der Wert von ΔE^1 bei den Iodidverbindungen auf etwa 0,1 V. Die relative Lage der Spitzenpotenziale des Redoxschrittes ($\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0$) ist unabhängig von der Wahl des Halogenids und liegt bei allen Verbindungen zwischen 0,10 und 0,17 V. Eine Oxidation des Halogenids tritt sowohl bei den Chlor-, als auch bei den Brom- und Iodverbindungen auf. Entsprechend der unterschiedlichen Standardpotenziale findet die Oxidation auch bei unterschiedlichen Potenzialen statt. Eine Reversibilität ist nur beim Redoxpaar I^-/I_2 zu beobachten, der geringe Wert von ΔE (0,070 bzw. 0,066 V) liegt nur wenig über dem theoretischen Wert für vollständig reversible Prozesse.

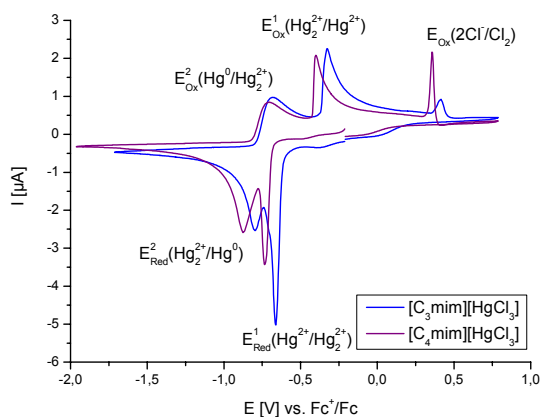


Abbildung 6-24: Cyclovoltammogramme der Verbindungen [C₃mim][HgCl₃] und [C₄mim][HgCl₃].

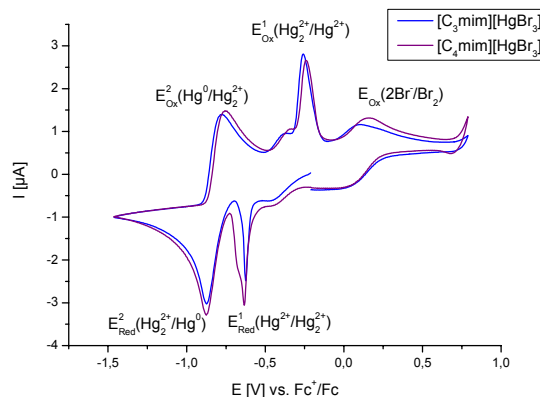


Abbildung 6-25: Cyclovoltammogramme der Verbindungen [C₃mim][HgBr₃] und [C₄mim][HgBr₃].

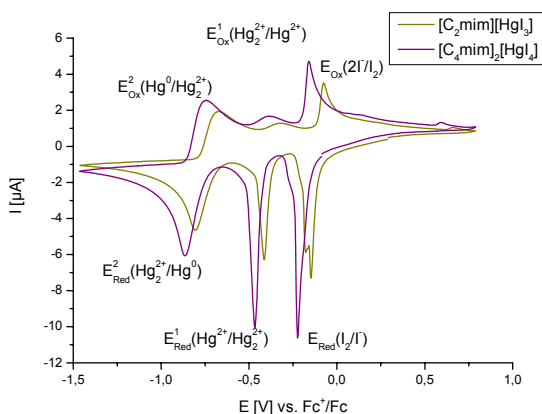


Abbildung 6-26: Cyclovoltammogramme der Verbindungen [C₂mim][HgI₃] und [C₄mim]₂[HgI₄].

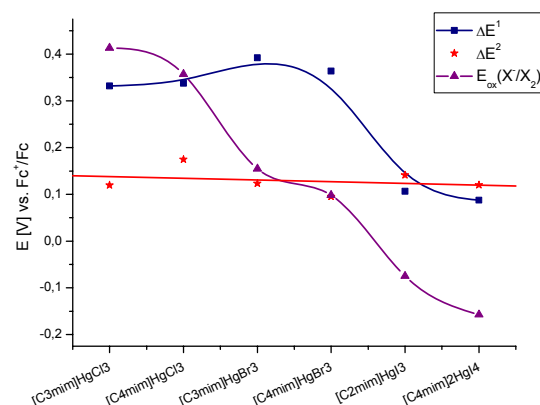


Abbildung 6-27: Zusammenfassung der elektrochemischen Daten der Hg(II)-ILs.

6.9 Zusammenfassung und Diskussion

In den dargestellten 1-*N*-Alkyl-3-*N*-methylimidazoliumhalogenomercuraten(II) zeigt sich sowohl der Einfluss der Kettenlänge der Alkylkette als auch des Halogens auf die Koordinationssphäre des Quecksilbers. So zeigt sich beim Übergang von [C₄mim][HgBr₃] zu [C₃mim][HgBr₃] ein Übergang von der bei den Chloriden festgestellten 3+2 Koordination zur vierfachen Koordination in den Iodiden. Im Falle der Iodide zeigt sich weiterhin ein Einfluss von elementarem Iod auf die Struktur der Verbindungen: so bilden sich bei Anwesenheit von Iod Doppeltetraeder [Hg₂I₆]²⁻, während ohne diesen Einfluss die Bildung von [HgI₄]²⁻-Tetraedern unter Abscheidung von HgI₂ begünstigt ist. Die Abstände zwischen Quecksilber und Halogen sind in den Verbindungen mit einer 3+2 Koordination von Chloriden oder Bromiden mit durchschnittlich 2,45 Å

(Chlorverbindungen) bzw. 2,56 Å (Bromverbindung) durchweg länger als in den binären Halogeniden HgCl_2 oder HgBr_2 . In diesen ist das Quecksilber in der ersten Koordinationssphäre linear von zwei Halogeniden in einem Abstand von 2,91 Å im HgCl_2 bzw. 2,49 Å im HgBr_2 umgeben. In den Verbindungen mit $[\text{Hg}_2\text{X}_6]^{2-}$ Anionen ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) besitzen die terminalen Halogenide Abstände zum Quecksilber, die vergleichbar mit denjenigen in den binären Halogeniden sind (Hg-Br: 2,49 Å, HgI: 2,68 Å). In der Struktur von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{HgI}_4]$ sind die Quecksilber-Iod-Abstände mit 2,78 Å etwas länger als im HgI_2 . Die aufgenommenen DSC-Thermogramme der Verbindungen zeigen einen Einfluss der Symmetrie im Kristall auf die thermischen Eigenschaften. So kristallisieren die niedrigsymmetrischen Verbindungen wesentlich schlechter als die höhersymmetrischen Vertreter und lassen sich bis zur Glasübergangstemperatur als unterkühlte Schmelzen abkühlen. Die Stärke der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen hat einen signifikanten Einfluss auf die Schmelztemperaturen. Besonders viele dieser Bindungen sind im $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$ ausgebildet, was den im Vergleich zu allen anderen hier betrachteten Verbindungen recht hohen Schmelzpunkt von 93 °C zur Folge hat. Die dichtere Packung äußert sich auch in der trotz des zunehmenden Gehalts an leichten Atomen im Vergleich zum $[\text{C}_3\text{mim}]\text{Cl}_3$ nicht sinkenden Dichte.

7 Lanthanidhaltige Ionische Flüssigkeiten mit Dotierung von Cu(I)

7.1 Einleitung

Die Verbindungen der Zusammensetzung $[C_4mim]_3[LnCl_6]_{1-x}[CuCl_4]_x$ ($Ln = Gd, Tb, Dy$) wurden vor dem Hintergrund synthetisiert, ob und wie das Cu^+ -Ion in die Kristallgitter der entsprechenden Lanthanid-ILs eingebaut wird. Die Ionenradien der dreiwertigen Lanthanide Gadolinium (97 pm), Terbium (93 pm) und Dysprosium (92 pm) liegen in etwa in der Größenordnung des Ionenradius von Cu^+ (96 pm)^[78]. Es ist bekannt, dass sich beispielsweise Eu^{2+} (112 pm) sehr leicht in Strukturen von Sr^{2+} (127 pm) oder Ba^{2+} (143 pm) einbauen lässt, worin es die Gitterplätze der entsprechenden Erdalkalitionen einnimmt.

Es konnten drei neue Verbindungen erhalten werden, in denen das Cu^+ Ion in die Strukturen von Gadolinium, Terbium und Dysprosium eingebaut wurde, wohingegen die nächstkleineren Homologen Holmium (89 pm) und Erbium (89 pm) nicht gemeinsam mit Kupfer kristallisierten.

7.2 Darstellung

Zur Darstellung der Zielverbindungen wurden 0,5 g $[C_4mim]Cl$ (2,86 mmol; 6 eq.), 0,0945 g $CuCl$ (0,954 mmol; 2 eq.) sowie 0,477 mmol (1 eq.) $LnCl_3$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) in Duranglasampullen eingewogen. Diese Ampullen wurden unter dynamischem Vakuum verschlossen. Bis zum vollständigen Lösen der Ausgangsstoffe wurden die Ampullen für fünf Tage bei 130 °C gehalten. Farblose, quaderförmige Kristalle entstanden nach einigen Tagen bei einer Temperatur von ca. 85 °C im Trockenschrank ($Ln = Gd, Tb, Dy$). Zur Durchführung der Elementaranalyse wurden die Kristalle soweit wie möglich von der umgebenden Flüssigkeit befreit. Die CHNS-Verbrennungsanalyse lässt somit erste Rückschlüsse auf die Elementverteilung zu.

$[C_4mim]_3[GdCl_6]_{0,7}[CuCl_4]_{0,3}$ (%) ber.: C 39,05; N 11,38; H 6,14; gef.: C 39,35; N 11,40; H 6,29.

$[C_4mim]_3[TbCl_6]_{0,9}[CuCl_4]_{0,1}$ (%) ber.: C 37,31; N 10,88; H 5,87; gef.: C 37,10; N 10,75; H 5,90.

$[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{DyCl}_6]_{0,92}[\text{CuCl}_4]_{0,08}$ (%) ber.: C 36,99; N 10,78; H 5,82; gef.: C 37,04; N 10,76; H 5,81.

7.3 Kristallstruktur

Die Verbindungen $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$), kristallisieren isotyp zu der entsprechenden reinen Gadoliniumverbindung^[79] in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Seltenerdmetallion ist von sechs Chloriden nahezu ideal oktaedrisch umgeben (Abbildung 7-1). Die Abstände der Chloride vom Metallzentrum bewegen sich in einem Bereich von 2,639 bis 2,681 Å, die Winkel liegen zwischen 87 und 94° (Tabellen 7-1 und 7-2). Die lokale Umgebung des Kupferions lässt sich auf Grund des geringen Anteils in den Verbindungen durch röntgenographische Methoden nicht bestimmen. Aus Gründen des Ladungsausgleiches ist es jedoch erforderlich, dass anstelle der $[\text{LnCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder $[\text{CuCl}_4]^{3-}$ -Einheiten in die Struktur eingebaut sind.

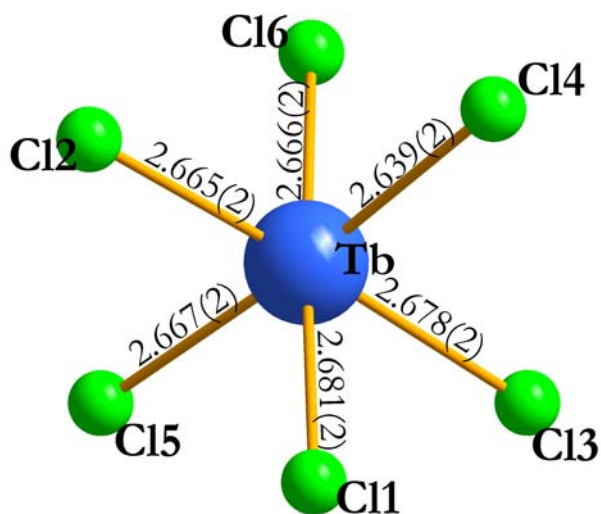


Abbildung 7-1: Lokale Umgebung des Lanthanidions in der Struktur von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$).

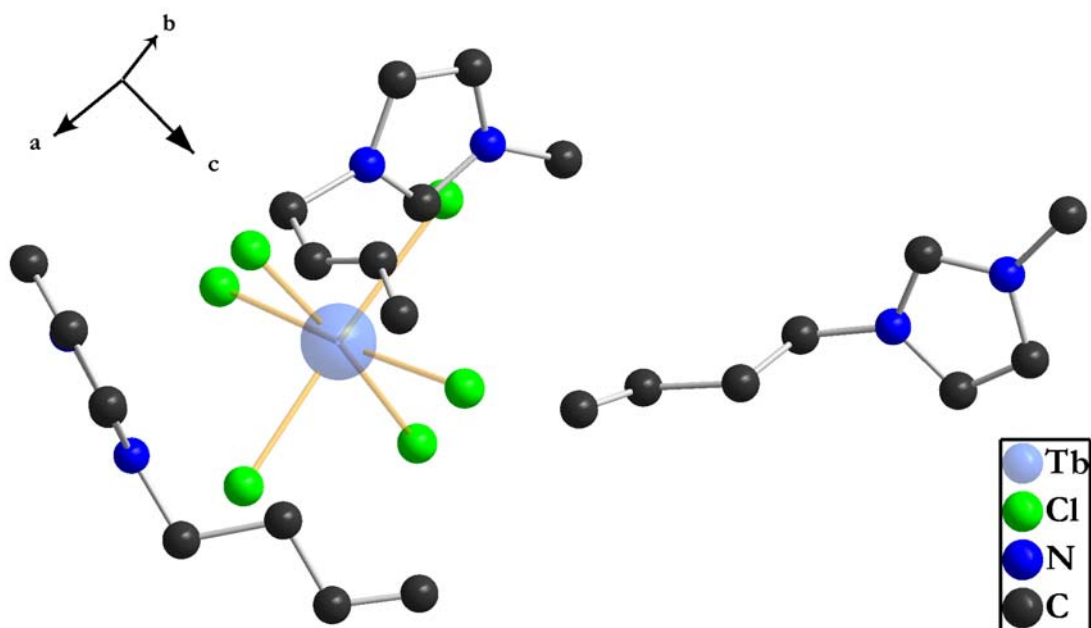
Tabelle 7-1: Interatomare Abstände in den Verbindungen $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$).

Atome		Abstand [Å]		
		Ln = Gd	Ln = Tb	Ln = Dy
Ln	Cl1	2.695(3)	2.681(2)	2.64(2)
Ln	Cl2	2.700(3)	2.665(2)	2.65(2)
Ln	Cl3	2.684(3)	2.678(2)	2.66(2)
Ln	Cl4	2.688(3)	2.639(2)	2.67(2)
Ln	Cl5	2.688(3)	2.667(2)	2.67(2)
Ln	Cl6	2.641(3)	2.666(2)	2.64(2)

Tabelle 7-2: Interatomare Winkel in den Verbindungen $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ (Ln = Gd, Tb, Dy).

Atome			Winkel [°]		
			Ln = Gd	Ln = Tb	Ln = Dy
Cl6	Ln	Cl3	174.8(1)	90,36(7)	90,2(5)
Cl6	Ln	Cl5	90.1(1)	89,11(7)	88,7(5)
Cl3	Ln	Cl5	88.7(1)	93,02(7)	94,6(5)
Cl6	Ln	Cl4	91.8(1)	89,86(7)	94,7(5)
Cl3	Ln	Cl4	93.3(1)	91,35(7)	174,9(6)
Cl5	Ln	Cl4	90.5(1)	175,51(7)	86,8(5)
Cl6	Ln	Cl1	87.5(1)	176,53(8)	177,2(7)
Cl3	Ln	Cl1	87.4(1)	86,17(6)	87,0(5)
Cl5	Ln	Cl1	94.6(1)	90,89(6)	91,9(5)
Cl4	Ln	Cl1	174.8(1)	90,40(7)	88,0(4)
Cl6	Ln	Cl2	90.4(1)	94,57(6)	89,8(5)
Cl3	Ln	Cl2	90.97(1)	175,00(8)	90,4(5)
Cl5	Ln	Cl2	177.0(1)	87,86(7)	174,8(7)
Cl4	Ln	Cl2	86.5(1)	87,87(7)	88,4(5)
Cl1	Ln	Cl2	88.4(1)	88,90(7)	89,9(5)

Die $[\text{C}_4\text{mim}]$ -Kationen trennen die $[\text{LnCl}_6]^{3-}$ Oktaeder in allen Richtungen voneinander ab. Der kürzeste Abstand zwischen benachbarten Metallionen beträgt jeweils die Länge der Zellachse a . Parallel zu ab -Ebene verlaufen Schichten von $[\text{C}_4\text{mim}]$ -Kationen, deren all-*trans*-Butylketten jeweils paarweise gegeneinander ausgerichtet sind (Abbildung 7-3). Das $[\text{C}_4\text{mim}]$ -Kation mit einer *gauche-trans*-Konformation trennt die $[\text{LnCl}_6]^{3-}$ Oktaeder in Richtung der a -Achse voneinander. Abbildung 7-2 zeigt die drei kristallographisch unterscheidbaren $[\text{C}_4\text{mim}]$ -Kationen der asymmetrischen Einheit.

Abbildung 7-2: Darstellung der asymmetrischen Einheit von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{TbCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$.

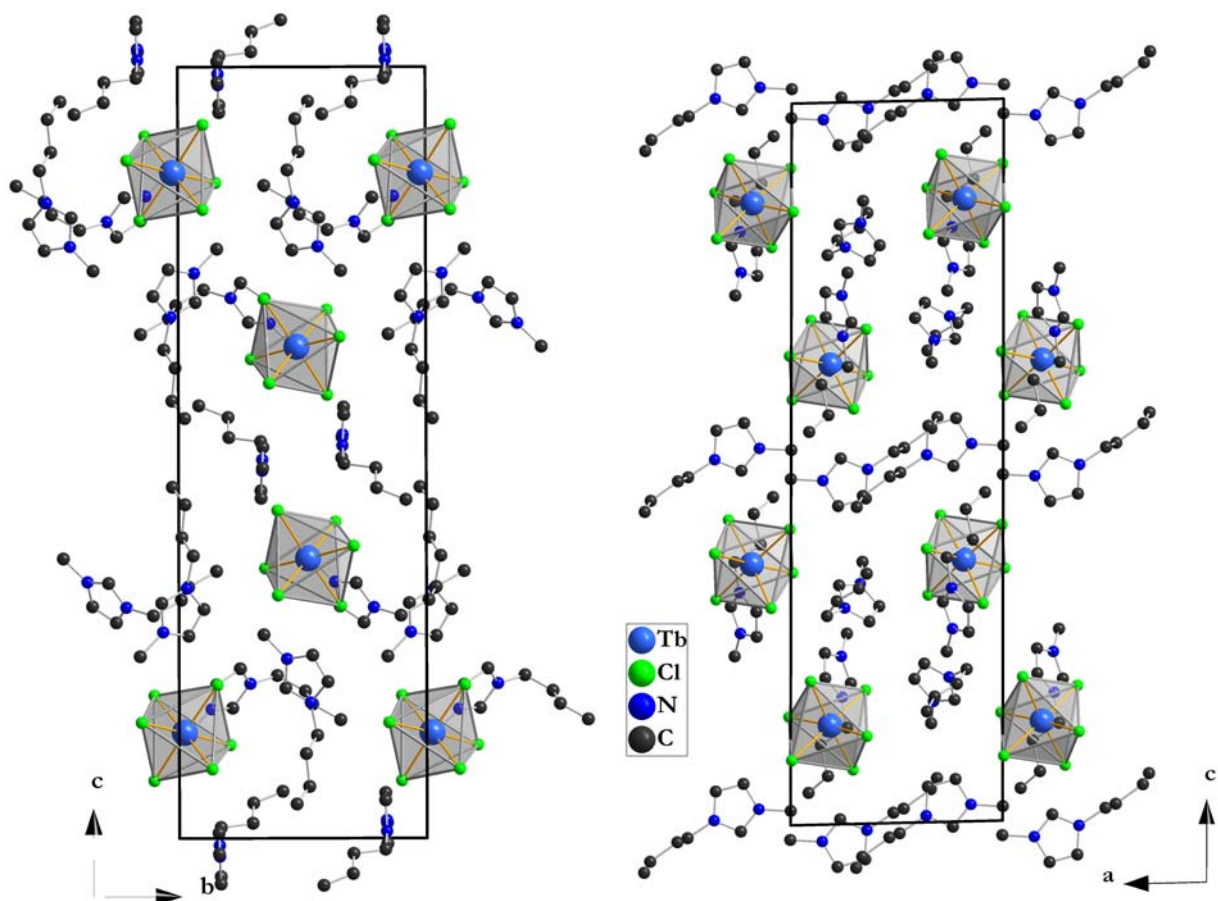


Abbildung 7-3: Blick auf die Kristallstruktur von mit eingezeichneter Elementarzelle von $[C_4mim]_3[TbCl_6]_{1-x}[CuCl_4]_x$ entlang der a-Achse (links) und entlang der b-Achse.

7.4 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und Verfeinerung

Tabelle 7-3: Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ (Ln = Gd, Tb, Dy).

Verbindung	$[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$		
	Ln = Gd	Ln = Tb	Ln = Dy
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{Gd}_{0,87}\text{Cu}_{0,13}\text{Cl}_{5,74}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{Tb}_{0,87}\text{Cu}_{0,13}\text{Cl}_{5,74}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{Dy}_{0,89}\text{Cu}_{0,11}\text{Cl}_{5,78}$
Molmasse (g/mol)	766,22	767,68	774,19
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	a	9,837 (9) Å	9,8106(2) Å
	b	10,759(11) Å	10,7304(10) Å
	c	33,568(42) Å	33,4537(51) Å
	β	91,37(2)°	91,415(16)°
Dichte	1,320	1,456	1,62
Zellvolumen	3551,5(1) Å ³	3520,6(2) Å ³	3510,8(1) Å ³
Z	4	4	4
Temperatur (K)	298(2)	298(2)	298(2)
Verwendete Strahlung	0,71073 Å (Mo-K α , Graphitmonochromator)		
F(000)	1449,7	1598,7	1711,6
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2,169	2,282	2,427
Extinktionskoeffizient	0,00036	0,0000	0,000753
Wichtung	0,0395	0,0149	0,0000
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
Messbereich	2,6 – 25°	2,4 – 25°	2,4 – 25°
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10	-11 ≤ h ≤ 11	-10 ≤ h ≤ 10
	-12 ≤ k ≤ 12	-12 ≤ k ≤ 12	-12 ≤ k ≤ 12
	-39 ≤ l ≤ 39	-39 ≤ l ≤ 39	-39 ≤ l ≤ 39
Reflexe gemessen	15355	12373	18237
unabhängig	5591	5444	5875
beobachtet	2638	3038	1902
R_{int}	0,106	0,049	0,1734
Strukturlösung / -verfeinerung		SIR-92 / SHELXL-97	
Daten/Restraints/Parameter	5591/0/345	5444/0/344	5875/0/345
R_1 (beobachtet/alle)	0,049 / 0,118	0,036 / 0,084	0,064 / 0,190
wR2 (beobachtet/alle)	0,099 / 0,113	0,054 / 0,059	0,100 / 0,133
GooF = S	0,742	0,737	0,695
Restelektronendichte max./min	1,861/-1,253 e-/Å ³	0,560/-0,621 e-/Å ³	1,117/-1,104 e-/Å ³

7.5 Pulverdiffraktometrie

Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm bestätigt die Richtigkeit der Einkristallstrukturanalyse. Der intensive Reflex bei einem 2θ -Winkel von 22° lässt sich $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ zuordnen. Hier ist davon auszugehen, dass beim Pulverisieren der Substanz in der Reibschale bereits Zersetzung eingetreten ist (vgl. DSC-Thermogramm in Abbildung 7-11), da die Verbindungen oberhalb von 50°C nur in einer Schmelze von $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl} \cdot \text{CuCl}$ beständig sind.

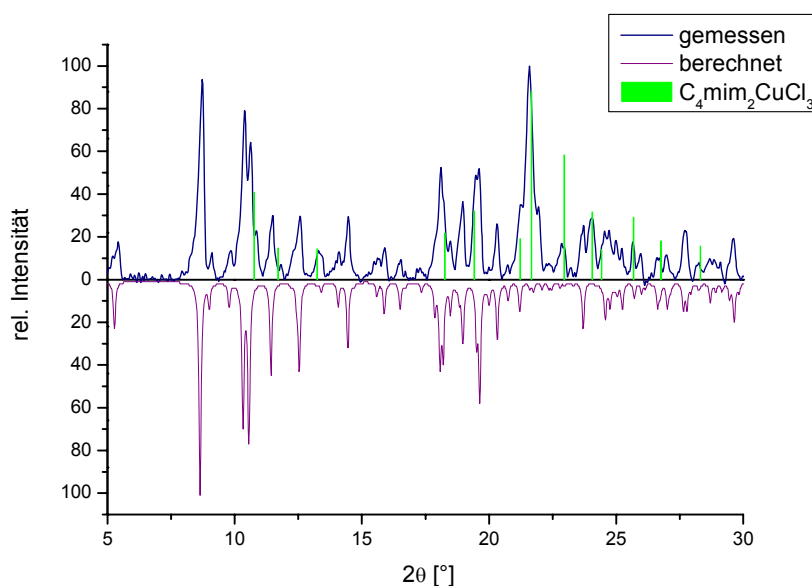
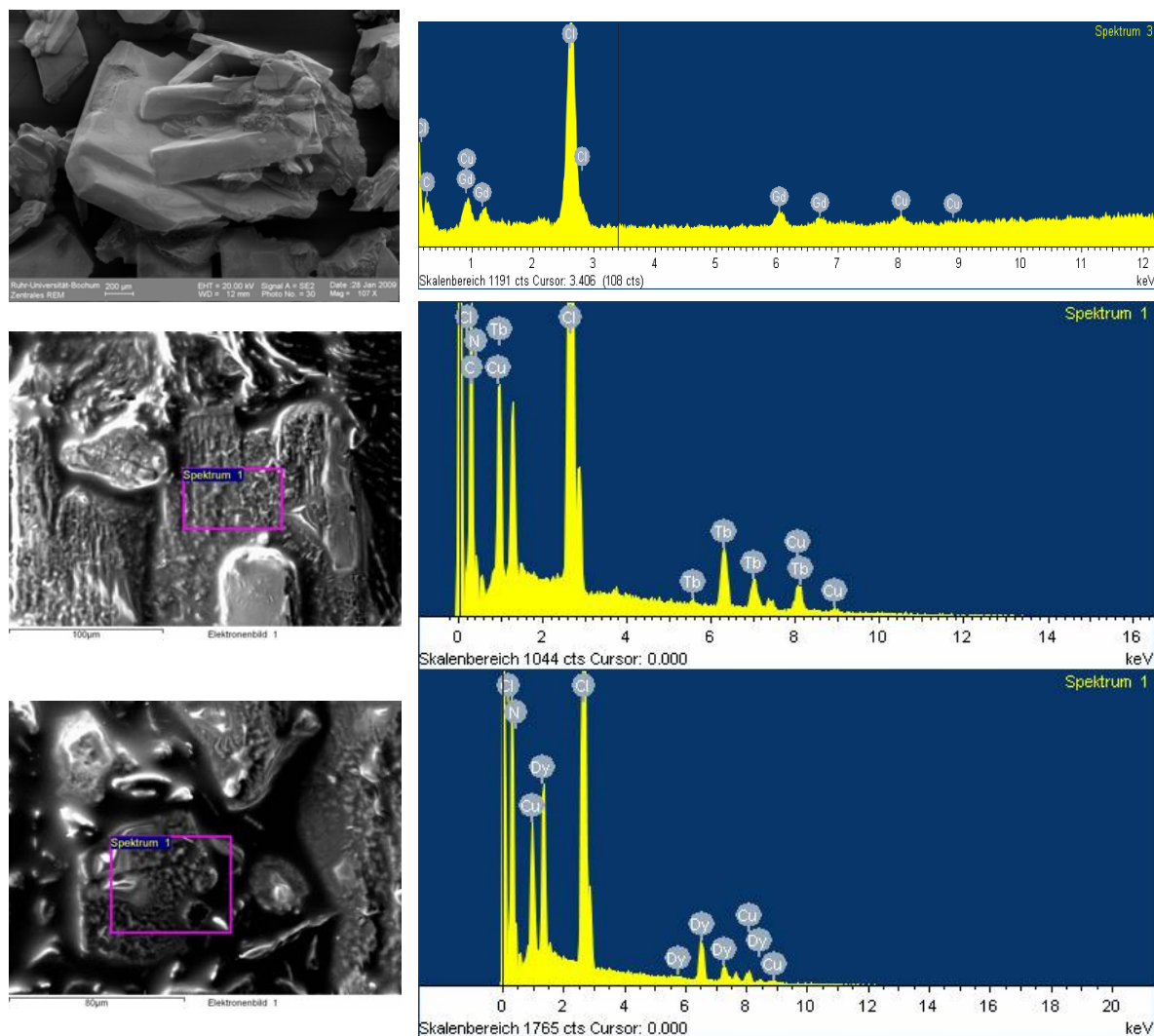


Abbildung 7-4: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms ($\text{CuK}\alpha$) von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{TbCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm und den Reflexen aus dem Diffraktogramm von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$.

7.6 EDX

In Abbildung 7-5 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sowie die Ergebnisse der EDX-Analyse dargestellt. In allen drei Fällen konnten sowohl die beteiligten Seltenerd-Elemente als auch Kupfer nachgewiesen werden. Auf Grund der Tatsache, dass die Verbindungen aus einer ionischen Flüssigkeit mit Überschuss an CuCl kristallisierten, sind die Verhältnisse der Elemente an der Oberfläche der Kristalle anders als im inneren der Kristalle, so dass hier wesentlich höhere Werte für Kupfer gefunden wurden.

Abbildung 7-5: REM-Aufnahmen und EDX-Analyse von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ (Ln = Gd (oben), Tb (Mitte), Dy (unten))Tabelle 7-4: Durch EDX-Analyse bestimmte Elementverteilungen in den Verbindungen $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ (Ln = Gd, Tb, Dy).

Element	Massen-%		
	$[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{GdCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$	$[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{TbCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$	$[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{DyCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$
C	50,25	40,91	-
Cl	29,18	26,65	43,77
N	-	11,86	20,06
Cu	5,81	4,94	9,90
Ln	14,76	15,65	26,29

7.7 Lumineszente Eigenschaften

Die drei Verbindungen $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) weisen optische Eigenschaften auf, die von denen der reinen Lanthanidverbindungen signifikant abweichen. So zeigen alle drei Verbindungen bei Raumtemperatur eine orange-rote Lumineszenz, welche sich bei Kühlung der Substanzen zum Grünen hin verschiebt (Abbildung 7-6).

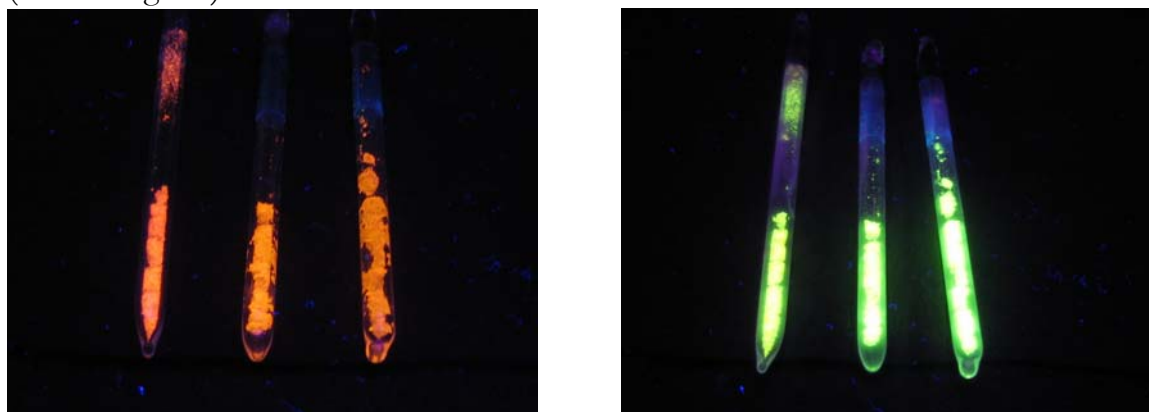


Abbildung 7-6: Lumineszenz der Verbindungen $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ -links-, Tb -Mitte-, Dy -rechts-) bei Anregung mit $\lambda = 377 \text{ nm}$. $T = 298 \text{ K}$ (links), $T = 100 \text{ K}$ (rechts).

Da für das Gd^{3+} Ion auf Grund des energetischen Abstands zwischen dem Grundzustand und dem angeregtem Zustand keine Lumineszenz aus f-f-Übergängen im Bereich des sichtbaren Lichtes möglich ist, muss der beobachtete Effekt beim Cu^+ zu suchen sein. Von Cu^+ ist eine starke, breitbandige Emission bekannt, welche die Ursache im Übergang $3d^9 4s \rightarrow 3d^{10}$ hat. Bei diesem Übergang handelt es sich um einen paritätsverbotenen Übergang im freien Ion, der Übergang wird aber durch Spin-Gitter-Wechselwirkung im Festkörper teilweise erlaubt. Da das Cu^+ Ion auf den gleichen Gitterplätzen wie das oktaedrisch umgebene Ln^{3+} Ion in die Kristallstruktur eingebaut ist, erfahren die d-Orbitale des Cu^+ eine energetische Aufspaltung wie im oktaedrischen Ligandenfeld. Dementsprechend spaltet der angeregte Zustand $3d^9 4s$ in die Zustände ${}^3\text{T}_{2g}$, ${}^1\text{T}_{2g}$, ${}^1\text{E}_g$, ${}^3\text{E}_g$ auf^[80]. Abbildung 7-7 zeigt das Emissionsspektrum der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{GdCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ bei Raumtemperatur ($\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$) und bei 77 K ($\lambda_{\text{ex}} = 370$ und 275 nm).

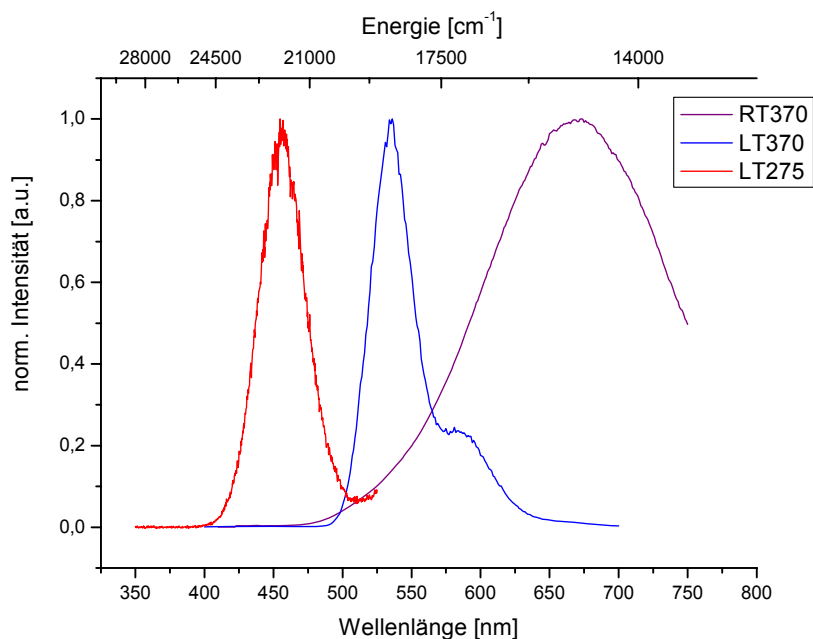


Abbildung 7-7: Emissionsspektrum von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{GdCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ bei 298 K (RT) und 77 K (LT), $\lambda_{\text{ex}} = 370$ bzw. 275 nm.

Die breitbandige Emission bei Raumtemperatur ($\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm) besitzt das Maximum bei 675 nm. Bei einer Temperatur von 77 K erscheinen zwei sich überlagernde Komponenten im Emissionsspektrum mit Maxima bei 530 und 585 nm. Bei Anregung mit höherer Energie ($\lambda_{\text{ex}} = 275$ nm) lässt sich eine weitere intensitätsschwache, breitbandige Emission mit einem Maximum bei 450 nm beobachten, welche dem Übergang ${}^1\pi^* \rightarrow {}^1\pi$ des Imidazoliumringes zugeordnet werden kann^[81]. Dieses Intensitätsmaximum verschwindet bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm fast vollständig, so dass hier von einem Energieübertrag vom Imidazoliumring auf das Cu^+ Ion stattfindet. Ein derartiger Übergang mit einem Emissionsmaximum bei 525 nm wird auch in den von Tsuboyama et al.^[82] untersuchten Kupfer(I)-komplexen beobachtet und als Ligand-Metall Chargetransfer beschrieben.

In der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{TbCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ findet sich ein ähnliches Emissionsspektrum wie in der Gadoliniumverbindung, wobei hier die typischen Übergänge aus dem ${}^5\text{D}_4$ Zustand des Tb^{3+} von der Emission des Kupfers überlagert ist (Abbildung 7-8).

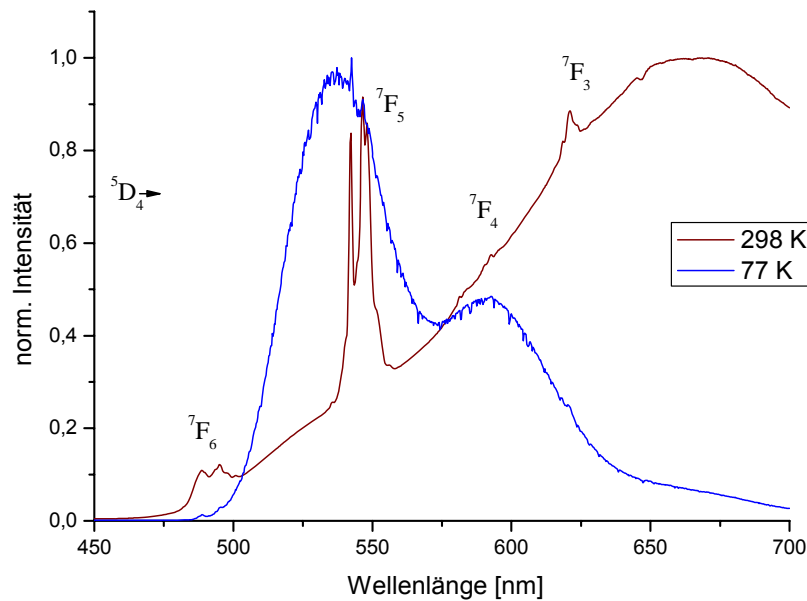


Abbildung 7-8: Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$) der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{TbCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ bei 298 und 77 K.

Ein zeitlich aufgelöstes Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$) zeigt die unterschiedlich langen Lebensdauern der angeregten Zustände des Cu^+ und des Tb^{3+} . Nach einer Wartezeit zwischen Anregung und Detektion der Emission von 0,5 ms ist bei 298 K nur noch die Emission von Terbium zu sehen. In der Messung bei 77 K ist nach etwa 2 ms keine Emission des Cu^+ mehr zu detektieren.

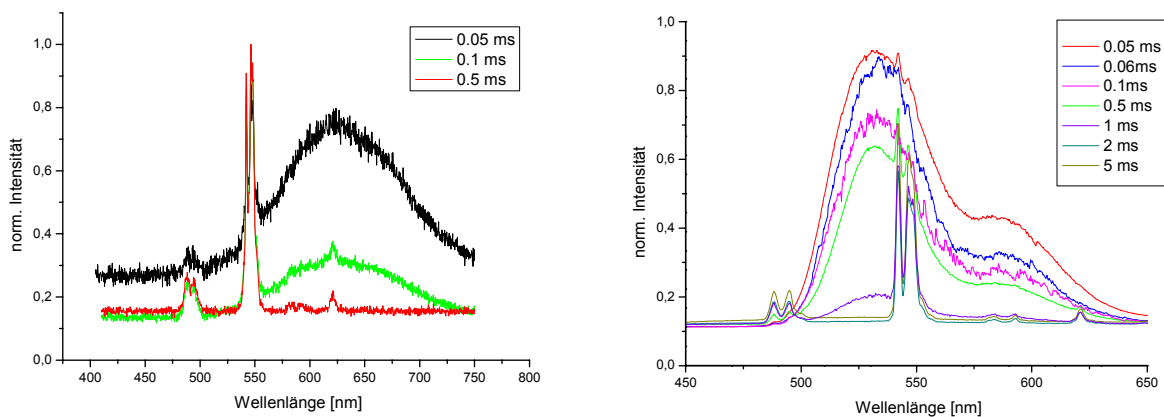


Abbildung 7-9: Zeitaufgelöstes Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$) von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{TbCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ bei 298 K (links) und 77 K (rechts).

In Abbildung 7-10 ist das Anregungsspektrum von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{TbCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ für den intensivsten Übergang ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ bei 564 nm gezeigt. Die scharfen Signale lassen sich gut den Signalen für Tb^{3+} zuordnen^[83]. Dieser Fakt zeigt, dass die f-f Übergänge des

Terbiumions direkt angeregt werden und dass kein Energieübertrag von anderen Spezies auf das Tb^{3+} erfolgt.

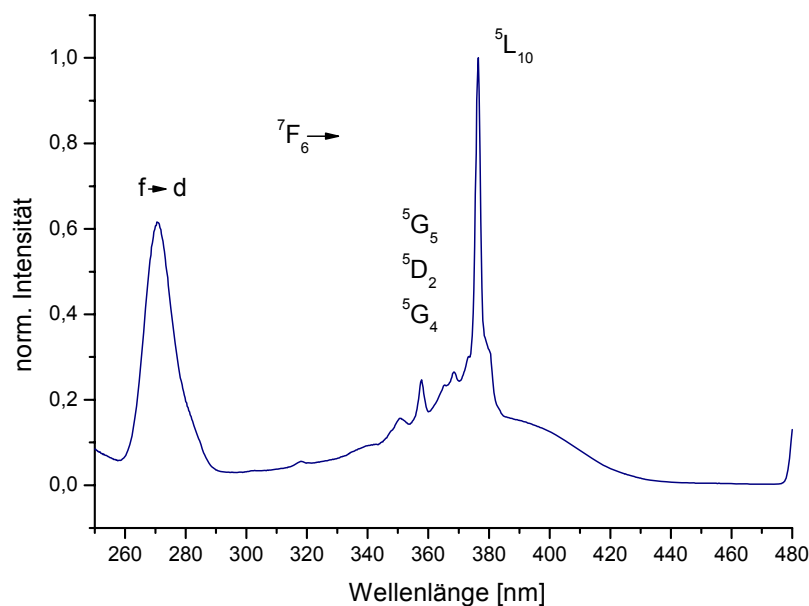
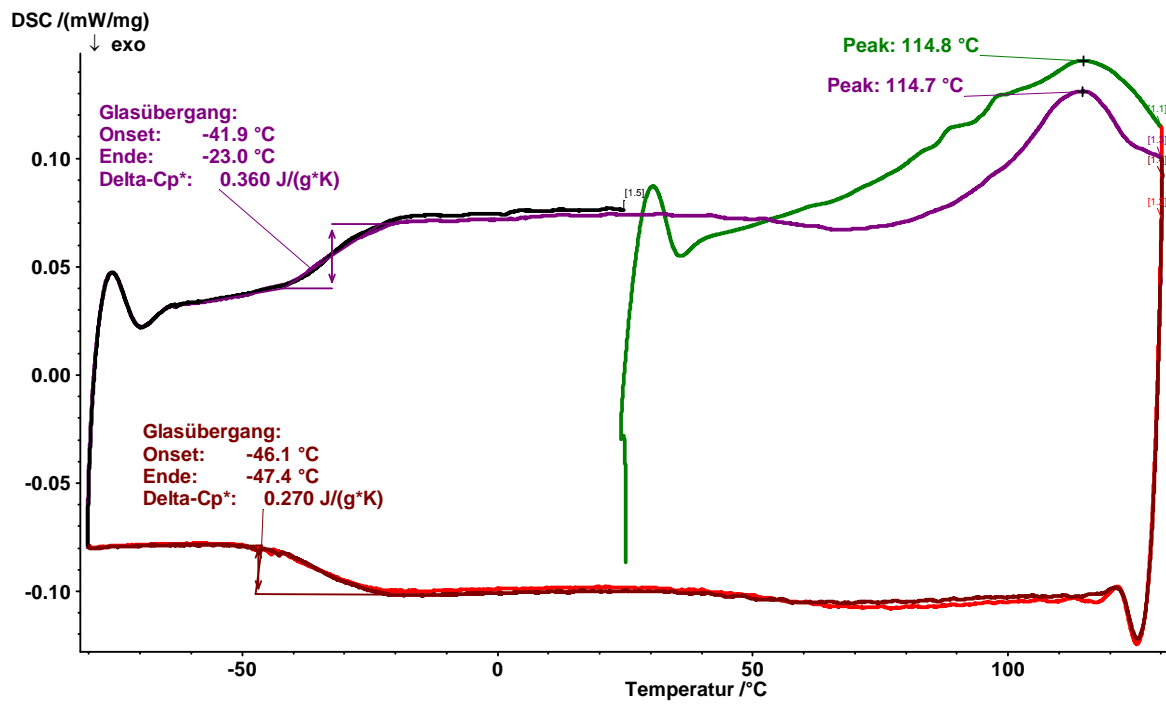


Abbildung 7-10: Anregungsspektrum von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{TbCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ für den Übergang ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ bei 564 nm.

7.8 Thermische Eigenschaften

In den Thermogrammen aller drei Verbindungen ist ein ab etwa 50 °C auftretender, stark verbreiteter, endothermer Peak zu beobachten. Dieser rührt wahrscheinlich von einer Zersetzung der Substanzen her, da die Verbindungen bei der Synthese in einem Überschuss an einer Schmelze aus $[\text{C}_4\text{mim}]\cdot\text{CuCl}$ entstanden sind. Die Thermogramme der Gadolinium- und Terbiumverbindungen zeigen einen zusätzlichen endothermen Peak im Bereich von 50 °C, welcher sich ebenfalls der Verunreinigung durch $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ zuordnen lässt.

Abbildung 7-11: DSC-Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{DyCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$.

8 Raumtemperatur-ionische Flüssigkeiten auf Basis von Dysprosium(III)

8.1 Einleitung

Paramagnetische ionische Flüssigkeiten mit dem komplexen Anion $[\text{FeCl}_4]^-$ bzw. $[\text{FeBr}_4]^-$ sind bereits seit längerer Zeit bekannt und eingehend untersucht worden^[84]. Diese Flüssigkeiten enthalten im Gegensatz zu konventionellen Ferrofluiden das magnetisch aktive Zentrum als molekularen Baustein und nicht in Form von kolloidal gelösten magnetischen Feststoffen. Dabei lassen sich diese Flüssigkeiten nicht nur selbst durch externe Magnetfelder beeinflussen, sondern es können auch unmagnetische (diamagnetische) Materialien in ihnen transportiert oder nach ihrer Dichte oder magnetischen Suszeptibilität getrennt werden^[85]. Die Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]\text{FeCl}_4$ mit dem magnetisch aktiven Fe^{3+} -Ion im high-spin Zustand ($S = \frac{5}{2}$) weist eine molare Suszeptibilität $\chi_M = 0,0137 \text{ emu/mol}$ bzw. eine Massensuszeptibilität $\chi_m = 40,6 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$ auf^[86]. Daraus ergibt sich ein effektives magnetisches Moment für ein Eisen(III)-Ion von $5,8 \mu_B$, entsprechend fünf ungepaarten Spins. Speziell die Seltenerdelemente Terbium, Dysprosium, Holmium und Erbium zeichnen sich, bedingt durch Spin-Bahn-Kopplung der Elektronenspins, durch wesentlich höhere magnetische Momente als die der Übergangsmetallionen aus. Hinzu kommen die interessanten lumineszenten Eigenschaften, insbesondere von Terbium und Dysprosium im sichtbaren Bereich. Im Folgenden ist es gelungen, drei dysprosiumhaltige, bei Raumtemperatur flüssige ionische Flüssigkeiten zu synthetisieren und zu charakterisieren.



Abbildung 8-1: Reaktion der dysprosiumhaltigen ionischen Flüssigkeit auf einen Neodym-Magneten.

8.2 Darstellung

Zunächst wurde durch Anionenmetathese $[\text{C}_6\text{mim}]\text{SCN}$ aus 35,5 g (0,144 mol) $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Br}$ und 27,9 g (0,287 mol) KSCN in 300 ml Aceton dargestellt^[87], welches durch nachfolgende Behandlung mit Aktivkohle und Filtration über aktiviertes Aluminiumoxid aufgereinigt wurde. Elementaranalyse (%): ber.: C 58,63; H 8,50; N 18,65; S 14,23; gef.: C 58,60; H 8,89; N 18,70; S 13,70. Daraus wurden die hier untersuchten dysprosiumhaltigen Thiocyanat-ILs $[\text{C}_6\text{mim}]_{5-x}[\text{Dy}(\text{SCN})_{8-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$ ($x = 0, 1, 2$) nach einer Vorschrift für ähnliche Verbindungen synthetisiert^[88], indem die in Tabelle 8-1 angegebenen Mengen an $[\text{C}_6\text{mim}]\text{SCN}$, $\text{Dy}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und KSCN in 30 ml Ethanol[♦] für 24 Stunden gerührt werden. Dabei fällt bereits ein Großteil des gebildeten KClO_4 aus der Lösung aus. Zur Entfernung des restlichen KClO_4 wird das Ethanol nach Filtration entfernt und der Rückstand in wasserfreiem Dichlormethan[‡] gelöst und für weitere 24 Stunden bei 4°C stehen gelassen und danach abermals filtriert. Die Produkte wurden anschließend für 48 Stunden bei 10^{-3} mbar getrocknet.

Tabelle 8-1: Einwaagen zur Synthese von $[\text{C}_6\text{mim}]_{5-x}[\text{Dy}(\text{SCN})_{8-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$ ($x = 0, 1, 2$) und Elementaranalyse.

x	$[\text{C}_6\text{mim}]_{5-x}[\text{Dy}(\text{SCN})_{8-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$	Einwaage	Elementaranalyse (%)
2	$[\text{C}_6\text{mim}]\text{SCN}$	1,1245 g (5,00 mmol)	ber.: C 41,23; H 5,86; N 16,03; S 18,34; gef.: C 40,70; H 5,44; N 15,52; S 19,93.
	$\text{Dy}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,6257 g (1,66 mmol)	
	KSCN	0,4859 g (5,00 mmol)	
1	$[\text{C}_6\text{mim}]\text{SCN}$	1,1245 g (5,00 mmol)	ber.: C 44,94; H 6,26; N 16,73; S 17,87; gef.: C 44,71; H 6,20; N 16,77; S 19,62.
	$\text{Dy}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,4712 g (1,25 mmol)	
	KSCN	0,3644 g (3,75 mmol)	
0	$[\text{C}_6\text{mim}]\text{SCN}$	1,1245 g (5,00 mmol)	ber.: C 47,60; H 6,54; N 17,23; S 17,53; gef.: C 47,08; H 6,45; N 17,09; S 19,23.
	$\text{Dy}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,3769 g (1,00 mmol)	
	KSCN	0,2915 g (3,00 mmol)	

♦ getrocknet mit Magnesium und Phtalsäurediethylester^[89]

‡ Lösemitteltrochkananlage MBraun

8.3 Magnetische Eigenschaften

Alle drei Verbindungen zeigen eine starke Reaktion auf einen konventionellen Neodym-Magneten (Abbildung 8-1) und enthalten Dysprosium(III) mit einer $4f^9$ -Elektronenkonfiguration als magnetisch aktives Ion.

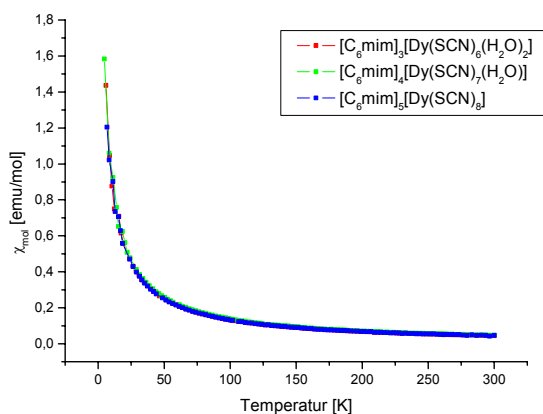


Abbildung 8-2: Temperaturabhängigkeit der molare Suszeptibilität.

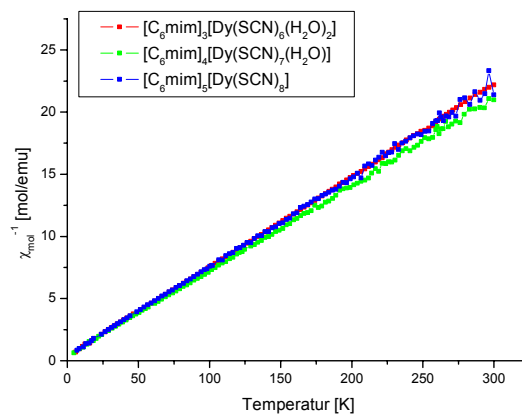


Abbildung 8-3: Temperaturabhängigkeit der inversen molaren Suszeptibilität.

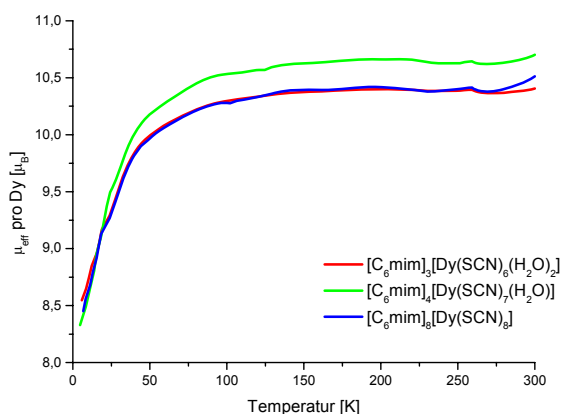


Abbildung 8-4: Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Momentes μ_B pro Dy^{3+} .

Bei allen drei Verbindungen handelt es sich bei Raumtemperatur um paramagnetische Flüssigkeiten. Aus dem Verlauf der reziproken Suszeptibilität (Abbildung 8-3) lässt sich gut erkennen, dass das paramagnetische Verhalten im Temperaturbereich von 5 – 300 K unverändert erhalten bleibt. Durch einen linearen Fit lassen sich bei allen drei Verbindungen negative Curie-Weiss-Temperaturen von -3,9 bis -4,6 K ablesen, was auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen hinweist. Diese antiferromagnetischen Wechselwirkungen erklären auch den Abfall des effektiven magnetischen Momentes unterhalb von 50 K. Oberhalb dieser Temperatur bis 300 K stimmt das effektive

magnetische Moment mit dem zu erwartendem Wert für dreiwertiges Dysprosium ($10,48 \mu_B$) recht gut überein. Auch die feldstärkeabhängigen Messungen der Suszeptibilität (Abbildung 8-5) zeigen das typische Verhalten eines Paramagneten, wie es beispielsweise auch in der ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_4\text{mim}]\text{FeCl}_4$ gefunden wurde^[90].

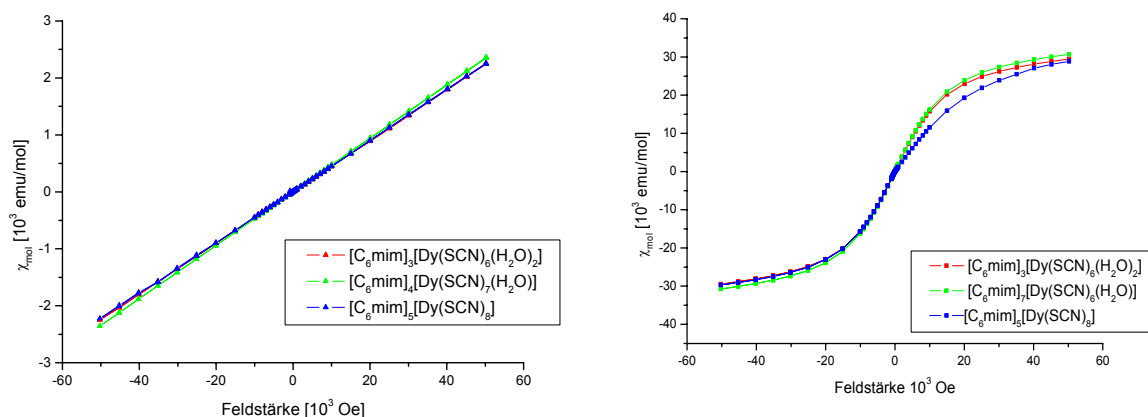


Abbildung 8-5: Feldstärkeabhängiges Verhalten der inversen molaren Suszeptibilität (links) sowie der molaren Suszeptibilität (rechts).

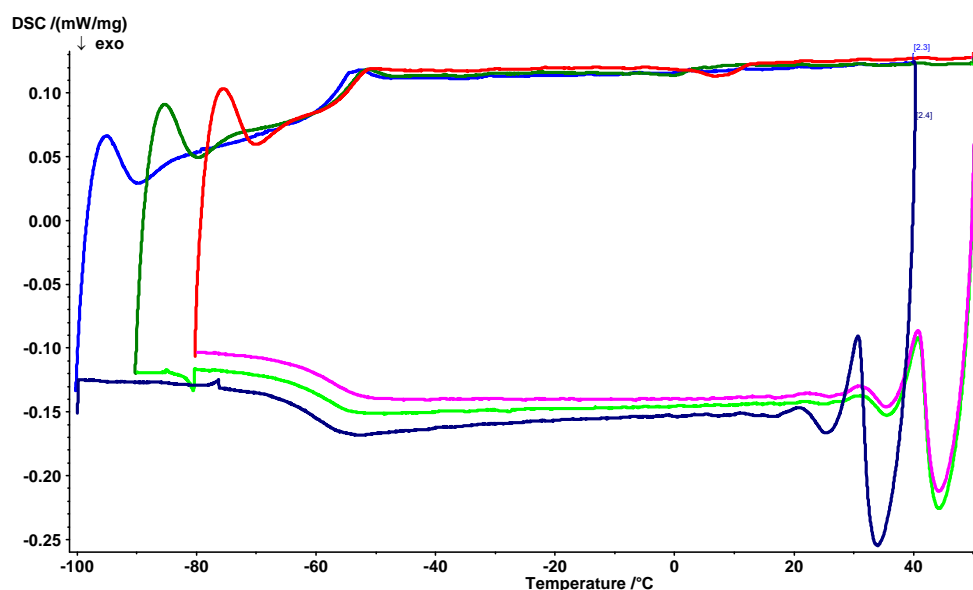
Die Magnetisierbarkeit des Materials ist bei einer Temperatur von 5 K deutlich höher als bei Raumtemperatur. Bei einer Feldstärke von 50 kOe ist näherungsweise eine magnetische Sättigung erreicht, während für eine magnetische Sättigung bei Raumtemperatur sehr viel höhere Feldstärken aufgebracht werden müssten.

8.4 Thermisches Verhalten

Eine thermische Analyse (Abbildung 8-6) zeigt, dass alle drei Substanzen gleichermaßen einen weiten flüssigen Bereich aufweisen. So zeigt die wasserfreie Verbindung beim Kühlen erst bei $-65,5 \text{ }^\circ\text{C}$ einen glasartigen Übergang in den festen Zustand. Beim Aufheizen beginnt das Schmelzen des Glases etwa $5 \text{ }^\circ\text{C}$ über dieser Temperatur. Eine Kristallisation der Verbindungen konnte in keinem Fall beobachtet werden. Die genauen Werte sind in Tabelle 8-2 zusammengefasst. Die detaillierten Thermogramme sind im Anhang zu sehen.

Tabelle 8-2: Glasübergangstemperaturen der Verbindungen $[\text{C}_6\text{mim}]_3[\text{Dy}(\text{SCN})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{C}_6\text{mim}]_4[\text{Dy}(\text{SCN})_7(\text{H}_2\text{O})]$ und $[\text{C}_6\text{mim}]_5[\text{Dy}(\text{SCN})_8]$.

Verbindung	Onset Glasübergang (T ; ΔC_p)	
	Abkühlen	Aufheizen
$[\text{C}_6\text{mim}]_3[\text{Dy}(\text{SCN})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$	$-61,3 \text{ }^\circ\text{C}; 0,370 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$	$-56,8 \text{ }^\circ\text{C}; 0,311 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$
$[\text{C}_6\text{mim}]_4[\text{Dy}(\text{SCN})_7(\text{H}_2\text{O})]$	$-64,3 \text{ }^\circ\text{C}; 0,342 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$	$-58,1 \text{ }^\circ\text{C}; 0,331 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$
$[\text{C}_6\text{mim}]_5[\text{Dy}(\text{SCN})_8]$	$-65,5 \text{ }^\circ\text{C}; 0,367 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$	$-59,6 \text{ }^\circ\text{C}; 0,393 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$

Abbildung 8-6: Thermogramme der Verbindungen $[\text{C}_6\text{mim}]_3[\text{Dy}(\text{SCN})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ (rot), $[\text{C}_6\text{mim}]_4[\text{Dy}(\text{SCN})_7(\text{H}_2\text{O})]$ (grün) und $[\text{C}_6\text{mim}]_5[\text{Dy}(\text{SCN})_8]$ (blau).

8.5 Optische Eigenschaften

Alle drei Verbindungen zeigen die für Dy^{3+} typische gelbe Emission. Im Anregungs- und Emissionsspektrum finden sich die für Dysprosium typischen Übergänge (Abbildung 8-7). Dabei ist die Intensität der Lumineszenz in der Verbindung $[\text{C}_6\text{mim}]_3[\text{Dy}(\text{SCN})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ weit weniger intensiv. Dabei ist der ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ Übergang bei 575 nm in allen drei Spezies der intensivste. Das Signal ist sehr scharf, was für eine gute Farbreinheit spricht. Eine genaue Zuordnung^[83, 91] der Banden im Absorptions- und Emissionsspektrum findet sich in Tabelle 8-3, in einem Ausschnitt aus dem Dicke-Diagramm sind die Lage der Energieniveaus für Dy^{3+} sowie die optischen Übergänge graphisch dargestellt (Abbildung 8-8).

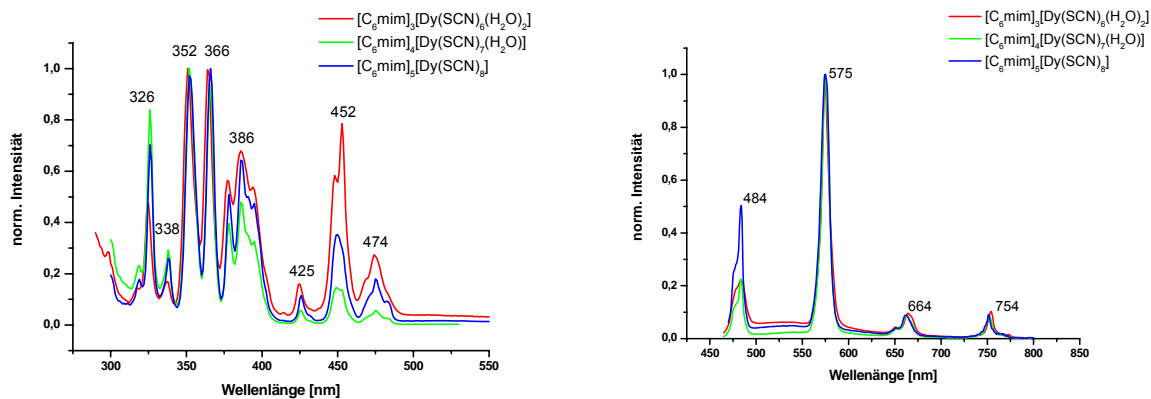


Abbildung 8-7: Anregungsspektren, $\lambda_{emiss} = 575 \text{ nm}$ (links), Emissionsspektren, $\lambda_{exit} = 366 \text{ nm}$ (rechts).

Tabelle 8-3: Zuordnung der Banden im Anregungs- und Emissionsspektrum.

E [10^3 cm^{-1}]	Anregungsspektrum		Emissionsspektrum			
	Energie	Übergang	Energie	Übergang		
	nm	cm^{-1}	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow \dots$	nm	cm^{-1}	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow \dots$
	326	30675	${}^6\text{P}_{3/2}$	484	20661	${}^6\text{H}_{15/2}$
	338	29585	${}^4\text{I}_{9/2}$ ${}^4\text{F}_{5/2}$	575	17391	${}^6\text{H}_{13/2}$
	352	28409	${}^6\text{P}_{7/2}$ ${}^6\text{M}_{15/2}$	664	15060	${}^6\text{H}_{11/2}$
	366	27322	${}^6\text{P}_{5/2}$ ${}^6\text{P}_{9/2}$	751	13315	${}^6\text{H}_{9/2}$ ${}^6\text{F}_{11/2}$
	377	26525	${}^4\text{M}_{19/2}$			
	386	25907	${}^4\text{K}_{17/2}$ ${}^4\text{F}_{7/2}$ ${}^4\text{I}_{13/2}$			
	425	23529	${}^4\text{G}_{11/2}$			
	452	22123	${}^4\text{I}_{15/2}$			
	474	21097	${}^4\text{F}_{9/2}$			

Abbildung 8-8: Ausschnitt aus dem Dieke-Diagramm mit eingezeichneten Übergängen für die optische Anregung (rot) und die Lumineszenz (blau) sowie strahlungslose Übergänge (grau).

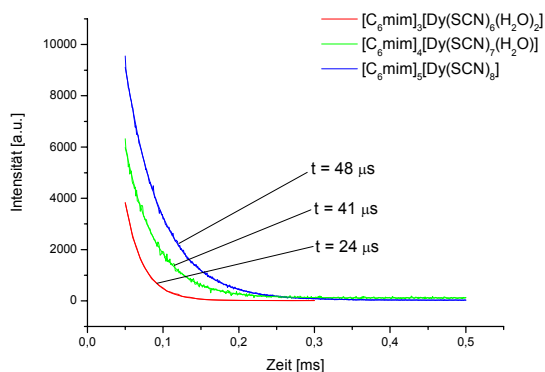


Abbildung 8-9: Lebensdauer des angeregten Zustandes ${}^4F_{9/2}$.

In allen drei Verbindungen konnte ein monoexponentieller Intensitätsabfall der Photolumineszenz festgestellt werden, was für die Existenz einer einzigen Dy^{3+} -Spezies spricht. Die Lebensdauer des angeregten Zustands ${}^4F_{9/2}$ steigt mit sinkendem Wassergehalt von 23,8 auf 40,34 bzw 48,4 μs bei Raumtemperatur. Im Gegensatz dazu findet man in wässrigen Lösungen wesentlich geringere Lebensdauern^[92, 93] von 2,4-11 μs , in D_2O bei 38-139 μs . Die Ursache hier liegt in der Anregung von O-H-Schwingungen in der inneren Koordinationssphäre des Lanthanidions aus den für den optischen Übergang verantwortlichen angeregten Zuständen. In wasserfreien ionischen Flüssigkeiten wurden Werte von bis zu 63 μs beschrieben^[94]. In diesem Kontext ist insbesondere die Lebensdauer des angeregten Zustandes in $[\text{C}_6\text{mim}]_4[\text{Dy}(\text{SCN})_7(\text{H}_2\text{O})]$ beachtlich lang.

9 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Strukturen und Eigenschaften von neuen ionischen Flüssigkeiten mit komplexen Übergangsmetallhalogeniden charakterisiert werden. Obwohl bereits in zahlreiche Publikationen Übergangsmetalle als Bestandteil von überwiegend von imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten genannt werden, sind bislang wenige Verbindungen bekannt, in denen die 3d-Metalle in niedrigen Oxidationsstufen zu finden sind. So war es möglich, komplexe Chloridanionen von V^{3+} und Cu^+ als Bestandteil von ILs auf Basis von 1-Butyl-3-Methylimidazolium zu charakterisieren. In der Verbindung $[C_4mim]_3[V_2Cl_9]$ ist das Vanadium(III) oktaedrisch von sechs Chloriden koordiniert, wobei immer zwei Oktaeder über eine gemeinsame Kante zu Dimeren verbunden sind. Im Falle des einwertigen Kupfers ist das Metall Bestandteil einer trigonal planaren $[CuCl_3]^{2-}$ Einheit in der Verbindung $[C_4mim]_2[CuCl_3]$.

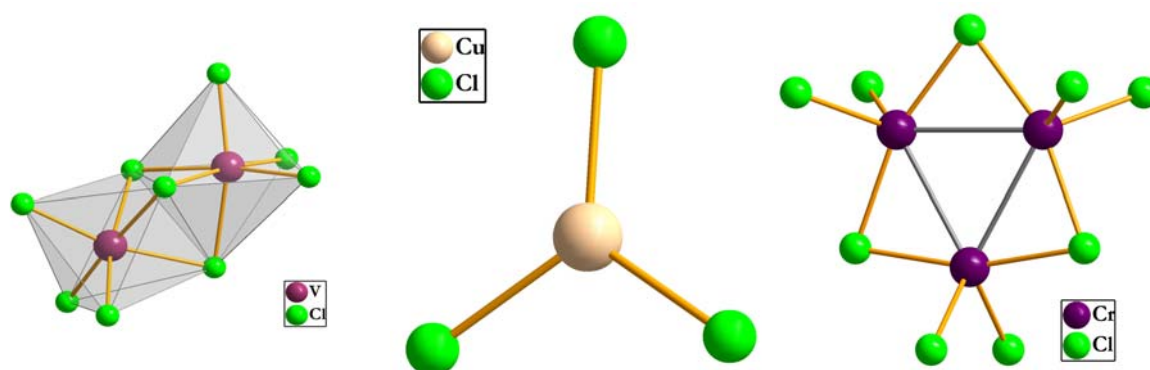


Abbildung 9-1: Ansicht der komplexen Anionen $[V_2Cl_9]^{3-}$ (links), $[CuCl_3]^{2-}$ sowie des neutralen Clusters $[Cr_3Cl_9]$.

Beim Versuch, $[C_4mim][CrCl_4]$ aus Methanol zu kristallisieren, bildete sich die Verbindung $[C_4mim]_2[Cr_3Cl_9(OMe)_2]$, in welcher jeweils drei Chrom(III)-ionen zu einer trigonalen Clustereinheit verbunden sind. Die Wechselwirkungen der insgesamt neun Elektronen konnten durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität aufgeklärt werden. Während bei einer Temperatur nahe 0 K acht der neun Elektronen in Bindungen zwischen den Cr^{3+} -Ionen involviert sind, so sinkt die Bindungsstärke innerhalb des Clusters rasch mit steigender Temperatur. Beim den Versuch, die analogen Verbindungen mit den Kationen $[C_3mim]^+$, $[tbma]^+$ oder $[P_{44414}]^+$ zu erhalten, ist es nicht gelungen, die Substanzen einkristallin darzustellen. Die $[Cr_3Cl_9]$ Clustereinheit ließ sich jedoch schwingungsspektroskopisch nachweisen.

Bei der Umsetzung von 1-Alkyl-3-Methylhalogeniden wechselnder Kettenlänge mit Quecksilber(II)-halogeniden konnten ionische Flüssigkeiten mit komplexen Halogenomercurat(II)-Anionen dargestellt werden. Dabei zeigt sich sowohl ein Einfluss des Halogenids als auch der Kettenlänge des Kations auf die Koordinationssphäre des Quecksilbers. Während bei den Chloriden $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$ und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$ das Quecksilber(II) von 5 Liganden in einer 3+2 Koordination umgeben ist, so findet man bei den Iodidverbindungen ausschließlich eine tetraedrische Koordination vor, teils in kantenverknüpften Dimeren in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HgI}_3]$ und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgI}_3]$, teils in isolierten Tetraedern in $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{HgI}_4]$. Hier hat der Gehalt an elementarem Iod im Ausgangsstoff $[\text{C}_4\text{mim}]\text{I}$ einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Produkte. Bei den Bromidverbindungen $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$ und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$ sind beide Koordinationsmuster zu erkennen, welche hier von der Kettenlänge des Kations gesteuert werden. Bei allen Halogenomercurat(II)-ILs handelt es sich um Substanzen mit einem Schmelzpunkt von unter $100\text{ }^\circ\text{C}$, die zur Ausbildung unterkühlter Schmelzen neigen und bei Raumtemperatur mitunter erst nach mehreren Tagen kristallisieren.

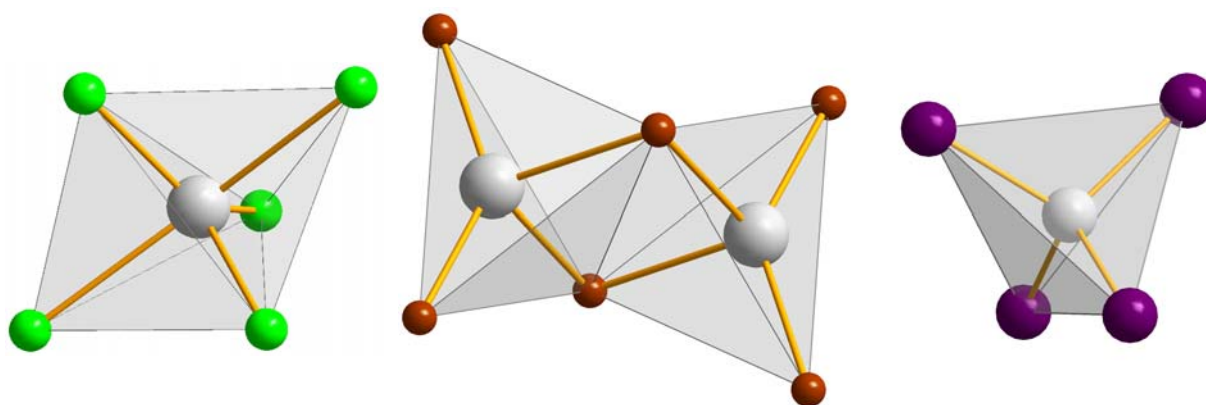


Abbildung 9-2: Ansicht der komplexen Anionen $[\text{HgCl}_{1/1}\text{Cl}_{4/2}]^-$ (links), $[\text{Hg}_2\text{Br}_6]^{2-}$ (Mitte) und $[\text{HgI}_4]^{2-}$ (rechts).

Weiterhin konnten die Kupfer(I)-dotierten Seltenerdmetallchlorid-ILs $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) dargestellt und charakterisiert werden. Das Cu^+ Ion wird hier auf die Gitterplätze von Gd^{3+} , Tb^{3+} und Dy^{3+} eingebaut und erfährt so eine oktaedrische Aufspaltung der d-Orbitale. Alle drei Verbindungen zeigen eine temperaturabhängige breitbandige Lumineszenz, hervorgerufen durch den $3d^9 4s \rightarrow 3d^{10}$ Übergang des Kupfer(I). Auf Grund der weit in den Raum reichenden d-Orbitale ist ein Energieübertrag von den angeregten Zuständen des Imidazoliumringes auf das Cu^+ möglich. Im Gegensatz dazu wird die Lumineszenz, welche ihre Ursache im f-f-

Übergängen des Tb^{3+} oder Dy^{3+} hat, wie zu erwarten nicht von der lokalen Umgebung beeinflusst.

Mit den Verbindungen $[\text{C}_6\text{mim}]_{5-x}[\text{Dy}(\text{SCN})_{8-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$ ($x = 0, 1, 2$) ist es gelungen, das hohe magnetische Moment des Dy^{3+} Ions auf eine Reihe bei Raumtemperatur flüssigen ionischen Flüssigkeiten zu übertragen, so dass es möglich ist, die Flüssigkeit mit Magnetfeldern zu manipulieren.

10 Arbeits- und Analysemethoden

10.1 Inertgastechnik

Auf Grund der hygroskopischen Eigenschaften der Halogenid-ILs einerseits und wegen der Sauerstoff- und Wasserempfindlichkeit der verwendeten niedervalenten 3d-Metallchloride und der Seltenerdchloride wurden die präparativen Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre in einer Handschuhbox oder an einer Schlenk-Linie, mit der Reaktionsgefäße sowohl evakuiert als auch mit Argon geflutet werden können, durchgeführt. Die Stickstoffatmosphäre in der Handschuhbox wird dabei ständig durch einen Reinigungskreislauf gepumpt, in welchem Lösemittelspuren an Aktivkohle adsorbiert, Wasserreste an Molsieb (3\AA) und Sauerstoffreste an einem Kupferkatalysator als CuO gebunden werden. So lässt sich ein Sauerstoff- und Wassergehalt von jeweils unter 1 ppm gewährleisten. Zur Präparation von Ampullen werden die Ausgangsstoffe in einseitig verschlossene und verjüngte Ampullen eingewogen und ein Quickfit eingespannt. Auf diese Weise kann die Ampulle außerhalb der Box unter dynamischem Vakuum mit einem Erdgas-Sauerstoffbrenner verschlossen werden.



Abbildung 10-1: Vier-Arm Handschuhbox mit eingebautem Mikroskop.

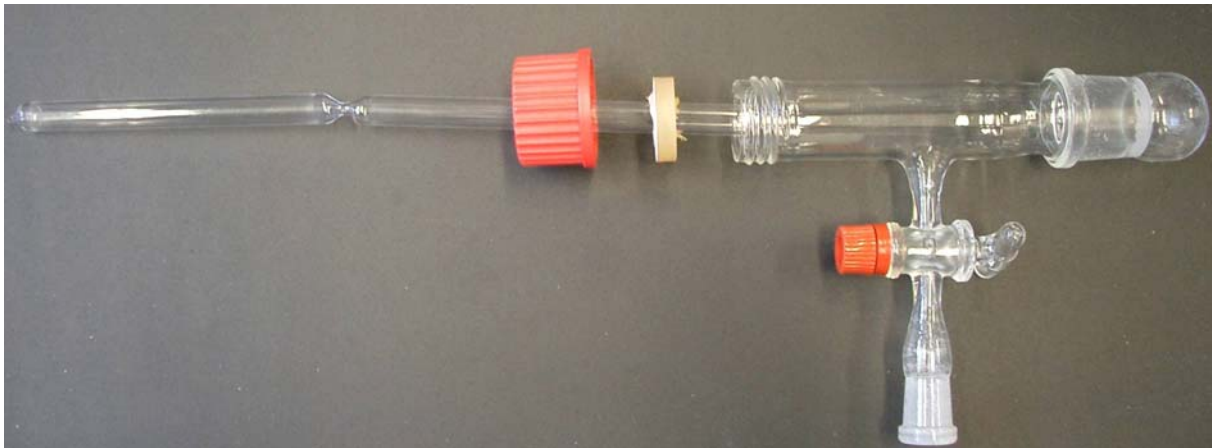


Abbildung 10-2: Quickfit mit Seitenhahn zum Anschluss an eine Vakuumlíne.

10.2 Röntgen-Diffraktometrie^[95, 96]

Kristalline Feststoffe besitzen einen dreidimensional geordneten Aufbau aus einer sich in alle drei Raumrichtungen wiederholenden Einheit, der Elementarzelle. Durch Aneinanderreihung vieler solcher Elementarzellen erhält man ein dreidimensionales Gitter aus Atomen, das Translationsgitter. Wird auf dieses Gitter eine elektromagnetische Strahlung in der Größenordnung der atomaren Abstände eingestrahlt, so wird sie auf charakteristische Weise gebeugt. Die Abstände der Atome in einem kristallinen Feststoff bewegen sich zwischen 100 und 300 pm ($= 1 - 3 \text{ \AA}$ bzw. $1 - 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$). Röntgenstrahlung besitzt eine Wellenlänge von 50 – 230 pm und wird dementsprechend an den Netzebenen jeweils in verschiedene Raumrichtungen reflektiert (gebeugt). Die Orientierung dieser Ebenen im Kristall wird mit den Werten hkl beschrieben. Solch eine Ebene schneidet die Achsen a, b und c der Elementarzelle an den Achsenabschnitten a/h , b/k und c/l , wobei h, k und l ganze Zahlen sind. Die Netzebenen (100), (010) und (001) verlaufen parallel zu den Flächen der Elementarzelle.

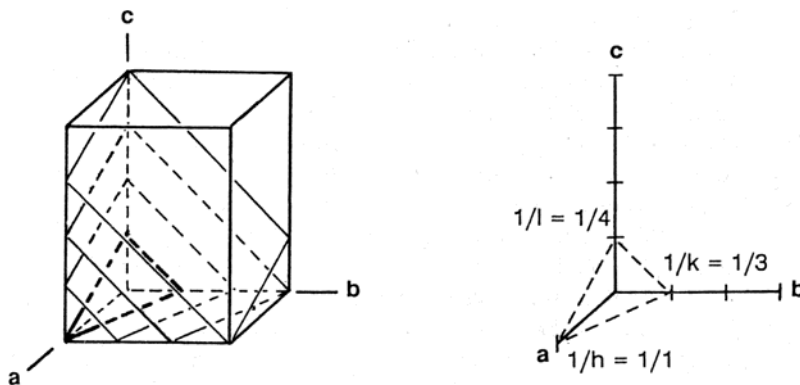


Abbildung 10-3: Definition der hkl-Werte

Reflexe mit maximaler Intensität entstehen nur, wenn die gebeugten Strahlen gleiche Phasenbeziehungen besitzen und sich durch positive Interferenz verstärken (Abbildung 10-4).

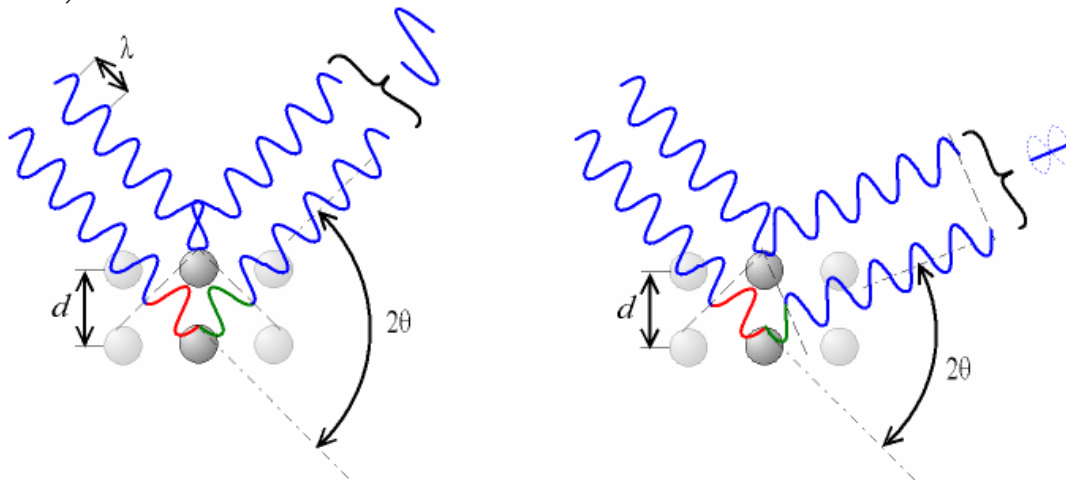


Abbildung 10-4: konstruktive und destruktive Interferenz an in verschiedenen Richtungen gebeugten Strahlen.

Diese Beziehung wird durch die Braggsche Gleichung beschrieben:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl}$$

n	Beugungsordnung ($n = 1, 2, 3, \dots$)
λ	Wellenlänge der eingestrahlten Strahlung
d_{hkl}	Netzebenenabstand
θ_{hkl}	Beugungswinkel

Jede dieser Netzebenen beugt den eingestrahlten Röntgenstrahl in einem bestimmten Winkel, je höher die Ebene indiziert ist, desto kleiner ist der Abstand gleicher Netzebenen und umso größer ist auch der Winkel des gebeugten Strahles. Wird der Einkristall im Röntgenstrahl bewegt, so kommen immer wieder andere Netzebenenscharen in Reflexionsstellung.

10.2.1 Einkristall-Strukturanalyse

In einem Einkristalldiffraktometer wird der Kristall nach jeder Aufnahme der gebeugten Reflexe um einen bestimmten Winkelbetrag (meist 2°) gedreht und das Beugungsbild erneut aufgenommen. Aus der Lage, der Form und der Intensität der Reflexe kann der strukturelle Aufbau der Verbindung bestimmt werden.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Einkristallaufnahmen erfolgten an einem Imaging Plate Diffraction System Stoe IPDS I oder Stoe IPDS II (Stoe & Cie., Darmstadt, D)

10.2.2 Pulverdiffraktometrie

Bei der Röntgen-Pulverdiffraktometrie wird die zu untersuchende Substanz zu einem feinen Pulver zerrieben und in eine Glaskapillare gefüllt, welche dann im Röntgenstrahl um die eigene Achse rotiert. Dadurch wird eine statistische Verteilung der Kristalle sichergestellt und es befinden sich immer genügend Netzebenen in Reflexionsstellung. Die Intensität der gebeugten Strahlung wird in Abhängigkeit vom Winkel detektiert. Dabei entsteht ein für jede Substanz charakteristisches Diffraktogramm, aus welchem sich die Metrik der Elementarzelle bestimmen. Ist eine vollständige Strukturlösung bekannt, so kann daraus ein Pulverdiffraktogramm berechnet werden und mit dem aufgenommene Diffraktogramm verglichen werden. Auf diese Weise lässt sich auch die Phasenreinheit der Verbindung überprüfen. Die hier durchgeführten Messungen wurden an einem Pulverdiffraktometer Huber G70 (Huber Diffraktionstechnik GmbH & Co. KG, Rimstig, D) mit Mo-K α Strahlung sowie an einem Pulverdiffraktometer Stadi P (Stoe Cie., Darmstadt, D) mit CuK α Strahlung vorgenommen.

10.3 NMR-Spektroskopie^[97, 98]

Die NMR-Spektroskopie (engl. „nuclear magnetic resonance“) ist eine Methode, bei der die Wechselwirkung der Atomkerne mit elektromagnetischer Strahlung detektiert werden. Alle Kerne, die einen Drehimpuls besitzen (z.B. ^1H , ^{13}C , ^{19}F), besitzen auf Grund ihrer Ladung auch ein magnetisches Moment. Kerne mit einem Kernspin $I = 0$ haben folglich kein magnetisches Kernmoment und sind über diese Methode nicht nachweisbar. Dazu zählen auch die häufigen Kerne ^{12}C und ^{16}O . Beim Anlegen eines Magnetfeldes richtet sich der atomare Dipol im Magnetfeld aus. Im einfachsten Fall, wenn die Kernspinquantenzahl $I = \frac{1}{2}$ ist, sind zwei Orientierungen im Magnetfeld möglich: parallel (α) und antiparallel (β) zum angelegten Feld. Diese beiden Zustände unterscheiden sich in ihrer Energie. Bei Einstrahlung elektromagnetischer Strahlung, die der Resonanzfrequenz entspricht, wird die Energie der Strahlung aufgenommen und es erfolgt ein Übergang aus den α in den β -Zustand. Die bewegten Elektronen um den Kern schwächen das den Kern erreichende Magnetfeld ab. Je nach chemischer Umgebung ist die Abschirmung der Kerne durch die Elektronenhülle unterschiedlich, was zu einer Änderung der Resonanzfrequenz führt. Dieser Effekt ist zwar sehr klein, aber dennoch messbar. Dies

hat zur Folge, dass chemisch nicht äquivalente Kerne im Spektrum getrennte Resonanzsignale hervorrufen.

Die hier durchgeführten Messungen wurden am Gerät Bruker AC-300 (Bruker Germany GmbH, D) vorgenommen.

10.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die DSC ist eine Methode der thermischen Analyse, wobei die Wärmekapazität der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wird. Bei physikalischen Umwandlungen wie etwa schmelzen oder kristallisieren wird Wärme aufgenommen (endothermer Prozess) oder Wärme abgegeben (exothermer Prozess). Bei einem dynamischen Differenzkalorimeter befinden sich die Probensubstanz und eine Referenz auf einer gut wärmeleitenden Platte (meist Silber). Unter den Proben befindliche Temperatursensoren messen dabei ständig die Temperatur. Sind die Temperaturen beider Sensoren gleich, so ist auch der Wärmestrom vom Ofen zur Probe gleich. Findet während der Messung eine chemische oder physikalische Umwandlung statt, so sind die Temperaturen zwischen Probe und Referenz nicht mehr gleich. Die auftretende Temperaturdifferenz ist ein Maß für die Wärmestromänderung, welche proportional zur Änderung der Wärmekapazität ist. Die in dieser durchgeführten Messungen wurden an einer DSC 204 F1 Phoenix® (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, D) in Tiegel aus Aluminium bzw. in Tiegel aus Quarzglas für die quecksilberhaltigen Proben mit einer Heiz-/Kühlrate von 5 K/min durchgeführt.

10.5 Fluoreszenzspektroskopie

Werden Atome oder Moleküle mit elektromagnetischer Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichtes oder im UV-Bereich angeregt, so können die äußeren Elektronen diese Energie aufnehmen um so in einen angeregten Zustand zu gelangen. Bei der Rückkehr in den Grundzustand kann diese Energie in Form von Gitterschwingungen strahlungslos wieder abgegeben werden oder aber auch durch Emission von Lichtquanten, wenn die energetische Lücke zwischen niedrigstem Niveau des angeregten Zustandes und höchstem Niveau des Grundzustandes ausreichend groß ist. Dabei sind zwei verschiedene Prozesse möglich: die Lumineszenz und die Phosphoreszenz. Bei der

Lumineszenz handelt es sich um einen spinerlaubten Prozess ohne Paritätswechsel, wohingegen die Phosphoreszenz einen spinverbotenen Übergang mit Paritätswechsel darstellt (Abbildung 10-5).

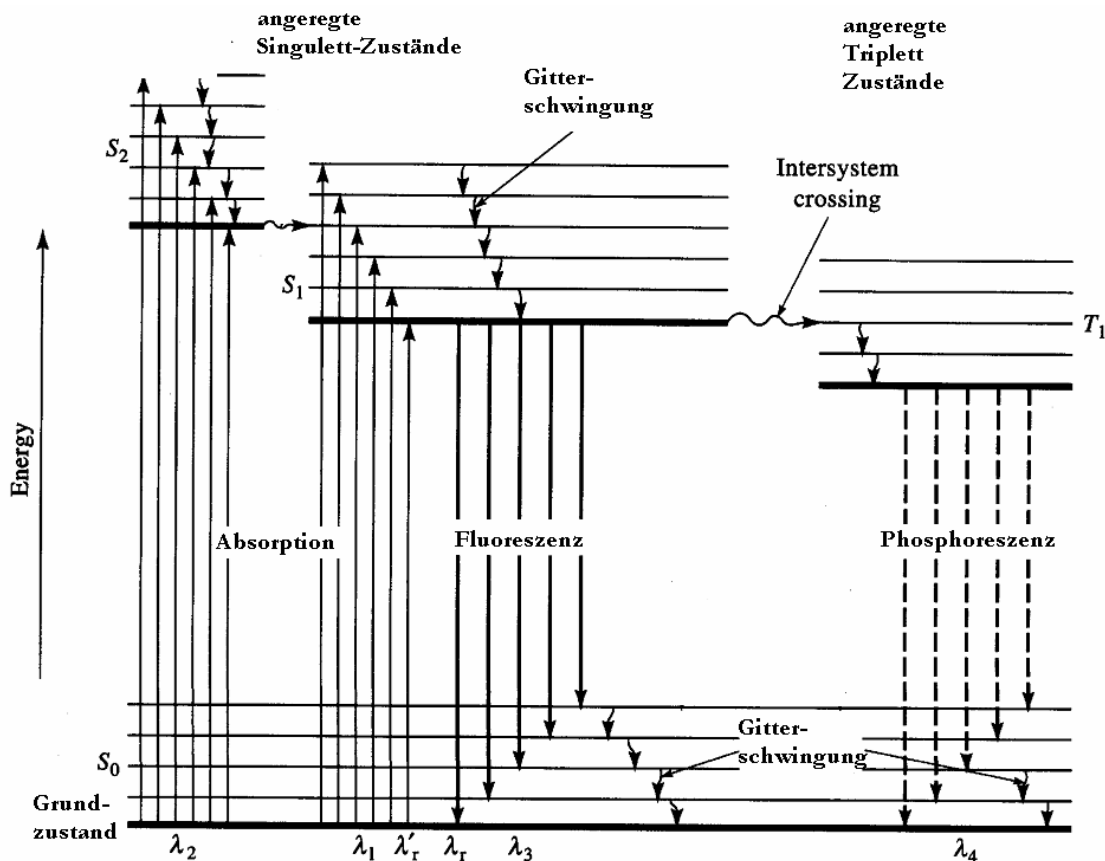


Abbildung 10-5: Schematische Darstellung der Prozesse von Lumineszenz und Phosphoreszenz.

Bei der Aufnahme eines Emissionsspektrums wird mit einer festen Wellenlänge angeregt und die Intensität des abgestrahlten Spektrums detektiert. Bei der Aufnahme von Anregungsspektren wird die Intensität einer fest eingestellten Wellenlänge in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge detektiert.

Die in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren wurden an einem FluoroLog[®]-3 (HORIBA Jobin Yvon) aufgenommen

10.6 Schwingungsspektroskopie

Schwingungsspektroskopische Methoden basieren auf der Wechselwirkung von Materie mit infraroter Strahlung. In Bereich dieser Energie werden die Schwingungen in Molekülen angeregt. Schwingungen in organischen Verbindungen werden in einem Energiebereich von $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ angeregt, während Metall-Ligand-Schwingungen mit

niedrigerer Energie im Bereich von $50 - 500 \text{ cm}^{-1}$ angeregt werden. Es werden zwei verschiedene Methoden unterschieden: die Absorptionsspektroskopie und die Raman-Spektroskopie. Bei erstere wird die Absorption von Strahlung durch die Probe detektiert. Bei der Raman-Spektroskopie wird die durch inelastische Streuung gestreute Strahlung detektiert. Beide Methoden ergänzen sich, so dass aus den aufgenommenen Spektren auf die Art der Verbindung und die Symmetrie der molekularen Bausteine geschlossen werden kann.

Die IR-Spektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer IFS 66/S (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, D) aufgenommen. Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente ein FT-IR-Spektrometer FRA 106/S (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, D)

10.7 Elementaranalyse^[99]

Bei der CHNS-Verbrennungsanalyse wird der prozentuale Massengehalt der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel in einer Probe bestimmt. Enthält die Probe weitere Elemente, so kann aus dem Verhältnis der vier untersuchten Elemente trotzdem auf die Reinheit der Probe geschlussfolgert werden. Zur Messung wird die Probesubstanz in einer Zinnkapsel eingewogen. Die Zinnkapsel mit der Probe fällt in einen Ofen, dann wird ein definiertes Volumen Sauerstoff zugeführt. Bei ca. $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ wird das Material innerhalb von 1 bis 2 Sekunden zu CO_x , H_2O , NO_x und SO_2 umgesetzt. An einem Wolframtrioxid-Katalysator wird CO_x vollständig zu CO_2 umgesetzt. Das Produktgas strömt anschließend über eine Kolonne mit Kupfergranulat. Hier wird der Restsauerstoff gebunden und NO_x zu N_2 reduziert. Die Trennung und Quantifizierung erfolgt durch Gaschromatographie.

10.8 Cyclovoltammetrie^[55, 100, 101]

Die Cyclovoltammetrie ist die verbreitetste Methode zur qualitativen Beschreibung elektrochemischer Reaktionen. Im Allgemeinen wird eine stationäre Arbeitselektrode in einem ruhenden Elektrolyten verwendet. Der Arbeitselektrode wird ein sich zeitlich linear änderndes elektrisches Potenzial aufgeprägt, so dass durch die Elektrolytlösung ein geringer Strom zur Gegenelektrode fließt. Beim Erreichen von Potenzialen, bei welchen elektrochemische Prozesse ablaufen (z.B. die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+}), steigt die

Stromstärke an. Andererseits erfolgt ein Stofftransport nur durch Diffusion, so dass die Konzentration an Edukten (Fe^{2+}) in der Helmholtzschicht der Arbeitselektrode stetig abnimmt und damit auch die Stromstärke wieder sinkt. Wird das Potenzial in die entgegengesetzte Richtung geändert, so findet bei reversiblen Prozessen an der Arbeitselektrode der entsprechende Prozess in entgegengesetzter Richtung statt (Reduktion Fe^{3+} zu Fe^{2+}). Bei irreversiblen Prozessen erfolgt keine elektrochemische Rückreaktion und das Ansteigen der Stromstärke bleibt aus. Da keine absoluten elektrischen Potentiale gemessen werden können, wird eine Dreielektrodenanordnung aus Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode, welche weitgehend stromlos bleibt, eingesetzt. Die charakteristischen Größen eines Cyclovoltammogramms sind die anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale, das Halbstufenpotenzial (arithmetische Mittel aus beiden Potentialen) sowie die Potenzialaufspaltung ΔE zwischen den Spitzenpotentialen. Bei vollständig reversiblen Prozessen liegt die Potenzialaufspaltung entsprechend der Nernstschen Gleichung bei ca. 57 mV.

$$\Delta E = \frac{2,3RT}{nF} = \frac{56,6}{n} \text{ mV (25 °C)}$$

Ist die Aufspaltung größer als 57 mV, so wird der Prozess als quasireversibel bezeichnet. Das Fehlen eines Peaks in der Gegenrichtung kennzeichnet irreversibel verlaufende Prozesse.

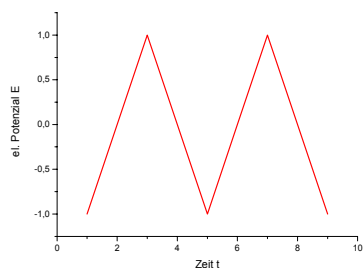


Abbildung 10-6: Zeitlicher Verlauf des elektrischen Potentials während einer cyclovoltammetrischen Messung.

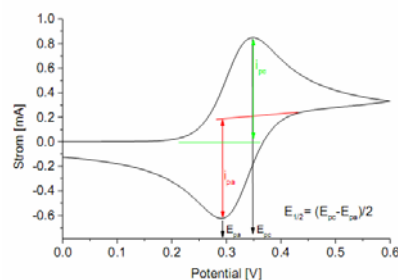


Abbildung 10-7: Cyclovoltammogramm eines (quasi-)reversiblen Prozesses mit Kenngrößen.

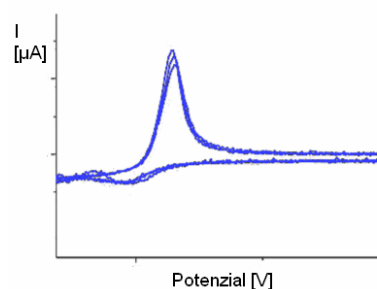


Abbildung 10-8: Cyclovoltammogramm eines irreversiblen Prozesses.

Die in dieser Arbeit durchgeführten cyclovoltammetrischen Messungen wurden an einem micro Autolab Type III (Eco Chemie B.V., Utrecht, NL) ausgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine Platinelektrode mit einem Oberflächendurchmesser vom 3 mm, als Referenzelektrode eine Glassy Carbon Elektrode benutzt. Zur Gewährleistung von Sauerstoff- und Wasserausschluss wurden die Messungen unter der Argonatmosphäre der Glovebox durchgeführt. Das als Elektrolyt verwendete $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ wurde vor

Verwendung auf seine elektrochemische Reinheit untersucht (Abbildung 10-9). Zur Referenzierung der aufgenommenen Cyclovoltammogramme wurde eine Vergleichsmessung mit einer geringen Menge an Ferrocen durchgeführt (Abbildung 10-10).

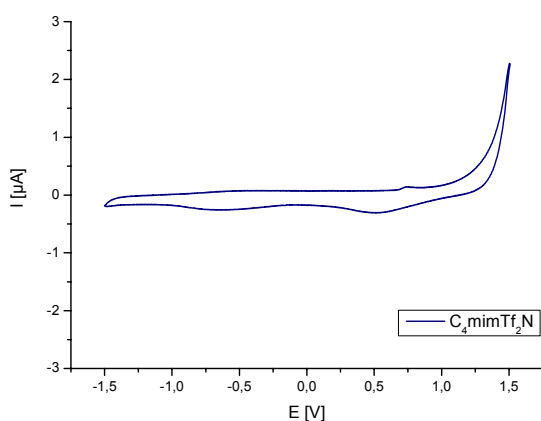


Abbildung 10-9: Cyclovoltammogramm von $[C_4mim]Tf_2N$.

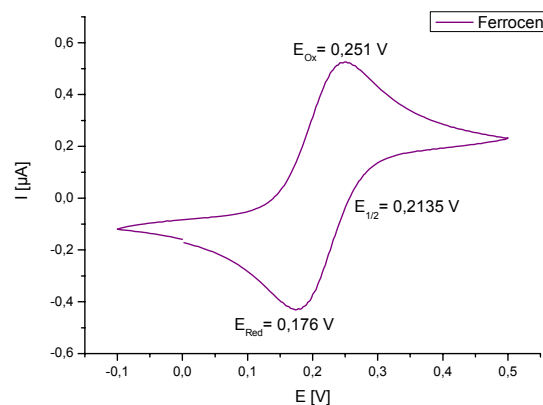


Abbildung 10-10: Cyclovoltammogramm des Systems Fc^+/Fc in $[C_4mim]Tf_2N$.

10.9 Verwendete Software

SIR92 ^[102]	Programm zur Berechnung eines Strukturvorschlages mittel direkter Methoden
SHELXL-97 ^[103]	Programm zur Strukturverfeinerung mittel Differenz-Fourier-Analyse
WinGX ^[104]	Benutzeroberfläche zur Lösung und Verfeinerung von Einkristallstrukturen
X-Shape ^[105]	Programm zur Kristallgestaltoptimierung
X-Red ^[106]	Programm zur Absorptionskorrektur und Datenreduktion
Platon ^[107]	Programm zur Raumgruppen- und Symmetrieanalyse
Diamond 3.1 ^[108]	Programm zur Visualisierung von Einkristalldaten
WinXPow ^[109]	Programm zur Auswertung von Pulverdiffraktogrammen
Proteus 4.7.0 ^[110]	Programm zur Auswertung von DSC-Messungen
Spinworks ^[111]	Programm zur Auswertung von NMR-Spektren

10.10 Verwendete Chemikalien

Tabelle 10-1: Verwendete Chemikalien.

Substanz	Reinheit	Hersteller
Dysprosiumoxid	99,9 %	ChemPur, Karlsruhe, D
Terbiumoxid	99,9 %	ChemPur, Karlsruhe, D
Holmiumoxid	99,9 %	ChemPur, Karlsruhe, D
Gadoliniumoxid	99,9 %	ChemPur, Karlsruhe, D
Erbiumoxid	≥99 %	ChemPur, Karlsruhe, D
1-N-Methylimidazol	≥99 %	Fluka, Steinheim, D
Kupfer(II)-chlorid	>99 %	Merck, Darmstadt, D
Chrom(III)-chlorid	>99 %	Merck-Schuchard, Hohenbrunn, D
Chrom(III)-chlorid-Hexahydrat	97%	Riedel de Haën, Seelze, D
Quecksilber(II)-chlorid	>99,5 %	Merck, Darmstadt, D
Quecksilber(II)-bromid	>99,5 %	Merck, Darmstadt, D
Quecksilber(II)-iodid	>99,5 %	Merck, Darmstadt, D
1-Chlorpropan	99 %	Acros Organics, Geel, B
1-Chlorbutan	97 %	Merck, Darmstadt, D
1-Brombutan	99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
1-Iodbutan	99 %	ABCR, Karlsruhe, D
Iodethan	99 %	Avocado, Heysham, UK
Bromethan	99 %	Merck-Schuchard, Hohenbrunn, D
P44414-chlorid		Lytec, Ontario, CND
Perchlorsäure 60%	p.a.	Riedel de Haën, Seelze, D
Kaliumthiocyanat	≥99 %	Riedel de Haën, Seelze, D
Ammoniumchlorid	≥99,5 %	Acros Organics, Geel, B
Salzsäure 37%	p.a.	BASF, Ludwigshafen, D
Methanol	99,8 %	Riedel de Haën, Seelze, D
Methanol <50 ppm H ₂ O	99,8 %	Acros Organics, Geel, B
isoPropanol < 50 ppm H ₂ O	99,8 %	Acros Organics, Geel, B
Tributylmethylammoniumchlorid	>98 %	Fluka, Steinheim, D
Antimon(III)-chlorid	≥99 %	Merck, Darmstadt, D
Bismut(III)-chlorid	≥99 %	Alfa Aesar, Karlsruhe, D
Vanadium(III)-chlorid	≥99 %	Merck, Darmstadt, D

11 Literaturverzeichnis

- [1] Wasserscheid, P.; Keim, W., Ionische Flüssigkeiten - neue "Lösungen" für die Übergangsmetallkatalyse. *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3926-3945.
- [2] Sugden, S.; Wilkins, H., The parachor and chemical constitution. Part XII. Fused metals and salts. *J. Chem. Soc.* **1929**, 1291-1298.
- [3] Nardi, J. C.; Hussey, C. L.; King, L. A., *AlCl₃ 1-alkyl pyridinium chloride room temperature electrolytes* Patent: **US4122245**, 1978.
- [4] Wilkes, J. S., et al., Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, (3), 1263-1264.
- [5] Wasserscheid, P., *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley VCH: Weinheim, 2002.
- [6] Welton, T., Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, 99, (8), 2071-2083.
- [7] Earle, M. J., et al., The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature* **2006**, 439, (7078), 831-834.
- [8] Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Grätzel, M., Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168-1178.
- [9] Plechkova, N. V.; Seddon, K. R., Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, (1), 123-150.
- [10] Timofte, T.; Pitula, S.; Mudring, A.-V., Ionic Liquids with Perfluorinated Alkoxyaluminates. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, (26), 10938-10940.
- [11] Endres, F.; McFarlane, D.; Abbot, A., *Electrodeposition from Ionic Liquids*. Wiley VCH: Weinheim, 2008.
- [12] Graenacher, C., *Cellulose Solution*. Patent: **US1943176**, 1934.
- [13] Volland, M.; Seitz, V., *Method for the Separation of acids from chemical mixtures by means of ionic liquids*. Patent: **WO 03/062251**, 2003.
- [14] Debu, M., *Imidazolium-funktionalisierte Phosphine als ionische Flüssigkeiten und ihre Anwendung in der SILP-Katalyse*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2006**.
- [15] Dyson, P. J.; Geldbach, T. J., *Metal Catalysed reactions in Ionic Liquids*. Springer Verlag: Dordrecht, NL, 2005.
- [16] Zhong, C., et al., Syntheses, structures, and properties of a series of metal ion-containing dialkylimidazolium ionic liquids. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, (12), 2365-2374.
- [17] Yoshida, Y., et al., Conducting and magnetic properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMI) salts containing paramagnetic irons: Liquids [EMI](MCl₄)Cl₃-III (M = Fe and Fe_{0.5}Ga_{0.5}) and solid [EMI]₂[(FeCl₄)-Cl-II]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, (11), 1921-1928.
- [18] Hitchcock, P. B.; Seddon, K. R.; Welton, T., Hydrogen-Bond Acceptor Abilities of Tetrachlorometalate(II) Complexes in Ionic Liquids. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, (17), 2639-2643.

- [19] Hitchcock, P. B.; Lewis, R. J.; Welton, T., Vanadyl complexes in ambient-temperature ionic liquids. The first x-ray crystal structure of a tetrachlorooxovanadate(IV) salt. *Polyhedron* **1993**, 12, (16), 2039-2044.
- [20] Dullius, J. E. L., et al., Selective Catalytic Hydrodimerization of 1,3-Butadiene by Palladium Compounds Dissolved in Ionic Liquids. *Organometallics* **1998**, 17, (5), 815-819.
- [21] Hasan, M., et al., N,N-Dialkylimidazolium Chloroplatinate(II), Chloroplatinate(IV), and Chloroiridate(IV) Salts and an N-Heterocyclic Carbene Complex of Platinum(II): Synthesis in Ionic Liquids and Crystal Structures. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, (4), 795-800.
- [22] Hasan, M., et al., Gold compounds as ionic liquids. Synthesis, structures, and thermal properties of N,N'-dialkylimidazolium tetrachloroaurate salts. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, (25), 5637-5641.
- [23] Zhang, H., et al., Bis(imidazolium) hexachlorostannate(IV). *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct Rep* **2005**, 61, M543-M544.
- [24] Dupont, J., et al., Preparation of 1-Butyl-3-methyl Imidazolium-based Room temperature ionic liquids. *Org. Synth.* **2003**, 79, 236-243.
- [25] Huddleston, J. G., et al., Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry* **2001**, 3, (4), 156-164.
- [26] Meyer, G.; Wickleder, M. S., *Simple and Complex Halides*. 2000.
- [27] Keller, R. N.; Wyckoff, H. D., *Inorganic Syntheses*.
- [28] Chang, S. C.; Jeffrey, G. A., Crystal Structure of a Basic Chromium Acetate Compound, $[\text{OCr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+ \text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Having Feeble Paramagnetism. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1970**, B 26, 673-&.
- [29] Schenk, K. J.; Gudel, H. U., Low-Temperature Structural and Spectroscopic Properties of $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, (6), 2253-2256.
- [30] Kambe, K., On the Paramagnetic Susceptibilities of Some Polynuclear Complex Salts. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1950**, 5, (1), 48-51.
- [31] Wucher, J.; Gijsman, H. M., Couplage De Spins Dans Une Molecule Contenant 3 Ions Chromiques - Proprietes Magnetiques Entre 1,6 K Et 293 K De Lacetate Complexe $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Physica* **1954**, 20, (6), 361-366.
- [32] Honda, M.; Morita, M.; Date, M., Electron-Spin-Resonance in Cr-Trimer Complexes. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1992**, 61, (10), 3773-3785.
- [33] Holleman, A. F.; Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter: Berlin, New York, 1995.
- [34] Johnson, M. K.; Powell, D. B.; Cannon, R. D., Vibrational-Spectra of Carboxylato Complexes .3. Trinuclear Basic Acetates and Formates of Chromium(III), Iron(III) and Other Transition-Metals. *Spectrochim. Acta, Part A* **1981**, 37, (11), 995-1006.
- [35] Weidlein, J.; Müller, U.; Dehnicke, K., *Schwingungsfrequenzen II Nebengruppenelemente*. Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, 1986.
- [36] Yosida, T.; Morita, M.; Date, M., High Magnetic-Field Study of Chromium Trimer Complexes Below 1-K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1988**, 57, (4), 1428-1434.

- [37] Mydosh, J., *persönliche Mitteilung* **2008**.
- [38] Bulaevskii, L. N., et al., Electronic Orbital Currents and Polarization in Mott Insulators. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*.
- [39] Richeson, D. S., et al., Synthesis and Characterization of Polynuclear Chromium(III) Alkyls - Crystal-Structure of a Paramagnetic μ_3 -Methylidyne Complex with Short Nonbonded Cr-Cr Contacts. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, (26), 8273-8274.
- [40] Shieh, M. H., et al., First selenium-capped carbonyltrichromium complex $[\text{Se}_2\text{Cr}_3(\text{CO})_{10}]^{2-}$: a novel Cr-3 ring cluster. *Chem. Commun.* **2001**, (11), 1014-1015.
- [41] Morosin, B.; Narath, A., X-Ray Diffraction + Nuclear Quadrupole Resonance Studies of Chromium Trichloride. *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, (7), 1958-&.
- [42] Hayton, T. W.; Patrick, B. O.; Legzdins, P., New details concerning the reactions of nitric oxide with vanadium tetrachloride. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, (22), 7227-7233.
- [43] Ruhlandt-Senge, K., et al., *Private Communication* **1994**.
- [44] Karet, G. B., et al., Dinuclear, trinuclear and mixed-metal hexanuclear aggregates of vanadium: crystal structures and properties of $[\text{NEt}_4]_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$, $[\text{PPh}_4]_2[\text{V}_3\text{OCl}_4(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{SH})_5]$ and $[\text{NEt}_4]_4[\text{V}_2\text{Li}_4\text{O}_2\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{S})_4]$. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1998**, (1), 67-72.
- [45] Scaife, D. E., Structures and Bonding in Some Chloro Complexes of Trivalent Metals. *Aust. J. Chem.* **1970**, 23, (11), 2205-&.
- [46] Bolkan, S. A.; Yoke, J. T., Room-Temperature Fused-Salts Based on Copper(I) Chloride-1-Methyl-3-Ethylimidazolium Chloride Mixtures .1. Physical-Properties. *J. Chem. Eng. Data* **1986**, 31, (2), 194-197.
- [47] Johann, R.; Wolmershäuser, G., 1,3,2-Dithiazolylum Cations with Various Anions; Syntheses and Solid State Structures. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, 124, (1), 233 - 242.
- [48] Andersson, S.; Jagner, S., Coordination of Copper(I) in 2 Novel Chlorocuprate(I) Anions - Structures of Tetramethylphosphonium Catena- μ -Chloro- μ_3 -Chloro- $[\mu$ -Chloro-Dicuprate(I)] and Bis(Tetramethylphosphonium) Trichlorocuprate(I). *Acta Chem. Scand. A* **1988**, 42, (10), 691-697.
- [49] Hibble, S. J., et al., CuCN: a polymorphic material. Structure of one form determined from total neutron diffraction. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4990-4992.
- [50] Kappenstein, C.; Hugel, R. P., Existence of the monomeric $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ anion in the solid state. Molecular structure and disorder of sodium tricyanocuprate(I) trihydrate. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1945-1949.
- [51] Roof, R. B. j.; Larson, A. C.; Cromer, D. T., The crystal structure of $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1968**, 24, 269-273.
- [52] Frick, A.; Stern, C., *DSC-Prüfung in der Anwendung*. Hanser-Verlag: München, 2006.
- [53] Müller, U., Kristallographische Gruppe-Untergruppe-Beziehungen und ihre Anwendung in der Kristallchemie. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, (11), 1519-1537.
- [54] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Third Edition; John Wiley & Sons: New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1974.
- [55] Heinze, J., Cyclovoltammetrie - die Spektroskopie des Elektrochemikers. *Angew. Chem.* **1984**, 96, (11), 823-840.

- [56] Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*. dritte Auflage; Wiley-VCH: Weinheim, New York, 1994.
- [57] Clegg, W.; Brown, M. L.; Wilson, L. J. A., Tricesium Tetrachloromercurate(II) Chloride. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1976**, 32, (OCT15), 2905-2906.
- [58] Pakhomov, V. I.; Fedorov, P. M.; Sadikov, G. G., Structure of Cs₃HgBr₅ Crystals. *Kristallografiya* **1978**, 23, (3), 615-616.
- [59] Fedorov, P. M.; Pakhomov, V. I.; Ivanova-Korfini, I. N., The crystal structure of Cs₃HgI₅. *Koord. Khim.* **1975**, 1, 1569-1571.
- [60] Linde, S. A., et al., The study of the crystal structure of Cs₂HgCl₄. *Koord. Khim.* **1983**, 9, 998-999.
- [61] Pinheiro, C. B., et al., Structural analysis of Cs₂HgBr₄ in normal, incommensurate and twinned phases. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1998**, 54, 197-203.
- [62] Pakhomov, V. I., et al., Structure of Cs₂HgCl₄ Cesium Tetrachloromercurate. *Zh. Neorg. Khim.* **1992**, 37, (3), 526-530.
- [63] Albarski, O., et al., About cesium trichloromercurate(II) CsHgCl₃: Solution of a complex superstructure and behaviour under high pressure. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, (6), 1296-1304.
- [64] Natta, G.; Passerini, L., Isomorfismo, polimorfismo e morfotropia. - I. Composti del tipo ABX₃ (CsHgBr₃). *Gazz. Chim. Ital.* **1928**, 58, 472-484.
- [65] Pakhomov, V. I., et al., Structure of CsHg₂Cl₅ crystals. *Zh. Neorg. Khim.* **1991**, 36, 1408-1413.
- [66] Pakhomov, V. I.; Fedorov, P. M., Structure of the (Hg₂Br₅)⁻ Anion in the CsHg₂Br₅ crystal. *Koord. Khim.* **1979**, 5, 1245-1248.
- [67] Bats, J. W.; Fuess, H.; Salah, A. B., The Coordination of Hg(II) in Monomethylammonium and Dimethylammonium Mercury(II) Chlorides. *Z. Kristallogr.* **1982**, 159, (1-4), 15-16.
- [68] M.Amami; Smaalen, S. v.; A.B.Salah, bis(Trimethylammonium) tetrachloromercurate(II). *Acta Crystallogr., Sect. E:* **2002**, 58, m416.
- [69] Goggin, P. L., et al., Vibrational Spectroscopic Studies of Tetra-Normal-Butylammonium Trihalogenomercurates - Crystal-Structures of [n-Bu]₄(HgCl₃) and [n-Bu]₄(HgI₃). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, (5), 875-882.
- [70] Zabel, M.; Poznyak, A. L.; Pavloskii, V. I., Structure of amino copper(II) chloromercurates(III) [Cu(S-HLys)₂]Hg₃Cl₈·2H₂O, [Cu₂Cl₂(Htren)₂]Hg₃Cl₁₀·4H₂O, [Cu(en)₂]Hg₃Cl₈ and [Cu(en)₂]Hg₂Cl₆. *Zh. Neorg. Khim.* **2005**, 50, 1991.
- [71] Danopoulos, A. A., et al., Anionic and Cationic Binuclear and Trinuclear Tert-Butylimido Complexes of Manganese(V) and Manganese(VI). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, (6), 937-950.
- [72] Pabst, I., et al., Preparation and Crystal-Structure Determination of [(C₂H₅)₄N]₂Hg₃Cl₈. *Zeitschrift für Naturforschung, Section B: A Journal of Chemical Sciences* **1995**, 50, (1), 66-70.
- [73] Linden, A., et al., Polynuclear chloromercurate(II) systems in their chloropyridinium salts. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1999**, 55, 396-409.

- [74] Salah, A. B., et al., Crystal structure determination of the complexes of dimethylammonium chloride and mercury(II) chloride: $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{HgCl}_3$, $\{(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\}_2\text{HgCl}_4$ and $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_5$. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 63, 169.
- [75] Salah, A. B., et al., Crystal structure determination of the complexes of trimethylammonium chloride and mercury(II) chloride: $(\text{CH}_3)_3\text{NHHgCl}_3$, $\{(\text{CH}_3)_3\text{NH}\}_2\text{HgCl}_4$, and $(\text{CH}_3)_3\text{NHHg}_2\text{Cl}_5$. *Z. Kristallogr.* **1983**, 164, 259.
- [76] Steiner, T., Die Wasserstoffbrücke im Festkörper. *Angew. Chem.* **2002**, 114, (1), 50-80.
- [77] Barr, R. M.; Goldstein, M., Far-Infrared and Raman-Spectra of Crystalline Tetra-Alkylammonium Trihalogenomercurate(II) Salts - Evidence for Monomeric or Halogen-Bridged Associated Anions Depending on Cation. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, (16), 1593-1596.
- [78] Shannon, R. D.; Prewitt, C. T., Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1969**, 25, (5), 925-946.
- [79] Hines, C. C., et al., Flexible coordination environments of lanthanide complexes grown from chloride-based ionic liquids. *New J. Chem.* **2008**, 32, (5), 872-877.
- [80] Debnath, R.; Chaudhury, J.; Bera, S. C., Optical-Properties and Nature of Coordination of Cu^+ Ions in Calcium Metaphosphate Glass. *Physica Status Solidi B-Basic Research* **1990**, 157, (2), 723-733.
- [81] Getsis, A., *Ionische Flüssigkristalle - Thermische, optische und strukturelle Eigenschaften*. Dissertation, Universität zu Köln, **2008**.
- [82] Tsuboyama, A., et al., Photophysical Properties of Highly Luminescent Copper(I) Halide Complexes Chelated with 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzene. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, (6), 1992-2001.
- [83] Binnemans, K.; Görller-Walrand, C., On the color of the trivalent lanthanide ions. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 235, (3-4), 163-174.
- [84] Yoshida, Y.; Saito, G. Z., Influence of structural variations in 1-alkyl-3-methylimidazolium cation and tetrahalogenoferrate(III) anion on the physical properties of the paramagnetic ionic liquids. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, (13), 1254-1262.
- [85] Okuno, M.; Hamaguchi, H. O.; Hayashi, S., Magnetic manipulation of materials in a magnetic ionic liquid. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, (13).
- [86] Hayashi, S.; Hamaguchi, H. O., Discovery of a magnetic ionic liquid $[\text{bmim}]\text{FeCl}_4$. *Chem. Lett.* **2004**, 33, (12), 1590-1591.
- [87] Kamal, A.; Chouhan, G., A task-specific ionic liquid bmimSCN for the conversion of alkyl halides to alkyl thiocyanates at room temperature. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 1489-1491.
- [88] Nockemann, P., et al., Anionic Rare Earth Thiocyanate Complexes as Building Blocks for Low-Melting Metal-Containing Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13658-13659.
- [89] Becker, H. G. O., et al., *Organikum*. 17., durchgesehene Auflage; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin, 1988.
- [90] Mallick, B., *Ferrofluide auf Basis Ionischer Flüssigkeiten*. Diplomarbeit, Universität zu Köln, **2006**.

- [91] Dieke, G. H., *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. Wiley: New York, 1968.
- [92] Stein, G.; Wurzburg, E., Energy gap law in the solvent isotope effect on radiationless transitions of rare earth ions. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, (1), 208-213.
- [93] Nagaishi, R., Luminescence properties of lanthanide(III) ions in concentrated carbonate solution. *Mol. Phys.* **2003**, 101, (7), 1007 - 1014.
- [94] Mudring, A. V., et al., Strong luminescence of rare earth compounds in ionic liquids: Luminescent properties of lanthanide(III) iodides in the ionic liquid 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *J. Alloys Compd.* **2006**, 418, (1-2), 204-208.
- [95] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*. Teubner: Stuttgart, 2002.
- [96] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- [97] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
- [98] J. Hahn *Vorlesung NMR-Spektroskopie*; 2004.
- [99] Winter, R., *Methoden der Biophysikalischen Chemie*. Teubner: Stuttgart, 1988.
- [100] Wang, J., *Analytical Electrochemistry*. VCH: New York, Weinheim, Cambridge, 1994.
- [101] Speiser, B., Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie. *Chemie in unserer Zeit* **1981**, 15, (2), 62-67.
- [102] Altomare, A., et al., SIR92 - a program for automatic solution of crystal structures by direct methods. *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 435.
- [103] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for refinement of crystal structures*, Universität zu Göttingen, Göttingen, 1997.
- [104] Farrugia, L. *WinGX 1.70.01*, University of Glasgow, Glasgow, 1997-2005.
- [105] *X-SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, 1.06*, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt, 1999.
- [106] *X-RED, Stoe Data Reductio Program, 1.22*, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt, 2001.
- [107] Spek, A. L. *PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, 2008.
- [108] Brandenburg, K. *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualisation, 3.1f*, Crystal Impact GbR, Bonn, 1997-2005.
- [109] *Stoe WinXPow 2.22*, Stoe & Cie., Darmstadt, 2007.
- [110] *Proteus Thermal Analysis*, Netzsch GmbH, Selb, 2005.
- [111] Marat, K. *Spin Works 2.5.5*, University of Manitoba, Manitoba, 2006.

A. Anhang

A.1. Nicht im Text gezeigte Pulverdiffraktogramme

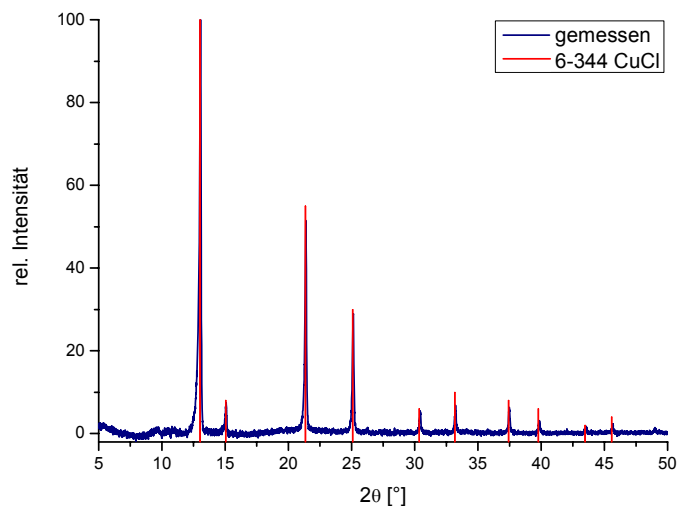


Abbildung A-1:
Aufgenommenes Pulverdiffraktogramm von CuCl (MoK α), verglichen mit den Daten für CuCl aus der WinXPow-Datenbank.

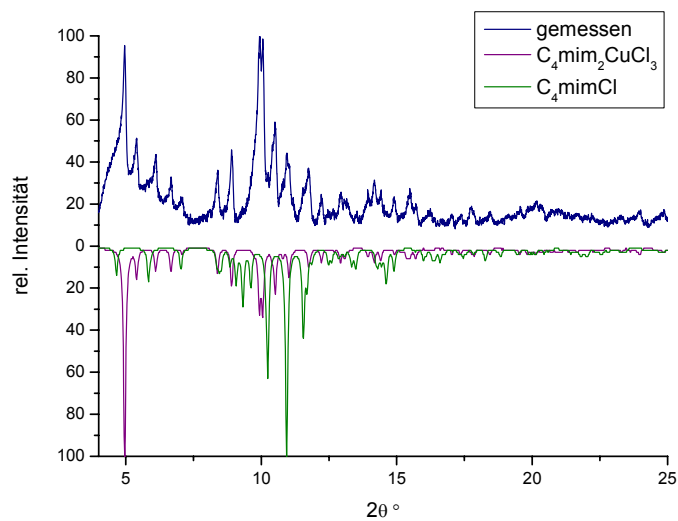


Abbildung A-2:
Pulverdiffraktogramm eines Ansatzes der Zusammensetzung „ $[C_4mim]_3[CuCl_4]$ “ (MoK α) verglichen mit den aus Einkristalldaten von $[C_4mim]_2[CuCl_4]$ und $[C_4mim]Cl$ simulierten Diffraktogrammen.

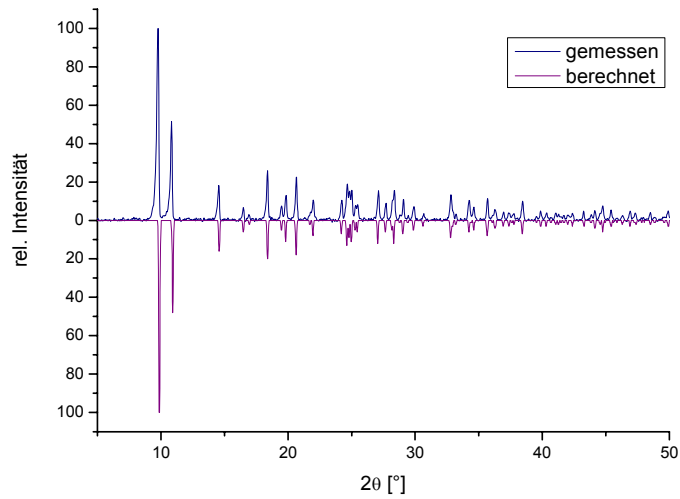


Abbildung A-3:
Pulverdiffraktogramm von [C₃mim][HgCl₃]
(CuKα) im Vergleich mit dem aus
Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm.

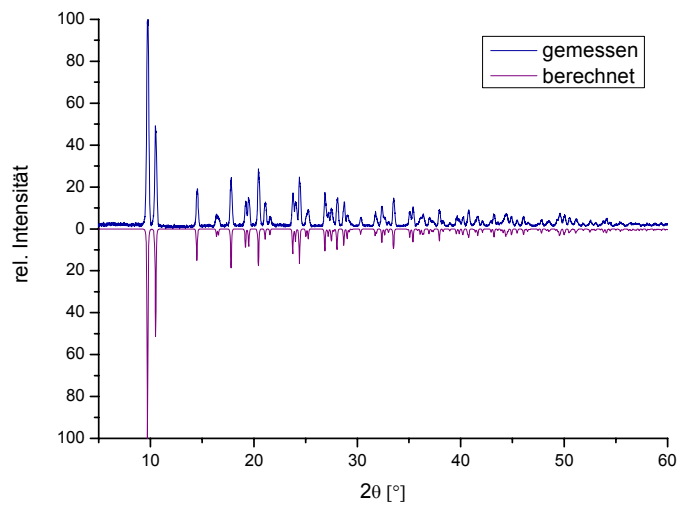


Abbildung A-4:
Pulverdiffraktogramm von [C₄mim][HgCl₃]
(CuKα) im Vergleich mit dem aus
Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm.

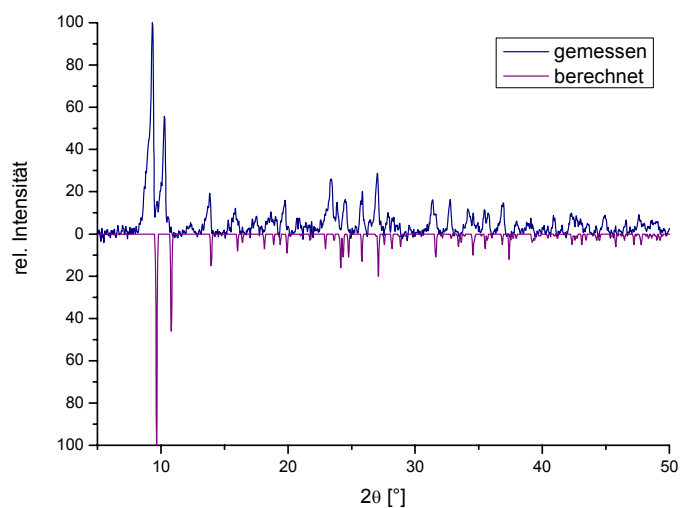


Abbildung A-5:
Pulverdiffraktogramm von [C₄mim][HgBr₃]
(CuKα) im Vergleich mit dem aus
Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm.

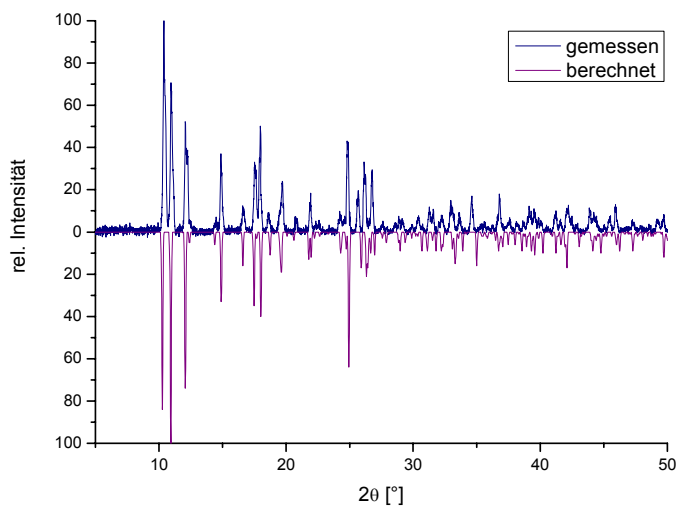


Abbildung A-6:
Pulverdiffraktogramm von [C₃mim][HgBr₃]
(CuKα) im Vergleich mit dem aus
Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm.

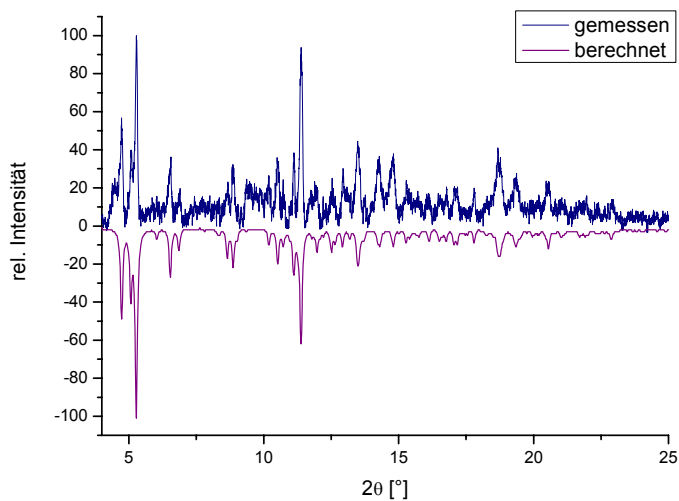


Abbildung A-7:
Pulverdiffraktogramm von [C₂mim][Hgl₃]
(MoKα) im Vergleich mit dem aus
Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm.

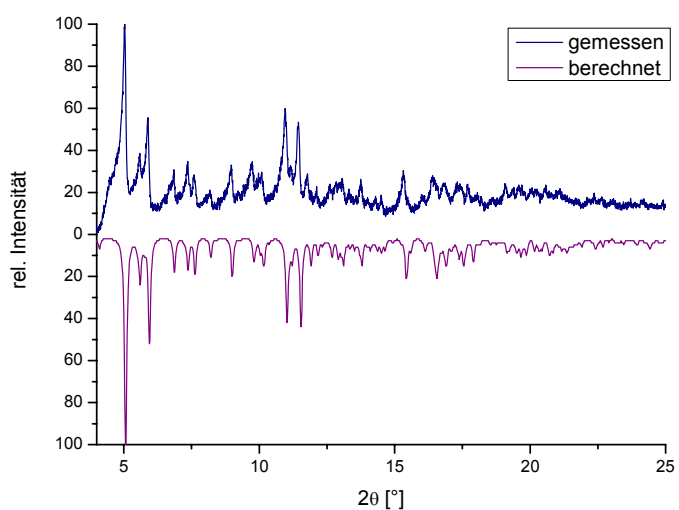


Abbildung A-8:
Pulverdiffraktogramm von [C₄mim][Hgl₃]
(MoKα) im Vergleich mit dem aus
Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm.

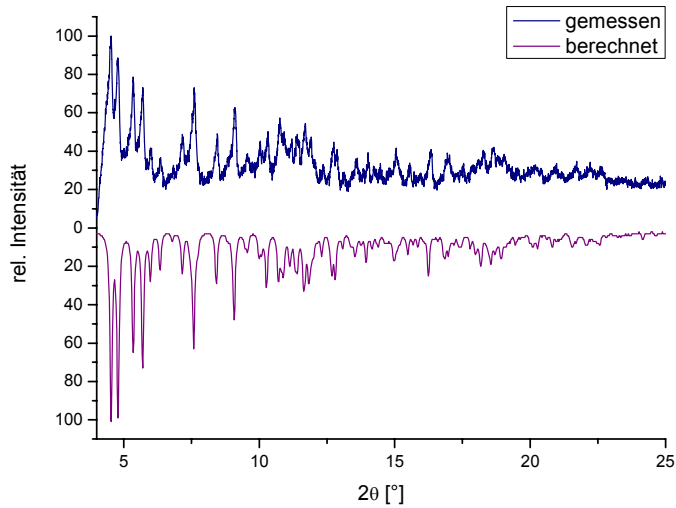


Abbildung A-9:
Pulverdiffraktogramm von $[C_4mim]_2[HgI_4]$
(MoK α) im Vergleich mit dem aus
Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm.

A.2. Nicht im Text gezeigte DSC-Thermogramme

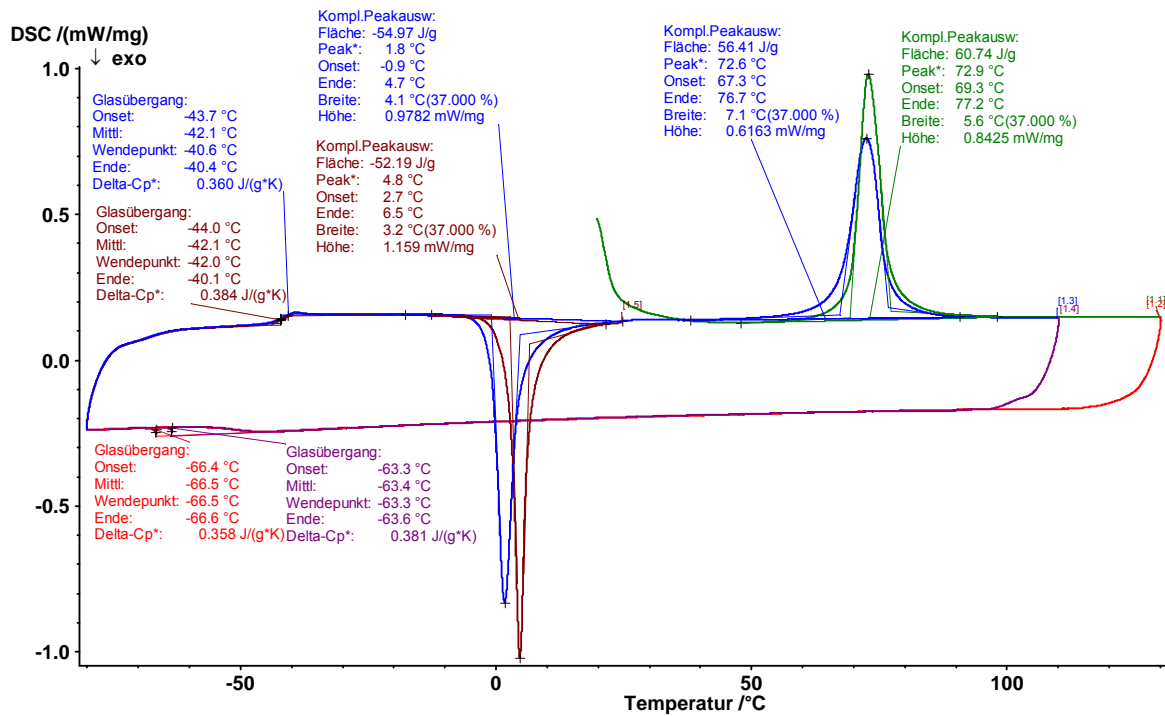


Abbildung A-10: DSC Thermogramm der Verbindung $[C_3mim][HgCl_3]$.

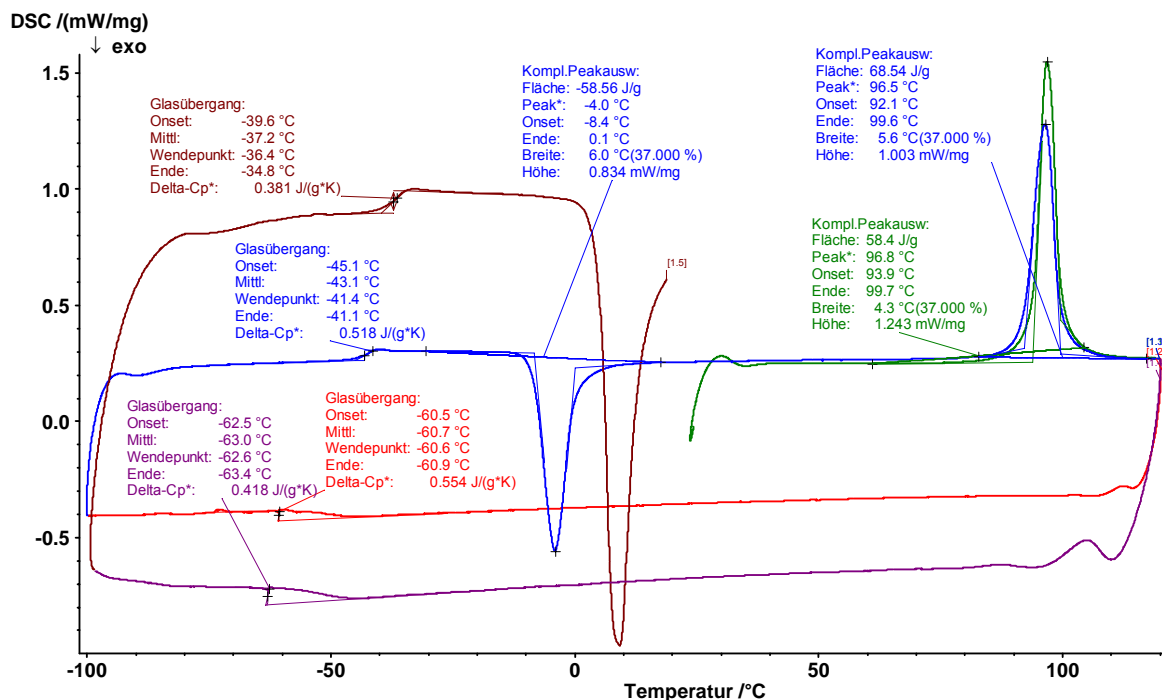


Abbildung A-11: DSC Thermogramm der Verbindung $[C_4mim][HgCl_3]$.

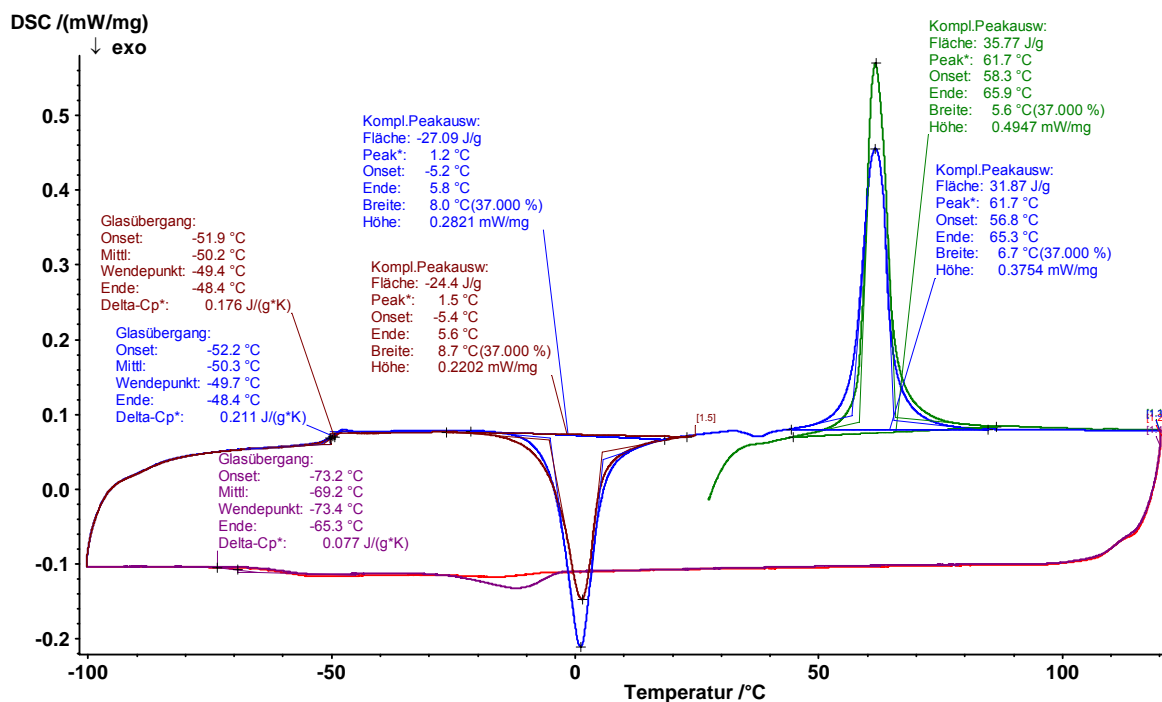
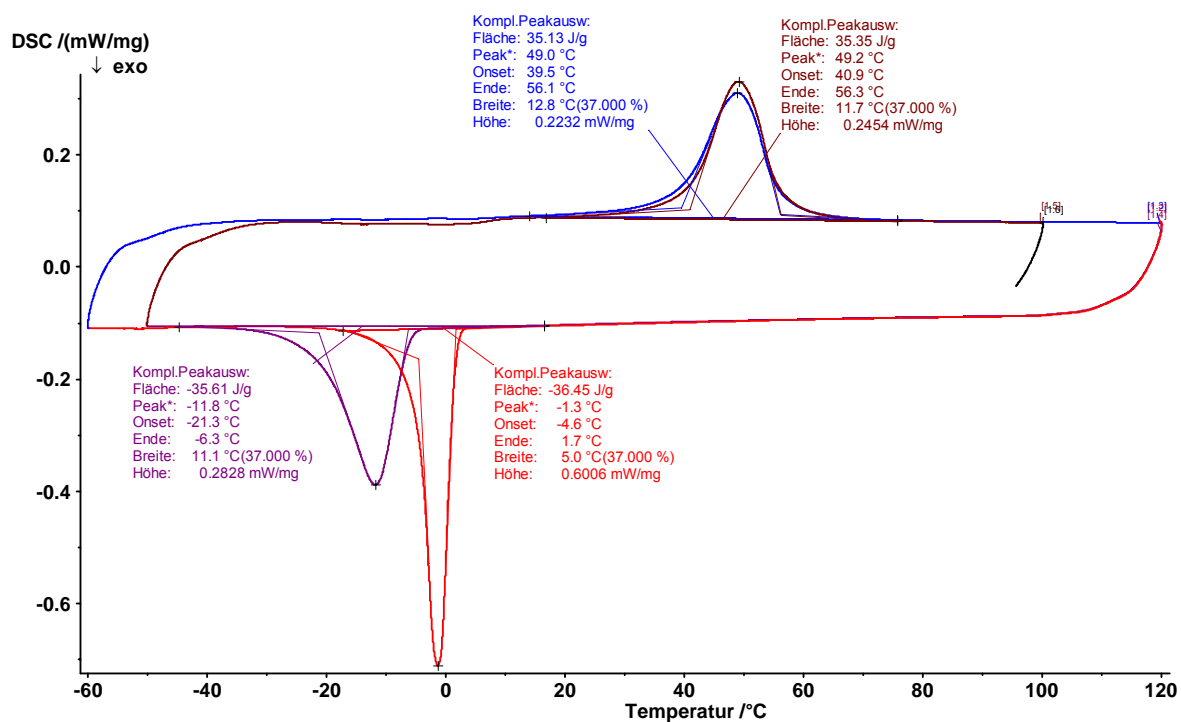
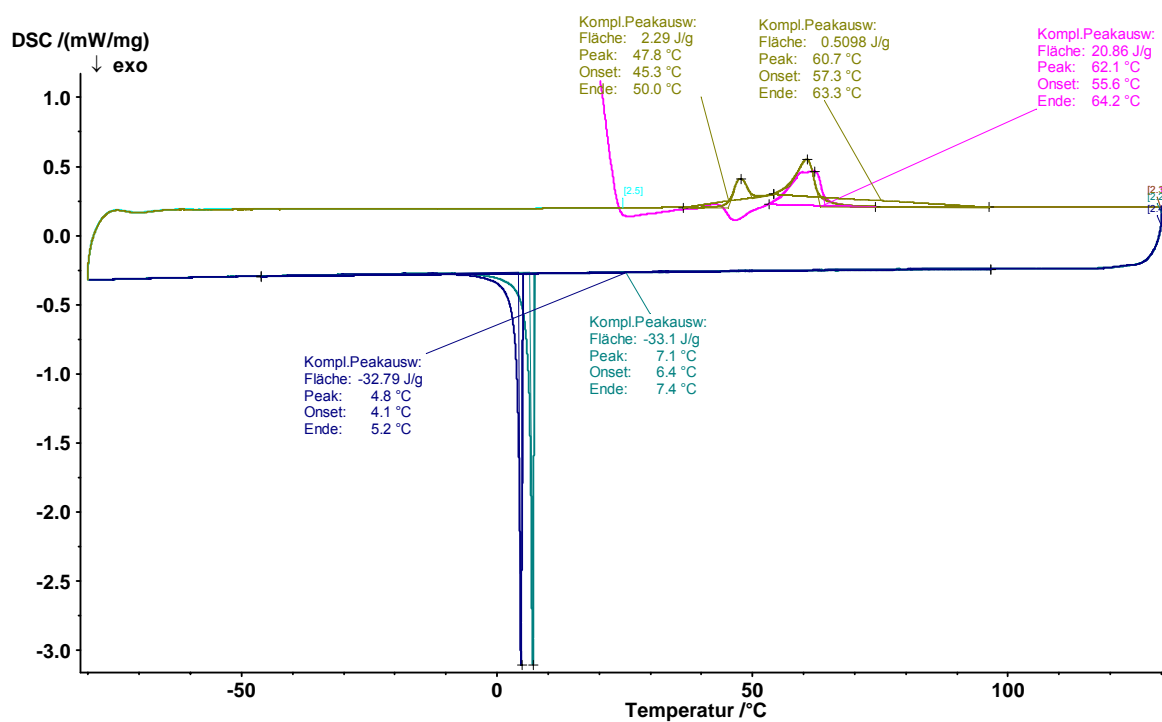


Abbildung A-12: DSC Thermogramm der Verbindung $[C_4mim][HgBr_3]$.

Abbildung A-13: DSC Thermogramm der Verbindung $[C_3mim][HgBr_3]$.Abbildung A-14: DSC Thermogramm der Verbindung $[C_2mim][HgI_3]$.

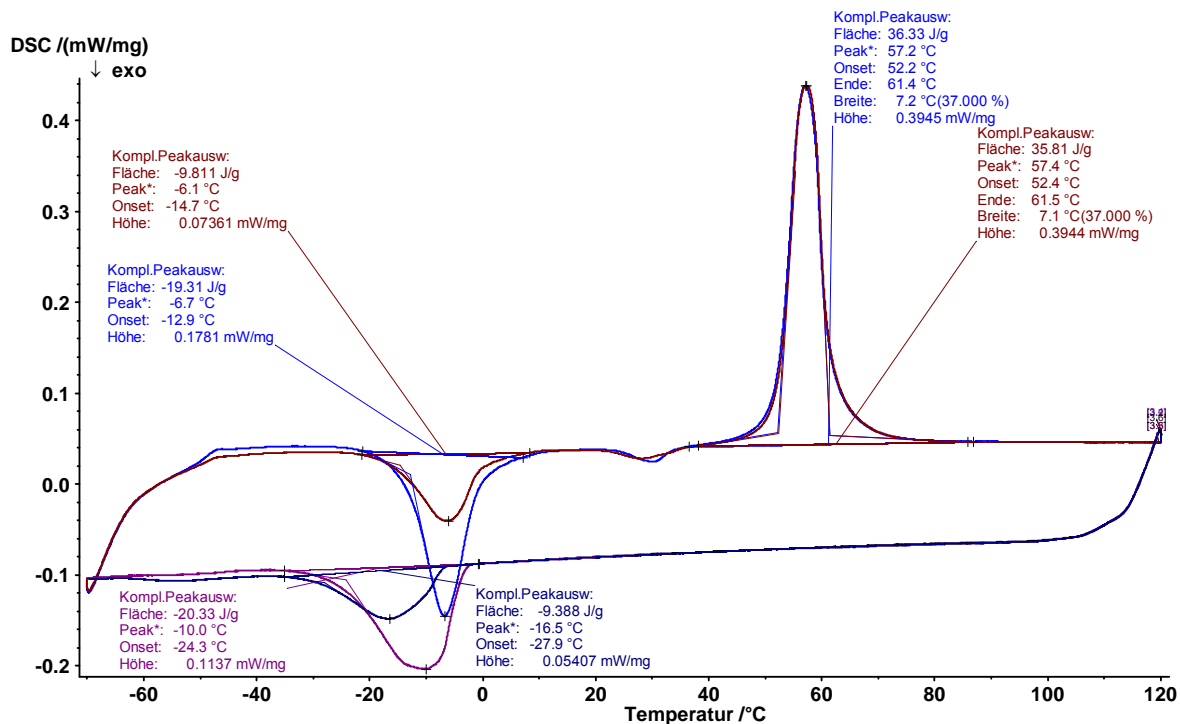


Abbildung A-15: DSC Thermogramm der Verbindung $[C_4mim][HgI_3]$.

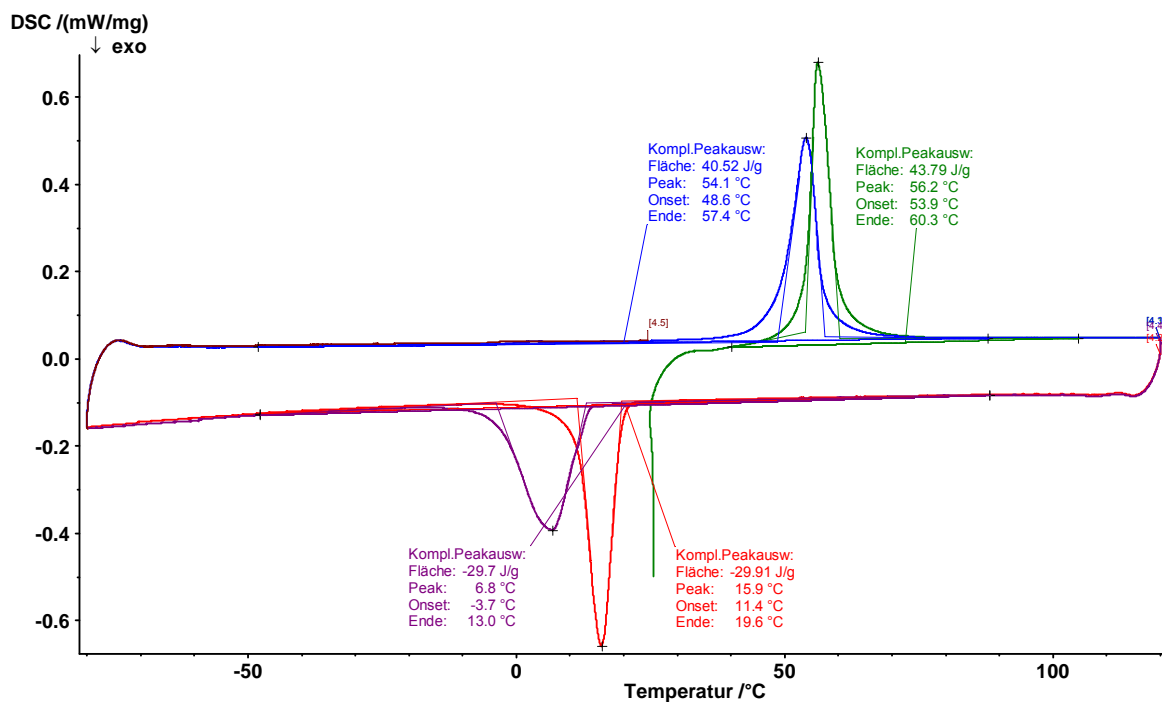
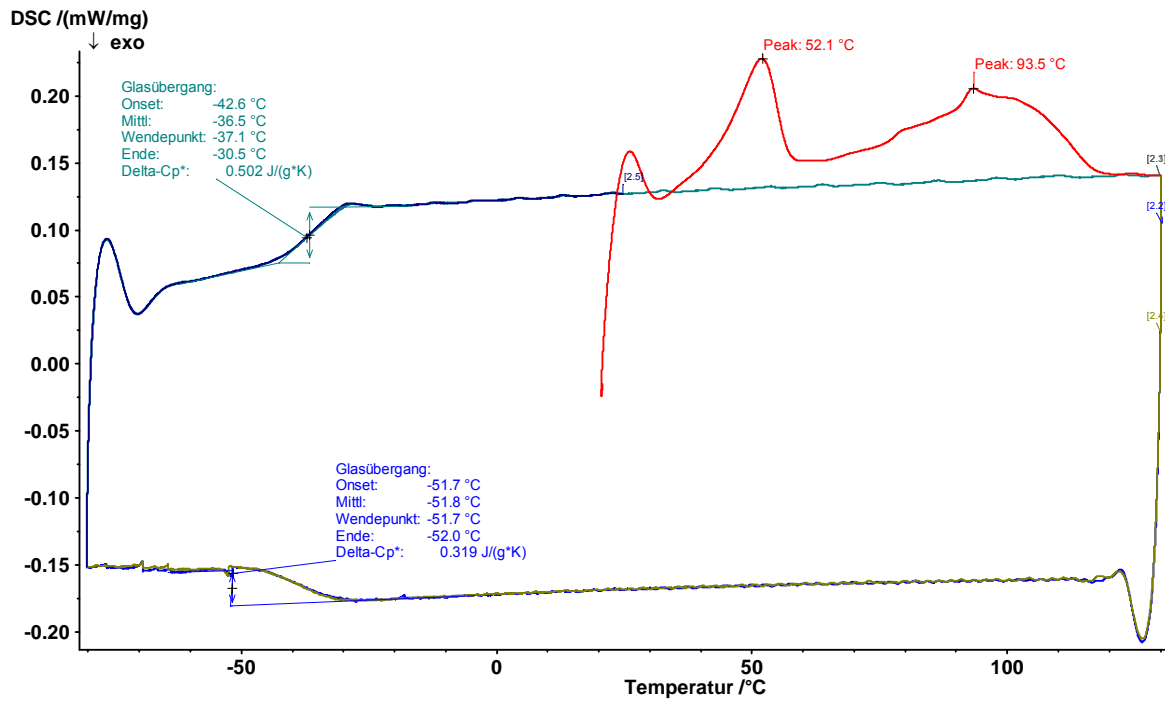
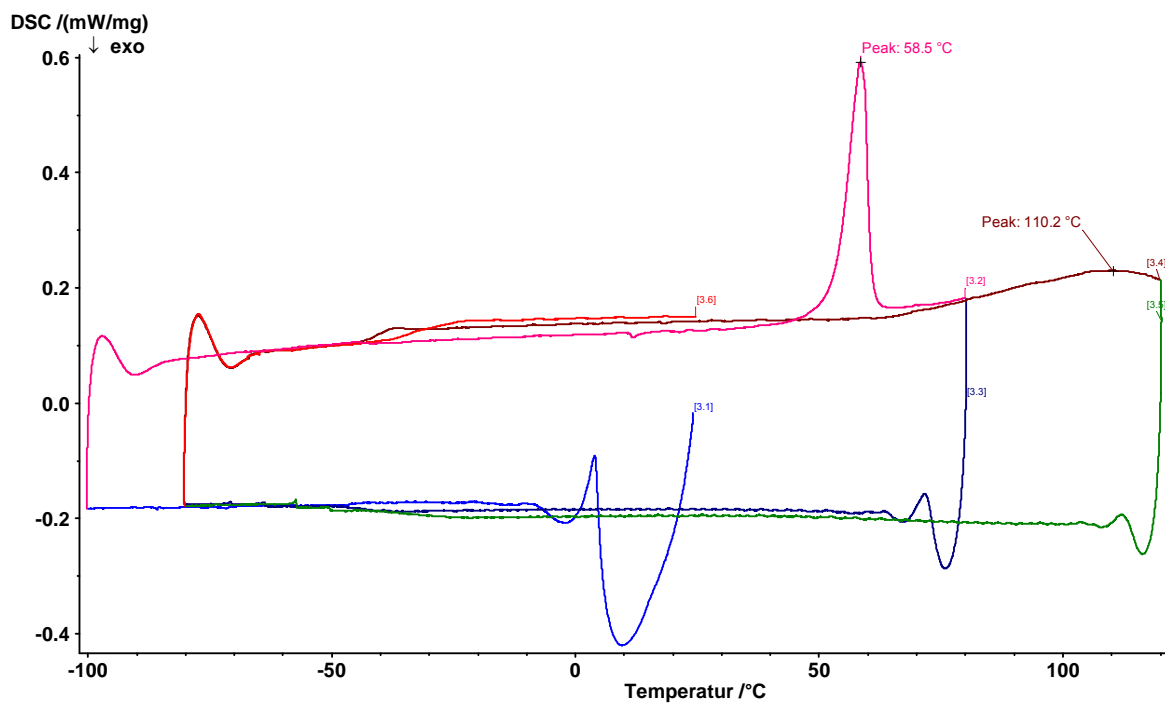


Abbildung A-16: DSC Thermogramm der Verbindung $[C_4mim]_2[HgCl_4]$.

Abbildung A-17: DSC Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{TbCl}_6]_x[\text{CuCl}_4]_{1-x}$.Abbildung A-18: DSC Thermogramm der Verbindung $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{GdCl}_6]_x[\text{CuCl}_4]_{1-x}$.

A.3. Kristallographische Tabellen

Tabelle A-1: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter [\AA^2] für $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Cr1	0,18377(5)	0,3193(1)	0,14629(5)	0,0483(3)
Cr2	0,2500	0,2500	0,01850(7)	0,0502(5)
Cl1	0,2500	0,2500	0,2398(1)	0,0638(8)
Cl2	0,14640(9)	0,3651(2)	0,03607(8)	0,0636(6)
Cl3	0,09259(9)	0,1942(2)	0,18112(9)	0,0690(6)
Cl4	0,1574(1)	0,5641(2)	0,1867(1)	0,0792(7)
Cl5	0,2151(1)	0,0707(3)	-0,0588(1)	0,0807(7)
N1	0,1237(4)	-0,048(1)	0,3294(3)	0,078(2)
N2	0,0604(5)	0,155(1)	0,3460(4)	0,084(2)
C1	0,1822(5)	-0,146(1)	0,3249(4)	0,109(3)
C3	0,0621(7)	-0,098(1)	0,3139(4)	0,094(3)
C4	0,0224(5)	0,028(2)	0,3247(4)	0,081(3)
C2	0,1190(6)	0,104(1)	0,3481(4)	0,080(3)
C5	0,0399(5)	0,315(1)	0,3578(5)	0,105(3)
C6	-0,0065(7)	0,3286(12)	0,4137(7)	0,173(6)
C7	-0,0255(6)	0,2363(13)	0,4657(6)	0,149(5)
C8	-0,0705(5)	0,2625(12)	0,5203(5)	0,142(4)
C9	0,2005(3)	-0,0371(8)	0,1028(4)	0,066(2)
O1	0,2279(2)	0,1242(4)	0,1041(2)	0,039(1)

Tabelle A-2: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] von $[\text{C}_4\text{mim}]_2\text{Cr}_3\text{Cl}_9[\text{OMe}]_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cr1	0,0416(7)	0,0561(7)	0,0471(6)	-0,0062(6)	0,0004(6)	0,0047(6)
Cr2	0,051(1)	0,059(1)	0,0409(9)	0,000	0,000	0,0063(8)
Cl1	0,055(2)	0,095(2)	0,042(2)	0,000	0,000	0,000(2)
Cl2	0,056(1)	0,077(1)	0,057(1)	-0,000(1)	-0,010(1)	0,014(1)
Cl3	0,051(1)	0,088(2)	0,069(1)	-0,002(1)	0,011(1)	-0,003(1)
Cl4	0,067(2)	0,071(1)	0,100(2)	-0,032(1)	0,001(1)	0,013(1)
Cl5	0,086(2)	0,096(2)	0,061(1)	-0,027(1)	-0,004(1)	-0,001(1)
N1	0,076(7)	0,102(7)	0,057(5)	-0,005(4)	0,001(4)	-0,007(6)
N2	0,075(6)	0,108(8)	0,071(5)	0,005(5)	0,014(5)	-0,011(7)
C1	0,103(8)	0,112(8)	0,111(8)	-0,026(6)	0,001(7)	-0,008(7)
C3	0,093(9)	0,11(1)	0,075(7)	0,002(6)	-0,006(6)	-0,044(8)
C4	0,076(8)	0,099(8)	0,067(6)	0,005(6)	0,005(5)	-0,010(8)
C2	0,10(1)	0,089(9)	0,056(6)	-0,009(5)	0,021(6)	-0,009(7)
C5	0,134(9)	0,101(8)	0,081(7)	0,025(6)	0,021(6)	0,024(7)
C6	0,24(2)	0,078(8)	0,20(1)	0,032(9)	0,10(1)	0,05(1)
C7	0,17(1)	0,12(1)	0,15(1)	0,061(9)	0,039(9)	0,045(8)
C8	0,15(1)	0,16(1)	0,112(8)	-0,027(8)	0,044(8)	0,025(8)
C9	0,064(6)	0,054(5)	0,082(6)	-0,002(4)	0,004(4)	-0,015(4)
O1	0,035(3)	0,043(3)	0,039(3)	0,000(2)	0,003(2)	-0,003(2)

Tabelle A-3: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter [\AA^2] für $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_3\text{Cl}_9]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
V3	0.2706(2)	-0.21903(8)	0.10613(8)	0.0427(4)
V4	0.2354(2)	-0.08640(8)	0.16221(9)	0.0457(4)
V1	0.8441(2)	0.41391(8)	0.05107(9)	0.0443(4)
V2	0.8094(2)	0.28122(8)	0.10716(8)	0.0450(4)
Cl31	0.3051(3)	-0.2499(1)	-0.0156(1)	0.0653(8)
Cl32	0.4594(3)	-0.2738(1)	0.1530(1)	0.0623(7)
Cl42	0.4013(3)	-0.0486(1)	0.2468(2)	0.0700(8)
Cl2	1.0030(3)	0.3529(1)	0.1321(1)	0.0563(7)
Cl3	0.8014(3)	0.3238(1)	-0.0171(1)	0.0580(7)
Cl1	0.6678(3)	0.3702(1)	0.1349(1)	0.0531(6)
Cl33	0.0892(3)	-0.2852(1)	0.1243(1)	0.0630(7)
Cl43	0.0321(3)	-0.0569(1)	0.2222(2)	0.0668(8)
Cl11	0.8673(3)	0.4951(1)	0.1260(2)	0.0568(7)
Cl4	0.4327(3)	-0.1345(1)	0.0953(1)	0.0586(7)
Cl5	0.0945(2)	-0.1440(1)	0.0674(1)	0.0500(6)
Cl12	1.0401(3)	0.4379(1)	-0.0191(2)	0.0610(7)
Cl41	0.2367(3)	-0.0069(1)	0.0846(2)	0.0680(8)
Cl6	0.2285(2)	-0.1780(1)	0.2293(1)	0.0520(6)
Cl13	0.6699(3)	0.4558(1)	-0.0260(2)	0.0664(8)
Cl23	0.6058(3)	0.2287(1)	0.0789(2)	0.0719(8)
N31	1.3094(9)	0.3322(4)	-0.0548(5)	0.058(2)
N61	1.193(1)	0.0928(5)	0.3366(6)	0.069(3)
N42	1.3334(9)	0.5141(4)	0.1167(5)	0.055(2)
N52	0.9093(9)	0.3271(4)	0.4177(5)	0.054(2)
N11	0.632(1)	0.0753(4)	0.1534(5)	0.062(3)
N22	0.6066(6)	0.1796(2)	-0.1399(3)	0.054(2)
N12	0.755(1)	0.0140(4)	0.0954(5)	0.059(3)
N51	0.881(1)	0.4139(4)	0.3703(5)	0.058(2)
C24	0.746(1)	0.1717(5)	-0.1160(6)	0.065(3)
C53	0.940(1)	0.4188(5)	0.4415(6)	0.070(3)
C42	1.466(1)	0.5283(5)	0.0982(6)	0.060(3)
N62	1.1805(9)	0.1749(4)	0.2935(5)	0.061(2)
C14	0.841(1)	0.0581(6)	0.1132(7)	0.079(4)
N41	1.465(1)	0.5787(4)	0.0664(5)	0.062(2)
C32	1.1717(8)	0.3155(3)	-0.0708(4)	0.054(2)
C51	0.845(2)	0.4585(5)	0.3171(7)	0.098(5)
C43	1.324(2)	0.5984(5)	0.0661(7)	0.073(3)
N21	0.7457(8)	0.1734(4)	-0.2327(4)	0.051(2)
C54	0.956(1)	0.3671(5)	0.4713(6)	0.070(3)
C56	0.762(2)	0.2513(5)	0.4742(6)	0.080(4)
C22	0.6087(8)	0.1794(3)	-0.2136(4)	0.056(2)
C55	0.896(1)	0.2657(5)	0.4296(7)	0.069(3)
C15	0.795(1)	-0.0370(5)	0.0562(7)	0.073(4)
C57	0.721(1)	0.1876(4)	0.4717(7)	0.085(4)
C65	1.201(1)	0.2372(5)	0.2857(6)	0.069(3)
N32	1.1500(7)	0.3117(2)	-0.1446(3)	0.056(2)
C36	0.930(1)	0.3537(5)	-0.2056(6)	0.071(3)
C16	0.834(1)	-0.0275(6)	-0.0243(6)	0.077(4)
C45	1.293(1)	0.4598(5)	0.1560(6)	0.064(3)
C12	0.627(1)	0.0244(5)	0.1195(7)	0.068(3)
C11	0.506(2)	0.1022(6)	0.1912(8)	0.114(5)
C13	0.765(1)	0.0977(6)	0.1483(7)	0.074(4)
C52	0.867(1)	0.3596(6)	0.3570(5)	0.063(3)
C46	1.244(1)	0.4737(6)	0.2332(7)	0.074(4)
C62	1.221(1)	0.1470(5)	0.3510(6)	0.066(3)
C25	0.4703(8)	0.1847(4)	-0.0976(4)	0.071(2)
C35	1.0106(8)	0.2999(3)	-0.1814(4)	0.063(2)

C63	1.147(1)	0.0874(6)	0.2654(7)	0.079(4)
C23	0.835(1)	0.1673(4)	-0.1727(5)	0.071(2)
C21	0.789(1)	0.1748(4)	-0.3125(5)	0.076(3)
C17	0.715(2)	-0.0011(7)	-0.0715(7)	0.127(6)
C44	1.241(1)	0.5583(6)	0.0972(7)	0.073(4)
C61	1.227(2)	0.0447(6)	0.3882(7)	0.100(5)
C27	0.291(1)	0.1328(5)	-0.0164(6)	0.095(3)
C33	1.373(1)	0.3394(4)	-0.1223(6)	0.087(3)
C31	1.368(1)	0.3444(5)	0.0185(5)	0.098(4)
C28	0.163(2)	0.1292(7)	-0.0656(7)	0.137(6)
C37	0.781(1)	0.3386(4)	-0.2339(5)	0.080(3)
C64	1.135(1)	0.1395(6)	0.2369(7)	0.076(3)
C26	0.433(1)	0.1306(5)	-0.0571(7)	0.110(5)
C58	0.657(2)	0.1682(6)	0.4029(8)	0.126(6)
C47	1.362(1)	0.4968(6)	0.2850(6)	0.084(4)
C41	1.589(1)	0.6088(6)	0.0366(7)	0.087(4)
C48	1.320(2)	0.5007(9)	0.3643(6)	0.126(7)
C67	1.373(2)	0.3047(8)	0.2442(8)	0.21(1)
C66	1.325(2)	0.2518(6)	0.243(1)	0.134(6)
C18	0.747(2)	0.000(1)	-0.1531(8)	0.150(7)
C68	1.446(2)	0.3302(7)	0.3119(8)	0.117(5)
C38	0.683(1)	0.3893(5)	-0.2464(7)	0.100(4)
Cl22	0.9790(3)	0.2157(1)	0.0712(2)	0.0717(8)
Cl21	0.8097(3)	0.2489(1)	0.2297(1)	0.0657(8)
C34	1.280(1)	0.3255(6)	-0.1760(7)	0.081(3)

Tabelle A-4: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{V}_3\text{Cl}_6]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
V3	0.046(1)	0.043(1)	0.0393(8)	-0.0018(8)	0.0019(7)	0.0046(8)
V4	0.050(1)	0.040(1)	0.0473(9)	-0.0001(8)	0.0018(8)	-0.0047(8)
V1	0.045(1)	0.044(1)	0.0441(9)	0.0026(8)	0.0047(7)	0.0020(8)
V2	0.053(1)	0.043(1)	0.0392(8)	-0.0009(8)	0.0009(7)	-0.0006(8)
Cl31	0.093(2)	0.062(2)	0.041(1)	-0.002(1)	0.008(1)	0.018(1)
Cl32	0.061(2)	0.057(2)	0.067(1)	0.003(1)	-0.011(1)	0.014(1)
Cl42	0.080(2)	0.067(2)	0.063(2)	-0.002(1)	-0.010(1)	-0.021(1)
Cl2	0.047(1)	0.049(2)	0.073(2)	0.011(1)	-0.011(1)	-0.004(1)
Cl3	0.083(2)	0.052(1)	0.040(1)	-0.002(1)	0.006(1)	-0.003(1)
Cl1	0.049(1)	0.055(2)	0.056(1)	-0.001(1)	0.011(1)	0.001(1)
Cl33	0.071(2)	0.057(2)	0.061(2)	-0.004(1)	0.007(1)	-0.013(1)
Cl43	0.060(2)	0.059(2)	0.083(2)	-0.014(1)	0.019(1)	0.001(1)
Cl11	0.062(2)	0.049(2)	0.060(2)	-0.009(1)	0.004(1)	-0.001(1)
Cl4	0.048(1)	0.056(2)	0.073(2)	0.000(1)	0.018(1)	-0.001(1)
Cl5	0.049(1)	0.046(1)	0.055(1)	-0.005(1)	-0.006(1)	0.008(1)
Cl12	0.069(2)	0.049(2)	0.067(2)	0.006(1)	0.024(1)	0.003(1)
Cl41	0.092(2)	0.048(2)	0.064(2)	0.010(1)	-0.001(1)	-0.008(1)
Cl6	0.070(2)	0.045(1)	0.041(1)	-0.0037(9)	0.003(1)	-0.004(1)
Cl13	0.068(2)	0.071(2)	0.060(2)	0.007(1)	-0.010(1)	0.013(1)
Cl23	0.075(2)	0.066(2)	0.074(2)	-0.001(1)	-0.013(1)	-0.018(1)
N31	0.053(5)	0.058(6)	0.063(5)	-0.005(4)	0.014(4)	0.005(4)
N61	0.084(7)	0.052(6)	0.071(6)	0.007(5)	-0.001(5)	-0.004(5)
N42	0.046(6)	0.046(6)	0.073(6)	0.001(5)	-0.001(5)	0.002(4)
N52	0.058(5)	0.045(6)	0.061(5)	-0.004(5)	-0.003(4)	-0.003(5)
N11	0.066(6)	0.063(7)	0.060(5)	0.004(5)	0.019(4)	0.007(5)
N22	0.052(4)	0.059(4)	0.049(4)	-0.005(3)	-0.009(3)	0.004(3)
N12	0.056(6)	0.050(7)	0.071(6)	0.005(5)	0.006(5)	0.008(5)
N51	0.070(6)	0.048(6)	0.055(5)	0.001(4)	0.000(4)	0.005(4)
C24	0.060(7)	0.063(7)	0.072(7)	-0.007(5)	-0.013(5)	-0.003(5)
C53	0.095(9)	0.047(7)	0.068(7)	-0.002(5)	-0.016(6)	-0.020(6)
C42	0.055(7)	0.057(8)	0.069(7)	-0.015(6)	0.016(5)	0.008(6)

N62	0.065(6)	0.053(6)	0.065(6)	-0.006(5)	-0.002(5)	-0.007(5)
C14	0.043(8)	0.07(1)	0.12(1)	-0.012(8)	0.004(7)	0.000(7)
N41	0.052(6)	0.047(6)	0.086(6)	-0.006(5)	0.006(4)	0.011(5)
C32	0.057(5)	0.054(5)	0.051(5)	-0.002(4)	0.008(4)	0.005(4)
C51	0.15(1)	0.064(8)	0.077(8)	0.054(7)	0.001(7)	0.006(8)
C43	0.09(1)	0.047(8)	0.085(9)	-0.001(7)	0.004(7)	-0.002(7)
N21	0.045(5)	0.051(5)	0.057(5)	-0.007(4)	0.000(4)	0.008(4)
C54	0.106(9)	0.056(7)	0.047(6)	-0.007(5)	-0.030(6)	-0.018(6)
C56	0.13(1)	0.052(7)	0.057(6)	-0.007(5)	0.030(7)	0.004(7)
C22	0.046(5)	0.070(5)	0.053(5)	-0.013(4)	-0.005(4)	0.009(4)
C55	0.065(7)	0.049(8)	0.094(8)	-0.005(6)	0.012(6)	-0.004(6)
C15	0.074(8)	0.061(9)	0.084(9)	0.006(7)	0.003(7)	0.007(6)
C57	0.080(7)	0.050(6)	0.13(1)	0.054(7)	0.006(7)	0.016(5)
C65	0.097(9)	0.053(8)	0.056(7)	0.006(6)	0.008(6)	0.002(6)
N32	0.055(4)	0.059(4)	0.054(4)	-0.007(3)	0.010(3)	-0.006(3)
C36	0.055(6)	0.091(7)	0.067(6)	-0.014(5)	-0.012(5)	-0.007(5)
C16	0.10(1)	0.069(9)	0.061(7)	0.005(6)	0.025(6)	0.028(7)
C45	0.086(9)	0.048(8)	0.057(7)	-0.006(5)	0.008(6)	-0.015(6)
C12	0.066(8)	0.059(9)	0.079(8)	-0.003(7)	0.004(6)	-0.008(6)
C11	0.12(1)	0.09(1)	0.14(1)	-0.005(8)	0.053(9)	0.036(8)
C13	0.051(8)	0.060(9)	0.11(1)	-0.030(7)	0.006(7)	-0.011(7)
C52	0.084(8)	0.073(9)	0.033(5)	0.005(5)	-0.003(5)	-0.009(6)
C46	0.046(7)	0.072(9)	0.103(9)	0.007(7)	-0.017(6)	-0.004(6)
C62	0.077(8)	0.056(8)	0.063(7)	-0.013(6)	-0.006(6)	-0.003(6)
C25	0.070(6)	0.096(7)	0.049(4)	-0.012(4)	0.011(4)	0.010(5)
C35	0.065(5)	0.066(5)	0.058(5)	-0.016(4)	0.002(4)	0.000(4)
C63	0.10(1)	0.071(9)	0.066(8)	-0.019(7)	-0.015(7)	-0.001(7)
C23	0.058(7)	0.069(6)	0.086(7)	0.000(5)	-0.007(6)	0.017(5)
C21	0.077(7)	0.092(7)	0.060(5)	-0.008(5)	0.017(5)	0.011(5)
C17	0.21(2)	0.10(1)	0.08(1)	0.025(8)	-0.006(9)	0.07(1)
C44	0.057(8)	0.07(1)	0.10(1)	0.001(7)	-0.005(7)	0.023(7)
C61	0.11(1)	0.12(1)	0.077(9)	-0.010(8)	0.014(7)	0.019(9)
C27	0.108(9)	0.092(8)	0.088(7)	-0.005(6)	0.027(7)	0.014(7)
C33	0.076(8)	0.078(7)	0.108(9)	-0.002(6)	0.016(7)	-0.006(6)
C31	0.096(8)	0.12(1)	0.080(7)	-0.014(6)	-0.026(6)	0.026(7)
C28	0.10(1)	0.21(2)	0.10(1)	-0.08(1)	-0.011(8)	0.056(9)
C37	0.097(8)	0.059(6)	0.083(7)	0.003(5)	-0.019(6)	-0.010(5)
C64	0.080(8)	0.069(9)	0.077(8)	0.003(7)	-0.021(6)	0.001(6)
C26	0.12(1)	0.096(9)	0.115(9)	-0.045(8)	0.057(7)	-0.027(8)
C58	0.21(2)	0.059(9)	0.11(1)	0.014(9)	-0.04(1)	-0.03(1)
C47	0.062(7)	0.10(1)	0.087(9)	0.005(8)	0.022(6)	-0.003(7)
C41	0.082(8)	0.083(9)	0.100(8)	0.000(7)	0.045(7)	-0.002(7)
C48	0.13(1)	0.19(2)	0.057(8)	-0.04(1)	0.018(8)	-0.04(1)
C67	0.21(2)	0.30(2)	0.12(1)	-0.09(1)	0.07(1)	-0.19(2)
C66	0.13(1)	0.09(1)	0.19(1)	0.02(1)	0.09(1)	-0.05(1)
C18	0.15(2)	0.17(2)	0.12(1)	0.02(1)	-0.04(1)	-0.01(1)
C68	0.13(1)	0.12(1)	0.10(1)	0.01(1)	0.004(8)	-0.04(1)
C38	0.088(9)	0.096(9)	0.114(9)	0.024(6)	-0.035(7)	0.013(7)
Cl22	0.082(2)	0.057(2)	0.077(2)	0.003(1)	0.020(1)	0.018(1)
Cl21	0.100(2)	0.057(2)	0.040(1)	0.002(1)	0.002(1)	-0.009(1)
C34	0.076(8)	0.088(8)	0.077(7)	-0.005(6)	-0.008(6)	-0.016(6)

Tabelle A-5: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter [\AA^2] für $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
N2	0,2443(3)	0,1634(3)	-0,2337(4)	0,068(1)
N1	0,2430(4)	0,2321(4)	-0,4719(5)	0,077(1)
C2	0,2965(5)	0,2347(4)	-0,2955(7)	0,079(1)
C5	0,2780(5)	0,1385(5)	-0,0453(6)	0,090(2)
C4	0,1558(4)	0,1121(5)	-0,3728(6)	0,077(1)
C3	0,1559(5)	0,1546(4)	-0,5199(7)	0,080(2)
C1	0,2714(6)	0,3004(6)	-0,5947(8)	0,123(2)
C6	0,3451(6)	0,0322(7)	0,0162(8)	0,135(3)
Cu	0,0000	0,00000(5)	0,0000	0,0762(3)
Cl1	0,0000	0,19339(15)	0,0000	0,0939(6)
Cl2	0,0389(1)	-0,10491(10)	-0,1936(2)	0,0804(4)
C7A	0,375(3)	0,030(2)	0,213(2)	0,27(2)
C8A	0,426(2)	-0,082(2)	0,271(2)	0,25(2)
C7B	0,375(3)	-0,015(2)	0,193(2)	0,13(1)
C8B	0,493(3)	0,028(4)	0,292(3)	0,26(2)

Tabelle A-6: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
N2	0,065(2)	0,078(2)	0,060(2)	-0,002(2)	0,028(2)	-0,017(2)
N1	0,077(3)	0,089(3)	0,066(3)	0,004(2)	0,033(2)	-0,016(2)
C2	0,079(4)	0,084(3)	0,072(3)	-0,007(3)	0,032(3)	-0,029(3)
C5	0,089(4)	0,113(4)	0,062(3)	-0,005(3)	0,029(3)	-0,022(3)
C4	0,059(3)	0,087(3)	0,074(3)	-0,004(3)	0,020(2)	-0,023(3)
C3	0,078(4)	0,087(3)	0,069(3)	-0,009(3)	0,027(3)	-0,029(3)
C1	0,153(6)	0,129(5)	0,102(5)	0,021(4)	0,070(5)	-0,035(5)
C6	0,130(5)	0,188(9)	0,075(4)	0,026(4)	0,034(4)	0,050(5)
Cu	0,0623(6)	0,0834(7)	0,0719(6)	0,000	0,0196(4)	0,000
Cl1	0,110(2)	0,078(1)	0,082(1)	0,000	0,031(1)	0,000
Cl2	0,086(1)	0,0809(8)	0,0911(9)	-0,0109(6)	0,0543(8)	-0,0171(6)
C7A	0,29(3)	0,12(2)	0,18(2)	-0,05(1)	-0,10(2)	0,08(2)
C8A	0,35(4)	0,20(2)	0,093(11)	0,01(1)	-0,00(2)	-0,13(2)
C7B	0,24(3)	0,08(1)	0,051(9)	0,03(1)	0,04(1)	0,03(2)
C8B	0,28(4)	0,37(5)	0,10(2)	0,04(2)	0,06(2)	-0,16(3)

Tabelle A-7: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter [\AA^2] für $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_3]$ (170 K).

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Cu1	1,48524(4)	1,02283(5)	1,74394(3)	0,0454(2)
Cl11	1,63231(7)	1,11822(9)	1,83948(7)	0,0447(2)
Cl12	1,35946(7)	1,13662(9)	1,64486(7)	0,0490(3)
Cl13	1,46684(8)	0,8275(1)	1,74792(6)	0,0498(2)
Cu2	0,99732(4)	1,51665(4)	1,75136(3)	0,0429(2)
Cl21	0,99239(8)	1,32002(9)	1,74393(6)	0,0473(2)
Cl22	1,13166(7)	1,62340(8)	1,85013(7)	0,0436(2)
Cl23	0,85765(7)	1,62612(9)	1,66095(7)	0,0481(3)
N11	0,5387(3)	1,2716(3)	1,5134(2)	0,0530(9)
N12	0,6473(2)	1,3513(3)	1,6340(2)	0,0408(7)
C11	0,4552(4)	1,1950(5)	1,4522(4)	0,082(2)
C12	0,5685(3)	1,2733(4)	1,6018(3)	0,056(1)
C13	0,6008(3)	1,3533(3)	1,4886(3)	0,045(1)
C14	0,6681(3)	1,4033(4)	1,5633(2)	0,0428(9)
C15	0,7015(3)	1,3796(4)	1,7288(2)	0,046(1)
C16	0,6444(3)	1,4744(5)	1,7585(3)	0,070(2)
C17	0,6987(4)	1,5036(5)	1,8572(3)	0,070(1)
C18	0,6380(5)	1,5864(7)	1,8928(4)	0,109(2)
N21	0,9744(2)	1,7820(3)	1,9898(2)	0,0405(8)

N22	0,8441(2)	1,8405(3)	1,8724(2)	0,0396(7)
C21	1,0734(3)	1,7220(4)	2,0480(3)	0,056(1)
C22	0,9290(3)	1,7675(3)	1,9021(3)	0,0418(9)
C23	0,9164(3)	1,8672(4)	2,0166(3)	0,048(1)
C24	0,8359(3)	1,9050(4)	1,9433(3)	0,0480(9)
C25	0,7755(3)	1,8571(4)	1,7784(3)	0,0504(10)
C26	0,8178(4)	1,9536(4)	1,7361(3)	0,067(1)
C27	0,7424(6)	1,9812(6)	1,6405(4)	0,109(2)
C28	0,7878(8)	2,0792(9)	1,6045(6)	0,161(4)
N31	1,0175(2)	1,7938(3)	1,5207(2)	0,0488(8)
N32	1,1255(2)	1,8732(3)	1,6412(2)	0,0384(7)
C31	0,9327(4)	1,7191(5)	1,4595(3)	0,071(1)
C32	1,0419(3)	1,8003(4)	1,6085(3)	0,048(1)
C33	1,0892(3)	1,8654(4)	1,4973(3)	0,047(1)
C34	1,1559(3)	1,9148(4)	1,5717(2)	0,0442(9)
C35	1,1760(3)	1,9051(3)	1,7364(2)	0,0400(8)
C36	1,1498(3)	2,0321(4)	1,7530(2)	0,0435(8)
C37	1,1897(3)	2,0628(4)	1,8528(3)	0,051(1)
C38	1,1262(3)	1,9993(5)	1,9031(3)	0,068(1)
N41	1,4976(2)	1,3071(3)	1,9866(2)	0,0437(8)
N42	1,3644(2)	1,3618(3)	1,8692(2)	0,0428(8)
C41	1,5979(3)	1,2504(4)	2,0434(3)	0,061(1)
C42	1,4523(3)	1,2942(4)	1,8981(3)	0,047(1)
C43	1,4344(3)	1,3863(4)	2,0140(3)	0,050(1)
C44	1,3524(3)	1,4223(4)	1,9407(3)	0,0472(9)
C45	1,2945(3)	1,3783(4)	1,7748(3)	0,051(1)
C46	1,3193(4)	1,4910(5)	1,7377(3)	0,075(2)
C47A	1,2327(7)	1,508(1)	1,6406(6)	0,067(2)
C48A	1,2609(8)	1,6144(9)	1,5985(6)	0,083(2)
C48B	1,168(1)	1,535(1)	1,617(1)	0,083(2)
C47B	1,2835(9)	1,505(2)	1,642(1)	0,067(2)

Tabelle A-8: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] $\text{C}_{4mim}_2[\text{CuCl}_3]$ (170 K).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0,0475(3)	0,0499(4)	0,0427(3)	0,0002(3)	0,0204(2)	0,0014(3)
Cl11	0,0387(4)	0,0451(6)	0,0471(6)	-0,0026(4)	0,0104(4)	0,0054(4)
Cl12	0,0350(4)	0,0483(6)	0,0587(7)	0,0058(5)	0,0092(4)	-0,0028(4)
Cl13	0,0571(5)	0,0461(6)	0,0428(6)	0,0040(5)	0,0123(4)	-0,0005(5)
Cu2	0,0454(3)	0,0444(3)	0,0430(3)	-0,0010(3)	0,0203(2)	-0,0006(3)
Cl21	0,0554(5)	0,0412(5)	0,0441(6)	-0,0012(5)	0,0151(4)	0,0032(6)
Cl22	0,0349(4)	0,0433(6)	0,0480(6)	-0,0027(5)	0,0079(4)	0,0041(4)
Cl23	0,0374(4)	0,0432(6)	0,0566(6)	0,0027(5)	0,0066(4)	-0,0046(4)
N11	0,054(2)	0,056(2)	0,044(2)	-0,010(2)	0,010(2)	-0,0206(2)
N12	0,039(2)	0,045(2)	0,036(2)	-0,001(1)	0,0100(1)	-0,007(1)
C11	0,080(3)	0,087(4)	0,068(4)	-0,021(3)	0,011(3)	-0,044(3)
C12	0,056(2)	0,062(3)	0,044(3)	-0,001(2)	0,015(2)	-0,019(2)
C13	0,050(2)	0,045(2)	0,041(2)	-0,003(2)	0,016(2)	-0,009(2)
C14	0,047(2)	0,045(2)	0,038(2)	0,001(2)	0,018(2)	-0,011(2)
C15	0,042(2)	0,062(3)	0,029(2)	0,002(2)	0,006(2)	-0,010(2)
C16	0,052(2)	0,105(4)	0,040(2)	-0,013(2)	-0,002(2)	0,020(2)
C17	0,073(3)	0,087(4)	0,038(2)	-0,013(2)	0,004(2)	0,014(3)
C18	0,115(4)	0,142(6)	0,050(3)	-0,022(3)	0,000(3)	0,059(4)
N21	0,045(2)	0,035(2)	0,042(2)	-0,002(1)	0,015(2)	0,005(1)
N22	0,038(1)	0,043(2)	0,038(2)	-0,004(1)	0,012(1)	0,004(1)
C21	0,056(2)	0,056(3)	0,049(3)	0,007(2)	0,007(2)	0,013(2)
C22	0,041(2)	0,045(2)	0,040(2)	-0,007(1)	0,014(2)	-0,000(2)
C23	0,056(2)	0,046(2)	0,044(2)	-0,004(2)	0,021(2)	0,008(2)
C24	0,052(2)	0,051(2)	0,044(2)	-0,002(2)	0,020(2)	0,010(2)
C25	0,042(2)	0,059(3)	0,044(2)	-0,006(2)	0,007(2)	0,009(2)

C26	0,072(3)	0,073(3)	0,043(3)	0,003(2)	0,004(2)	-0,017(2)
C27	0,140(5)	0,117(5)	0,061(3)	0,022(3)	0,022(3)	-0,056(4)
C28	0,165(8)	0,22(1)	0,095(6)	0,012(7)	0,036(5)	0,011(7)
N31	0,051(2)	0,051(2)	0,043(2)	-0,007(2)	0,015(2)	-0,015(2)
N32	0,040(1)	0,041(2)	0,034(2)	-0,001(1)	0,013(1)	-0,004(1)
C31	0,077(3)	0,076(3)	0,053(3)	-0,016(2)	0,011(2)	-0,037(3)
C32	0,057(2)	0,047(2)	0,040(2)	-0,004(2)	0,020(2)	-0,015(2)
C33	0,046(2)	0,055(3)	0,043(2)	0,000(2)	0,017(2)	-0,013(2)
C34	0,042(2)	0,052(2)	0,039(2)	0,004(2)	0,014(2)	-0,009(2)
C35	0,043(2)	0,043(2)	0,030(2)	0,001(2)	0,008(1)	-0,002(2)
C36	0,048(2)	0,046(2)	0,037(2)	0,001(2)	0,016(1)	-0,003(2)
C37	0,055(2)	0,057(3)	0,038(2)	-0,004(2)	0,010(2)	-0,006(2)
C38	0,060(2)	0,106(4)	0,037(2)	-0,007(2)	0,015(2)	0,000(3)
N41	0,041(1)	0,048(2)	0,038(2)	-0,000(2)	0,008(1)	0,012(2)
N42	0,039(2)	0,050(2)	0,036(2)	-0,005(1)	0,010(1)	0,007(1)
C41	0,052(2)	0,069(3)	0,053(3)	0,003(2)	0,006(2)	0,025(2)
C42	0,045(2)	0,051(3)	0,041(2)	-0,004(2)	0,011(2)	0,015(2)
C43	0,055(2)	0,054(3)	0,041(2)	-0,003(2)	0,017(2)	0,015(2)
C44	0,048(2)	0,054(2)	0,043(2)	-0,004(2)	0,020(2)	0,012(2)
C45	0,043(2)	0,064(3)	0,037(2)	-0,004(2)	0,003(2)	0,013(2)
C46	0,068(3)	0,104(5)	0,053(3)	0,015(3)	0,020(2)	-0,006(3)
C47A	0,033(5)	0,108(5)	0,052(3)	0,019(4)	0,005(5)	0,012(7)
C48A	0,095(5)	0,085(6)	0,071(5)	0,002(4)	0,032(4)	-0,003(4)
C48B	0,095(5)	0,085(6)	0,071(5)	0,002(4)	0,032(4)	-0,003(4)
C47B	0,033(5)	0,108(5)	0,052(3)	0,019(4)	0,005(5)	0,012(7)

Tabelle A-9: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter [\AA^2] für $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg1	0,47940(10)	-0,06981(8)	-0,04022(12)	0,0575(4)
Cl1	0,4690(6)	-0,2904(5)	-0,072(1)	0,053(2)
Cl2	0,3759(4)	0,0427(7)	-0,2963(8)	0,048(2)
Cl3	0,5801(4)	0,0675(8)	0,1452(9)	0,061(2)
N2	0,263(1)	-0,299(2)	-0,455(3)	0,046(5)
N1	0,374(1)	-0,363(2)	-0,527(2)	0,047(4)
C3	0,330(1)	-0,467(2)	-0,508(2)	0,045(5)
C2	0,333(1)	-0,267(2)	-0,496(3)	0,049(5)
C4	0,263(1)	-0,431(2)	-0,468(3)	0,050(5)
C5	0,204(2)	-0,220(3)	-0,414(4)	0,072(9)
C1	0,454(1)	-0,363(2)	-0,569(4)	0,063(7)
C6	0,212(2)	-0,225(4)	-0,207(5)	0,09(1)
C7	0,162(3)	-0,132(5)	-0,144(6)	0,12(2)

Tabelle A-10: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] von $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgCl}_3]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg1	0,0621(5)	0,0474(5)	0,0591(5)	-0,003(1)	0,0103(3)	-0,003(1)
Cl1	0,065(5)	0,039(3)	0,052(5)	0,001(3)	0,009(4)	0,000(4)
Cl2	0,049(3)	0,060(4)	0,037(3)	0,004(3)	0,016(3)	0,012(3)
Cl3	0,051(3)	0,078(5)	0,058(4)	-0,018(4)	0,022(3)	-0,011(4)
N2	0,05(1)	0,04(1)	0,05(1)	0,01(1)	0,02(1)	0,01(1)
N1	0,04(1)	0,06(1)	0,042(9)	-0,004(8)	0,011(8)	-0,01(1)
C3	0,04(1)	0,06(2)	0,04(1)	0,002(9)	0,015(9)	0,00(1)
C2	0,06(1)	0,04(1)	0,06(1)	0,01(1)	0,03(1)	0,00(1)
C4	0,05(1)	0,04(1)	0,06(1)	-0,01(1)	0,00(1)	-0,01(1)
C5	0,06(2)	0,06(2)	0,10(2)	0,00(2)	0,03(2)	0,02(1)
C1	0,053(2)	0,06(2)	0,08(2)	-0,02(2)	0,03(2)	-0,02(1)
C6	0,08(2)	0,10(3)	0,10(3)	-0,03(2)	0,04(2)	-0,02(2)
C7	0,11(3)	0,13(4)	0,13(3)	-0,08(3)	0,07(3)	-0,04(3)

Tabelle A-11: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter [\AA^2] für $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Hg1	0,1172(1)	0,07576(4)	1,3470(3)	0,0392(2)
Cl2	0,0156(2)	-0,0396(6)	1,1050(5)	0,036(1)
Cl1	0,1075(4)	0,2993(3)	1,3188(7)	0,041(1)
Cl3	0,2173(3)	-0,0381(7)	1,5765(6)	0,048(2)
N2	-0,0991(8)	0,300(1)	0,942(2)	0,033(3)
N1	0,0070(6)	0,357(1)	0,864(1)	0,036(2)
C1	0,0842(8)	0,351(1)	0,819(2)	0,046(3)
C2	-0,0328(8)	0,260(1)	0,905(2)	0,040(3)
C4	-0,1010(8)	0,429(1)	0,931(2)	0,040(3)
C3	-0,0343(7)	0,464(1)	0,883(2)	0,035(3)
C5	-0,1569(9)	0,220(2)	1,001(2)	0,041(3)
C6	-0,147(1)	0,230(2)	1,211(2)	0,036(3)
C8	-0,1957(9)	0,1603(2)	1,482(2)	0,053(4)
C7	-0,204(1)	0,150(2)	1,277(2)	0,054(4)

Tabelle A-12: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgCl}_3]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg1	0,0425(2)	0,0343(2)	0,0403(2)	0,0024(5)	0,0102(2)	0,0021(6)
Cl2	0,036(3)	0,041(3)	0,033(2)	0,005(2)	0,012(2)	-0,002(2)
Cl1	0,049(3)	0,032(1)	0,039(3)	-0,001(2)	0,009(2)	0,009(2)
Cl3	0,039(3)	0,063(4)	0,045(3)	0,021(3)	0,017(2)	0,016(3)
N2	0,032(7)	0,036(7)	0,036(6)	0,004(5)	0,019(5)	-0,007(5)
N1	0,035(5)	0,042(6)	0,031(5)	0,000(5)	0,010(4)	0,002(5)
C1	0,042(6)	0,045(8)	0,054(8)	-0,004(7)	0,015(6)	0,000(6)
C2	0,044(7)	0,035(7)	0,038(7)	0,005(6)	0,009(5)	0,000(6)
C4	0,037(6)	0,043(8)	0,042(7)	0,005(6)	0,012(5)	0,008(7)
C3	0,040(7)	0,028(6)	0,037(6)	0,001(5)	0,011(5)	0,005(5)
C5	0,042(7)	0,042(7)	0,041(7)	0,009(6)	0,015(6)	-0,005(6)
C6	0,037(8)	0,038(9)	0,041(8)	0,008(7)	0,022(6)	-0,003(7)
C8	0,047(8)	0,07(1)	0,054(8)	0,022(8)	0,025(6)	0,015(7)
C7	0,048(9)	0,06(1)	0,052(9)	0,020(8)	0,015(7)	-0,010(9)

Tabelle A-13: 137 Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter [\AA^2] für $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Hg1	0,33712(5)	0,43611(6)	0,19634(6)	0,0424(3)
Br1	0,3413(2)	0,2067(2)	0,2112(5)	0,0378(5)
Br2	0,2294(2)	0,5612(2)	-0,0253(3)	0,0405(7)
Br3	0,4487(1)	0,5454(2)	0,4435(3)	0,0343(5)
N1	0,048(1)	0,314(1)	1,079(2)	0,032(4)
N2	-0,0607(9)	0,362(1)	1,158(2)	0,033(3)
C1	-0,139(1)	0,349(2)	1,205(3)	0,043(5)
C2	-0,017(1)	0,271(2)	1,124(2)	0,034(4)
C3	-0,027(1)	0,468(2)	1,130(3)	0,040(4)
C4	0,043(1)	0,438(2)	1,082(3)	0,043(5)
C5	0,109(1)	0,240(2)	1,031(3)	0,044(5)
C6	0,093(1)	0,243(2)	0,836(3)	0,033(4)
C7	0,159(2)	0,173(2)	0,774(3)	0,044(5)
C8	0,167(1)	0,043(2)	0,836(3)	0,040(5)

Tabelle A-14: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HgBr}_3]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg1	0,0445(5)	0,0344(4)	0,0446(5)	0,0006(5)	0,0075(3)	-0,0003(5)
Br1	0,0360(9)	0,0317(8)	0,046(1)	-0,002(1)	0,0127(8)	0,002(1)
Br2	0,0344(1)	0,047(2)	0,041(1)	0,009(1)	0,012(1)	0,003(1)
Br3	0,035(1)	0,040(1)	0,031(1)	0,000(1)	0,0134(8)	-0,004(1)
N1	0,031(9)	0,034(9)	0,037(9)	0,000(6)	0,021(7)	-0,002(7)
N2	0,027(7)	0,031(8)	0,047(9)	-0,004(7)	0,018(6)	0,000(6)
C1	0,033(11)	0,042(11)	0,050(11)	0,015(10)	0,009(10)	-0,004(7)
C2	0,029(9)	0,04(1)	0,034(9)	-0,024(8)	0,011(7)	0,007(8)
C3	0,05(1)	0,028(9)	0,05(1)	-0,017(9)	0,016(9)	0,002(8)
C4	0,03(1)	0,04(1)	0,06(1)	-0,002(9)	0,02(1)	-0,004(8)
C5	0,03(1)	0,06(1)	0,05(1)	0,01(1)	0,018(8)	0,030(9)
C6	0,03(1)	0,04(1)	0,04(1)	-0,013(8)	0,016(8)	0,000(8)
C7	0,03(1)	0,06(1)	0,04(1)	-0,010(9)	0,011(9)	-0,00(1)
C8	0,04(1)	0,05(1)	0,04(1)	-0,016(9)	0,016(9)	0,006(9)

Tabelle A-15: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter [\AA^2] für $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg1	-0,00183(4)	-0,38986(3)	-0,40260(2)	0,04010(9)
Br1	-0,08214(8)	-0,64151(6)	-0,44428(5)	0,0348(2)
Br2	-0,2588(1)	-0,28428(6)	-0,48973(6)	0,0404(2)
Br3	0,25276(9)	-0,38624(8)	-0,22580(5)	0,0467(2)
N2	0,5963(7)	-0,3396(5)	-0,3006(4)	0,029(1)
N1	0,7850(7)	-0,4718(5)	-0,2448(5)	0,034(1)
C7	0,3521(9)	-0,0504(6)	-0,4347(5)	0,043(2)
C6	0,4535(8)	-0,1590(5)	-0,4201(5)	0,033(2)
C5	0,5104(9)	-0,2248(6)	-0,3139(5)	0,035(2)
C4	0,5331(9)	-0,4485(6)	-0,3576(5)	0,034(2)
C3	0,6501(9)	-0,5300(6)	-0,3222(5)	0,033(2)
C2	0,7464(9)	-0,3564(6)	-0,2341(5)	0,035(2)
C1	0,939(1)	-0,5264(7)	-0,1795(6)	0,050(2)

Tabelle A-16: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] von $[\text{C}_3\text{mim}][\text{HgBr}_3]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg1	0,0337(2)	0,0397(2)	0,0399(2)	0,0053(2)	0,0151(1)	0,0015(2)
Br1	0,0366(4)	0,0303(4)	0,0394(4)	0,0037(3)	0,0218(3)	-0,0004(3)
Br2	0,0387(5)	0,0365(4)	0,0495(4)	0,0021(3)	0,0259(4)	0,0071(3)
Br3	0,0410(5)	0,0539(4)	0,0335(4)	0,0035(4)	0,0122(3)	-0,0083(4)
N2	0,028(4)	0,032(3)	0,024(3)	0,004(2)	0,012(3)	0,004(3)
N1	0,034(4)	0,037(3)	0,030(3)	0,005(2)	0,017(3)	0,002(3)
C7	0,042(5)	0,047(4)	0,036(4)	0,009(3)	0,018(4)	0,009(4)
C6	0,044(5)	0,024(3)	0,030(4)	0,005(3)	0,019(4)	0,005(3)
C5	0,038(5)	0,034(4)	0,042(4)	0,000(3)	0,027(4)	0,006(3)
C4	0,030(5)	0,033(4)	0,032(4)	-0,004(3)	0,013(3)	-0,007(3)
C3	0,039(5)	0,028(4)	0,031(4)	-0,002(3)	0,019(4)	-0,004(3)
C2	0,042(5)	0,037(4)	0,030(4)	0,006(3)	0,022(4)	0,002(3)
C1	0,042(6)	0,066(6)	0,043(5)	0,013(4)	0,023(4)	0,012(4)

Tabelle A-17: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter [\AA^2] für $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HgI}_3]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Hg1	0,0868(1)	0,0615(1)	0,16339(8)	0,0935(4)
I1	-0,1918(2)	0,1198(2)	-0,0428(1)	0,0720(5)
I2	0,3377(2)	0,2066(1)	0,2764(1)	0,0696(5)
I3	0,0484(2)	-0,1156(2)	0,2693(1)	0,0853(6)
N1	0,251(2)	0,350(2)	0,021(1)	0,066(5)
C2	0,307(3)	0,247(2)	0,023(2)	0,066(7)
C3	0,366(3)	0,430(2)	0,064(2)	0,071(6)
C4	0,496(3)	0,380(3)	0,097(2)	0,091(9)
C1	0,094(3)	0,372(3)	-0,017(2)	0,14(1)
C5	0,552(4)	0,154(3)	0,086(2)	0,15(1)
C6	0,644(3)	0,094(3)	0,197(2)	0,13(1)

Tabelle A-18: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HgI}_3]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Hg1	0,0769(8)	0,118(1)	0,0740(7)	0,0077(7)	0,0416(7)	-0,0221(8)
I1	0,063(1)	0,084(1)	0,0656(9)	-0,0018(9)	0,0386(9)	0,0028(10)
I2	0,067(1)	0,074(1)	0,0649(9)	-0,0048(8)	0,0395(9)	-0,0017(9)
I3	0,083(1)	0,105(2)	0,078(1)	-0,003(1)	0,056(1)	-0,021(1)
N1	0,06(2)	0,06(1)	0,07(1)	-0,01(1)	0,04(1)	-0,02(1)
C2	0,09(2)	0,06(2)	0,08(2)	-0,02(1)	0,07(2)	-0,01(2)
N2	0,06(2)	0,15(3)	0,07(1)	0,01(1)	0,05(1)	0,03(2)
C3	0,04(2)	0,07(2)	0,08(2)	0,01(2)	0,03(1)	-0,01(2)
C4	0,07(2)	0,08(2)	0,10(2)	-0,03(2)	0,04(2)	-0,04(2)
C1	0,06(2)	0,23(4)	0,12(2)	0,08(2)	0,06(2)	0,09(2)
C5	0,11(3)	0,25(4)	0,08(2)	0,00(2)	0,06(2)	0,05(3)
C6	0,11(3)	0,11(3)	0,14(2)	-0,01(2)	0,07(2)	0,00(2)

Tabelle A-19: 152 Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter [\AA^2] für $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{HgI}_4]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Hg	1,70384(2)	0,17093(3)	0,39950(1)	0,07810(8)
I2	1,52720(3)	0,32809(4)	0,39787(2)	0,0913(1)
I4	1,68181(3)	-0,05284(4)	0,31719(2)	0,0859(1)
I1	1,74518(3)	0,05465(5)	0,51130(2)	0,0891(1)
I3	1,85205(3)	0,35629(5)	0,36758(2)	0,1020(2)
N21	1,4452(4)	-0,1992(6)	0,3754(2)	0,082(1)
N12	1,9281(5)	-0,2121(6)	0,4396(2)	0,089(2)
N22	1,3890(4)	-0,0704(6)	0,3030(2)	0,086(1)
C12	1,8395(6)	-0,2721(7)	0,4409(3)	0,090(2)
N11	1,8331(4)	-0,3499(6)	0,4882(3)	0,091(2)
C15	1,9636(6)	-0,1188(8)	0,3938(3)	0,113(2)
C16	1,9896(6)	-0,2023(9)	0,3400(3)	0,125(2)
C13	1,9210(6)	-0,3379(9)	0,5199(3)	0,102(2)
C22	1,4301(4)	-0,0651(7)	0,3567(3)	0,082(2)
H22	1,4458	0,0193	0,3778	0,099
C21	1,4923(5)	-0,2383(8)	0,4319(3)	0,117(2)
C24	1,3790(6)	-0,2110(8)	0,2866(3)	0,115(2)
C14	1,9801(5)	-0,2545(8)	0,4899(3)	0,102(2)
C11	1,7465(5)	-0,4294(8)	0,5050(3)	0,126(3)
C17	2,0722(7)	-0,3068(9)	0,3485(3)	0,140(3)
C23	1,4141(5)	-0,2913(8)	0,3313(4)	0,109(2)
C18	2,1048(8)	-0,382(1)	0,2978(4)	0,203(5)
C25	1,3591(6)	0,0585(8)	0,2673(3)	0,118(2)
C28	1,1310(9)	0,195(1)	0,3319(4)	0,210(5)
C27	1,261(1)	0,105(1)	0,2775(6)	0,253(8)
C26	1,2193(11)	0,1315(16)	0,3189(5)	0,273(9)

Tabelle A-20: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] von für $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{HgI}_4]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg	0,0897(2)	0,07146(15)	0,07233(14)	-0,0030(1)	-0,0028(1)	0,0060(2)
I2	0,0964(3)	0,0704(3)	0,1052(3)	-0,0070(2)	-0,0112(2)	0,0204(2)
I4	0,1052(3)	0,0746(3)	0,0776(2)	-0,0136(2)	0,0024(2)	0,0091(2)
I1	0,0982(3)	0,1004(3)	0,0681(2)	0,0074(2)	0,0009(2)	0,0157(3)
I3	0,1061(3)	0,1077(3)	0,0920(3)	0,0055(3)	0,0031(2)	-0,0222(3)
N21	0,089(3)	0,077(4)	0,080(3)	-0,001(3)	0,011(3)	0,011(3)
N12	0,092(4)	0,078(4)	0,095(4)	-0,004(3)	-0,001(3)	0,016(3)
N22	0,095(4)	0,081(4)	0,082(4)	0,009(3)	0,005(3)	0,001(3)
C12	0,084(5)	0,083(5)	0,101(5)	-0,013(4)	-0,016(4)	0,016(4)
N11	0,094(4)	0,085(4)	0,094(4)	-0,014(3)	-0,002(4)	0,008(4)
C15	0,123(6)	0,092(5)	0,124(6)	0,004(5)	-0,002(5)	0,013(5)
16	0,137(6)	0,119(6)	0,119(6)	0,018(5)	0,004(5)	-0,006(6)
C13	0,097(5)	0,130(6)	0,079(4)	-0,009(5)	-0,004(4)	0,013(5)
C22	0,093(4)	0,075(5)	0,078(4)	-0,008(4)	-0,001(3)	0,001(4)
C21	0,132(6)	0,128(6)	0,090(4)	0,006(5)	-0,007(4)	0,038(5)
C24	0,153(7)	0,090(6)	0,099(5)	-0,022(5)	-0,011(5)	0,002(5)
C14	0,087(5)	0,122(6)	0,096(5)	-0,012(5)	-0,008(5)	0,006(5)
C11	0,103(5)	0,139(7)	0,139(6)	0,005(5)	0,025(5)	-0,010(5)
C17	0,161(7)	0,123(6)	0,139(7)	0,016(6)	0,042(6)	0,021(7)
C23	0,129(6)	0,073(5)	0,124(6)	-0,012(5)	0,005(5)	0,004(5)
C18	0,28(1)	0,168(9)	0,174(9)	-0,013(7)	0,115(9)	0,024(9)
C25	0,135(6)	0,122(6)	0,101(5)	0,037(5)	0,036(5)	0,016(5)
C28	0,26(1)	0,22(1)	0,159(8)	0,011(8)	0,027(9)	0,05(1)
C27	0,29(2)	0,22(1)	0,27(2)	0,16(1)	0,14(1)	0,15(1)
C26	0,30(2)	0,37(2)	0,16(1)	0,13(1)	0,11(1)	0,25(2)

Tabelle A-21: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter [\AA^2] für $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{GdCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Gd	0,6839(2)	0,0209(2)	-0,13739(3)	0,0359(3)
Cu	0,684(4)	0,018(3)	-0,1295(8)	0,0359(3)
Cl2	0,5046(3)	0,1334(2)	-0,08957(8)	0,0596(8)
Cl3	0,7952(3)	-0,1017(2)	-0,07508(9)	0,0649(9)
Cl4	0,4911(3)	-0,1525(2)	-0,1503(1)	0,0664(9)
Cl5	0,8535(3)	-0,1013(2)	-0,18529(9)	0,0618(8)
Cl6	0,5943(3)	0,1547(2)	-0,19854(9)	0,0661(9)
Cl1	0,8602(3)	0,2067(2)	-0,12089(8)	0,0566(8)
N21	0,740(1)	0,4343(8)	-0,2330(3)	0,066(3)
N11	0,1730(9)	0,1304(6)	-0,1680(3)	0,048(2)
C34	0,854(2)	0,169(1)	0,0497(4)	0,079(4)
N12	0,2473(9)	0,2876(7)	-0,2008(3)	0,052(2)
N32	0,857(1)	0,1630(7)	0,0086(3)	0,057(2)
C18	0,138(2)	0,650(1)	-0,1515(6)	0,141(8)
N22	0,741(1)	0,5307(9)	-0,1772(4)	0,081(3)
C12	0,273(1)	0,2146(8)	-0,1690(3)	0,054(3)
C24	0,663(1)	0,596(1)	-0,2057(5)	0,081(4)
N31	0,650(1)	0,1635(7)	0,0235(3)	0,059(2)
C14	0,132(1)	0,2479(9)	-0,2198(3)	0,057(3)
C13	0,086(1)	0,1501(9)	-0,1987(3)	0,057(3)
C31	0,501(1)	0,162(1)	0,0205(4)	0,086(4)
C16	0,280(2)	0,506(1)	-0,1939(9)	0,24(2)
C17	0,189(3)	0,537(1)	-0,1738(7)	0,20(1)
C11	0,163(1)	0,0334(8)	-0,1353(3)	0,062(3)
C23	0,660(1)	0,535(1)	-0,2387(5)	0,080(4)
C32	0,737(1)	0,1599(9)	-0,0060(4)	0,059(3)
C22	0,782(1)	0,4313(10)	-0,1971(4)	0,067(3)
C15	0,327(1)	0,3956(9)	-0,2123(4)	0,074(4)
C21	0,766(2)	0,342(1)	-0,2631(4)	0,095(5)
C33	0,721(2)	0,168(1)	0,0586(3)	0,072(4)

C27	0,664(3)	0,532(2)	-0,0674(7)	0,20(1)
C38	1,185(2)	0,424(2)	-0,0614(7)	0,23(1)
C35	0,982(1)	0,169(1)	-0,0155(4)	0,074(4)
C28	0,586(4)	0,476(2)	-0,0468(8)	0,26(2)
C26	0,645(2)	0,514(2)	-0,1090(5)	0,127(6)
C25	0,768(2)	0,555(1)	-0,1338(5)	0,108(5)
C36	1,035(2)	0,296(1)	-0,0217(5)	0,100(5)
C37	1,159(2)	0,304(2)	-0,0457(6)	0,135(7)

Tabelle A-22: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{GdCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Gd	0,0314(3)	0,0416(3)	0,0346(6)	-0,0039(6)	-0,0011(6)	0,0029(3)
Cu	0,0314(3)	0,0416(3)	0,0346(6)	-0,0039(6)	-0,0011(6)	0,0029(3)
Cl2	0,051(2)	0,081(2)	0,047(2)	-0,012(1)	0,000(1)	0,016(1)
Cl3	0,052(2)	0,075(2)	0,067(2)	0,016(2)	-0,005(2)	0,006(1)
Cl4	0,042(2)	0,070(2)	0,088(2)	-0,018(2)	0,003(2)	-0,011(1)
Cl5	0,049(2)	0,0659(2)	0,070(2)	-0,023(1)	0,012(2)	-0,003(1)
Cl6	0,060(2)	0,074(2)	0,064(2)	0,015(2)	-0,015(2)	-0,003(1)
Cl1	0,052(2)	0,052(2)	0,066(2)	-0,004(1)	-0,010(1)	-0,001(1)
N21	0,068(8)	0,060(6)	0,070(7)	0,020(5)	-0,015(6)	-0,004(5)
N11	0,042(6)	0,044(5)	0,060(6)	0,010(4)	0,014(5)	0,007(4)
C34	0,06(1)	0,11(1)	0,07(1)	0,006(7)	-0,015(8)	0,006(7)
N12	0,038(6)	0,054(5)	0,065(6)	0,017(5)	0,007(5)	0,005(4)
N32	0,045(7)	0,065(6)	0,060(6)	0,003(5)	-0,002(5)	-0,002(4)
C18	0,120(16)	0,08(1)	0,23(2)	-0,01(1)	0,05(2)	-0,011(8)
N22	0,078(8)	0,062(6)	0,104(9)	-0,012(7)	0,012(7)	-0,011(6)
C12	0,043(8)	0,048(6)	0,070(8)	-0,001(5)	-0,007(6)	0,003(5)
C24	0,055(9)	0,057(8)	0,13(1)	0,047(9)	0,004(9)	0,020(6)
N31	0,048(7)	0,058(5)	0,070(7)	0,005(5)	0,000(6)	0,002(4)
C14	0,048(9)	0,056(7)	0,067(8)	0,015(6)	0,006(6)	0,008(5)
C13	0,051(8)	0,057(7)	0,063(7)	0,005(6)	-0,005(6)	0,010(5)
C31	0,06(1)	0,097(9)	0,10(1)	-0,020(7)	-0,002(8)	0,001(6)
C16	0,18(2)	0,06(1)	0,48(4)	0,00(2)	0,25(3)	-0,02(1)
C17	0,29(3)	0,07(1)	0,25(3)	-0,06(1)	0,14(2)	-0,07(2)
C11	0,069(8)	0,047(5)	0,071(7)	0,021(6)	0,003(6)	0,005(5)
C23	0,06(1)	0,09(1)	0,09(1)	0,022(9)	0,021(8)	-0,009(8)
C32	0,051(9)	0,065(7)	0,061(8)	-0,009(6)	0,003(7)	0,001(5)
C22	0,07(1)	0,054(7)	0,079(9)	0,008(6)	0,011(8)	0,011(5)
C15	0,058(9)	0,062(8)	0,10(1)	0,026(7)	0,025(8)	-0,004(6)
C21	0,13(1)	0,091(9)	0,064(9)	-0,008(7)	-0,003(9)	-0,024(8)
C33	0,082(0)	0,089(9)	0,044(7)	0,016(6)	0,002(7)	0,014(7)
C27	0,28(3)	0,17(2)	0,13(2)	-0,06(2)	0,11(2)	-0,08(2)
C38	0,18(3)	0,31(3)	0,19(3)	0,10(2)	0,05(2)	-0,08(2)
C35	0,052(9)	0,086(9)	0,082(9)	-0,001(7)	-0,005(7)	-0,002(6)
C28	0,37(5)	0,21(3)	0,20(3)	0,01(2)	0,05(3)	-0,12(3)
C26	0,12(2)	0,11(1)	0,12(2)	-0,01(1)	0,05(1)	0,01(1)
C25	0,10(1)	0,09(1)	0,14(2)	-0,025(9)	-0,01(1)	-0,001(8)
C36	0,07(1)	0,09(1)	0,14(2)	0,019(9)	-0,01(1)	-0,020(7)
C37	0,07(1)	0,19(2)	0,14(2)	0,02(1)	0,04(1)	-0,04(1)

Tabelle A-23: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter [\AA^2] für $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{TbCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Tb	1,1848(1)	-0,0220(2)	0,86284(4)	0,03332(18)
Cu	1,168(2)	-0,009(3)	0,8674(7)	0,0333(2)
Cl1	1,0052(1)	-0,1331(2)	0,91033(5)	0,0573(5)
Cl2	1,3601(1)	-0,2062(2)	0,87892(5)	0,0525(5)
Cl3	0,9923(1)	0,1513(2)	0,84992(6)	0,0633(6)
Cl4	1,0935(2)	-0,1545(2)	0,80134(5)	0,0627(6)
Cl5	1,2945(2)	0,1007(2)	0,92504(5)	0,0603(6)

Cl6	1,3525(2)	0,0996(2)	0,81494(5)	0,0593(5)
N12	0,3604(5)	-0,1620(5)	1,0091(2)	0,051(2)
N21	1,2379(6)	-0,4359(6)	0,7674(2)	0,062(2)
N32	0,7463(5)	-0,2877(5)	0,7995(2)	0,052(2)
C34	0,6297(6)	-0,2473(7)	0,7800(2)	0,053(2)
C32	0,7725(5)	-0,2160(7)	0,8310(2)	0,0513(2)
N31	0,6736(4)	-0,1308(5)	0,8326(2)	0,046(1)
N11	0,1495(5)	-0,1626(5)	1,0234(2)	0,054(2)
N22	1,2426(5)	-0,5315(7)	0,8240(2)	0,071(2)
C26	1,142(1)	-0,513(1)	0,8901(3)	0,131(4)
C33	0,5835(6)	-0,1513(7)	0,8010(2)	0,051(2)
C12	0,2342(6)	-0,1593(6)	0,9931(2)	0,055(2)
C37	0,679(1)	-0,539(1)	0,8260(4)	0,203(7)
C35	0,8296(6)	-0,3969(7)	0,7889(2)	0,073(2)
C22	1,2832(6)	-0,4307(7)	0,8051(2)	0,063(2)
C17	0,6615(9)	-0,299(1)	0,9542(3)	0,145(4)
C13	0,2221(7)	-0,1670(7)	1,0590(2)	0,072(2)
C14	0,3527(7)	-0,1675(7)	1,0494(2)	0,072(2)
C24	1,1627(8)	-0,6012(8)	0,7970(3)	0,085(3)
C15	0,4852(6)	-0,1681(7)	0,9856(2)	0,063(2)
C11	-0,0010(6)	-0,1605(7)	1,0201(2)	0,081(3)
C23	1,1610(6)	-0,5395(9)	0,7625(3)	0,076(3)
C25	1,2658(9)	-0,5582(9)	0,8664(3)	0,109(3)
C31	0,6625(6)	-0,0338(6)	0,8630(2)	0,057(2)
C21	1,2646(8)	-0,3431(8)	0,7360(2)	0,092(3)
C16	0,5335(7)	-0,2966(8)	0,9803(3)	0,093(3)
C27	1,176(2)	-0,526(2)	0,9328(5)	0,221(8)
C36	0,7836(9)	-0,5096(8)	0,8091(4)	0,165(5)
C38	0,6422(9)	-0,6522(9)	0,8464(3)	0,122(4)
C18	0,690(1)	-0,418(2)	0,9390(4)	0,238(9)
C28	1,085(2)	-0,475(2)	0,9555(5)	0,30(1)

Tabelle A-24: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{TbCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tb	0,0227(4)	0,0477(5)	0,0295(4)	0,0027(3)	0,0005(2)	-0,0016(3)
Cu	0,0227(4)	0,0477(5)	0,0295(4)	0,0027(3)	0,0005(2)	-0,0016(3)
Cl1	0,0378(9)	0,089(2)	0,045(1)	0,013(1)	0,0020(8)	-0,0152(8)
Cl2	0,0433(9)	0,056(1)	0,058(1)	0,0034(9)	-0,0082(8)	0,0017(7)
Cl3	0,0378(9)	0,071(2)	0,082(1)	0,017(1)	0,0039(9)	0,0103(8)
Cl4	0,057(1)	0,082(2)	0,049(1)	-0,015(1)	-0,0139(9)	0,0024(9)
Cl5	0,0420(9)	0,082(2)	0,057(1)	-0,018(1)	-0,0081(8)	-0,0050(8)
Cl6	0,0438(9)	0,070(1)	0,065(1)	0,024(1)	0,0156(9)	0,0039(8)
N12	0,046(3)	0,068(4)	0,040(4)	-0,004(3)	0,002(3)	0,003(3)
N21	0,058(4)	0,061(5)	0,066(5)	-0,016(4)	-0,012(3)	0,004(3)
N32	0,042(3)	0,053(4)	0,062(4)	-0,017(3)	0,004(3)	0,000(3)
C34	0,039(4)	0,078(6)	0,041(4)	-0,023(4)	0,002(3)	0,001(3)
C32	0,030(3)	0,064(5)	0,060(5)	-0,010(4)	0,000(3)	-0,005(3)
N31	0,034(3)	0,053(4)	0,049(3)	-0,014(3)	0,002(3)	-0,004(3)
N11	0,044(3)	0,067(5)	0,051(4)	-0,005(3)	0,003(3)	-0,002(3)
N22	0,058(3)	0,064(5)	0,090(5)	0,000(5)	0,012(4)	0,007(4)
C26	0,153(8)	0,15(1)	0,093(8)	0,010(9)	0,032(7)	0,005(8)
C33	0,038(4)	0,071(6)	0,043(4)	-0,005(4)	0,001(3)	0,000(3)
C12	0,046(4)	0,078(6)	0,041(4)	0,006(4)	0,004(3)	0,002(3)
C37	0,23(1)	0,06(1)	0,33(2)	0,06(1)	0,18(1)	0,031(8)
C35	0,044(4)	0,066(6)	0,109(7)	-0,037(5)	0,011(4)	0,008(4)
C22	0,059(4)	0,060(6)	0,070(6)	0,001(5)	-0,012(4)	-0,007(4)
C17	0,096(7)	0,18(1)	0,17(1)	-0,041(9)	0,037(7)	0,041(7)
C13	0,067(5)	0,108(7)	0,040(5)	-0,013(4)	0,008(4)	-0,017(4)
C14	0,061(5)	0,112(8)	0,042(5)	0,001(5)	-0,005(4)	-0,009(4)

C24	0,063(5)	0,065(7)	0,129(9)	-0,040(7)	0,034(6)	-0,023(4)
C15	0,045(4)	0,095(7)	0,049(5)	0,003(4)	0,005(4)	0,007(4)
C11	0,047(4)	0,110(7)	0,087(6)	0,005(5)	0,009(4)	0,002(4)
C23	0,038(4)	0,096(8)	0,095(7)	-0,042(6)	0,004(4)	-0,010(4)
C25	0,115(7)	0,108(9)	0,103(8)	0,035(6)	0,008(6)	0,004(6)
C31	0,059(4)	0,056(5)	0,055(4)	-0,024(5)	0,009(3)	-0,007(4)
C21	0,115(7)	0,095(8)	0,066(6)	-0,001(6)	-0,011(5)	0,017(5)
C16	0,065(5)	0,111(9)	0,104(7)	-0,019(6)	0,025(5)	0,019(5)
C27	0,30(2)	0,20(2)	0,170(20)	0,05(1)	0,11(1)	0,053(14)
C36	0,148(8)	0,027(7)	0,33(2)	0,014(8)	0,141(9)	0,008(6)
C38	0,122(7)	0,083(9)	0,16(1)	-0,004(7)	0,038(7)	0,003(6)
C18	0,18(1)	0,33(2)	0,21(1)	-0,13(1)	0,05(1)	0,078(13)
C28	0,46(3)	0,25(2)	0,18(2)	0,05(2)	0,11(2)	0,12(2)

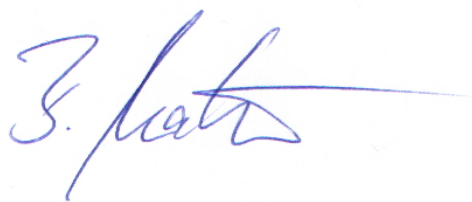
Tabelle A-25: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter [\AA^2] für $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{DyCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Dy	0,684(12)	0,021(1)	0,6368(4)	0,0430(5)
Cu	0,69(3)	0,03(3)	0,639(8)	0,0430(5)
Cl1	0,5055(5)	0,1335(4)	0,5897(1)	0,066(1)
Cl2	0,5941(5)	0,1532(4)	0,6983(1)	0,067(1)
Cl3	0,4922(5)	-0,1504(4)	0,6500(2)	0,074(2)
Cl4	0,8588(5)	0,2053(4)	0,6208(1)	0,061(1)
Cl5	0,7952(5)	-0,1003(4)	0,5752(1)	0,066(1)
Cl6	0,8524(5)	-0,0991(4)	0,6850(1)	0,066(1)
N31	0,650(2)	0,162(1)	0,4769(4)	0,056(4)
C21	1,159(2)	0,031(1)	0,6372(4)	0,058(5)
C25	1,327(2)	0,398(2)	0,7122(7)	0,083(7)
N11	0,738(2)	0,436(1)	0,7327(5)	0,072(5)
N22	1,244(2)	0,287(1)	0,7009(4)	0,061(4)
N21	1,172(1)	0,131(1)	0,6676(4)	0,050(3)
N32	0,862(2)	0,163(1)	0,4913(4)	0,058(4)
C17	0,682(5)	0,518(4)	0,565(2)	0,24(2)
C23	1,084(2)	0,153(1)	0,6995(5)	0,053(5)
C33	0,722(2)	0,165(1)	0,4422(5)	0,071(5)
C32	0,736(2)	0,160(2)	0,5057(5)	0,055(5)
C26	1,282(3)	0,509(2)	0,690(1)	0,21(2)
C27	1,183(4)	0,541(2)	0,672(1)	0,19(2)
C13	0,656(2)	0,541(3)	0,7384(8)	0,100(8)
C22	1,273(2)	0,213(1)	0,6689(5)	0,053(4)
C35	0,988(2)	0,172(2)	0,5131(5)	0,073(6)
C34	0,855(2)	0,170(2)	0,4498(5)	0,072(6)
C14	0,661(2)	0,596(2)	0,7056(9)	0,093(9)
C24	1,128(2)	0,248(2)	0,7198(5)	0,057(5)
C31	0,501(2)	0,160(2)	0,4800(5)	0,078(6)
C16	0,643(3)	0,506(3)	0,605(1)	0,15(1)
C36	1,036(2)	0,296(2)	0,5188(7)	0,098(7)
C12	0,785(2)	0,430(2)	0,6952(6)	0,069(6)
C15	0,768(3)	0,552(2)	0,634(1)	0,14(1)
C28	1,146(3)	0,654(2)	0,6536(7)	0,121(9)
C18	0,580(5)	0,462(6)	0,541(1)	0,32(4)
C11	0,764(3)	0,343(2)	0,7635(6)	0,099(8)
C37	1,162(3)	0,302(3)	0,548(1)	0,16(1)
C38	1,185(4)	0,424(4)	0,562(1)	0,22(2)

Tabelle A-26: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] von $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{DyCl}_6]_{1-x}[\text{CuCl}_4]_x$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Dy	0,039(1)	0,0492(9)	0,0406(6)	0,0041(6)	0,0003(6)	0,0034(8)
Cu	0,039(1)	0,0492(9)	0,0406(6)	0,0041(6)	0,0003(6)	0,0034(8)
Cl1	0,045(3)	0,095(3)	0,057(3)	0,012(2)	-0,004(2)	0,015(2)
Cl2	0,063(4)	0,084(3)	0,055(3)	-0,014(2)	0,009(2)	-0,004(3)
Cl3	0,047(4)	0,075(3)	0,100(4)	0,021(3)	-0,005(3)	-0,007(2)
Cl4	0,053(3)	0,062(3)	0,067(3)	0,003(2)	0,004(2)	0,000(2)
Cl5	0,060(4)	0,073(3)	0,065(3)	-0,015(2)	0,015(2)	0,003(2)
Cl6	0,054(4)	0,069(3)	0,074(3)	0,022(2)	-0,015(2)	-0,001(2)
N31	0,04(1)	0,08(1)	0,045(8)	-0,011(7)	-0,002(7)	0,002(7)
C21	0,09(1)	0,051(8)	0,039(7)	-0,023(9)	-0,010(7)	0,01(1)
C25	0,04(2)	0,08(2)	0,13(2)	-0,03(1)	-0,03(1)	-0,01(1)
N11	0,06(1)	0,07(1)	0,08(1)	-0,025(9)	0,003(9)	-0,013(9)
N22	0,05(1)	0,053(9)	0,08(1)	-0,021(8)	-0,009(8)	0,001(7)
N21	0,04(1)	0,061(9)	0,051(8)	-0,003(7)	0,000(6)	-0,003(7)
N32	0,06(1)	0,07(1)	0,046(8)	-0,005(7)	0,000(7)	0,005(8)
C17	0,28(6)	0,17(4)	0,28(6)	0,03(4)	0,05(5)	-0,03(4)
C23	0,05(1)	0,05(1)	0,06(1)	-0,002(9)	-0,002(9)	0,001(9)
C33	0,06(2)	0,10(2)	0,05(1)	0,00(1)	-0,02(1)	0,01(1)
C32	0,07(2)	0,06(1)	0,05(1)	0,015(8)	-0,00(1)	0,001(9)
C26	0,21(4)	0,04(2)	0,37(5)	0,04(2)	-0,21(3)	-0,01(2)
C27	0,24(4)	0,08(2)	0,26(4)	0,09(2)	-0,15(3)	-0,07(2)
C13	0,06(2)	0,13(2)	0,11(2)	-0,06(2)	-0,02(1)	0,01(2)
C22	0,05(1)	0,04(1)	0,07(1)	-0,013(8)	0,010(8)	0,003(9)
C35	0,06(2)	0,09(2)	0,07(1)	-0,01(1)	-0,04(1)	0,01(1)
C34	0,07(2)	0,10(2)	0,05(1)	0,00(1)	-0,00(1)	0,01(1)
C14	0,06(2)	0,09(2)	0,14(2)	-0,08(2)	-0,02(2)	0,03(1)
N12	0,078(1)	0,07(1)	0,09(1)	0,03(1)	-0,003(9)	-0,02(1)
C24	0,06(2)	0,05(1)	0,06(1)	-0,005(9)	0,018(9)	-0,007(9)
C31	0,08(2)	0,09(1)	0,07(1)	0,01(1)	-0,00(1)	-0,01(1)
C16	0,11(3)	0,10(2)	0,24(4)	0,09(2)	0,00(2)	-0,01(2)
C36	0,08(2)	0,10(2)	0,12(2)	-0,06(1)	-0,01(1)	-0,01(1)
C12	0,08(2)	0,05(1)	0,08(2)	-0,01(1)	-0,01(1)	0,01(1)
C15	0,14(3)	0,052(2)	0,22(3)	0,02(2)	-0,02(2)	-0,03(1)
C28	0,15(3)	0,09(2)	0,13(2)	0,03(1)	-0,03(2)	-0,02(2)
C18	0,35(7)	0,41(8)	0,19(4)	0,11(5)	-0,14(4)	-0,18(6)
C11	0,14(2)	0,09(2)	0,07(1)	0,02(1)	-0,02(1)	-0,05(1)
C37	0,10(3)	0,18(3)	0,20(3)	0,03(3)	-0,05(2)	-0,06(2)
C38	0,21(5)	0,31(5)	0,15(3)	-0,07(3)	-0,03(3)	-0,09(4)

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegt wurde; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Frau Prof. Dr. Anja-Verena Mudring betreut worden.



Köln, den 28. April 2009

Bert Mallick

Zur Wahrung der Priorität wurden folgende Teile der Arbeit bereits publiziert:

- [1] Mallick, B., Kierspel, H., Mudring, A.-V. (2008) $(\text{CrCl}_3)_3@2[\text{C}_4\text{mim}][\text{OMe}]_2$; Molecular Cluster-Type Chromium(III) Chloride Stabilized in a Salt Matrix. *Journal of the American Chemical Society* **130**: 10068-10069.
- [2] Mallick, B., Balke, B., Felser, C., Mudring, A.-V. (2008) Bei Raumtemperatur flüssige ionische Verbindungen auf Dysprosium-Basis mit starker Lumineszenz und Reaktion auf magnetische Felder. *Angewandte Chemie* **120**: 7747-7750.
- [3] Mallick, B., Balke, B., Felser, C., Mudring, A.-V. (2008) Dysprosium Room-Temperature Ionic Liquids with Strong Luminescence and Response to Magnetic Fields. *Angewandte Chemie International Edition* **47**: 7635.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst natürlich meiner Doktormutter, Prof. Dr. Anja-Verena Mudring, für die mir gewährte Forschungsfreiheit, die zahlreichen Hilfen und Tipps und das Vertrauen in mich.

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Möglichkeit der Nutzung der Labore und Messgeräte.

Prof. Dr. Ladislav Bohatý für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Prof. Dr. John Mydosh vom II. Physikalischen Institut für das große Interesse an meiner Arbeit und die vielen Messungen an meinen Verbindungen.

Joanna Cybinska für die ungezählten Stunden am Flourolog und die vielen nützlichen Ratschläge.

Benny Balke aus Mainz für die Messungen am SQUID.

Ingrid Müller, Horst Schumacher und Peter Kliesen für die zahlreichen Messungen von Einkristallen, Pulvern und die Aufnahme von IR-Spektren.

Markus Kaiser für die Aufnahme der EDX-Spektren.

Nurgül Tosun für die vielen CHNS-Analysen.

Allen Kollegen der Arbeitskreise aus Köln und Bochum für die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Unserer Mensarunde Nina, Jenny, Sina, Matthias, Christian, Timo und Oliver für die kurzweiligen Gespräche über Gott und die Welt.

Meinen F-Praktikanten Linus, Svenja, Yves, Sebastian und Jean für so manches Ergebnis.

Ganz besonders Sina und Olli, ohne euch hätt' was gefehlt.

Karsten, für die Unterstützung, für aufmunternde Worte und für das Ertragen meiner Launen.