

# Europium-basierte ionische Flüssigkeiten als lumineszierende weiche Materialien\*\*

Sifu Tang, Arash Babai und Anja-Verena Mudring\*

Ionische Flüssigkeiten sind dank ihrer besonderen Eigenschaften, wie dem meist vernachlässigbaren Dampfdruck, dem breiten Flüssigkeitsbereich, der guten thermische Beständigkeit, der hinreichenden elektrischen Leitfähigkeit und einem weiten elektrochemischen Fenster, vielseitig verwendbar.<sup>[1]</sup> Viele dieser Eigenschaften sind in Einklang mit den Prinzipien der „grünen“ Chemie.<sup>[2]</sup> Dank ihres Aufbaus aus einzelnen Kationen und Anionen lässt sich die Zusammensetzung einer ionischen Flüssigkeit leicht variieren. So kann sie für eine spezielle Anwendung maßgeschneidert werden, indem entweder eine bestimmte funktionelle Gruppe in eines oder in beide der Ionen eingebracht wird oder unterschiedliche Kation-Anion-Kombinationen gewählt werden.

Metall-basierte ionische Flüssigkeiten sind neue Materialien, die die Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten mit den magnetischen, photophysikalischen/optischen oder katalytischen Eigenschaften von Metall-Kationen kombinieren. Lösungen von f-Element-Verbindungen in ionischen Flüssigkeiten sind aussichtsreiche neue weiche Materialien, die in der Photochemie und Spektroskopie eingesetzt werden können.<sup>[3]</sup> Entsprechende f-Element-Komplexverbindungen könnten von großem Nutzen als aktive Materialien in organischen Leuchtdioden sowie für die Actinoid-Lanthanoid-Trennung/Extraktion und die Aufarbeitung von nuklearem Müll sein.<sup>[4,5]</sup> Darüber hinaus ist aus solchen ionischen Flüssigkeiten die Elektroabscheidung von elektropositiven f-Elementen möglich.<sup>[6]</sup> Diese Beispiele illustrieren, dass f-Elemente in ionischen Flüssigkeiten für mehrere Bereiche von Bedeutung sind.<sup>[7]</sup>

Beispiele von f-Element-basierten ionischen Flüssigkeiten sind bis dato  $\text{Na}_{13}[\text{Ln}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 27\text{--}44$ ), die f-Element-Polyoxometallate des Keggin-Typs enthalten,<sup>[8]</sup> und komplexe Lanthanoidthiocyanate der Zusammensetzung  $[\text{C}_4\text{mim}]_{x-3}[\text{Ln}(\text{NCS})_y(\text{H}_2\text{O})_z]$  ( $x = 6, 7, 8$  (für La),  $y = 0\text{--}2$ ;  $x + y < 10$ ).<sup>[9]</sup> Alle diese Verbindungen enthalten jedoch Wasser als Kristallwasser oder Coligand und ähneln damit eher Substanzen wie dem Glauber-Salz ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[10]</sup>

oder  $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[11]</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ <sup>[10]</sup> schmilzt bei 32 °C in seinem eigenen Kristallwasser,  $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bei 58 °C. Letzteres wird kommerziell als latenter Hitzespeicher verwendet.<sup>[11]</sup> Der flüssige Zustand beider Verbindungen entspricht demnach eher dem einer Lösung als dem einer Salzschnmelze. Dies ist von Nachteil, wenn man an optische Anwendungen denkt, da Wasser die Energie des optisch angeregten Zustands leicht aufnehmen und in Schwingungsenergie von O-H-Bindungen umwandeln kann, was zu hohen Raten des strahlungslosen Zerfalls führt. Im Falle von f-Elementen, die im NIR-Bereich lumineszieren, kann dies sogar zu einer vollständigen Lumineszenzlöschung führen.<sup>[3d]</sup> Durch wasserfreie Verbindungen aber sollte dieses Hindernis überwunden werden.

Wir berichten hier über eine Reihe Europium-basierter ionischer Flüssigkeiten mit niedrigem Schmelzpunkt, die keine weiteren neutralen Coliganden wie Wasser enthalten und infolge dessen als die ersten wahren f-Element-basierten ionischen Flüssigkeiten angesehen werden können. Sie haben die allgemeine Zusammensetzung  $[\text{R}]_x[\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_{3+x}]$  ( $\text{Tf}_2\text{N} = \text{Bis}(\text{trifluormethansulfonyl})\text{amid}$ ;  $x = 1$  für  $\text{R} = 3\text{-Methyl-1-propylimidazolium}$  ( $\text{C}_3\text{mim}$ ) und  $1\text{-Butyl-3-methylimidazolium}$  ( $\text{C}_4\text{mim}$ );  $x = 2$  für  $\text{R} = 1\text{-Butyl-3-methylpyrrolidinium}$  ( $\text{C}_4\text{mpyr}$ )). Diese Salze können durch eine Metathesereaktion stöchiometrischer Mengen von Europium(III)-bis(trifluormethansulfonyl)amid und der entsprechenden  $\text{Tf}_2\text{N}$ -basierten ionischen Flüssigkeiten erhalten werden. Die Schmelzpunkte (Beginn des Schmelzvorganges) wurden an kristallinen Proben mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) zu 81.0 °C für  $[\text{C}_3\text{mim}][\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_4]$  (**1**) und 67.9 °C für  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_4]$  (**2**) ermittelt.  $[\text{C}_4\text{mpyr}]_2[\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_5]$  (**3**) schmilzt bei 92.1 °C. Allerdings ist ein endothermer Vorgang bei 73.9 °C vor dem Schmelzen zu beobachten, der einer Phasenumwandlung zugeschrieben wird. Die Tatsache, dass der Schmelzpunkt von **2** niedriger ist als der von **1**, lässt sich aus einer Kombination von zwei Effekten erklären: Da das  $\text{C}_4\text{mim}$ -Kation größer als das  $\text{C}_3\text{mim}$ -Kation ist, ergibt sich nach Abschätzung über die Kapustinskii-Gleichung eine niedrigere Gitterenergie für **2**.<sup>[12]</sup> Zusätzlich ist die  $\text{C}_4$ -Seitenkette flexibler als die  $\text{C}_3$ -Kette, was zu stärkeren Packungsfrustrationen führt.<sup>[13]</sup> Der höhere Schmelzpunkt von **3** als von **1** und **2** ist erwartet, da Pyrrolidinium-Salze generell höhere Schmelzpunkte als vergleichbare Imidazolium-Salze aufweisen. Zum höheren Schmelzpunkt des Pyrrolidinium-Salzes trägt auch die höhere Gesamtladung seines Komplexanions bei. Gemein ist allen drei Salzen die starke Tendenz zur Bildung unterkühlter Schmelzen. **1** kristallisiert bei etwa 11 °C aus der Schmelze, **2** bei 10 °C und **3** bei 53 °C (für die entsprechenden DSC-Thermogramme und weitere Details siehe Hintergrundinformatio-

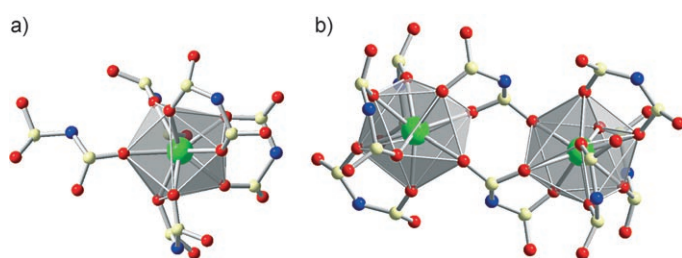
[\*] Dr. S. Tang, Dr. A. Babai, Prof. Dr. A.-V. Mudring  
Anorganische Chemie I – Festkörperchemie und Materialien  
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)  
Fax: (+49) 234-32-14951  
E-Mail: anja.mudring@rub.de  
Homepage: <http://www.anjamudring.de>

[\*\*] Dank gilt der DFG für Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „Lanthanoidspezifische Funktionalitäten“ SPP 1191. A.V.M. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Chemiedozenten-Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200801159> zu finden.

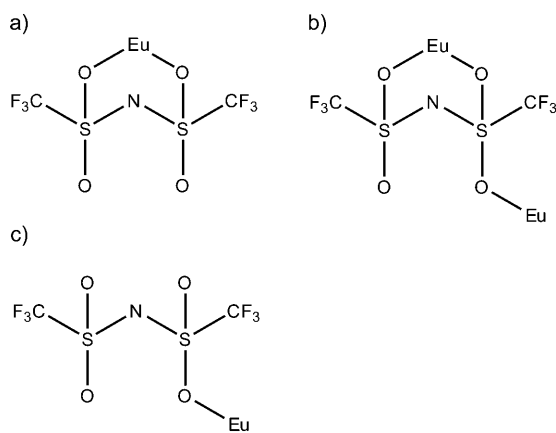
nen). Die Kristallisation von Imidazolium-Salzen ist infolge der ausgeprägten Ladungsdelokalisierung und Asymmetrie der nahezu planaren Kationen häufig gehemmt.<sup>[14]</sup> Eine Flüssigkeit der Zusammensetzung „[C<sub>4</sub>mim][Eu(Tf<sub>2</sub>N)<sub>5</sub>]“ zeigte keinerlei Tendenz zur Kristallisation. Bei –50 °C konnte lediglich ein Glasübergang beobachtet werden. Durch Anwendung ausgefeilter Kühlprozeduren kristallisiert [C<sub>4</sub>mim][Eu(Tf<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>] aus, wobei eine Schmelze von [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] zurückbleibt. Eine Lösung von 1 mol [C<sub>4</sub>mim][Eu(Tf<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>] in 1 mol [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] entspricht einem Eutektikum im Phasendiagramm. Demgegenüber handelt es sich bei **1–3** um kongruent schmelzende Salze.

Einkristallstrukturanalysen von **1–3** zeigen für das Eu<sup>3+</sup>-Zentrum eine Koordinationsumgebung aus neun Sauerstoffatomen, die am besten als verzerrtes dreifach überdachtes trigonales Prisma angesehen werden kann (Abbildung 1). Die mittleren Sauerstoff-Europium-Abstände mit Werten von 244–245 pm liegen im Bereich von denjenigen typischer me-



**Abbildung 1.** Lokale Umgebung von Eu<sup>3+</sup> in a) [C<sub>4</sub>mpyr]<sub>2</sub>[Eu(Tf<sub>2</sub>N)<sub>5</sub>] (**3**) und b) [C<sub>3</sub>mim][Eu(Tf<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>] (**1**). CF<sub>3</sub>-Gruppen sind weggelassen; gelb S, rot O, blau N, grün Eu.

tallorganischer Komplexe der gleichen Koordinationszahl.<sup>[15]</sup> Die Sauerstoff-Umgebung des Eu<sup>3+</sup>-Kations wird im Falle von [C<sub>4</sub>mpyr]<sub>2</sub>[Eu(Tf<sub>2</sub>N)<sub>5</sub>] durch vier zweizählige Bis(trifluormethansulfonyl)amid-Liganden (siehe Schema 1 a) und einen einzähligen Liganden gebildet (Schema 1 c). Der einzählige Tf<sub>2</sub>N-Ligand nimmt im Hinblick auf die relative Orientierung seiner CF<sub>3</sub>-Gruppen zur S-N-S-Ebene eine *transoide* Konformation ein, die auch die stabilere Konfor-

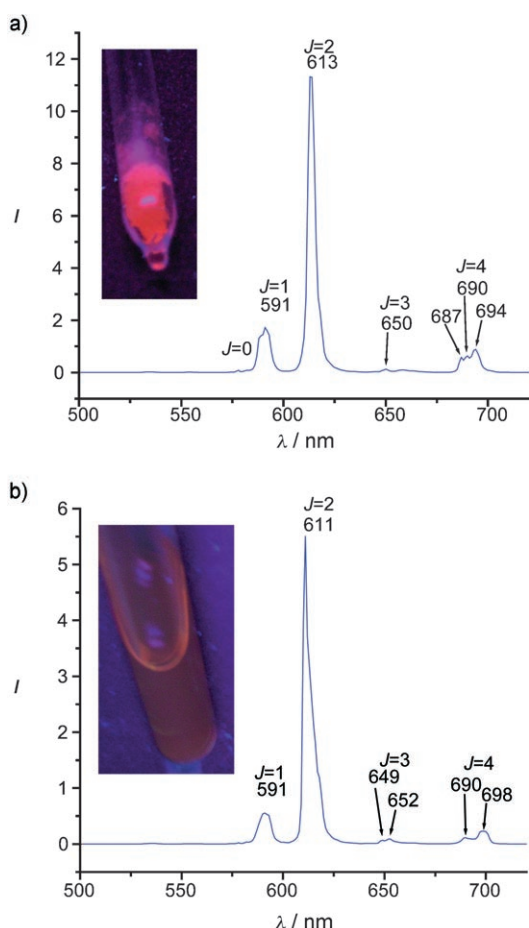


**Schema 1.** Koordinationsmodi des Tf<sub>2</sub>N-Liganden in den Verbindungen **1–3**.

mation des freien Tf<sub>2</sub>N-Anions ist.<sup>[16]</sup> Für die zweizähligen Liganden werden beide Konformationen beobachtet: Einer der vier Liganden nimmt die *cisoid*e, ein anderer die *transoid*e Konformation ein. Die beiden übrigen Liganden-Positionen zeigen eine gemischte Besetzung mit Tf<sub>2</sub>N sowohl in *cisoid*er als auch in *transoid*er Konformation. Während in [C<sub>4</sub>mpyr]<sub>2</sub>[Eu(Tf<sub>2</sub>N)<sub>5</sub>] (**3**) isolierte [Eu(Tf<sub>2</sub>N)<sub>5</sub>]<sup>2–</sup>-Einheiten vorhanden sind, finden sich in [C<sub>3</sub>mim][Eu(Tf<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>] (**1**) und in [C<sub>4</sub>mim][Eu(Tf<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>] (**2**) dimere Europium-Einheiten der Zusammensetzung [Eu<sub>2</sub>(Tf<sub>2</sub>N)<sub>8</sub>]<sup>2–</sup>. In **2** koordiniert einer der Tf<sub>2</sub>N-Liganden nicht nur zweizählig chelatisierend an ein Eu<sup>3+</sup>-Zentrum, sondern bildet auch eine Brücke zu einem benachbarten Eu<sup>3+</sup>-Zentrum, an das er einzählig koordiniert (Schema 1 b). Obwohl **1** und **2** sehr ähnliche Strukturen haben, nehmen die Tf<sub>2</sub>N-Liganden verschiedene Konformationen ein: In **1** zeigen alle Tf<sub>2</sub>N-Liganden bis auf einen die *transoid*e Konformation, dagegen liegen in **2** vier der fünf Tf<sub>2</sub>N-Liganden in der *cisoid*en Konformation vor. Die S-O-Abstände in **1–3** sind für die koordinierenden Atome im Durchschnitt etwa 0.03 Å größer als für die nicht-koordinierenden (1.43–1.47 gegenüber 1.42–1.44 Å). Die S-N-Abstände (*d*<sub>S-N</sub>) = 1.56–1.57 Å wie auch die S-N-S-Bindungswinkel (*∠*<sub>S-N-S</sub>) = 125–127° können mit den Werten ähnlicher Verbindungen verglichen werden.<sup>[17]</sup> Darüber hinaus stimmen sie gut mit Werten des freien Liganden überein.<sup>[18]</sup>

Die Raman-Spektroskopie eignet sich gut zur Beobachtung der Koordination von Tf<sub>2</sub>N an Metall-Kationen.<sup>[19]</sup> Die *v*<sub>s</sub>(SNS)-Banden von **1** und **2** liegen bei 754 und 752 cm<sup>–1</sup>. Im Falle des ungebundenen Tf<sub>2</sub>N<sup>–</sup> in den ionischen Flüssigkeiten [C<sub>3</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] und [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] werden die *v*<sub>s</sub>(SNS)-Banden bei viel kleineren Wellenzahlen gefunden (741 cm<sup>–1</sup>, siehe Hintergrundinformationen). Die *v*<sub>s</sub>(SO<sub>2</sub>)-Banden sollten noch empfindlicher auf die Komplexbildung reagieren, und in der Tat sind für **1** und **2** die Banden in zwei Signale bei 1115 und 1150 cm<sup>–1</sup> aufgespalten, während für [C<sub>3</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] und [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] die Schwingungen bei 1113 und 1136 cm<sup>–1</sup> bzw. 1115 und 1136 cm<sup>–1</sup> liegen.

Die Anregungs- wie Emissionsspektren von **1–3** zeigen die charakteristischen Übergänge für Eu<sup>3+</sup>-Ionen (Abbildung 2). Interessanterweise sehen die Emissionsspektren von **1–3** nahezu gleich aus; demgegenüber unterscheiden sich die Spektren der festen und der flüssigen Probe ein- und derselben Verbindung stark. Während in den Emissionsspektren der festen Proben alle <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>*J*</sub>-Übergänge (*J* = 0–4) sichtbar sind, scheinen die <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Übergänge bei den flüssigen Proben zu fehlen. Den Einkristallstrukturanalysen zufolge ist das Eu<sup>3+</sup>-Ion in **1–3** im festen Zustand von einem geringfügig verzerrten, dreifach überdachten Prisma aus Sauerstoffatomen umgeben, das in etwa *D*<sub>3h</sub>-symmetrisch ist. Im Falle idealer Symmetrie sollten die <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Übergänge nicht zu beobachten sein; wegen der Abweichung vom Idealfall werden diese Übergänge in festen Proben aber dennoch mit schwacher Intensität beobachtet. Im flüssigen Zustand werden die Intensitäten noch schwächer, was auf eine Änderung der lokalen Umgebung des Eu<sup>3+</sup>-Ions hindeutet. Der größte Unterschied in den Emissionsspektren zwischen festen und flüssigen Proben findet sich bei den <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub>-Übergängen: Im flüssigen Zustand besteht das Signal aus zwei über-



**Abbildung 2.** Emissionsspektrum von  $[\text{C}_3\text{mim}][\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_4]$  im a) festen und b) metastabilen flüssigen Zustand. Photos: Probe unter UV-Licht.

lappenden Komponenten bei 690 und 698 nm; im festen Zustand ist das Signal hingegen in drei Komponenten bei 687, 690 und 694 nm aufgespalten. Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied ist, dass im flüssigen Zustand die höhere Koordinationszahl 10 verwirklicht wird. Im Falle von **3** könnte dies leicht dadurch erreicht werden, dass der einzählige Ligand sich umorientiert und zweizählig chelatisierend koordiniert. Im Falle von **1** und **2** bestünde eine Möglichkeit darin, dass das „freie“ Sauerstoffatom, das chelatisierend verbrückend koordiniert, zu einem vierzähligen Liganden wird. Eine Koordinationszahl von 10 wäre in Übereinstimmung mit „x-ray absorption fine-structure“ (XAFS)-Studien ähnlicher Lösungen von  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen in  $\text{Tf}_2\text{N}$ -basierten ionischen Flüssigkeiten.<sup>[20]</sup> Der  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergang ist für die festen wie für die flüssigen Proben der intensivitätsstärkste; seine Linienbreite ist sehr klein und das Intensitätsverhältnis der  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ - und  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Übergänge hoch. Beides bedingt eine gute Farbreinheit der Emission. Das Intensitätsverhältnis der  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ - und  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Übergänge in den Emissionsspektren kann als ein Maß für die Asymmetrie der  $\text{Eu}^{3+}$ -Lage angesehen werden.<sup>[21]</sup>

Es ist allgemein akzeptiert, dass der Asymmetriefaktor umso größer ist, je stärker Europium mit seinen direkten Nachbarn wechselwirkt und je niedriger die  $\text{Eu}^{3+}$ -Lagesym-

metrie ist. Vergleicht man die Werte von 9.94 und 6.56 für festes bzw. flüssiges **1** sowie 8.36 bzw. 3.49 für festes und flüssiges **2** mit Werten für das  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion in unterschiedlichsten Umgebungen,<sup>[22]</sup> so scheint das  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion in den festen Proben eine niedrigere Lagesymmetrie und eine stärkere Wechselwirkung mit dem Liganden aufzuweisen als in den flüssigen. Für eine hydratisierte  $\text{Eu}^{3+}$ -Spezies würde man ein erheblich geringeres Intensitätsverhältnis und einen Asymmetriefaktor von etwa 0.63 erwarten.<sup>[23]</sup> Schon vor längerem hat man bemerkt, dass Wasser, das in die Koordinationssphäre des oxophilen Lanthanoid-Kations eindringt, die Lumineszenz des Lanthanoids in ionischen Flüssigkeiten entscheidend beeinflusst. Typischerweise führt es zu einer verminderten Lebensdauer des angeregten Zustands und im Extremfall zu einer kompletten Lumineszenzlöschung.<sup>[24,3c,d]</sup> Für alle Proben wurde ein monoexponentieller Intensitätsabfall beobachtet, was dafür spricht, dass nur eine einzige  $\text{Eu}^{3+}$ -Spezies vorliegt. Die Europium( $^5\text{D}_0$ )-Lebensdauer von **1** für  $\lambda_{\text{ex,em}} = 394, 613$  nm im festen Zustand beträgt etwa 2.15 ms, im (metastabilen) flüssigen Zustand 1.66 ms (bei  $\lambda_{\text{ex,em}} = 393, 611$  nm). Für **2** liegen die entsprechenden Lebensdauern bei 2.21 (bei  $\lambda_{\text{ex,em}} = 394, 613$  nm) und 1.91 ms (bei  $\lambda_{\text{ex,em}} = 393, 611$  nm). Die kürzeren Lebensdauern des flüssigen Zustands rühren daher, dass es leichter im flüssigen als im festen Zustand ist, die Energie des angeregten Zustandes in Schwingungsenergie umzuwandeln. Zuvor waren für wasserfreie Lösungen von  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen in  $\text{Tf}_2\text{N}$ -basierten ionischen Flüssigkeiten Lebensdauern von 0.4 ms berichtet worden.<sup>[25]</sup> Die Lebensdauern von **1–3** sind im flüssigen Zustand bemerkenswert lang und scheinen nicht vom jeweiligen Kation abzuhängen, egal ob im festen oder flüssigen Zustand. Angesichts der hohen Europium-Konzentration der (zu 100% Eu-dotierten) Proben sind die Lebensdauern beachtlich, da bei solchen Konzentrationen häufig die strahlungslose Relaxation infolge von Konzentrationslöschung an Bedeutung gewinnt.

Die Salze  $[\text{C}_3\text{mim}][\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_4]$ ,  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_4]$  und  $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_5]$  sind die ersten f-Element-basierten ionischen Flüssigkeiten, die keine Stabilisierung des flüssigen Zustands durch neutrale Coliganden erfordern. Ihre Kristallisation ist stark gehindert, sodass **1** und **2** metastabile Flüssigkeiten selbst unterhalb von Raumtemperatur bilden. An **1–3** wird deutlich, wie entscheidend das Kation einer ionischen Flüssigkeit die Struktur und die gesamte Zusammensetzung bestimmt. Alle drei Verbindungen zeichnen sich durch hervorragende photophysikalische Eigenschaften aus (lange Lebensdauer des angeregten Zustands bei gleichzeitig hoher  $\text{Eu}^{3+}$ -Konzentration, geringe Linienbreite und hohe Farbreinheit), die **1–3** zu wertvollen Materialien für vielzählige Anwendungen machen könnten.

## Experimentelles

Experimentelle Details finden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 10. März 2008,

veränderte Fassung am 7. Juli 2008

Online veröffentlicht am 29. August 2008

**Stichwörter:** Europium · Ionische Flüssigkeiten · Lanthanoide · Lumineszenz · Röntgenbeugung

- [1] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123.
- [2] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [3] a) K. Driesen, P. Nockemann, K. Binnemans, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 395, 306; b) E. Guillet, D. Imbert, R. Scopelliti, J.-C. Bünzli, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4063; c) A. Babai, A.-V. Mudring, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6230; d) S. Arenz, A. Babai, K. Binnemans, K. Driesen, R. Giernoth, A.-V. Mudring, P. Nockemann, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 402, 75; e) P. Nockemann, E. Beurer, K. Driesen, R. Van Deun, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *Chem. Commun.* **2005**, 4345; f) A.-V. Mudring, A. Babai, S. Arenz, R. Giernoth, K. Binnemans, K. Driesen, P. Nockemann, *J. Alloys Compd.* **2006**, 418, 204.
- [4] J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2357.
- [5] „Ionic liquid technologies for utilization in nuclear -based separations“: K. E. Gutowski, N. Bridges, V. Cocalia, S. K. Spear, A. E. Visser, J. D. Holbrey, J. H. Davis, R. D. Rogers, *ACS Symp. Ser.* **2005**, 902, 33–48 (Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities).
- [6] A. I. Bhatt, I. May, V. A. Volkovich, D. Collison, M. Helliwell, I. B. Polovov, R. G. Lewin, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4934.
- [7] Ein aktueller Überblick: K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2592.
- [8] L. Dai, S. Y. Yu, Y. K. Shan, M. Y. He, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 237.
- [9] P. Nockemann, B. Thijs, N. Postelmans, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13658.
- [10] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, deGruyter, **2007**.
- [11] E. Imhof, K. Roth, G. Schmid, deutsches Patent: DE3108760, **1982**.
- [12] A. F. Kapustinskii, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1956**, 10, 283.
- [13] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnston, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 1636.
- [14] T. Timofte, S. Pitula, A.-V. Mudring, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10938.
- [15] M. Kawamura, S. Shimada, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 2162.
- [16] A.-V. Mudring, A. Babai, S. Arenz, R. Giernoth, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5621; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5485.
- [17] A. Babai, A.-V. Mudring, *Dalton Trans.* **2006**, 1826.
- [18] A. Haas, C. Klare, P. Betz, J. Bruckmann, C. Kruger, Y.-H. Tsay, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1918.
- [19] A. Babai, A.-V. Mudring, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3249.
- [20] C. Gaillard, I. Billard, A. Chaumont, S. Mekki, A. Ouadi, M. A. Deneke, G. Moutiers, G. Wipff, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8355.
- [21] R. Reisfeld, *Struct. Bonding (Berlin)* **1973**, 13, 53.
- [22] Zum Vergleich: Asymmetriefaktor (Punktsymmetrie) der Verbindung  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $C_2$ ) 9,  $\text{YPF}$  ( $C_{3v}$ ) 7.8,  $\text{YVO}_4$  ( $D_{2d}$ ) 6.2,  $\text{LOCl}$  ( $C_{4v}$ ) 3.2. Aus: N. P. Efryushina, N. S. Poluektov, N. I. Smirdova, E. A. Zhikhareva, *J. Appl. Spectrosc.* **1977**, 26, 52.
- [23] I. V. Barsukov, E. N. Kabaeva, V. V. Syt'ko, S. D. Umreiko, *J. Appl. Spectrosc.* **2003**, 70, 470.
- [24] I. Billard, S. Mekki, C. Gaillard, R. Hesemann, G. Moutiers, C. Mariet, A. Labet, J. C. Bünzli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1190.
- [25] R. Nagaishi, M. Arisaka, T. Kimura, Y. Kitatsuji, *J. Alloys Compd.* **2007**, 431, 221.