

Stränge, Schichten und Netze in Selten-Erd-Dicarboxylaten

Inaugural – Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Holger Flemig

aus Neuß

Köln 2006

Tag der mündlichen Prüfung: 24.04.2006

Berichterstatter: Prof. Dr. Gerd Meyer
Prof. Dr. Axel Klein

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. Ladislav Bohatý

Schriftführer: Priv. Doz. Dr. Müller-Buschbaum

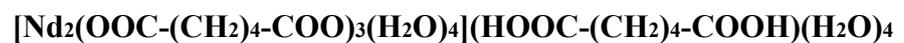
Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von August 2002 bis Oktober 2005 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt.

Meinen Eltern

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue Selten-Erd-Carboxylate synthetisiert und mittels röntgenographischer Methoden strukturell charakterisiert. Auf Grund ihrer Flexibilität weisen die Verbindungen der Mono-, und Dicarbonsäuren eine große Strukturvielfalt auf. Selten-Erd-Mono- und -Dicarboxylate sind sowohl für die angewandte- wie auch für die Grundlagenforschung von Interesse, da sie oftmals ihre spezifischen katalytischen, adsorptiven, magnetischen oder optischen Eigenschaften den Schichtstrukturen und Netzwerken mit offenen Kanälen und Hohlräumen verdanken.

Es konnten folgende Verbindungen kristallisiert und ihre Kristallstrukturen aufgeklärt werden:



Tridentate-bridging-koordinierende Carboxylatgruppen verknüpfen die Neodymatome zu Dimeren und diese Dimeren miteinander zu Bändern. Die Bänder werden über bidentate-chelating-koordinierende Säureanionen weiter zu Schichten und diese zu einem Raumnetz verknüpft. Im Falle des $[\text{SE}(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_5](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (SE = Gd, Er) bilden sich Ketten, da ein Säureanion bidentate-chelating zwei Selten-Erd-Atome koordiniert. Der Ladungsausgleich erfolgt durch (NO_3) -Gegenanionen.

$[\text{SE}(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COO})(\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COO})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (SE = Pr, Nd) bildet eine sehr dichte Struktur. Tridentate-bridging und bidentate-bridging koordinierende Säureanionen formen Ketten, welche ihrerseits zu Schichten und diese zu einem Raumnetz verknüpft sind.

In die sich bildenden Kanälen werden nichtdeprotonierte Säuremoleküle eingelagert. In der Struktur von $[\text{SE}_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ (SE = Ho, Er, Tm) verknüpfen tridentate-bridging koordinierende Carboxylatgruppen zwei Selten-Erd-Atome zu Dimeren, welche zu

Strängen verbrückt werden. In die entstehenden Kanäle wird, wegen ihres kleinen Durchmessers, kein Kristallwasser eingelagert. $[\text{Pr}(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH})]$ und

$[\text{SE}(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (SE = Pr, Nd) wurden aus alkoholischer Lösung kristallisiert.

Tridentate-bridging koordinierende Carboxylatgruppen (und im Falle von $[\text{Pr}(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH})]$ eine koordinierende NH_2 -Gruppe) bilden Stränge, welche durch Wechselwirkungen der aromatischen Ringe zu Schichten verbunden werden.

Die Kristalle $[\text{Er}_x\text{Pr}_{(2-x)}(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$ (x = 0,235; 0,73; 1,11) zeigen unterschiedliche Grün- bzw. Gelbfärbungen. Die Einkristallstrukturen wurden mittels röntgenographischen Methoden bestimmt. Darüber hinaus wurden die Proben mittels UV-Spektroskopie und AAS untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Kristalle statistisch verteilt Erbium- neben Praseodymatomen enthalten.

Abstract

In the course of the work presented in this thesis, new rare earth carboxylates were synthesized and their structures were characterized via single crystal X-ray crystallography. Subject to their conformational flexibility, aliphatic dicarboxylates exhibit a wide variety of structures of all dimensionalities. Rare-earth mono- and dicarboxylates have been the subject of great interest both in basic and applied research. These materials often owe their specific catalytic, sorptive, magnetic or optical properties to open channels, layers or networks.

The following compounds were crystallized and their single –crystal structure were investigated: $[\text{Nd}_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4\text{-COO})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4\text{-COOH})(\text{H}_2\text{O})_4$ Tridentate bridging carboxylate groups coordinating to two different erbium atoms lead to dimers that are additionally linked with other dimers forming strands. The strands furthermore are interconnected via bidentate chelating acid anions resulting in layers which leads to a three dimensional network.

In the case of $[\text{RE}(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4\text{-COO})_3(\text{H}_2\text{O})_5](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Er}$) the structure consists of one-dimensional cationic chains; one acid anion coordinates two rare earth atoms in the bidentate chelating mode, resulting in the formation of infinite chains. The charge is balanced by the counterion (NO_3).

In the structure of $[\text{RE}(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_5\text{-COO})(\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5\text{-COO})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}$) tridentate bridging and bidentate bridging carboxylate groups form rather dense structures in which chains are bridged to layers and networks. Acid molecules fill the formed channels. In the case of $[\text{RE}_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_5\text{-COO})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{RE} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) tridentate bridging carboxylate groups coordinating to two rare earth atoms lead to dimers that are additionally linked with other dimers forming strands. The channels that are thereby formed between the strands are rather small in diameter. They are not containing any un-coordinated water.

$[\text{Pr}(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH})]$ and $[\text{RE}(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}$) are produced from alcoholic solutions. Tridentate bridging carboxylate groups (and in the case of $[\text{Pr}(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH})]$ one coordinating NH-group) are forming strands. These strands are interconnected via aromatic interaction resulting in layers.

The crystals of $[\text{Er}_x\text{Pr}_{(2-x)}(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2\text{-COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$ ($x = 0,235; 0,73; 1,11$) are coloured in different green and yellow typs. The single crystal structures were investigated via X-ray crystallography. Furthermore the compounds were characterised via UV spectroscopy and investigated with AAS. It was shown that the crystals contain statistically disordered Erbium and Praseodymium atoms.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
Historisches.....	1
Motivation.....	4
2. Grundlagen.....	5
Ewald'sche Konstruktion.....	6
Rechenmethoden.....	7
Messmethoden.....	9
Strukturlösung und -verfeinerung.....	10
Kristallwachstum.....	15
Reaktionen unter solvothermalen Bedingungen.....	17
Arbeitsweise.....	20
Gelkristallisation.....	21
Arbeitsweise.....	22
Dicarbonsäuren.....	23
Verknüpfungsmotive von Dicarbonsäuren in Salzen.....	25
Bestimmung der optimalen pH-Werte und Konzentrationen.....	26
3. Adipinate.....	29
[Nd ₂ (Adi) ₃ (H ₂ O) ₄](AdiHH)(H ₂ O) ₄	31
Synthese.....	31
Strukturlösung und -verfeinerung.....	31
Strukturbeschreibung.....	33
[Gd(Adi)(H ₂ O) ₅](NO ₃)(H ₂ O) und [Er(Adi)(H ₂ O) ₅](NO ₃)(H ₂ O).....	38
Synthese.....	38
Strukturlösung und -verfeinerung.....	38
Strukturbeschreibung.....	41
Diskussion.....	45
4. Pimelinate.....	46
Synthesen.....	46
Strukturlösung und -verfeinerung.....	48
[Pr(Pim)(PimH)(H ₂ O)](H ₂ O).....	52

Strukturbeschreibung.....	52
[Nd(Pim)(PimH)(H ₂ O)](H ₂ O).....	57
Kristallographische Probleme.....	57
Strukturbeschreibung.....	57
[SE ₂ (Pim) ₃ (H ₂ O) ₄] (SE = Ho, Er, Tm).....	64
Strukturbeschreibung.....	64
Diskussion	70
5. 3-Amino-Benzoate.....	74
Aminobenzoesäure	74
Synthesen.....	75
Strukturlösung und -verfeinerung.....	76
[Pr(OOC-C ₆ H ₄ -NH ₂)(OOC-C ₆ H ₄ -NH)].....	79
Strukturbeschreibung.....	79
[SE(OOC-C ₆ H ₄ -NH ₂) ₃ (H ₂ O)] (SE = Pr, Nd)	85
Strukturbeschreibung.....	85
Diskussion	93
6. Untersuchungen zur Gewinnung von bimetalischen Succinaten.....	96
Darstellung.....	96
Charakterisierung.....	97
[Er _x Pr _{2-x} (Suc) ₃ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) (x = 0,235; 0,73; 1,11).....	100
Diskussion	103
7. Zusammenfassung und Ausblick	106
8. Literaturverzeichnis.....	109
Anhang	114
Dank	116

Einleitung

Historisches

[1, 2, 3, 18, 21] Die Lanthanoide (Cer bis Luthetium) sind den Elementen Scandium (Sc), Yttrium (Y) und Lanthan (La) sehr ähnlich und werden mit ihnen zusammen als Selten-Erd-Elemente bezeichnet. Ihre Oxide werden Seltene Erden genannt. Die Bezeichnung „Selten“ beruht auf der historischen Tatsache, dass die Lanthanide zuerst in seltenen Mineralien entdeckt wurden, die Elemente sind allerdings nicht besonders selten. "Erde" ist ein alter chemischer Begriff für oxidische Mineralien.

Lanthanide kommen in der Erdkruste in über 200 Mineralien vor, wobei sie häufig als Silikate, Carbonate oder Phosphate vorliegen, allerdings eignen sich nur wenige zur kommerziellen Gewinnung der Metalle. Bemerkenswert ist die diffuse Verteilung der einzelnen Lanthanoide in den Mineralien, welche durch die Ähnlichkeit ihrer Ionenradien begründet ist und ihre Trennung erschwert. Diese Tatsache macht es möglich, die Herkunft bestimmter Mineralien anhand ihres charakteristischen Lanthanoidengehaltes zu ermitteln, und wird angewandt, um den Verlauf bestimmter Gesteinsschichten zu verfolgen.

Vorkommen

Die Weltjahresproduktion der Lanthanide beträgt insgesamt ca. 50 000 t. Die wichtigsten Lanthanoidmineralien sind Bastnäsit, Monazit und Xenotim, als potentiell abbauwürdige Mineralien gelten daneben noch Allanit, Apatit und Perowskit.

Bastnäsit, ein Lanthanoid-Fluoridcarbonat, LnFCO_3 das hauptsächlich in China (in den Eisenerzminen von Baotou in der Inneren Mongolei, in denen Bastnäsit als Nebenprodukt gefördert wird), den USA (Tagebauminen von Mountain Pass in Kalifornien), Zaire und auf Madagaskar gefunden wird, stellt momentan die wichtigste Quelle für die Lanthanidgewinnung dar.

Eine typische Verteilung der Seltenerdmetalle im Bastnäsit sieht wie folgt aus: Lanthan 33,2%, Cer 49,1%, Praseodym 4,3%, Neodym 12%, Samarium 0,8%, Europium 0,12%, Gadolinium 0,17%, Terbium 160 ppm, Dysprosium 310 ppm, Holmium 50 ppm, Erbium 35 ppm, Thulium 8 ppm, Ytterbium 6 ppm, Lutetium 1 ppm.

Monazit, ein Lanthanid-Thorium-Phosphat $(\text{Ln,Th})\text{PO}_4$, kommt in vielen Ländern vor. Da die Gewinnung der Lanthanoide aus den primären Monazitlagerstätten wegen geringer Konzentrationen und harten Begleitgesteins nicht rentabel ist, werden die durch

Verwitterungsprozesse entstandenen sekundären Lagerstätten, die sog. Monazitsande, zum kommerziellen Abbau genutzt. Diese Monazitsande sind in Westaustralien (Mt. Weld), Südafrika, Brasilien, Indien, Malawi, in der Türkei und in den USA zu finden. Im Monazit sind hauptsächlich Lanthan und die leichteren Lanthanoide enthalten, zusätzlich ca. 10% Thorium.

Die typische Verteilung der Seltenerdmetalle im Monazit sieht folgendermaßen aus: Lanthan 20%, Cer 43%, Praseodym 4,5%, Neodym 16%, Samarium 2,5%, Europium 0,1%, Gadolinium 1,5%, Terbium 0,05%, Dysprosium 0,6%, Holmium 0,05%, Erbium 0,2%, Thulium 0,02%, Ytterbium 0,1%, Lutetium 0,02%, Yttrium 2,5%, Thorium 9%

Xenotim ist ebenfalls ein Gemisch aus Lanthanoid-Phosphaten LnPO_4 , enthält aber im Gegensatz zum Monazit hauptsächlich Yttrium und die Yttererden. Die wichtigsten Xenotimvorkommen finden sich in Australien und Brasilien, weiterhin wird Xenotim als Nebenprodukt der Zinngruben in Indonesien, Malaysia und Thailand gefördert. Der typische Seltenerdmetallgehalt des Xenotims sieht wie folgt aus: Lanthan 0,5%, Cer 5%, Praseodym 0,7%, Neodym 2,2%, Samarium 1,9%, Europium 0,2%, Gadolinium 4%, Terbium 1%, Dysprosium 8,7%, Holmium 2,1%, Erbium 5,4%, Thulium 0,9%, Ytterbium 6,2%, Lutetium 0,4%, Yttrium 60,8%.

Trennung

Das Hauptproblem bei der Gewinnung der Lanthanoide ist deren Trennung. Hierfür können ausgenutzt werden:

Unterschiede in der Löslichkeit wurden bei den heute veralteten Verfahren wie der fraktionierten Kristallisation der Salze $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ oder der fraktionierten Fällung der Hydroxide $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ausgenutzt, die unterschiedliche Basizität kann für die fraktionierte Zersetzung der Nitrats ausgenutzt werden. Die unterschiedliche Tendenz zur Komplexbildung wird z.B. bei der Solventextraktion mit Tributylphosphat (TBP), bei der es zur Bildung von Addukten nach $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$ kommt, ausgenutzt. Allerdings wird die Solventextraktion heute nur noch selten verwendet, da mehrere hundert Einzeltrennungen mit technisch sehr aufwendigen Mischer-Scheider-Batterien nötig sind.

Heutzutage stellt der Ionenaustausch den wichtigsten Prozess zur Gewinnung der Lanthanoide dar: Mahlen der Erze, Lösen in 50%iger NaOH bei 150 °C unter Bildung von schwerlöslichem $\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Auflösen der Hydroxide in HNO_3 , Auftrennung mittels Ionenaustauschersäulen (z.B. auf Ammonium-Polystyrol-Sulfonat), abtrennen der einzelnen

Lanthanide mit Komplexbildnern wie z.B. EDTA und elektrochemischer Reduktion zur Gewinnung der Elemente.

Eigenschaften und Verwendung

Die Elemente sind silberweiße, relativ weiche (Ce z.B. wie Sn) Metalle, die an der Luft (z.T. erst bei Erhitzen) selbstentzündlich sind. Sie sind kräftige Reduktionsmittel. Die Schmelzpunkte liegen zwischen 900 und 1600°C. Die Lanthanoide bilden schwerlösliche Hydroxide, Phosphate, Carbonate, Sulfate und Fluoride.

Eine technisch leicht zugängliche Mischung, sogenanntes 'Cermischmetall', das aus Ce, La und Nd besteht, wurde früher in der Stahlindustrie als Sauerstoff-Getter eingesetzt. Heute wird für diesen Zweck elementares Calcium eingesetzt. Unter den Lanthanverbindungen findet La_2O_3 in hochbrechenden Gläsern, LaB_6 als Elektronen-Emitter für Elektronenmikroskope, La-dotiertes BaTiO_3 in PTC-Thermistoren (PTC = Positive Thermal Coefficient) als Überhitzungsschutz, La-dotiertes Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) als gutes Ferroelektrikum (z.B. in Kondensatoren) Verwendung.

Eines der wichtigsten Anwendungsgebiete von Cerverbindungen ist der Einsatz als Stabilisator und Sauerstoffspeicher für Katalysator-Träger (ca. 3,5% CeO_2 in Al_2O_3) in der Automobilindustrie. Eine Cer-Eisen-Legierung dient als Zündstein in Feuerzeugen. Ce-dotiertes Y-Aluminat (YAG = $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) findet in Bildschirmröhren und als Lasermaterial Verwendung, Neodym dotiertes YAG dient ebenfalls als Lasermaterial.

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, eines der besten Materialien für Permanentmagnete, ist allerdings nicht besonders temperatur- und korrosionsbeständig. Allgemein werden die Elemente Ce bis Eu in Magneten verwendet.

Von Promethium sind 35 Isotope bekannt, von denen jedoch keines stabil ist.

Samarium wird in Form intermetallischer Verbindungen mit Kobalt als Permanentmagnet verwendet (z.B. in Kleinstmotoren). Die beiden wichtigsten Verbindungen hierbei sind: SmCo_5 und $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Der Weltjahresbedarf beträgt ca. 2000 t.

Europiumverbindungen sind als Leuchtstoffe wichtig: Eu-dotiertes $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ dient als roter Leuchtstoff in Monitoren und Fernsehern, Eu-dotiertes Y_2O_3 wird in Energiesparlampen eingesetzt.

Gadoliniumverbindungen sind ebenfalls für optische Anwendungen (Leuchtstoffe, Laser) nützlich: $\text{Tb-Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ findet als grüner Leuchtstoff in Radarbildschirmen Verwendung.

Der Tb-dotierte YAG bzw. GGG ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, Gadolinium-Gallium-Granat) kommt in Magnetblasenspeichern zum Einsatz.

Des Weiteren wird Terbium in Form von Tb-Fe-Co-Legierungen für magnetooptische „Mini-Discs“ eingesetzt. Für wiederbeschreibbare CD's wird die Magnetisierung durch Überschreiten der Curie-Temperatur mittels eines Lasers gelöscht.

Die Elemente Dy bis Lu sind technisch von untergeordneter Bedeutung.

Motivation

Schon kurz nach der Isolierung der Selten-Erd-Elemente wurden Ende des 19ten Jahrhunderts die ersten Carboxylate in Form der Propionate und Butyrate synthetisiert. Seitdem sind Salze aliphatischer Monocarbonsäuren wie z. B. Acetate und Formiate, Dicarbonsäuren wie z. B. Malonate, Succinate und Phthalate und Salze von Hydroxy-, Mono-, Di-, oder Polycarbonsäuren, wie Mandelate, Malate, Salicylate oder Citrate untersucht worden [64, 65, 66, 67]. Als Charakterisierungsmethoden kamen aber zumeist nur IR- und NMR-Spektroskopie evl. in Kombination mit Elementaranalysen oder pulverdiffraktometrische Methoden zur Anwendung.

Die Selten-Erd-Verbindungen der Mono- und Dicarbonsäuren weisen eine große Strukturvielfalt auf. Diese reicht von einfachen monomeren Einheiten in z.B. SE-Benzoeaten [54] bis hin zu dreidimensionalen Netzwerken in SE-Succinaten, Adipinaten oder Pimelaten. Mit 0 bis 5 CH_2 -Einheiten zwischen den α - und ω -Carboxylat-Endgruppen bilden sich Schichtstrukturen und Netzwerke mit offenen Kanälen und Hohlräumen, die mehr oder weniger nicht-koordinierende Lösemittelmoleküle enthalten und oftmals die spezifischen katalytischen, adsorptiven, magnetischen oder optischen Eigenschaften bestimmen. Daher haben die Lanthanidcarboxylate als mögliche poröse Materialien für technische und industrielle Prozesse in letzter Zeit erneut das Interesse der Forschung [44, 45, 63, 68, 69, 70, 71] geweckt, da sich z.B. durch Variation der eingelagerten Teilchen die Eigenschaften der Verbindungen steuern lassen sollten. Dies und die rasante Entwicklung der Methoden, insbesondere durch Verkürzung der Messzeiten, der Einkristallstrukturbestimmung hat dazu geführt, dass seit Ende der 90iger Jahre die Zahl der mittels einkristalldiffraktometrischer Methoden strukturell untersuchten Selten-Erd-Carboxylate stark zugenommen hat.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Darstellung und strukturellen Charakterisierung neuer Selten-Erd-Carboxylate. Und hierbei besonders mit der Frage, ob sich durch den Einsatz dieser komplexen Anionen vermehrt azentrische Kristallstrukturen bilden, die nichtlineare optische Eigenschaften zeigen.

Grundlagen

[4, 5, 7, 8] Ein Feststoff kann dann als kristallin betrachtet werden, wenn sich eine bestimmte Anordnung von Atomen oder Ionen translatorisch in alle drei Raumrichtungen unendlich ausbreitet.

Trifft elektromagnetische Strahlung, deren Wellenlänge in der gleichen Größenordnung wie die interatomaren Abstände im Kristall liegen muss, auf einen Kristall, wird sie am Kristallgitter gebeugt. Strahlung solcher Wellenlängen findet sich im Bereich der Röntgenstrahlung. Dieser 1912 von *Max von Laue (1879-1960)* entdeckte Beugungseffekt begründete die moderne Kristallographie, die es möglich macht, räumliche Strukturen kristalliner Verbindungen sehr exakt zu bestimmen.

Um die Strukturaufklärung mittels Röntgenstrahlung beschreiben zu können, ist es sinnvoll, die Beugung von Röntgenstrahlen als Reflexion des Strahles an einer Netzebenenschar anzusehen. Trifft ein kohärenter monochromatischer Röntgenstrahl unter dem Winkel θ (Glanz- oder Braggwinkel) auf eine Netzebenenschar, deren einzelne Ebenen im Abstand d parallel zueinander angeordnet sind, so erfolgt positive Interferenz immer dann, wenn die Bragg'sche Gleichung

$$2n\lambda = d \sin \theta$$

mit $n = \text{ganze Zahl}; \lambda = \text{Wellenlänge}$

erfüllt ist.

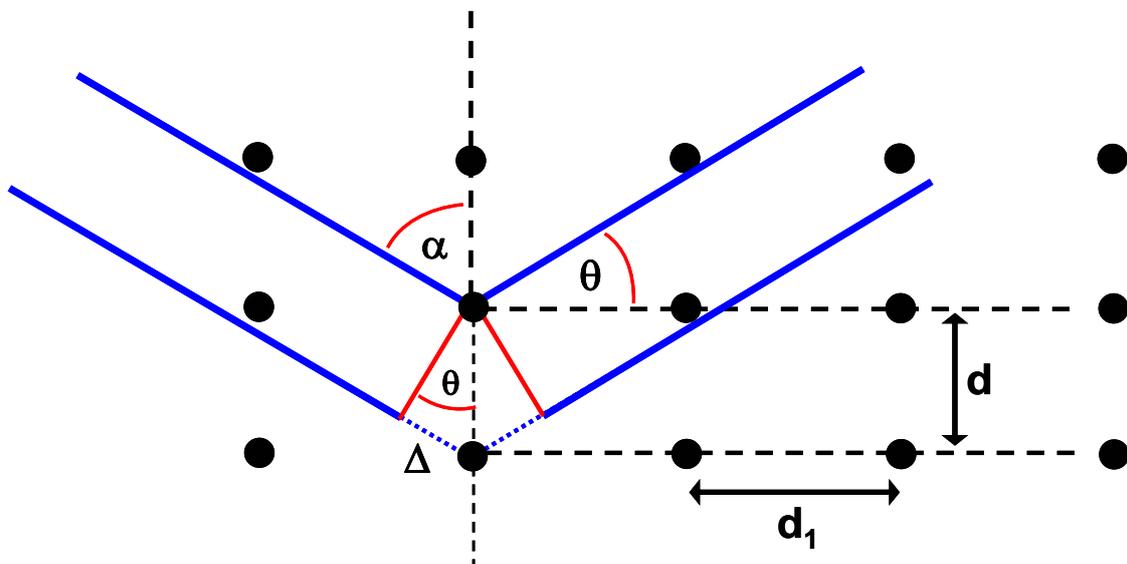


Abbildung 1: Graphische Darstellung der Bragg-Bedingung.

Zur Beschreibung von Beugungsphänomenen ist die *Bragg'sche* Beziehung in der Regel ausreichend. Das bei geeigneter Durchstrahlung eines Kristalls entstehende Beugungsbild zeigt nicht die tatsächliche räumliche Struktur des Kristalls (z.B. das Kristallgitter), wie wir es bei einer mikroskopischen Aufnahme erhalten würden. Vielmehr zeigt das Beugungsbild eine Struktur, die reziprokes Gitter genannt wird. Die Bragg-Bedingung lässt sich mathematisch in eine Form bringen, die eine einfache Konstruktion des Glanzwinkels ϑ erlaubt, bei dem die konstruktive Interferenz auftritt; und zwar in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Röntgenlichtes λ sowie des Netzebenenabstandes d :

$$\sin \vartheta = \frac{\lambda}{2d} = \frac{2\pi\lambda}{2\pi 2d} = \frac{\lambda}{d}$$

Ewald'sche Konstruktion

Um die Aussage der letzten Gleichung zu verdeutlichen, hat der Physiker *Peter Paul Ewald* (1888-1985) eine geometrische Konstruktion erdacht, aus der man ohne weitere Rechnung ablesen kann, wie ein Kristall zum einfallenden Strahl ausgerichtet werden muss, damit sich eine bestimmte Netzebenenschar (hkl) in Reflexionsstellung befindet und in welcher Richtung dann der gebeugte Strahl zu finden ist (siehe Abbildung 2). Die Verlängerung des Primärstrahls endet definitionsgemäß im Ursprung des reziproken Gitters, um den Ausgangspunkt dieses Strahls wird ein Kreis mit dem Radius $1/\lambda$ geschlagen. Alle Punkte des reziproken Gitters, die auf dem Kreisbogen liegen erfüllen die Interferenzbedingungen und führen zu detektierbaren Reflexen. Um weitere Punkte in Reflexionsstellung zu bringen, ist eine Drehung des Kristalls notwendig. Reziproke Gitterpunkte, welche außerhalb der Grenzkugel (Radius $2/\lambda$) liegen, können nie in Reflexionsstellung gebracht werden. Abbildung 2 verdeutlicht diese Zusammenhänge für den zweidimensionalen Fall. Alle Reflexe innerhalb der Grenzkugel sind nur dann zugänglich, wenn der Kristall in jede Raumrichtung frei drehbar ist. Diese Bedingung hat starken Einfluss auf den apparativen Aufbau von Röntgenexperimenten und Messmethoden.

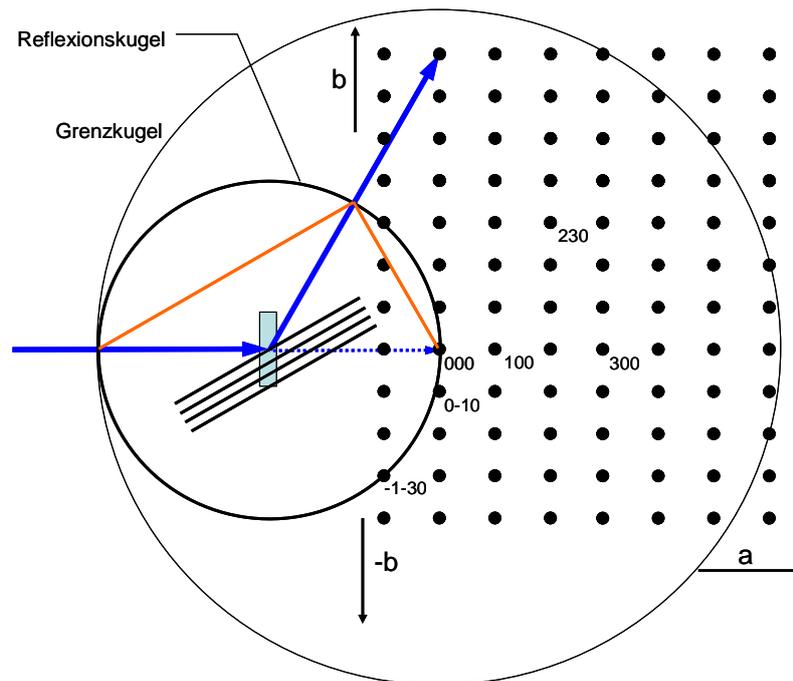


Abbildung 2: Projektion der Ewaldkugel in die Ebene.

Rechenmethoden

Aus Beugungsexperimenten sind die Gitterkonstanten der Elementarzelle, deren Metrik und die Intensitätsverteilung der Reflexe zugänglich. Die Intensität der gebeugten Strahlung ist abhängig von der Anordnung der Atome im Kristall und von deren Beugungsvermögen. Die Beziehung zwischen der Atomanordnung im Kristall und der Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung wird für die Bestimmung der Kristallstruktur über den Strukturfaktor F_{hkl} berücksichtigt:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1} f_j \exp(-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) = |F_{hkl}| \exp(i\phi)$$

mit	f_j	Atomformfaktor des j-ten Atoms
	hkl	Miller'sche Indizes
	x_j, y_j, z_j	Koordinaten des j-ten Atoms
	ϕ	Phasenwinkel

Außerdem gilt, da die Intensitäten der Beugungsreflexe proportional dem Quadrat des Strukturfaktors sind:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \exp(i\phi)$$

Wird berücksichtigt, dass es die Elektronen sind, die die Röntgenstrahlung beugen, lässt sich der Strukturfaktor als eine (Elektronen-)Dichtefunktion formulieren:

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \exp(2\pi i(hx + ky + lz)) d\tau$$

mit V Volumen der Elementarzelle
 $\rho(x, y, z)$ Elektronendichte
 $d\tau$ Volumenelement

Die Maxima der obigen Gleichung entsprechen formal den Atomlagen und sind durch Fouriertransformation zugänglich:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp(-2\pi i(hx + ky + lz))$$

Atomkoordinaten können allerdings nicht direkt durch die Messung der gebeugten Intensitäten gewonnen werden. Die Reflexe im Röntgen-Diffraktionsbild liefern nur die Beträge der komplexzahligen Interferenzsignale (genauer: der Strukturfaktoren) und deshalb nicht die Information über die Phasenverschiebungen der Teilstrahlen. Da die gemessenen Intensitäten proportional dem Quadrat der Strukturfaktoren sind, gehen alle Informationen über deren Phasen verloren, und der komplexe Teil der obigen Gleichung lässt sich nicht analytisch lösen.

Für die zur Bestimmung einer realen Kristallstruktur nötige Lösung des Phasenproblems stehen verschiedene Methoden zur Verfügung.

Bei der **Pattersonmethode** kommt eine modifizierte Fourierreihenentwicklung zum Einsatz. Dabei werden nicht die komplexen Strukturamplituden, sondern deren Quadrate als Fourierkoeffizienten eingesetzt:

$$P(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos(2\pi(hx + ky + lz))$$

Als Ergebnis werden Vektoren erhalten, an deren Enden sich die Intensitätsmaxima wieder finden lassen. Die Anwendung der Pattersonmethode ist nur dann sinnvoll, wenn sich nur wenige Schweratome in der Elementarzelle befinden und deren Streuvermögen jenes der

anderen Atome deutlich übersteigt, so dass anhand dessen eine eindeutige Festlegung der Schweratome möglich ist.

Eine weitere Methode zur Lösung des Phasenproblems sind die von *Hauptmann* und *Karle* entwickelten **Direkten Methoden**. Hierbei handelt es sich um eine Methode zur (direkten) Umwandlung von I_{hkl} in F_{hkl} . Weil bei zentrosymmetrischen Strukturen der Phasenwinkel nur 0° oder 180° betragen kann, wird aus dem Phasenproblem ein Vorzeichenproblem. Dieses lässt sich durch die Tripelpunktbeziehung von Sayre

$$\text{sign}(F_{hd}) \approx \text{sign}(F_{h'k'l'}) \text{sign}(F_{h-h'k-k'l-l'})$$

auf ein rechnerisch lösbares Maß reduzieren. Durch die systematische Variation des Vorzeichens lässt sich nun die Gleichung der Elektronendichtefunktion lösen. Das Ergebnis besteht aus den Koordinaten aller Atome. Die Arbeiten von Hauptmann und Karle wurde im Jahre 1985 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Messmethoden

[15, 16, 17] Zur Messung wird der ausgewählte Kristall in einer Glaskapillare auf einem Goniometerkopf befestigt und im Röntgenstrahl justiert. Während der Messung werden einzelne Bilder (*frames*) unter verschiedenen Orientierungen des Kristalls bezüglich des Primärstrahls und des Detektors aufgenommen. Dazu wird die durch den Kristall abgebeugte Strahlung mit einem Flächenzählers (*Image Plate*) detektiert und mit Hilfe eines Lasers ausgelesen. Die verwendete *Image Plate* besteht aus, mit Eu^{2+} -Ionen dotiertem, BaBrF. Röntgenstrahlung promoviert ein Elektron eines Eu^{2+} -Ions in einen angeregten Zustand. Dieser zeichnet sich durch eine erhebliche Lebensdauer aus, so dass die Informationen durch sog. Elektronen-Loch-Paare gespeichert werden. Zum Auslesen der Informationen (Lage und Intensität der Reflexe) wird ein Laser verwendet. Durch das Abtasten der *Image Plate* mit einem Laser kommt es zur induzierten Emission von elektromagnetischer Strahlung im blaugrünen Bereich. Diese emittierte Strahlung wird mittels einer Photodiode detektiert. Die Bildplatte lässt sich mit weißem Licht löschen und steht danach für weitere Messungen zur Verfügung.



Abbildung 3 Einkristalldiffraktometer (Imag-Plate-Diffraktometer; STOE, IPDS I (links) und IPDS II (rechts))

Die gespeicherten Informationen bezüglich der Lage, Intensität und Orientierung des Kristalls zum Primärstrahl und Detektor werden zusammenfassend gespeichert. Zur Bestimmung der Kristallstruktur werden im ersten Schritt der Rechnung die Reflexe nach Intensität und Lage der Ewaldkugel zugeordnet. Aus den dadurch erkennbaren einzelnen Netzebenenscharen werden drei ausgewählt, um aus deren Beziehung zueinander die Laue-Symmetrie und die Dimensionen der Zellkonstanten ableiten zu können. Mit diesen neu gewonnenen Informationen lassen sich durch Integration alle benötigten Informationen zur Strukturlösung und -verfeinerung gewinnen. Bei diesem Verfahren werden viele Reflexe simultan detektiert. Im Vergleich mit anderen Verfahren (z.B. Vierkreis-Diffraktometer) sind dadurch kurze Messzeiten realisierbar. Für einen vollständigen Datensatz werden ca. 100 Belichtungen durchgeführt, jede mit einem um einen kleinen Winkel gedrehten Kristall.

Strukturlösung und -verfeinerung

Das unter Zuhilfenahme *Direkter Methoden* oder der *Pattersonmethode* berechnete erste Modell der Struktur weist auf Grund von Unzulänglichkeiten der Lösungsmethoden, der Bestimmung von Elektronendichtemaxima aus Fouriersynthesen und auf Grund von Baufehlern des realen Kristalls noch Fehler auf. Es ist darüber hinaus in aller Regel noch unvollständig, daher schließt sich an die Strukturlösung die Strukturverfeinerung an. Sie basiert auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Hierbei wird das Strukturmodell durch wiederholtes Durchlaufen der Verfeinerungsrechnung mit geänderten Parametern optimiert. Diese Verfeinerung basiert auf der Gleichung der Strukturformfaktoren. Durch Vergleich der

berechneten Werte für $F_c(hkl)$ mit $F_0(hkl)$ ergibt sich anschaulich die Gleichung der Fehlerquadrate:

$$D = \sum \left(|F_0(hkl)|^2 - |F_c(hkl)|^2 \right)^2$$

Als Kriterium dient hierfür die Minimalisierung der Fehlerquadrate D . Als Indikator für die Güte der Strukturverfeinerung wird der Übereinstimmungsfaktor R („ R -Wert“) verwendet:

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

herangezogen. Die notwendigen Wichtungen werden durch den wR -Wert berücksichtigt. In diesen gehen die bei der Verfeinerung minimalisierten Fehlerquadratsummen direkt ein. Wird gegen F_0^2 verfeinert, lässt er sich wie folgt ausdrücken:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w D_2^2}{\sum_{hkl} w (F_0^2)^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_0^2)^2}}$$

Der sogenannte „Goodness of Fit“ ist ein weiteres Qualitätsmerkmal der Strukturverfeinerung und ist folgendermaßen definiert:

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w D^e}{m - n}}$$

Weitere Fehlerquellen, und damit die Notwendigkeiten zu Korrekturen, bei der Strukturlösung und -verfeinerung ergeben sich durch verschiedene physikalische Prozesse.

Einer davon ist die **Extinktion**, in der Physik ein Begriff für die Abschwächung der Intensität von Wellen, insbesondere von Strahlung beim Durchgang durch Materie. Die der Extinktion zugrunde liegenden Prozesse sind Streuung und Absorption. Bei der Absorption wird durch Wechselwirkung mit Materie ein Teil der einfallenden Energie in eine andere Energieform umgewandelt; bei der (elastischen) Streuung ändert sich die Ausbreitungsrichtung, bei der

unelastischen Streuung ist die Ablenkung mit einem Energieverlust verknüpft. Die Intensität nimmt entsprechend dem Lambert'schen Gesetz nach

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

exponentiell mit der im Medium zurückgelegten Distanz ab.

Unter Extinktion von Röntgenstrahlen in Kristallen wird der Intensitätsverlust durch Reflexion als Sekundärestinktion und die durch Interferenz zwischen einfallendem und doppelt reflektiertem Strahl hervorgerufene Schwächung als Primärestinktion bezeichnet.

In der Strukturverfeinerung kann dieser Effekt durch Einbeziehen des Extinktionskoeffizienten ε berücksichtigt werden:

$$F_c(\text{korr}) = \frac{F_c}{\sqrt[4]{1 + \varepsilon \cdot \frac{F_c^2 \lambda^3}{\sin 2\theta}}}$$

Weitere physikalische Effekte, die zur Absorption der Röntgenstrahlung beitragen, sind der photoelektrische Effekt (*allgemeiner Begriff für die Bildung und Freisetzung von elektrisch geladenen Teilchen aus Materie, wenn diese mit elektromagnetischer Strahlung bestrahlt wird*), der Auger- (*es erfolgt innerhalb des Atoms ein strahlungsloser Übergang zwischen verschiedenen Energieniveaus (innerer Photoeffekt), wobei es zur Emission eines äußeren Elektrons mit hoher Energie kommt (auch Auger-Elektron)*) und der Compton-Effekt (*Röntgenstrahlung wird bei Durchgang durch Materie unter Vergrößerung der Wellenlänge gestreut*). Diese wachsen mit der 4. Potenz der Ordnungszahl und mit der 3. Potenz der Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Bei der **numerischen Absorptionskorrektur** werden daher für jeden Reflex die Wellenlänge für den ein- und ausfallenden Strahl aus dem Kristallformat und seiner Orientierung berücksichtigt.

Die zur genauen Bestimmung der Kristallstruktur notwendige Drehung des Kristalls ist die Ursache für eine weitere Fehlerquelle. Für verschiedene reziproke Gitterpunkte hat eine konstante Winkelgeschwindigkeit ω bei der Kristalldrehung unterschiedliche Verweildauern beim Durchdringen der Ewaldkugel zur Folge. Dies wiederum hat einen Einfluss auf die Reflexintensität. Daher müssen die Reflexe entsprechend ihrer effektiven Bahngeschwindigkeit skaliert werden. Diese Anpassung wird **Lorenzkorrektur** genannt.

Eine weitere wichtige Korrekturfunktion betrifft den Atomformfaktor selbst. Der Atomformfaktor f_j hängt vom Streuvermögen der Atome, welcher proportional zur Elektronendichte ist, vom Beugungswinkel θ und von der Wellenlänge λ ab. Er beschreibt aber das Streuvermögen eines ruhenden Atoms oder Ions. Schwingungen um die Ruhelage der Teilchen, ausgelöst durch die Wärmebewegung der Atome, und der daraus resultierenden Beeinflussung der Atomformfaktoren werden durch den Debye-Waller-Faktor B_j , der dem mittleren Auslenkungsquadrat u_j^2 des Atoms j senkrecht zur reflektierenden Netzebene proportional ist, berücksichtigt.

$$B_j = 8\pi \overline{u_j^2}$$

Diese Form des Debye-Waller-Faktor gilt jedoch nur für den Fall, dass die rücktreibenden Kräfte in allen Richtungen gleich groß sind – diese sind im allgemeinen jedoch richtungsabhängig, so dass die thermische Bewegung eines Atoms durch ein Ellipsoid und nicht durch eine Kugel beschrieben werden kann.

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \exp\left(2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)\right) = \sum |F_{hkl} \exp(i\phi)|$$

x_j, y_j, z_j	Atomkoordinaten des Atoms j
h, k, l	Miller'sche Indizes
ϕ	Phasenwinkel
F_{hkl}	Strukturfaktor
B_j	Debye-Waller-Faktor des Atoms j
θ	Bragg'scher Beugungswinkel
f_j	Atomformfaktor des Atoms j

Anstelle von B wird häufig der **Temperaturfaktor** U benutzt.

$$U = u^2 = \frac{B}{8\pi^2}$$

Zur Berücksichtigung der Anisotropie der thermischen Bewegung der Gitteratome wird der Exponentialausdruck durch den „anisotropen Temperaturfaktor“ (T_{anis}) ersetzt, der die Temperaturkoeffizienten U in sechs richtungsabhängige Tensorkomponenten U_{ij} aufgliedert.

$$T_{anis} = \exp\left(-2\pi^2 \left(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}lhc^*a^* \right)\right)$$

Neben den isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren werden häufig auch „äquivalente“ Temperaturfaktoren verwendet

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{23}bcb^*c^* \cos \alpha + 2U_{13}aca^*c^* \cos \beta + 2U_{12}aba^*b^* \cos \gamma \right)$$

Kristallwachstum

[9, 10, 11, 14] Unter Kristallwachstum wird das kontinuierliche Wachstum eines Keims bis zum fertigen Kristall verstanden.

Bei Übersättigung von Lösungen, verursacht durch z.B. Verdunstung des Lösungsmittels oder Abkühlung und bei Unterkühlen von Schmelzen, scheiden diese viele Keime als Festkörper aus (strukturbildende Selbstorganisation). Der Durchmesser eines Keims beträgt ca. 100 Ångström (Å) = 0,00001 mm. An diesen Keim lagern sich weitere Kristallbausteine (Atome, Ionen, Kationen oder Moleküle) an. Der Kristall wächst somit weiter durch gerichtete Anlagerung (auch bezeichnet als "vektorielle Apposition"), indem sich das Grundmuster ständig wiederholt. Hat der Keim eine bestimmte Größe erreicht, wird von einem Cluster gesprochen. Der Einbau von Atomen geschieht meist nicht allseitig gleichmäßig, im allgemeinen verschieben sich die günstigsten Grenzflächen parallel nach außen. Die Größe einer bestimmten Fläche hängt somit von ihrer Wachstumsgeschwindigkeit relativ zu einer anderen ab. Dies führt oft dazu, dass gewisse Flächen im Laufe des Wachstums verkümmern oder ganz verschwinden. Flächenarme Kristalle zeugen daher auch von einer langen Bildungsdauer. Die Winkel zwischen gleichartigen Flächen bleiben jedoch unverändert, gemäß dem Gesetz der Winkelkonstanz, das von *Nikolaus (Nils) Steno* 1669 gefunden wurde. Eine aus Steinsalz geschliffene Kugel, die in eine gesättigte Kochsalzlösung gehängt wird, bildet bald wieder einen Körper mit Kanten, Ecken und ebenen Flächen aus. Während eines Wachstumsstillstands können sich Fremdteilchen (z.B. Flüssigkeiten, Fremdminerale, etc.) an den Kristallflächen anlagern, welche dann als Einschlüsse im Kristall verbleiben. Unterschiedliche Kristallformen, sogenannte Aggregate, entstehen immer dann, wenn sich die einzelnen Kristallite gegenseitig im Kristallwachstum behindern, so dass kein idiomorpher Einzelkristall entstehen kann.

Die mikroskopische Realstruktur eines Kristalls wird sowohl durch kinetische als auch durch Transportmechanismen während der Anlagerung von Gitterbausteinen bestimmt. Die Bildung von Clustern aus einer flüssigen Phase lässt sich mathematisch durch die Clusterbildungsenergie ΔG_c ausdrücken, wobei der Keim vereinfacht als ideale Kugel angenommen wird.

$$-\Delta G_c(r) = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{v} \cdot k_B T \ln(\sigma + 1) + 4\pi r^2 \gamma$$

Diese setzt sich aus einem Volumen- und einem Grenzflächenterm zusammen. Die kritische Größen, die zum Entstehen eines makroskopischen Kristalls führen, sind der kritische Radius r^* und die Aktivierungsenergie ΔG_c^* .

$$r^* = \frac{2v\gamma}{k_B T \ln(\sigma+1)} \quad \Delta G_c^* = \frac{16\pi v^2 \gamma^3}{3k_B^2 T^2 \ln^2(\sigma+1)}$$

mit

v = Molvolumen des Clusters γ = Grenzflächenenergie
 σ = Übersättigung (relative)

In einer übersättigten Lösung ist die Zahl der Cluster im Zustand ΔG_c^* proportional der Boltzmann-Statistik ($\exp(-\Delta G_c^*/k_B T)$). Für die Keimbildungsgeschwindigkeit folgt

$$J = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_c^*}{k_B T}\right)} \cdot v_L^{-1} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_c^*}{k_B T}\right)}$$

mit v_L = Molvolumen des Lösemittels

unter Einbeziehung des Diffusionsbeitrages. Sie erfüllt somit den Arrhenius-Ansatz.

Wechselwirkungen der Teilchen untereinander und mit der Oberfläche des Kristallisationsgefäßes (Containers) führen zu einer Absenkung der Aktivierungsenergie, ebenso die Erniedrigung der Lösungstemperatur.

Für die Darstellung einkristalliner Verbindungen steht eine große Zahl unterschiedlicher Verfahren zur Auswahl. Bei fast allen diesen Verfahren erfolgt die Bildung der Kristalle aus einer flüssigen Phase heraus. Dabei wiederum werden folgende Verfahren unterschieden:

- Isothermes Einengen
- Temperaturabsenkung
- Temperaturdifferenzverfahren
- Isotherme Diffusion (mit Membranen / im Gel)
- Schmelzzüchtung in Kapillaren
- Sublimation / Desublimation
- Chemischer Transport und reaktive Verdampfung
- Hochtemperatur-Lösungszüchtung
- Hydrothermalsynthese

Die Versuche zur Kristallzüchtung im Rahmen dieser Arbeit stützen sich hauptsächlich auf die Solvothermal-synthese und die Kristallzucht aus Gelen mittels Diffusion. Beide Verfahren werden im Folgenden näher beschrieben.

Reaktionen unter solvothermalen Bedingungen

[12, 13, 14] Unter dem Begriff „solvothermale Bedingungen“ versteht man die heterogene Umsetzung von Verbindungen mit Lösemitteln in einem abgeschlossenen System. Die Reaktionstemperatur liegt dabei meist oberhalb des Siedepunktes des Lösemittels, wodurch sich der damit verbundene erhöhte Druck im Reaktionsgefäß positiv auf den Reaktionsverlauf auswirkt. Die meisten Solvothermal-Reaktionen finden in Wasser statt (Hydrothermal-Synthesen), dabei gehen selbst schwerlösliche Stoffe in Lösung (mindestens 2-5%). Dies kann durch Zugabe von „Mineralisatoren“ (Säuren, Basen, Komplexligenanden) noch verbessert werden. Die Eigendissoziation des Wassers (Ionenprodukt) steigt mit steigendem Druck und Temperatur. Der Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem pH-Wert von Wasser ist in Abbildung 4 dargestellt. Das VT-Diagramm (Abbildung 5) zeigt den Zusammenhang zwischen Volumen und Temperatur. Das („normale“) Zweiphasengebiet verschwindet am kritischen Punkt, die Dichte von flüssiger Phase und Gasphase werden gleich. Die darüber liegende Phase heißt überkritisch („superkritisch“). Die Viskosität (siehe Abbildung 5) nimmt mit höherer Temperatur ab, wodurch die Diffusion beschleunigt wird. Ebenso nimmt die Polarität (z.B. die Dielektrizitätskonstante) mit höherer Temperatur ab, allerdings zu mit höheren Drücken. Überkritisches Wasser zeigt daher ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie unpolare organische Lösungsmittel.

Das PT-Diagramm (Abbildung 5) zeigt, wie sich aus der Füllung (%) des Autoklaven die Temperatur ablesen lässt, bei der der Autoklav beim Aufheizen vollständig gefüllt ist.

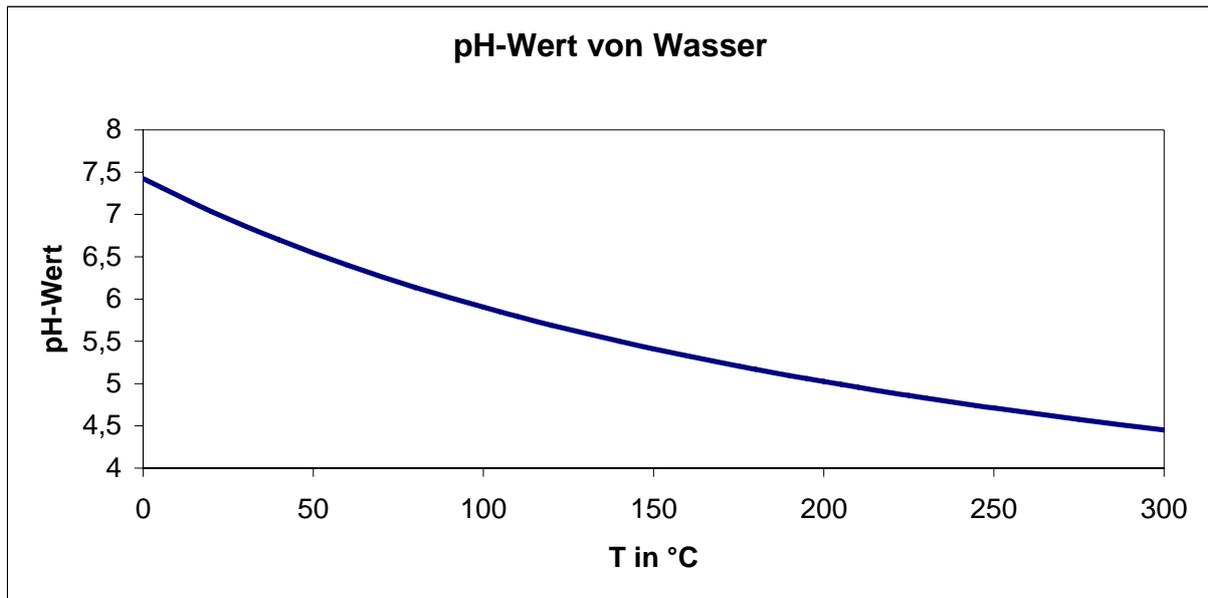


Abbildung 4 Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes von Wasser [berechnet nach 73].

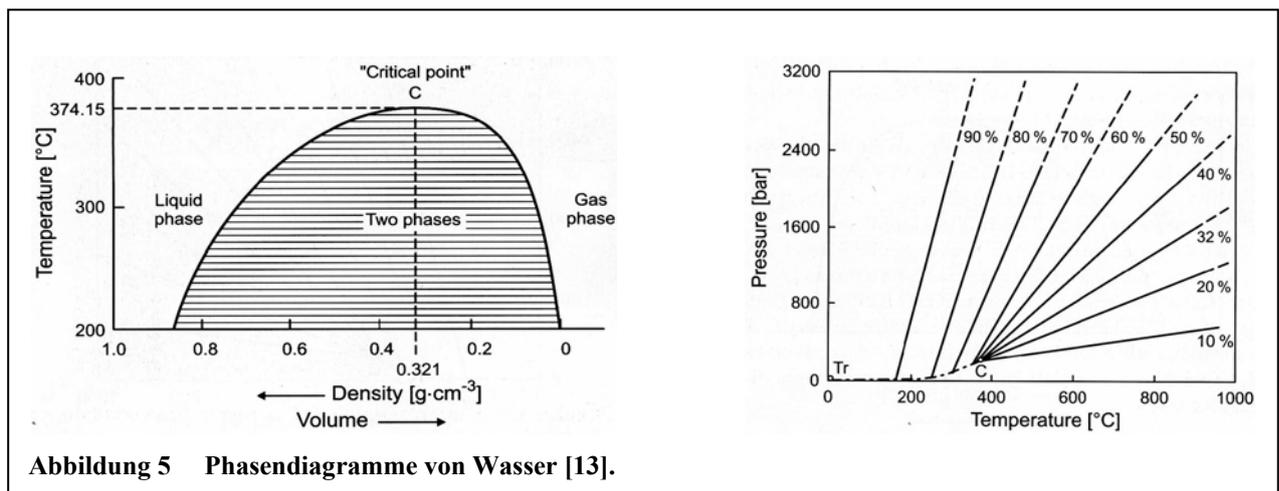


Abbildung 5 Phasendiagramme von Wasser [13].

Die Abhängigkeit der Siedetemperatur von reinem Wasser lässt sich aus Abbildung 6 ersehen. Durch das Lösen von Salzen kommt es allerdings zu einer Erhöhung des Siedepunktes, da die Teilchen des gelösten Stoffes den Übergang der Lösungsmittelteilchen in die Gasphase behindern. Nach dem Gesetz von François Marie Raoult (1830-1901) ist diese Erhöhung ΔT_{Sdp} proportional zur Stoffmenge n des gelösten Stoffes.

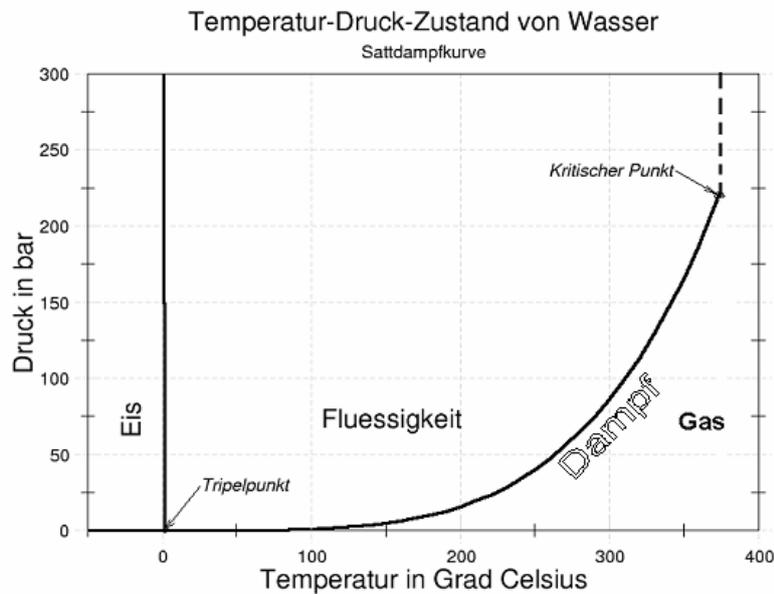


Abbildung 6 Temperatur-Druck-Abhängigkeit von Wasser [14].

Im Prinzip ist die Kristallisation unter solvothermalen Bedingungen eine einfache isothermale Gleichgewichtsreaktion. In der Praxis wird sie jedoch teilweise als eine Art Transportreaktion im Temperaturgradienten gestaltet. Industrielle Anwendungen der Solvothermalsynthese sind beispielsweise:

- Darstellung großer Einkristalle und Edelsteine (Quarz, Saphir, Rubin)
- Präparation natürlicher und synthetischer Zeolithe
- Extrahieren von Erzen und Wiedergewinnung von Metallen

Bei vielen hydrothermalen Reaktionen besteht der Autoklav im Wesentlichen aus zwei Bauteilen. Zum einen aus dem eigentlichen Reaktionsgefäß, welches unter den gewählten Versuchsbedingungen chemisch inert sein sollte, und dem umgebenden druckbeständigen Mantel. Nur für wenige Fälle können kohlenstoffarme Spezialstähle beide Aufgaben gleichzeitig erfüllen. Geeignete Reaktormaterialien sind Gläser (z.B.: Borsilicatgläser oder Kieselglas), mit ihnen sind Temperaturen bis zu 500°C zu realisieren. Der Einsatzbereich beschränkt sich allerdings auf saure bzw. neutrale Medien, da es andernfalls zu unerwünschten Kontaminationen durch das Containermaterial kommen kann.

Für Temperaturen bis ca. 230°C und Drücke bis ca. 200 bar ist Teflon das ideale Material zur Auskleidung der Reaktionsgefäße, da es unter diesen Bedingungen gegen Säuren und Basen gleichermaßen beständig ist.

Arbeitsweise

Abbildung 7 zeigt einen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten 23 ml-Autoklav (Parr Instrument Company, Illinois USA), das Teflon-Inlay ist grau, der Edelstahl Druckkörper schraffiert dargestellt.

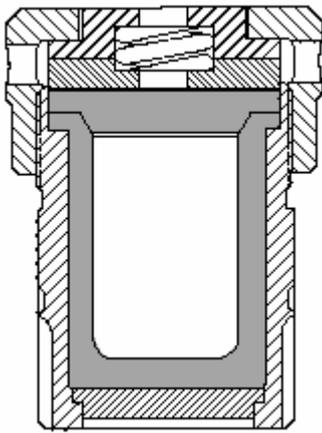


Abbildung 7
Autoklav (schematisch).

Da die weitaus meisten Selten-Erd-Dicarboxylate in polaren Lösemitteln schwerlösliche Verbindungen bilden, eignen sich zur Züchtung größerer Einkristalle in Autoklaven die beiden im Folgenden kurz beschriebenen Methoden besonders gut:

In das Teflon-Inlay wird ein Überschuss einer im ausgewählten Lösemittel schwerlöslichen Selten-Erd-Verbindung (z.B.: Oxide, Hydroxyde oder Sulfate) eingewogen und mit 10-12 ml einer kaltgesättigten Lösung der entsprechenden Dicarbonsäure überschichtet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch im verschlossenen Autoklaven schnell auf die gewünschte Temperatur, abhängig vom Lösemittel, aufgeheizt und für 2-5

Tage getempert. Bei der zweiten Methode wird die „Säureaufschlussbombe“ zur Umkristallisation von feinkristallinen Produkten verwendet, welche durch die direkte, stöchiometrische Umsetzung von löslichen Selten-Erd-Salzen (Nitrate, Halogenide) oder den Carbonaten mit der entsprechenden Dicarbonsäure erhalten wurden.

Für das Aufheizen der Autoklaven stehen computergesteuerte Öfen, bzw. ein steuerbarer Trockenschrank zur Verfügung.



Abbildung 8 Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Trockenschrank (links), und die Öfen (rechts).

Gelkristallisation

[18, 19] Die Kristallzüchtung in Gelen geht auf den Kolloidchemiker *R.E. Liesegang* (1869-1947) zurück, der bereits Ende des 19. Jahrhunderts die Gelschichten in photographischen Platten als geeignetes Wachstumsmedium erkannte. Diese Kristallzüchtungstechnik ist dadurch gekennzeichnet, dass eine der kristallbildenden Komponenten stationär im Gel deponiert wird und das zweite Ion aus der überstehenden Lösung in das Gel hinein diffundiert.

Aus dem Gel als quasi-tiegelfreiem Wachstumsmedium sind Kristalle hoher optischer Qualität zu erwarten. Die Gelzüchtung findet ihre Anwendung vor allem dann, wenn Verbindungen über die klassischen Methoden nicht zugänglich sind, z.B. wenn sie unter Zersetzung schmelzen oder kein Lösungsmittel mit ausreichendem Lösungsvermögen vorliegt.

Silicagellösungen sind durchsichtige, glasklare, in Wasser lösliche Substanzen, welche als Bindemittel zur Herstellung von Silikatfarben, für Appreturen, zum Verkitten von Glas und Porzellan, als Kleb- und Füllstoff, zum Imprägnieren brennbarer Stoffe etc. verwendet werden. Chemisch gesehen sind sie Salze der Orthokieselsäure H_4SiO_4 und werden unter Druck aus SiO_2 und Na_2CO_3 industriell hergestellt nach:



Wässrige Lösungen solcher Silikate heißen Wasserglas und reagieren nach:



stark alkalisch. Durch Ansäuern kommt es zur Polykondensation mit SiO_2 , dem Kieselsäureanhydrid, als Endprodukt. Als Zwischenprodukte treten Kieselgele als hochkondensierte, weiche, wasserhaltige Formen auf, welche ganz unterschiedliche Arten der Vernetzung, jedoch stets über die Ecken der Tetraeder, aufweisen. Käufliche Wasserglaslösung hat die formale Summenformel $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$. Der Gehalt an Silicium wird üblicherweise über die Dichte der Lösung ausgedrückt.

Arbeitsweise

Der Vorteil dieser Methode ist die Trennung der Reaktionspartner, welche sich nur langsam durch Diffusion vermischen. Dies geschieht quasi nur in einer Richtung, aus der Lösung in die Gelphase. Letztere ist inklusive der eingelagerten Ionen als stationär anzusehen. Das Kristallwachstum ist bei dieser Art der Synthese fast störungsfrei in Bezug auf Erschütterungen, da die Bildung des Feststoffes meist in dem Gel stattfindet. Allerdings ist die Auswahl an geeigneten Edukten limitiert. Sie müssen in Wasser ausreichend löslich sein und bei der Reaktion darf es beispielsweise nicht zu Gasentwicklung kommen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Gelkristallisationen wurde käufliches Natronwasserglas der Firma Merck mit einer Dichte (20°C) von $1,35 \text{ g cm}^{-3}$ verwendet, welches mit Wasser (16 ml „ $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ “ auf 100 ml Wasser) verdünnt wurde. Anschließend wurde die anionische

Kristallisationskomponente in Form einer Mono- bzw. Dicarbonsäure zugesetzt und die Lösung mittels HNO_3 auf einen pH-Wert von 5 eingestellt. Nachdem Erstarren der Lösung, gegebenenfalls durch Erwärmung im Trockenschrank, wurde sie mit der Seltenen-Erd-Lösung überschichtet. Als Apparaturen wurden Reagenzgläser bzw. U-Rohre benutzt, wie die Abbildung 9 verdeutlicht.

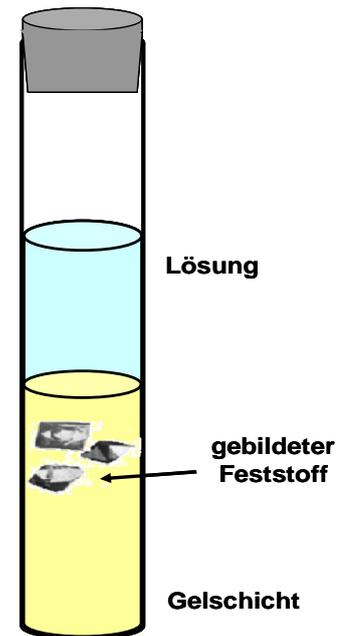


Abbildung 9 Schema der Gelkristallisation.

Dicarbonsäuren

[21, 22, 23, 24] Als Dicarbonsäuren werden Carbonsäuren bezeichnet, welche zwei Carboxylatgruppen enthalten. Die homologe Reihe der unverzweigten, gesättigten Dicarbonsäuren, die nach IUPAC auch als Alkandisäuren bezeichnet werden, beginnt mit der Oxalsäure, gefolgt von der Malonsäure mit drei Kohlenstoffatomen und Bernsteinsäure mit vier C-Atomen in der Stammkette. Die Reihe wird mit der Glutarsäure, der Adipinsäure, der Pimelinsäure, über die Kork- und Azelainsäure zur Sebazinsäure fortgesetzt. Dicarbonsäuren, welche eine C=C-Doppelbindung enthalten heißen Alkendisäuren. Die bekanntesten sind die Maleinsäure und die Fumarsäure. Eine für die Synthese von Kunststoffen wichtige aromatische Dicarbonsäure ist die Terephthalsäure (p-Phenylendicarbonsäure).

Der saure Charakter der Carbonsäuren kann auf die Mesomerie-Stabilisierung des Carboxylat-Anions zurückgeführt werden, wobei die Stabilität des Anions die deprotonierte Form der Carbonsäure begünstigt.

Dargestellt werden Dicarbonsäuren üblicherweise durch

- Oxidation von primären Alkoholen oder Aldehyden
- Verseifung von Estern
- Reaktion von Grignard-Verbindungen mit Kohlenstoffdioxid
- Hydrolyse von Nitrilen (Cyaniden)
- Oxidation von alkylierten Aromaten

Oxalsäure (Formel: $(\text{COOH})_2$, systematischer Name: Ethandicarbonsäure) ist die einfachste Dicarbonsäure. Ihre Salze heißen Ethandicarboxylate oder einfach Oxalate.

Oxalsäure ist durch die Nachbarstellung der Carboxylgruppen eine starke Säure. Sie zersetzt sich in konzentrierter Schwefelsäure zu Kohlenmonoxid und Wasser. Oxalsäure kristallisiert aus wässrigen Lösungen mit 2 Molekülen Kristallwasser zum Oxalsäure-Dihydrat $((\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$. In höheren Konzentrationen ist Oxalsäure giftig, und kommt als Kaliumsalz in größeren Mengen in Rhabarber vor, in geringeren Mengen auch in Sauerklee, Sauerampfer, Spinat und Roten Rüben. In der Technik wird sie oft als Hilfsstoff in der Elektrochemie (Eloxalverfahren) oder als Bleichmittel eingesetzt. Die weltweite Produktion von Oxalsäure und ihren Estern liegt bei ca. 140.000 Tonnen pro Jahr.

1796 konnte *Wiegleb* im Sauerklee (*Oxalis acetosella*) erstmals das Kaliumoxalat nachweisen, weshalb sie auch Kleesäure genannt wurde. Erst 1824 wurde die Oxalsäure durch *Friedrich Wöhler* (1800-1882) aus anorganischen Grundstoffen vollständig künstlich

hergestellt (durch Verseifung von Dicyan) werden. Heutzutage wird Oxalsäure durch rasches Erhitzen von Natriumformiat auf 360°C hergestellt. Das erhaltene Natriumoxalat wird mit Calciumhydroxid in das schwerlösliche Calciumoxalat überführt, aus welchem die Oxalsäure mit Schwefelsäure freigesetzt wird.

Malonsäure (Formel: $C_3H_4O_4$, systematischer Name: 1,3-Propandicarbonsäure) ist eine bei Raumtemperatur kristalline Verbindung, deren Salze *Malonate* genannt werden. Ihren Namen verdankt sie dem lateinischen Wort *malus* für Apfel; da sie bei der Oxidation von Äpfelsäure entsteht. Natürlich kommt sie in Zuckerrübensaft vor und bildet farb- und geruchlose Kristalle, die einen Schmelzpunkt von 135 bis 137,1°C besitzen und sich in Wasser leicht lösen. In Reinform entsteht oberhalb des Schmelzpunktes durch Kohlendioxidabspaltung Essigsäure, in wässriger Lösung beginnt dieser Prozess ab 70°C.

Malonsäure stellt ein Zellgift dar, welches durch Hemmung der Succinatdehydrogenase den Ablauf des Zitronensäurezyklus hemmt. In chemischen Prozessen wird sie beispielsweise zur Herstellung von Barbitursäure und deren Derivaten verwendet.

Bernsteinsäure (Formel: $HOOC-(CH_2)_2-COOH$, systematischer Name: 1,4-Butandicarbonsäure) wurde 1546 von Georgius Agricola durch Erhitzen von Bernstein entdeckt. Sie ist bei Raumtemperatur fest und bildet farblose Kristalle, ihre Salze und Ester heißen Succinate. In der Industrie wird sie zur Herstellung von Farbstoffen, pharmazeutischen Präparaten sowie Polyester- und Alkydharzen verwendet. Unter der Bezeichnung E363 kommt Bernsteinsäure als Lebensmittelzusatzstoff (Kochsalzersatz in Diätkost, Geschmacksverstärker) zum Einsatz. Im Zitronensäurezyklus beim Abbau von Glucose kommt das Salz der Bernsteinsäure als Zwischenstufe bei der Regeneration des Akzeptors Oxalessigsäure vor.

Glutarsäure (Formel: $C_5H_8O_4$, systematischer Name: 1,5-Pentandicarbonsäure) bildet große, farblose, monokline Kristalle, welche in Wasser, Ethanol, Ether, Chloroform und Benzol gut löslich sind. Natürlich kommt Glutarsäure in Rübensaft und im Waschwasser von roher Schafwolle vor. Industriell wird sie durch oxidative Ringöffnung von Cyclopentanon mit 50% Salpetersäure in Gegenwart von Vanadin(V)-oxid gewonnen.

Adipinsäure (Formel: $C_6H_{10}O_4$, systematischer Name: 1,6-Hexandicarbonsäure) wurde zuerst durch Oxidation von Fett (lat.: *adeps* = Fett) mit Salpetersäure erhalten, ihre Salze werden als Adipate bezeichnet. Natürlich kommt sie in nennenswerten Mengen in Roter Beete und Zuckerrüben vor. Technisch wird Adipinsäure durch Oxidation von Cyclohexanol oder Cyclohexanon mittels HNO_3 oder Luft gewonnen und stellt einen wichtigen Rohstoff für die Herstellung von Adipinsäuredinitril und Nylon dar. In der Lebensmittelindustrie wird

Adipinsäure unter der Bezeichnung E355 als Säuerungsmittel, z.B. für Limonaden, eingesetzt. Natrium- und Kaliumadipat dienen als Ersatz für Weinsäure im Backpulver.

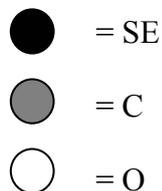
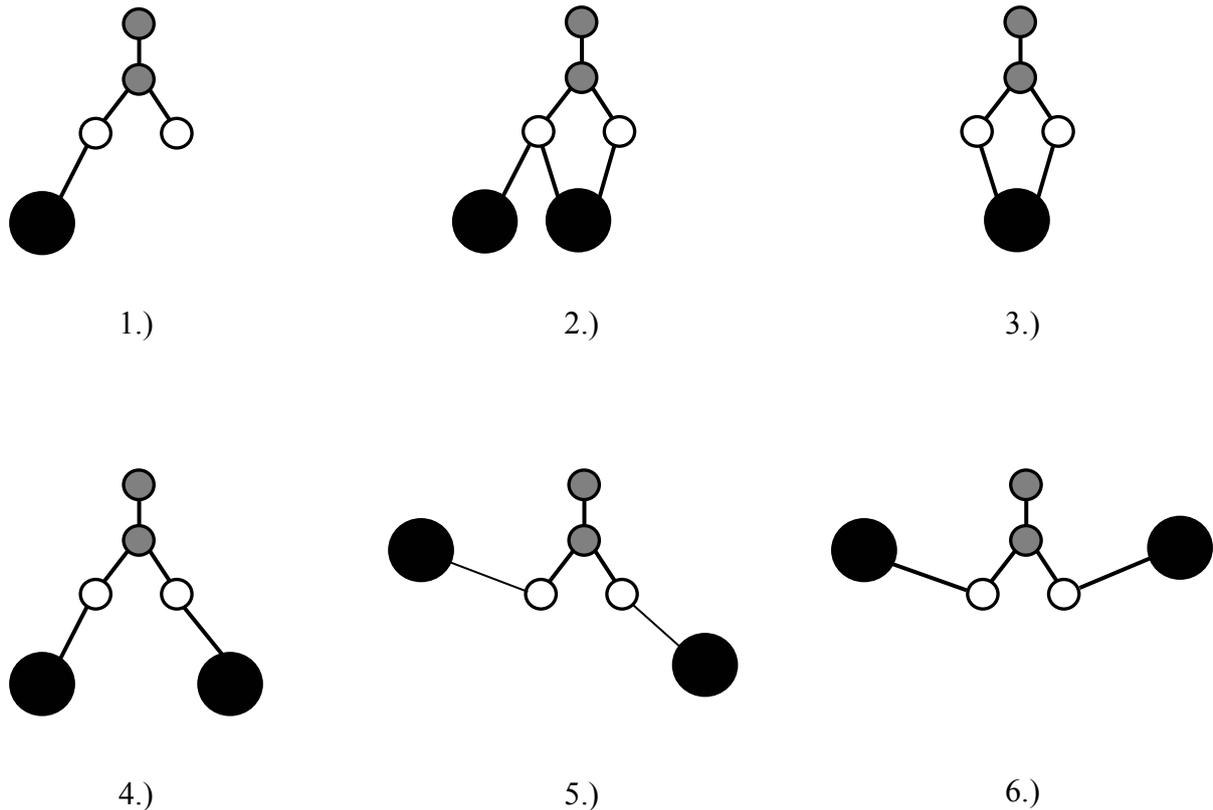
Pimelinsäure (Formel: $C_7H_{12}O_4$, systematische Namen: 1,7-Pentandicarbonsäure, Heptandicarbonsäure) bildet farblose Kristalle, die in Wasser nur schwer, in Alkoholen und Ether jedoch gut löslich sind. Ihren Namen verdankt die Pimelinsäure dem griechischen Wort für Fett (griech.: pimele = Fett) und stellt, wie die Adipinsäure auch, ein Oxidationsprodukt von organischen Fetten dar. Aus Pimelinsäure werden Polyamide, Polyester und Dentalmaterialien als Amalgamersatzstoff hergestellt.

Tabelle 1 Übersicht über die Dicarbonsäuren.

HOOC-(CH ₂) _x -COOH	X	Farbe	Molmasse [g/mol]	Dichte [g/cm ³]	pK _{s1}	pK _{s2}	Löslichkeit in H ₂ O (bei 20°C) [g l ⁻¹]	Schmp. [°C]
Oxalsäure	0	weiß	90,1	1,653	1,46	4,40	102	189
Malonsäure	1	weiß	104,07	1,619	2,83	5,85	1538,5	135 - 137
Bernsteinsäure	2	weiß	118,09	1,55	4,71	5,64	76,9	185
Glutarsäure	3	weiß	132,11	1,43	4,33	5,57	640	97,5
Adipinsäure	4	weiß	146,14	1,345	4,43	5,52	19	151
Pimelinsäure	5	weiß	160,17	1,329	4,47	5,52	24	105

Verknüpfungsmotive von Dicarbonsäuren in Salzen

Bezüglich ihrer Verknüpfungsmotive weisen die Carbonsäuresalze der Seltenen Erden eine große Vielfalt auf. Dies liegt einerseits in der durch die Lanthanidenkontraktion abnehmenden Ionenradien begründet. In noch stärkerem Maß spielen aber die sehr variablen Koordinationsmöglichkeiten der Carboxylatgruppe eine Rolle. Prinzipiell werden drei Arten der Koordination der Sauerstoffatome einer Carboxylatgruppe (uni-, bi-, oder tridentate) an die Zentralteilchen unterschieden [20], je nachdem wie viele Bindungen eine Carboxylatgruppe aufweist und zu wie vielen Zentralteilchen diese ausgebildet werden. Einen Spezialfall stellt der unidentate Fall (siehe 1. in Abbildung 10) dar, hierbei koordiniert nur ein Sauerstoffatom einer Säurefunktion an ein Selten-Erd-Atom. Dies ist meist dann der Fall, wenn die entsprechende Carbonsäure nicht, oder nur unvollständig deprotoniert ist. Am häufigsten tritt jedoch das sogenannte bidentate Koordinationsmotiv auf, wobei beide Sauerstoffatome der Säure an ein Zentralteilchen binden (siehe 3.-6. in Abbildung 10).



1.) unidentate

2.) E,Z-tridentate-bridging

3.) Z-bidentate-chelating

4.) Z,Z-bidentate-bridging

5.) Z,E-bidentate-bridging

6.) E,E-bidentate-bridging

Abbildung 10 Koordinationsmotive von SE-Carboxylaten [20].

Koordinieren die Sauerstoffatome dabei an zwei unterschiedliche Selten-Erd-Teilchen spricht man vom „bidentate-bridging“, dies wird nochmals in „Z,Z-bidentate-bridging“, „Z,E-bidentate-bridging“ und „E,E-bidentate-bridging“ unterteilt. Beim „tridentate-bridging“ wird eine dreizählige Koordinationen (siehe 2. in Abbildung 10) dergestalt ausgebildet, dass die Sauerstoffatome chelatisierend an ein Kation angreifen, aber zusätzlich noch mit einem Sauerstoffatom Verknüpfungen zu einem benachbarten Metallion bilden.

Bestimmung der optimalen pH-Werte und Konzentrationen

Da alle Selten-Erd-Elemente schwerlösliche Hydroxide bilden, muss der pH-Wert des Gels gesenkt werden, um die Hydroxidbildung zu unterdrücken. Darüber hinaus hat der pH-Wert

einen erheblichen Einfluss auf den Deprotonierungsgrad der eingelagerten Carbonsäuren. Zur Ermittlung der optimalen Kristallisationsbedingungen in Gelen wurden daher vier verschiedene SE-Nitrate ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) und fünf Dicarbonsäuren mit Kettenlängen von 1 bis 5 CH_2 -Einheiten zwischen den Säurefunktionen kombiniert. Nach 20 Tagen Standzeit erfolgte die optische Produktkontrolle. Die besten Kristallisationsergebnisse wurden, unabhängig von der verwendeten Säure und der SE-Verbindung, bei pH-Werten von ca. 5 erzielt (siehe Abbildung 11). Aus Abbildung 12 geht hervor, dass die Konzentration der Säure und der SE-Verbindung nur eine untergeordnete Rolle spielen. Lediglich bei Einsatz von Pimelinsäure ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$) und Trimesinsäure kam es zu keiner Kristallbildung.

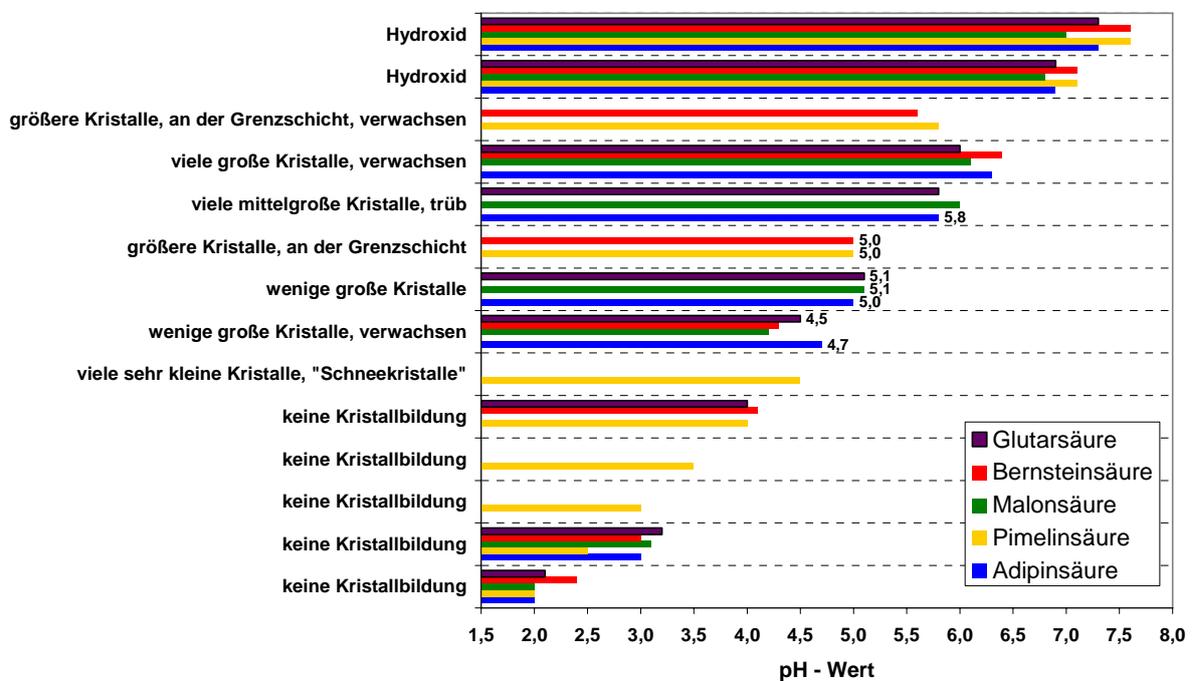


Abbildung 11 Einfluss des pH-Wertes auf die Kristallbildung.

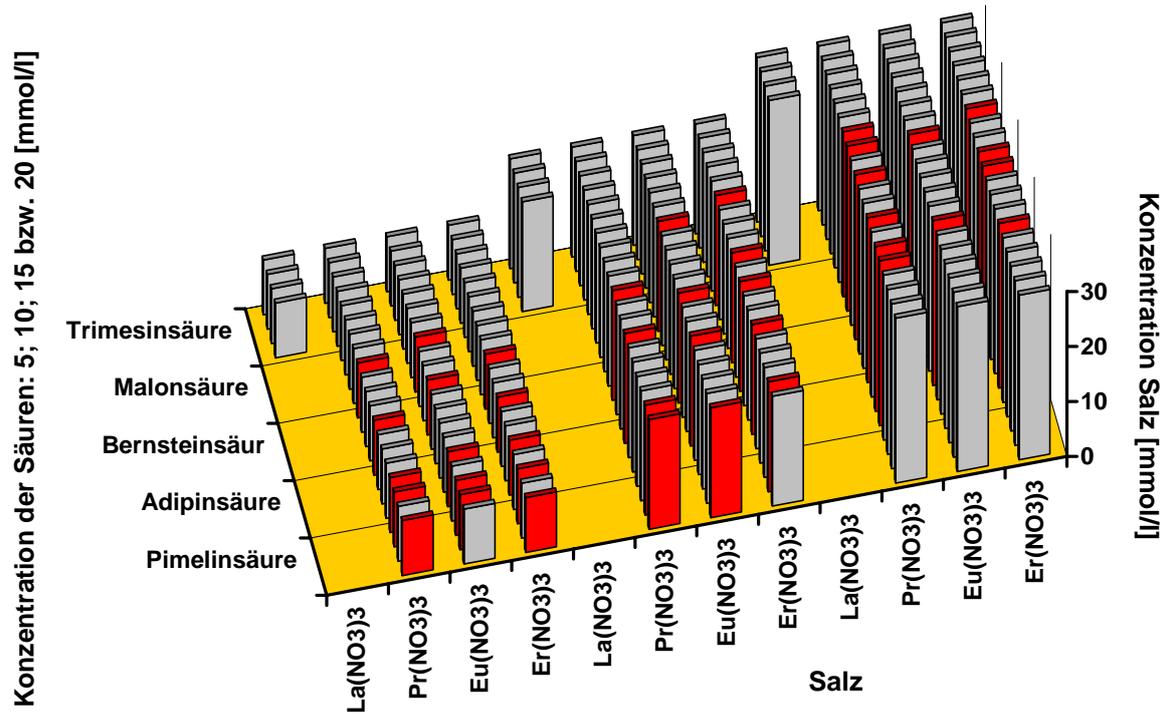


Abbildung 12 Kristallbildung in Abhängigkeit von der Konzentration. Rot markiert sind Ansätze, bei denen eindeutig Kristallite ausgemacht werden konnten.

Adipinate

Als Adipinate (oder Adipate) werden die Salze der Adipinsäure (siehe Seite 23) bezeichnet. Selten-Erd-Adipinate stellen in Wasser schwer lösliche Verbindungen dar, welche auf Grund des Kations charakteristisch Farben aufweisen können. Die Einkristalle sind zumeist durchscheinend. Das flexible aus sechs Kohlenstoffatomen bestehende Gerüst der Adipinsäure mit der Möglichkeit, verschiedenste Koordinationen einzugehen und die stark oxophilen Selten-Erd-Kationen auf der anderen Seite, begründen das weite Feld der Selten-Erd-Adipinat-Strukturen. Ein Überblick über die bekannten Selten-Erd-Adipinate und deren Verknüpfungsmotive ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2 Übersicht über die bisher bekannten SE-Adipinate [40].

Verbindungstyp	Lanthanid	Literatur
[SE ₂ (Adi) ₃ (H ₂ O) ₄](AdiHH)(H ₂ O)	Pr	D. T. de Lill, N. S. Gunning, C. L. Cahill, <i>Inorg. Chem.</i> 2005, 44, 258.
	Ce	Z.-G. Sun, Y.-P. Ren, L.-S. Long, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, <i>Inorg. Chem. Commun.</i> 2002 , 5, 629.
	La	C. Bromant, <i>Neue Carboxylate der größeren Lanthaniden</i> , Dissertation, Universität zu Köln, 2001 .
[SE ₂ (Adi) ₃ (H ₂ O) ₂](H ₂ O)	Pr	D. T. de Lill, N. S. Gunning, C. L. Cahill, <i>Inorg. Chem.</i> 2005, 44, 258.
	Nd	L. A. Borkowski, C. L. Cahill, <i>Inorg. Chem. Commun.</i> 2004, 7, 725.
[SE ₂ (Adi) ₃ (H ₂ O) ₂]	Nd	L. A. Borkowski, C. L. Cahill, <i>Inorg. Chem. Commun.</i> 2004, 7, 725.
	Ce	L.-M. Duan, J.-Q. Xu, T. Feng, Y.-B. Liu, H. Ding, <i>Inorg. Chem. Commun.</i> 2004 , 7, 216.
[SE ₂ (Adi) ₃ (H ₂ O) ₄](H ₂ O) ₆	La	V. Kiritsis, A. Michaelidis, S. Skoulika, S. Golhen, L. Quahab, <i>Inorg. Chem.</i> 1998 , 37, 3407. Und Y.-Q. Zheng, L.-X. Zhou, J.-L. Lin, <i>Z. Kristallogr., New Cryst. Struct.</i> 2001 , 216, 351.
	Ce	Z.-G. Sun, Y.-P. Ren, L.-S. Long, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, <i>Inorg. Chem. Commun.</i> 2002 , 5, 629. und A. Dimos, D. Tsaousis, A. Michaelidis, S. Skoulika, S. Golhen, L. Quahab, C. Didierjean, A. Aubry, <i>Chem. Mater.</i> 2002 , 14, 2616.
	Nd, Pr	A. Dimos, D. Tsaousis, A. Michaelidis, S. Skoulika, S. Golhen, L. Quahab, C. Didierjean, A. Aubry, <i>Chem. Mater.</i> 2002 , 14, 2616.
[SE ₂ (Adi) ₃ (H ₂ O)](H ₂ O)	Eu	Y. J. Kim, M. Suh, D.-J. Jung, <i>Inorg. Chem.</i> 2004 , 43, 245.
[SE ₂ (Adi) ₃ (H ₂ O) ₄]	Eu	Y. J. Kim, M. Suh, D.-J. Jung, <i>Inorg. Chem.</i> 2004 , 43, 245.
	Gd	A. Dimos, D. Tsaousis, A. Michaelidis, S. Skoulika, S. Golhen, L. Quahab, C. Didierjean, A. Aubry, <i>Chem. Mater.</i> 2002 , 14, 2616.
[SE ₂ (Adi) ₃ (H ₂ O) ₄](H ₂ O)	Nd	A. Dimos, D. Tsaousis, A. Michaelidis, S. Skoulika, S. Golhen, L. Quahab, C. Didierjean, A. Aubry, <i>Chem. Mater.</i> 2002 , 14, 2616.
[SE ₂ (Adi) ₃ (H ₂ O) ₄](H ₂ O) _{1,3}	Sm	A. Dimos, D. Tsaousis, A. Michaelidis, S. Skoulika, S. Golhen, L. Quahab, C. Didierjean, A. Aubry, <i>Chem. Mater.</i> 2002 , 14, 2616.
[SE(Adi)(H ₂ O) ₅]Cl(H ₂ O)	Er	W. Nika, <i>Neue Carboxylate des Erbiums</i> , Dissertation, Universität zu Köln, 2002 .

Eine unidentate (einzählige) Verknüpfung wurde (bei den bekannten Vertretern dieser Verbindungsklasse) nicht beobachtet, die Koordination um das zentrale Lanthanidkation wird

durch bidentate-chelating (zweizählig-chelatisierend), bidentate-bridging (zweizählig-verbrückend) und tridentate-bridging (dreizählig, gleichzeitig chelatisierend und verbrückend) beherrscht. Oftmals kommen alle Koordinationsmuster in einer Verbindung gleichzeitig vor. Bis auf wenige Ausnahmen werden die auf diese Art entstehenden SEO_x -Einheiten zu Ketten verbunden. Dabei ist oft die Bildung von SE_2O_y -Dimeren zu beobachten, welche durch die vier CH_2 -Gruppen zu dreidimensionalen Netzwerken mit großen Hohlräumen verknüpft werden. Diese Hohlräume werden zumeist mit Wassermolekülen gefüllt, welche durch komplexe Systeme von Wasserstoffbrückenbindungen an Ort und Stelle gehalten werden. Aber auch der Einbau von organischen Lösemitteln [39], nicht deprotonierten Adipinsäuremolekülen [41, 42] oder andere Anionen kann beobachtet werden. Die Koordinationszahl des Kations ist in der Regel 9. Nur für die großen Selten-Erd-Kationen La^{3+} , Ce^{3+} und Pr^{3+} [41, 42, 44, 45, 46] erhöht sich diese auf 10. Eine Ausnahme bildet die Koordinationszahl 8 für die Eu^{3+} -Verbindung [43].

Synthese und Kristallstruktur von



Synthese

Für die Herstellung von $[\text{Nd}_2(\text{Adi})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{AdiHH})(\text{H}_2\text{O})_4$ wurden 0,5 g (1,49 mmol) Nd_2O_3 mit 0,5 g (3,42 mmol) Adipinsäure und 12 ml H_2O für die Dauer von 48 Stunden in einem Autoklaven auf eine Temperatur von 165°C erhitzt. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur (innerhalb 72 von Stunden) konnten einzelne violette quaderförmige Kristalle isoliert werden.

Strukturlösung und -verfeinerung

Für die Strukturlösung und -verfeinerung wurden geeignete Einkristalle direkt aus der Mutterlauge heraus in Glaskapillaren fixiert und diese luftdicht verschlossen. Die Messung der Intensitäten erfolgte mittels eines IP-Diffraktometers (STOE IPDS 1). Die Strukturlösung gelang mittels Direkter Methoden [25], eine Verfeinerung der Struktur war mittels Vollmatrix-LSQ-Verfahren gegen F^2 möglich [26]. Dafür wurden die Lageparameter der Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome aus den Differenzfourier-Karten entnommen. Die Wasserstoffatome wurden mit dem Shelxs-Befehl „AFIX“ an der aus der Differenzfourier-Karte ermittelten Position „festgehalten“. Die übrigen Atome konnten frei verfeinert werden. Abschließend wurden Absorptionseffekte mittels X-RED [27], nach erfolgreicher Kristallgestaltoptimierung [28], numerisch berücksichtigt. Weitere Angaben zur Sammlung und Interpretation der röntgenographischen Daten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3 [Nd₂(Adi)₃(H₂O)₄](AdiHH)(H₂O)₄: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Summenformel	C ₂₄ H ₅₀ O ₂₄ Nd ₂
Formelmasse	1011,12 g mol ⁻¹
Dichte (berechnet)	1,825 g cm ⁻³
Kristallfarbe	Violett
Kristallform	Platte
Abmessung	0,2 mm · 0,2 mm · 0,1 mm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr.2)
Gitterkonstanten, Volumen:	a = 867,4(1) pm α = 74,81(2)°
	b = 996,9(2) pm β = 69,70(2)°
	c = 1175,6(2) pm γ = 85,93(2)°
	V = 919,9(3) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	1
Messgerät	STOE IPDS I
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, λ = 71,07 pm)
Messtemperatur	293(2) K
Messbereich	3,8° < 2 θ < 56,3°
Index-Bereich	-11 ≤ h ≤ 11
	-13 ≤ k ≤ 13
	-15 ≤ l ≤ 15
Drehwinkel; Inkrement	0° < φ < 250°; 2°
Anzahl der Bilder	125
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60 mm
Datenkorrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung [27, 28]
μ	2,880 mm ⁻¹
gemessene Reflexe	11048
symmetrieunabhängige Reflexe	4089
davon mit I _o > 2 σ (I _o)	3387
R _{int}	0,0552
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93 [25, 26]
Streufaktoren	nach International Tables, Vol. C [72]
Goodness of fit (I _o > 2 σ (I _o))	1,031
Goodness of fit (alle Daten)	1,027
R ₁ ; wR ₂ (I _o > 2 σ (I _o))	0,0313; 0,0623
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0449; 0,0656
Max./Min. Restelektronendichte/Å ⁻³	-1,251 / 0,942

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können als CIF-Files beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code + (1223) 336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummer **CCDC 283425** angefordert werden.

Strukturbeschreibung

Die Verbindung [Nd₂(Adi)₃(H₂O)₄](AdiHH)(H₂O)₄ kristallisiert triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$ (siehe Tabelle 3). Zehn Sauerstoffatome koordinieren dabei ein zentrales Neodym-Kation in Form eines stark deformierten, zweifach überkappten quadratischen Antiprismas der Summenformel [NdO₈(H₂O)₂] (siehe Abbildung 13).

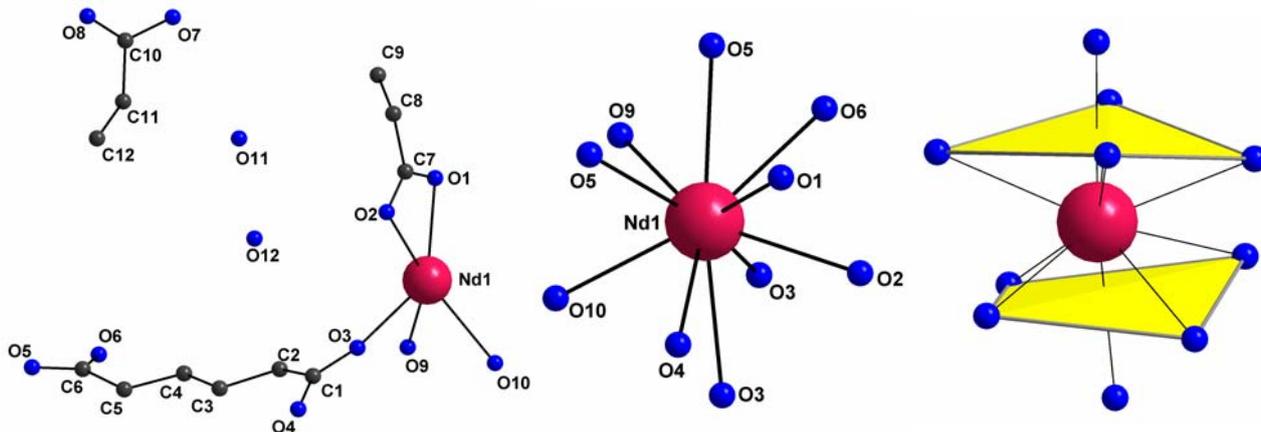


Abbildung 13 Asymmetrische Baueinheit (ohne H-Atome) und Koordination um Nd.

Die Sauerstoffatome O9 und O10 gehören zu Wassermolekülen, die restlichen Sauerstoffatome (O1 bis O8) zu fünf Carboxylatgruppen. Diese wiederum gehören zu zwei kristallographisch unterscheidbaren Carbonsäureanionen, die im Verhältnis 4:1 stehen. Die Neodym-Sauerstoff-Bindungen variieren dabei zwischen 249 pm und 270 pm (siehe Abbildung 14 und Tabelle 4). Es resultiert ein neutrales, offenes dreidimensionales Netzwerk mit großen Kanälen, in welche pro [Nd₂(Adi)₃(H₂O)₄]-Einheit ein nicht-deprotoniertes Adipinsäuremolekül und vier Wassermoleküle eingelagert sind (siehe Abbildung 19).

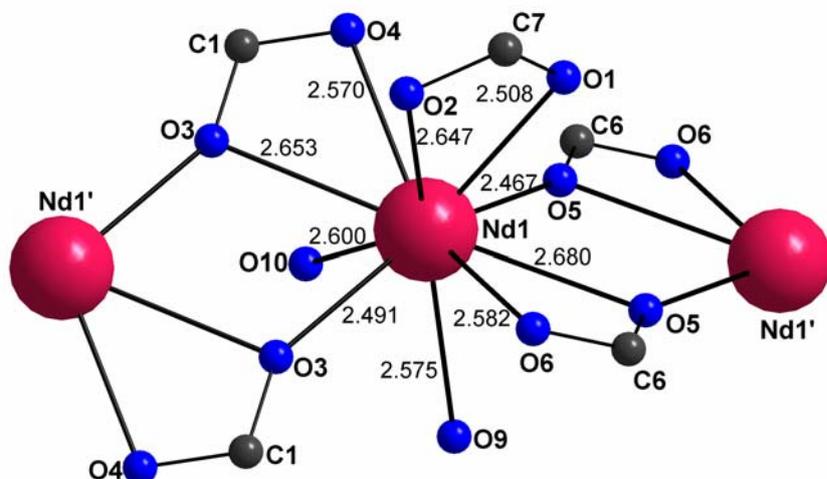


Abbildung 14 Detail der Neodymverknüpfung.

Tabelle 4 Neodym-Sauerstoff-Abstände [pm] mit Standardabweichung und Koordinationsmotiv.

O	Abstand [pm]	Koordinationsmotiv
O1	250,7(3)	Chelatisierend
O2	264,9(3)	Chelatisierend
O3	265,1(3)	Chelatisierend
O3	249,7(3)	Bridging
O4	257,4(3)	Chelatisierend
O5	267,6(3)	Chelatisierend
O5	246,4(3)	Chelatisierend
O6	258,1(3)	Bridging
O9	259,5(3)	H ₂ O
O10	256,3(3)	H ₂ O

Das tridentate-bridging koordinierende Adipinsäureanion (O3, O4-C1-(C2, C3, C4, C5)-C6-O5, O6) verknüpft mit einer Carboxylatgruppe (C6-O5, O6) jeweils zwei Neodym-Kationen zu einem Dimer (Nd-Nd') mit einem Nd-Nd'-Abstand von 432,7 pm. Die zweite Carboxylatgruppe verknüpft über das Sauerstoffatom O3 diese Dimere zu unendlichen Zickzack-Ketten entlang [100] (siehe Abbildung 15 und Abbildung 14), mit einem Dimer-Dimer-Abstand von 435,0 pm.

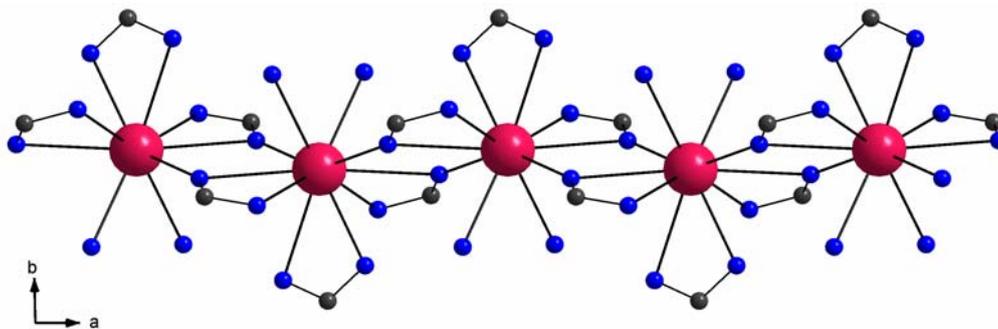


Abbildung 15 Verknüpfung der Neodymionen durch die Carboxylatgruppen.

Wie aus Abbildung 16 zu erkennen ist, verknüpfen diese Adipinsäure-Anionen mittels ihres CH_2 -Gerüsts gleichzeitig die Zick-Zack-Ketten innerhalb der a-c-Ebene zu doppeltgewellten Schichten. Dies geschieht wegen der Inversionszentren alternierend, sodass die Adipinsäureionen über und unter die Schichtebene zu flachen, linsenförmigen Gebilden (Abbildung 17) gebogen sind. Der kürzeste Abstand zwischen den Neodymketten beträgt 1088,8 pm.

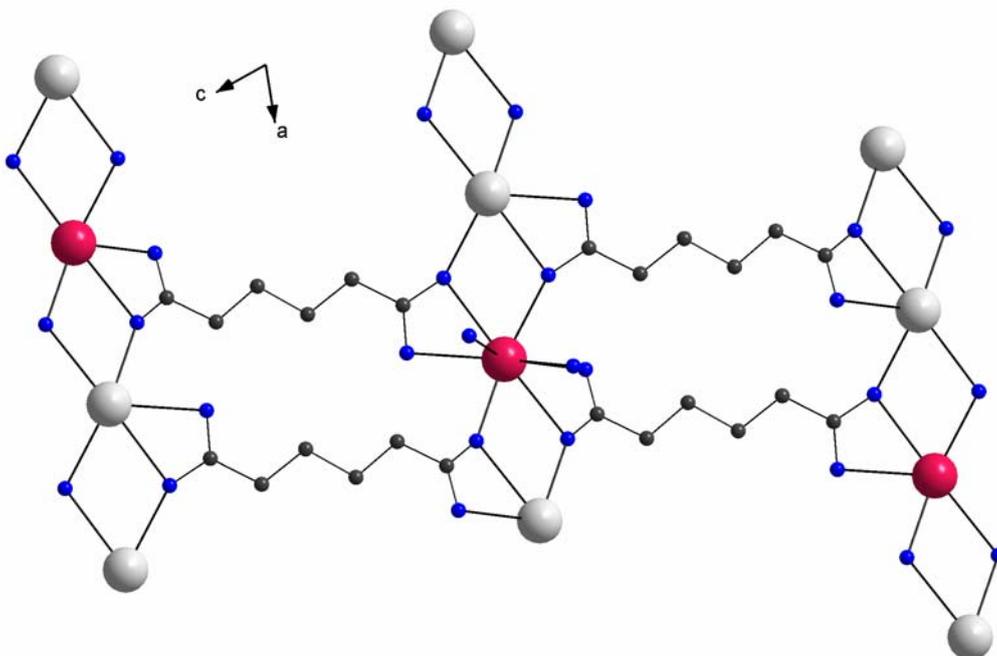


Abbildung 16 Schichtbildung parallel (010).

Die Carbonsäureketten sind dabei gestreckt, der Abstand zwischen C1 und C6 (Abbildung 13) beträgt 638,9 pm. Dies korreliert gut mit dem Wert (635,8 pm) für nicht deprotonierte Säure im Kristall [35].

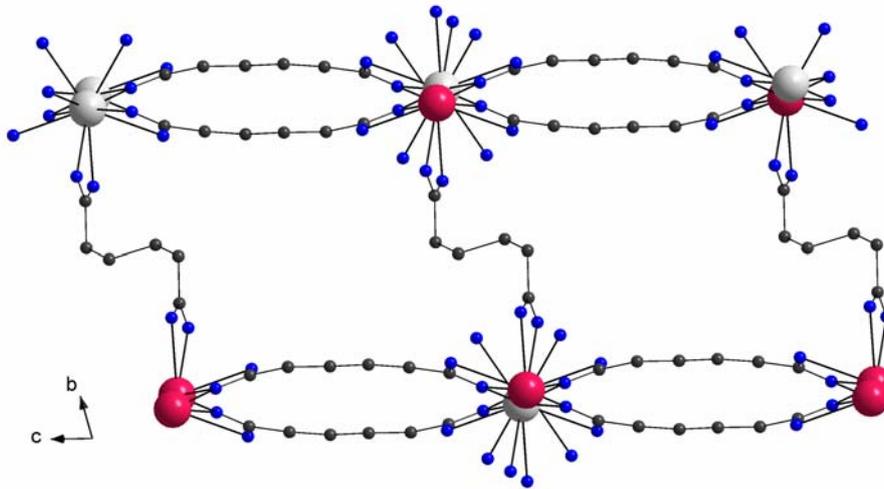


Abbildung 17 Dreidimensionale Verknüpfung der Schichten

Das zweite Carbonsäureanion (O1, O2-C7) verknüpft die Neodym-Carbonsäure-Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk, wobei es nach dem bidentate-chelating Muster ein Neodymkation pro Carboxylatgruppe koordiniert (siehe Abbildung 14 und Abbildung 17). In der Mitte dieses zweiten Säureanions liegt ein Inversionszentrum, welches eine stufenförmige, gefaltete Konformation des Moleküls hervorruft. Aus diesem Grund ist der Abstand zwischen den sauerstofftragenden C-Atomen C7 und C7' mit 541,0 pm deutlich kürzer als der entsprechende Abstand im gestreckten Säuremolekül. Daher weisen die Schichten einen etwas kürzeren Nd-Nd-Abstand (1023,7 pm) auf, als die Neodym-Ketten innerhalb dieser Schichten (1088,8 pm).

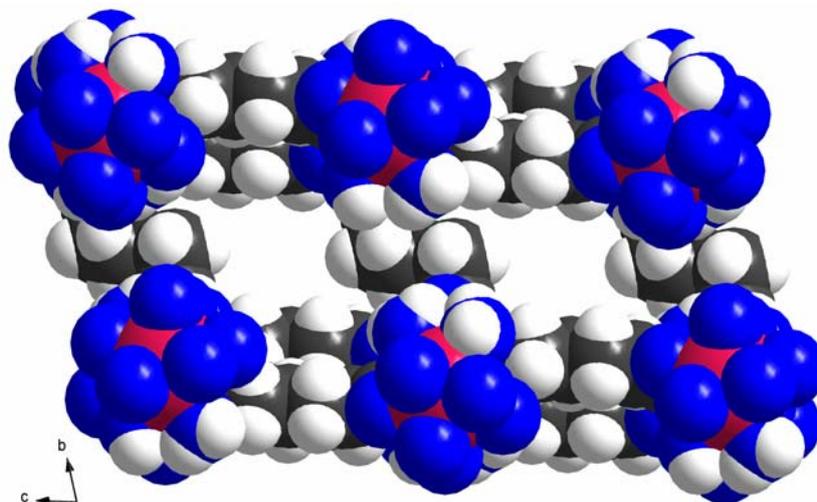


Abbildung 18 Kanäle bei raumerfüllender Darstellung der Atome.

Durch diese Art der Netzwerkbildung entstehen große Kanäle innerhalb der Struktur (Abbildung 18), in welche pro Formeleinheit jeweils ein nicht deprotoniertes Adipinsäure-Molekül sowie vier Wassermoleküle eingelagert sind (siehe Abbildung 19).

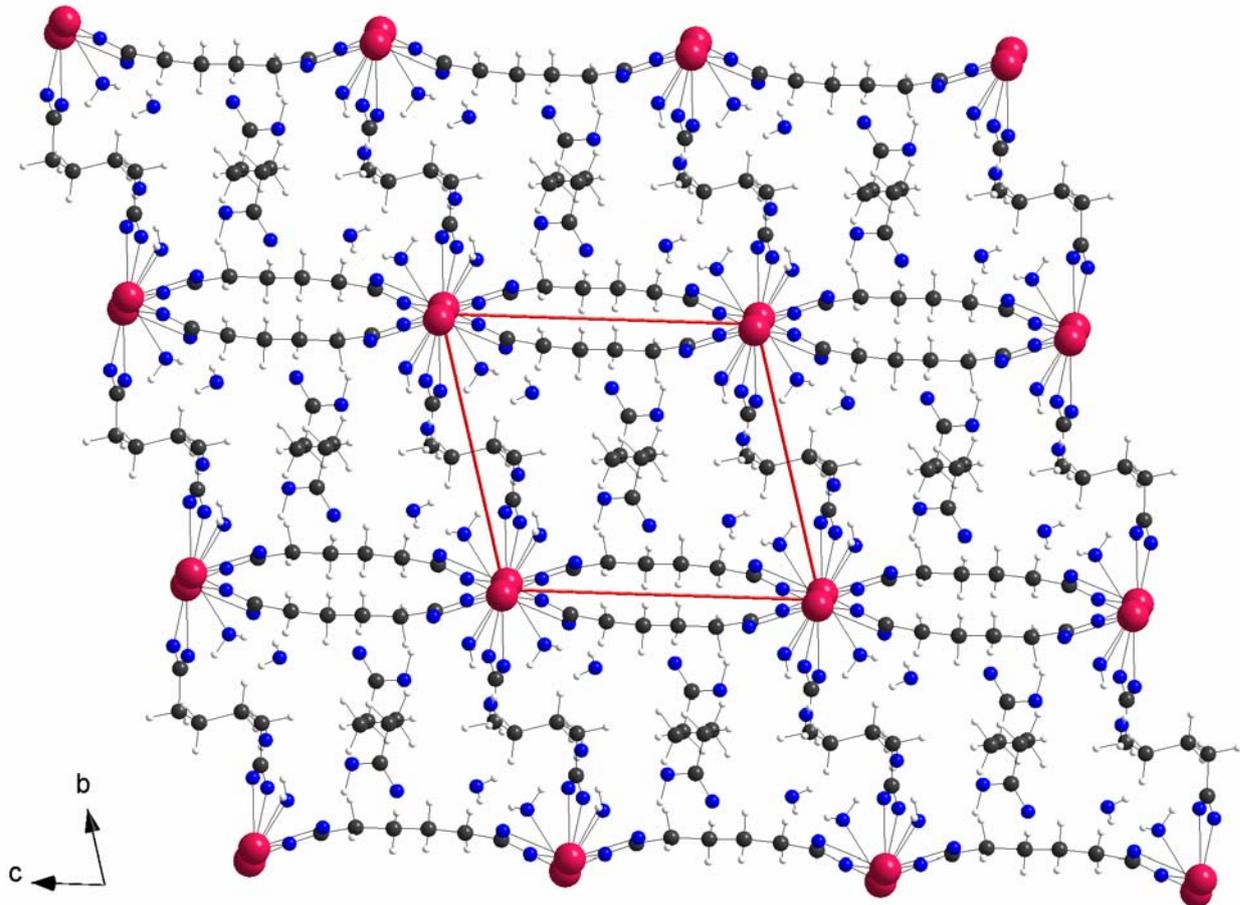


Abbildung 19 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Nd}_2(\text{Adi})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{AdiHH})(\text{H}_2\text{O})_4$ mit Blick entlang der a-Achse.

Im Zentrum des freien Säuremoleküls befindet sich ebenfalls ein Symmetriezentrum, das die beiden Molekülhälften in geknickter Konformation aufeinander abbildet.

Das komplexe dreidimensionale Netzwerk wird durch ein System von ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Ein Ausschnitt aus diesem Gerüst ist in Abbildung 20 dargestellt. Dabei fungieren alle Wassermoleküle (am Selten-Erd-Kation koordinierende wie eingelagerte) sowohl als Donatoren wie auch als Akzeptoren. Im Gerüst der Neodymketten dienen jeweils die „nicht-bridging“ Sauerstoffatome O3, O6 und O2 als Akzeptoren. Die eingelagerte nichtdeprotonierte Adipinsäure trägt mittels ihrer OH-Gruppe ebenfalls zum Wasserstoffbrückenbindungssystem bei. Dadurch kommt es zu einer Lokalisierung eben dieser OH-Gruppe.

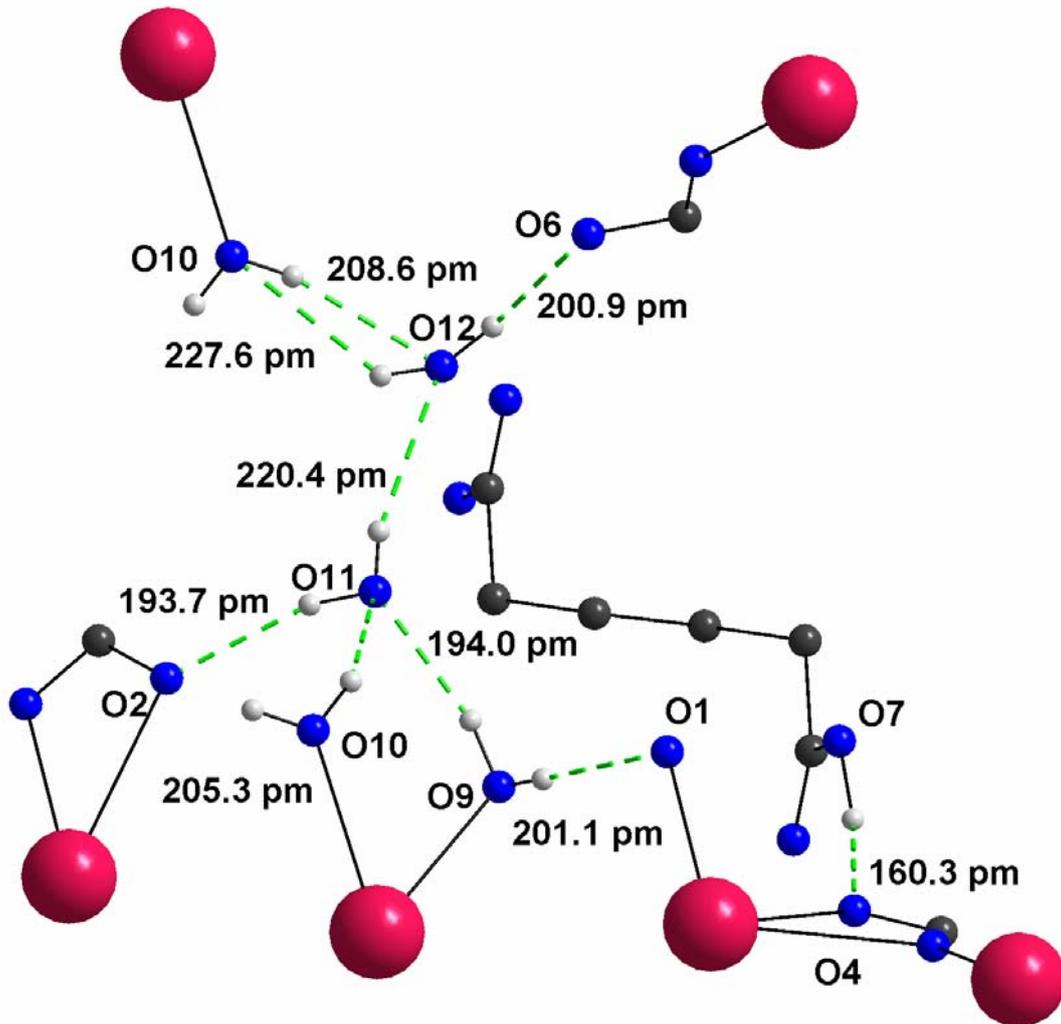


Abbildung 20 Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückensystem.

Synthese und Charakterisierung von

[Gd(Adi)(H₂O)₅](NO₃)(H₂O) und [Er(Adi)(H₂O)₅](NO₃)(H₂O)

Synthese

[Gd(Adi)(H₂O)₅](NO₃)(H₂O) konnte durch Gelkristallisation in Form von Einkristallen erhalten werden. Dazu wurden 0,22 g (1,5 mmol) Adipinsäure in 30 ml H₂O gelöst, mit 1 ml konzentrierter HNO₃ angesäuert und unter Rühren bis zur ersten Trübung mit einer Natriumsilicatlösung (Dichte = 1,3 g·l⁻¹) versetzt. Anschließend wurde die Lösung in ein Reagenzglas überführt und nach dem Gelieren (ca. 24 h) jeweils mit 15 ml einer 0,2 molaren wässrigen Gd(NO₃)₃-Lösung überschichtet. Kristallbildung konnte nach ca. 72 h beobachtet werden. Nach weiteren 3 Tagen wurden die Kristalle entnommen, das anhaftende Gel mit Wasser gründlich abgewaschen und für die Röntgenstrukturanalyse präpariert.

Im Gegensatz dazu konnte [Er(Adi)(H₂O)₅](NO₃)(H₂O) durch die Reaktion von 12 ml wässriger Adipinsäurelösung (0,2 g; 1,37 mmol) mit überschüssigem Er₂O₃ in einem mit NO_x beladenen Teflonreaktionsgefäß synthetisiert werden. Die Reaktionszeit betrug bei 115°C 72 Stunden. Neben einigen rosafarbenen Stäbchen entstand durch Einengen der Mutterlauge eine glasartige röntgenamorphe Substanz.

Strukturlösung und -verfeinerung

Einkristalle, die eine für die Strukturlösung und -verfeinerung geeignete Qualität aufwiesen, wurden unter polarisiertem Licht ausgewählt und direkt aus der Mutterlauge heraus in Glaskapillaren fixiert und luftdicht verschlossen.

Die Messung der Intensitäten erfolgte mittels eines IP-Diffraktometers (STOE IPDS 1 für die Gd-Verbindung und STOE IPDS 2 für die Er-Verbindung). Die Strukturlösungen gelangen mittels Direkter Methoden [25], die Verfeinerung der Strukturen war mittels Vollmatrix-LSQ-Verfahren gegen F² möglich [26]. Dafür wurden die Lageparameter der Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome aus den Differenzfourier-Karten entnommen. Die Wasserstoffatome wurden mit dem Shelxs-Befehl „AFIX“ an der aus der Differenz-Fourier-Karte ermittelten Position „festgehalten“. Die übrigen Atome konnten frei verfeinert werden. Abschließend wurden Absorptionseffekte mittels X-RED [27], nach erfolgreicher Kristallgestaltoptimierung [28], numerisch berücksichtigt. Weitere Angaben zur

Sammlung und Interpretation der röntgenographischen Daten sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Die beiden isotypen Verbindungen zeigen eine statistische Fehlordnung der NO₃⁻-Anionen mit dem Kristallwasser-Molekül. Die Atome N1, O12 und O13 der Nitratgruppe wurden daher mit dem Kristallwasser-Atom O6 auf gemeinsamen Splitlagen verfeinert. Die Besetzung wurde dabei jeweils statistisch auf ½, bezogen auf die Maximalbesetzung, festgesetzt. Temperaturfaktoren und Lageparameter wurden gemeinsam verfeinert. Die Wassermoleküle wurden ohne Angabe von H-Atomen berechnet.

Tabelle 5 [SE(Adi)(H₂O)₅](NO₃)(H₂O); (SE = Gd, Er): Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Summenformel	C ₆ H ₂₀ NO ₁₃ Gd	C ₆ H ₂₀ NO ₁₃ Er
Formelmass [g · mol ⁻¹]	471,48	481,49
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	2,104	2,228
Kristallfarbe	farblos	rosa
Kristallform	Quader	Säule
Abmessung [mm · mm · mm]	0,25 · 0,25 · 0,1	0,4 · 0,05 · 0,05
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr.15)	C2/c (Nr.15)
Gitterkonstanten, Volumen: [pm], [°], [10 ⁶ pm ³]	a = 1249,7(2)	a = 1238,0(2)
	b = 1598,3(2)	b = 1575,3(2)
	c = 884,3(1)	c = 872,5(1)
	β = 122,56(1)	β = 122,47(1)
	V = 1488,7(3)	V = 1435,5(4)
Zahl der Formeleinheiten	4	4
Meßgerät	STOE IPDS I	STOE IPDS II
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, λ = 71,07 pm)	
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)
Messbereich [°]	3,8 – 56,3	1,9 – 54,8
Index-Bereich	-15 ≤ h ≤ 16	-15 ≤ h ≤ 15
	-21 ≤ k ≤ 21	-20 ≤ k ≤ 20
	-11 ≤ l ≤ 11	-11 ≤ l ≤ 11
Drehwinkel; Inkremente	0° ≤ φ ≤ 200°, Δφ = 2°	0° ≤ ω ≤ 180°, ψ = 0°
		0° ≤ ω ≤ 144°, ψ = 90°, Δω = 2°
Anzahl der Bilder	100	162
Belichtungszeit [min]	5	3
Detektorabstand [mm]	60	120
Datenkorrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktoren	
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung [27, 28]	
μ [mm ⁻¹]	4,520	5,914
gemessene Reflexe	7025	9720
symmetrieunabhängige Reflexe	1785	1574
davon mit I ₀ > 2σ(I ₀)	1521	1539
R _{int}	0,0503	0,0476
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93 [25, 26]	
Streufaktoren	nach International Tables, Vol. C [72]	
Goodness of fit (I ₀ > 2σ(I ₀))	1,061	1,307
Goodness of fit (alle Daten)	1,056	1,307
R ₁ ; wR ₂ (I ₀ > 2σ(I ₀))	0,0278; 0,0542	0,0222; 0,0594
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0394; 0,0570	0,0232; 0,0618
Max./Min. Restelektronendichte/Å ⁻³	-1,297 / 1,000	-0,946 / 0,896
	CCDC 283427	CCDC 283428

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können als CIF-Files beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code + (1223) 336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummern (CCDC) angefordert werden.

Strukturbeschreibung

Die Verbindungen [Gd(Adi)(H₂O)₅](NO₃)(H₂O) und [Er(Adi)(H₂O)₅](NO₃)(H₂O) sind isotyp und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15) mit den in Tabelle 5 aufgeführten Zellparametern.

Das zentrale Selten-Erd-Kation ist in der ersten Koordinationssphäre von 9 Sauerstoffatomen in Form eines unregelmäßigen [SEO₄(H₂O)₅]-Polyeders (trigonal überkappte pentagonale Pyramide) umgeben (Abbildung 21).

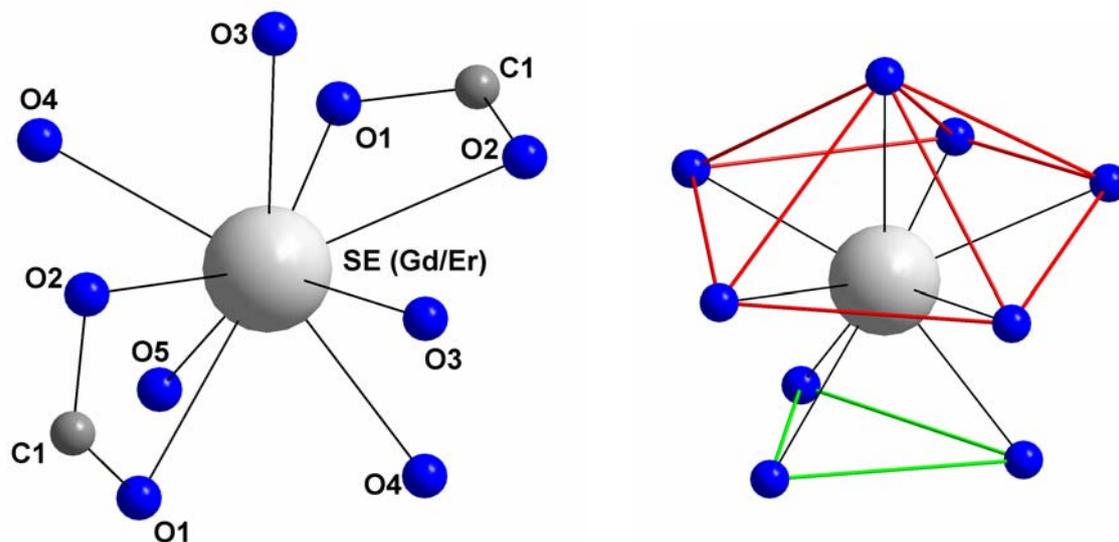


Abbildung 21 Koordination um SE (Gd / Er) in [SE(Adi)(H₂O)₅](NO₃)(H₂O); ohne H-Atome.

Dabei stammen die Sauerstoffatome O3, O4 und O5 von fünf koordinierenden Wassermolekülen, die Atome O1 und O2 entstammen zwei kristallographisch gleichen Adipinat-Anionen. Die SE-Kationen werden durch die Carboxylatanionen zu positiv geladenen unendlichen Zick-Zack-Ketten entlang der kristallographischen c-Achse verknüpft, wobei die Säureanionen zweizählig-chelatisierend koordinieren (siehe Abbildung 21 und Abbildung 22). Die Sauerstoff-Selten-Erd-Abstände können Tabelle 6 entnommen werden.

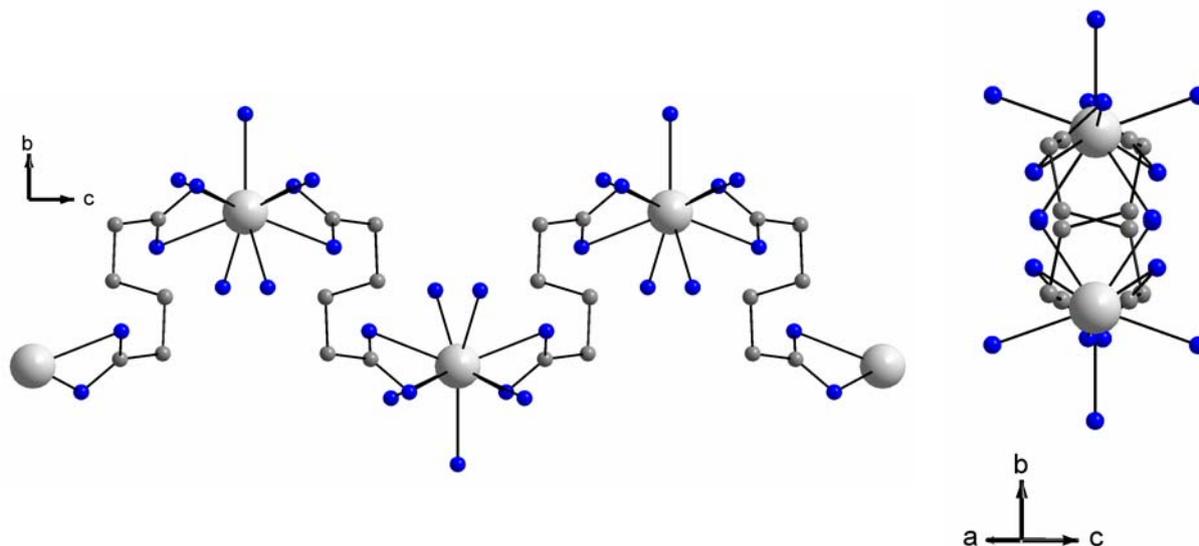


Abbildung 22 SE-Adipinat-Kette entlang der c-Achse (links) und Blick entlang der Kette (rechts); ohne H-Atome.

Die einzelnen Ketten sind parallel zueinander angeordnet und werden lediglich über Wasserstoff-Sauerstoff-Wechselwirkungen miteinander verzahnt (siehe Abbildung 24). Die Selten-Erd-Abstände zueinander variieren dabei zwischen 595 pm (kürzester Er-Er-Abstand, Tabelle 6) und 1016 pm (weitester Gd-Gd-Abstand, Tabelle 6), sodass große Hohlräume in der Struktur resultieren.

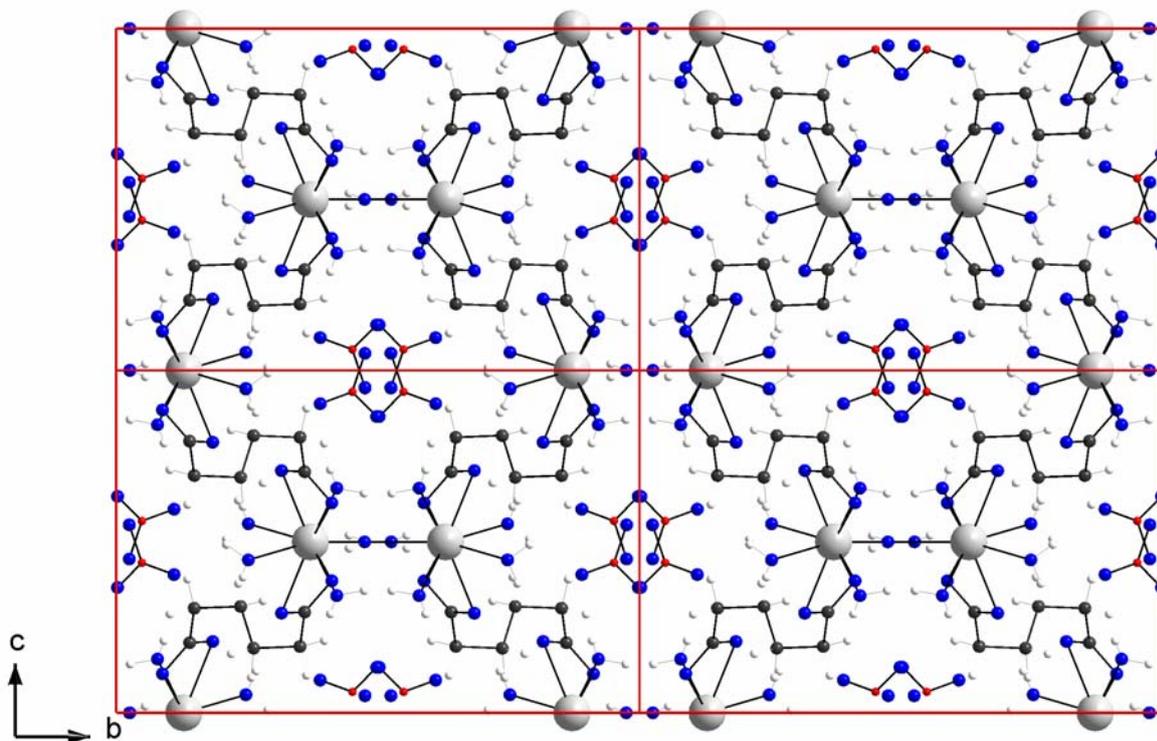


Abbildung 23 Vier Elementarzellen.

In diese Hohlräume werden die Kristallwassermoleküle und die Nitrationen eingelagert. Da das Selten-Erd-Kation die spezielle Lage (0, y, ½) besetzt, darf unter Berücksichtigung der Ladungsneutralität der Gesamtstruktur die Nitrat-Lage nur zur Hälfte besetzt sein. Diese Tatsache wird durch die Ergebnisse bezüglich der Verfeinerung der Elektronendichten für diese Positionen bestätigt.

Tabelle 6 Selten-Erd-Sauerstoff-Abstände [pm] und SE-SE-Abstände [pm] mit Standardabweichungen und Koordinationsmotiven.

	Gd	Er (mit NO ₃ ⁻)	Er (mit Cl ⁻) [38]	Koordinationsmotiv
O1	247,3(3)	240,7(3)	243,7(3)	Chelatisierend
O2	251,9(3)	248,2(3)	245,9(4)	Chelatisierend
O3	240,8(3)	234,7(3)	237,5(4)	Koordinierend (H ₂ O)
O4	240,3(3)	233,9(3)	233,8(4)	Koordinierend (H ₂ O)
O5	248,4(4)	243,2(5)	243,8(6)	Koordinierend (H ₂ O)
SE-SE	1016,1(6)		1005,3(1)	Nächster, gleiche Kette
SE-SE	1879,8(1)		1858,4(3)	Übernächster, gleiche Kette
SE-SE	605,0(1)		594,6(8)	Kürzester, Nachbarkette

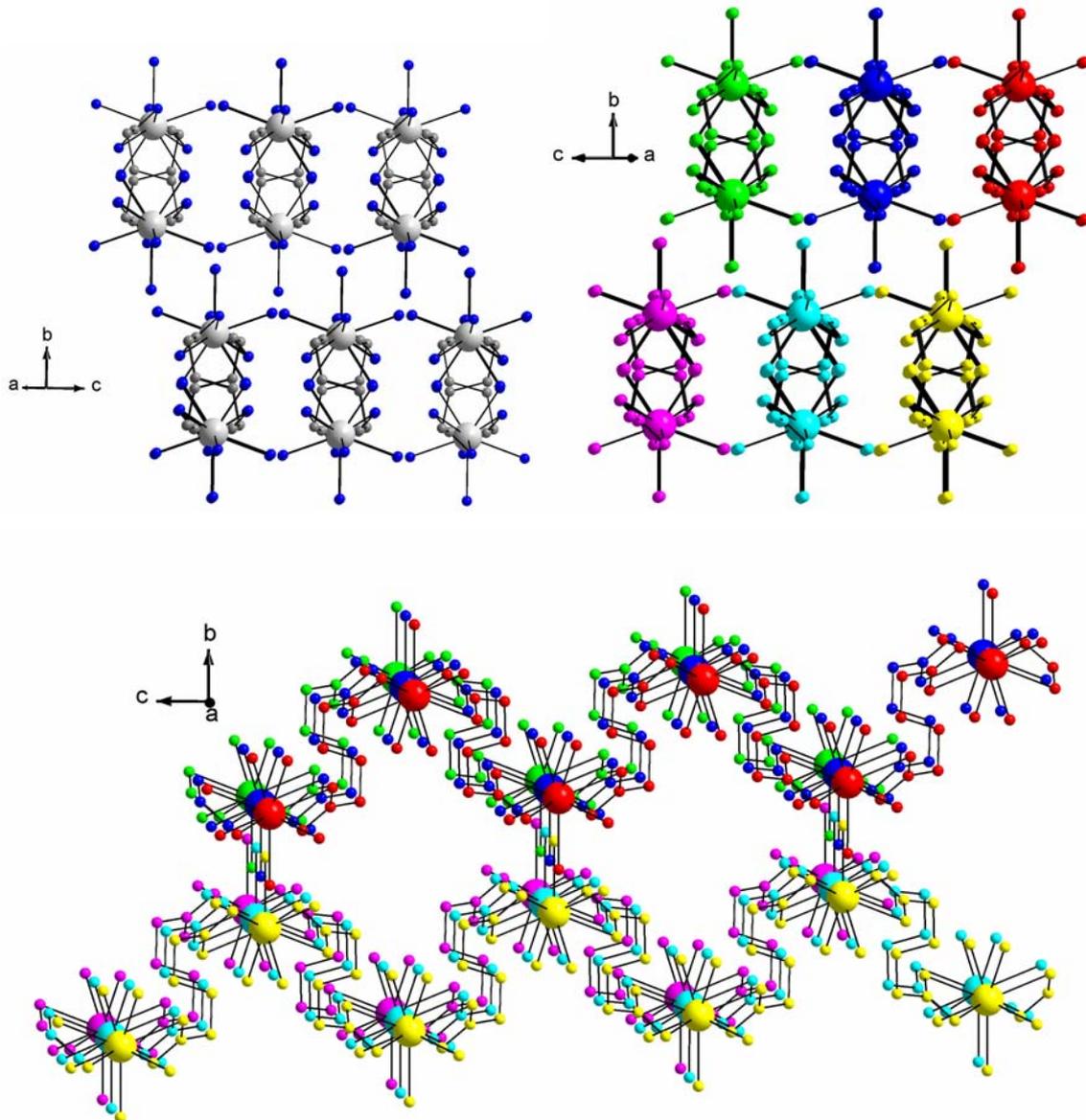


Abbildung 24 Parallele Anordnung der SE-Adipinat-Ketten zueinander (alle Atome einer Kette gleich eingefärbt); ohne H-Atome.

Die Nitratanionen werden auf ihren Positionen durch ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungssystem festgehalten, welches sich auch über die Kristallwasseratome und die Carboxylatfunktionen erstreckt.

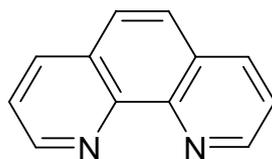
Diskussion

Anders als bei den Selten-Erd-Dicarbonsäurestrukturen, die sich auf die allgemeine Summenformel $SE_2(\text{Säure})_3 \cdot xH_2O$ zurückführen lassen, bilden die beiden hier vorgestellten Verbindungen, ebenso wie die isostrukturelle Verbindung $[\text{Er}(\text{Adi})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ [38], keine dreidimensionale Netzwerkstruktur aus [36, 20, 37]. Die Dicarbonsäure verknüpft die Selten-Erd-Kationen vielmehr zu Ketten. Der Ladungsausgleich erfolgt über ein eingelagertes weiteres Anion. Durch ein ausgedehntes System von Wasserstoffbrückenbindungen entstehen in der Struktur jedoch die für Selten-Erd-Dicarbonsäureverbindungen typischen Hohlräume. Da beide Carboxylgruppen der Adipinsäure zweizählig-chelatisierend koordinieren, kommt es nicht zu der häufig beobachteten Selten-Erd-Dimer-Bildung. Die für die kleineren Lanthanidkationen typische Koordinationszahl von 9 (Sauerstoffatomen) in der ersten Koordinationssphäre wird durch den Einbau von mehr Wassermolekülen pro Formeleinheit erreicht (5 anstelle der 1 bis 2 Wassermoleküle) [37, 40]. Wie Tabelle 6 zu entnehmen ist, hat das zum Ladungsausgleich verwendete zweite Anion keinen großen Einfluss auf die Selten-Erd-Sauerstoff-Abstände. Die Abstandsänderung bei gleichem eingelagerten Anion, aber verschiedenen Kationen, fällt deutlicher aus, und liegt bei durchschnittlich 7 pm. Allerdings ist der Einfluss auf die Größe der „Strukturlöcher“ kaum ausgeprägt, sondern wird vielmehr von dem Adipinsäuregerüst weitgehend ausgeglichen.

Die beiden hier beschriebenen Verbindungen konnten ebenso wie das entsprechende Erbium-Chorid-Adipinat nur in Gegenwart von starken Mineralsäuren synthetisiert werden, welche die Deprotonierung der Carbonsäure unterdrücken. Allerdings führt die Zugabe von starken Säuren zu adipinsäurehaltigen Ansätzen fast immer zu röntgenamorphen, glasartig erstarrten Produkten. Der Grund für dieses Verhalten konnte bisher nicht eindeutig identifiziert werden.

Pimelinate

Als Pimelinate (oder Pimelate) werden die Salze und Ester der Pimelinsäure (siehe Seite 25) bezeichnet, welche in Wasser zumeist schlecht löslich sind. Die Einkristalle sind zumeist durchscheinend und weisen durch den Einfluss eines Kation oft eine charakteristische Farbe auf. Die Säurestärke ($pK_{s1} = 4,47$; $pK_{s2} = 5,52$) ist vergleichbar mit der der Essigsäure ($pK_s = 4,76$). Das Kohlenstoffgerüst der Pimelinsäure aus sieben C-Atomen ist sehr flexibel, und daher ebenso wie Adipinsäure in der Lage, die unterschiedlichsten Selten-Erd-Sauerstoff-Koordinationsmuster zu realisieren. Im Gegensatz zu den Adipinaten ist hier auch das unidentate (einzählige) Verknüpfungsmotiv häufig vertreten. Bidentate-chelating (zweizählige-chelatisierend), bidentate-bridging (zweizählige-verbrückend) und tridentate-bridging (dreizählige, gleichzeitig chelatisierend und verbrückend), oftmals alle Koordinationsmuster gleichzeitig, sind aber auch bei den Pimelinen für das Entstehen von SEO_x -Einheiten verantwortlich. Dabei ist oft die Bildung von SE_2O_y -Dimeren (Einheiten deren Sauerstoffgehalt sich je nach Verknüpfungsmuster und Wassergehalt unterscheidet) zu beobachten, welche zu Ketten verbunden werden. Diese werden in der Regel jedoch nicht zu dreidimensionalen Netzwerken verknüpft. Entstehende Hohlräume, werden zumeist mit Wassermolekülen gefüllt, welche durch komplexe Systeme von Wasserstoffbrückenbindungen an Ort und Stelle gehalten werden. Neben Verbindungen, in welchen es zu einer reinen Selten-Erd-Sauerstoff-Koordination kommt [51], beschreiben Huang et. al. [50] mehrere Strukturen, in welchen 1,10-Phenantrolin als „Mineralisator“ zum Einsatz kommt und in die erste Koordinationssphäre der Selten-Erd-Kationen eingebaut wird.



1,10-Phenantrolin

Synthesen

[Pr(Pim)(PimH)(H₂O)](H₂O)

[Pr(Pim)(PimH)(H₂O)](H₂O) konnte aus überschüssigem Pr_6O_{11} und 10 ml kaltgesättigter wässriger Pimelinsäurelösung im Autoklaven durch schnelles Aufheizen auf 150°C und Abkühlen auf Raumtemperatur innerhalb von 120 h synthetisiert werden. Es kristallisierte, neben viel gelartig erstarrtem amorphem Produkt, in Form von einzelnen grünen

durchscheinenden quaderförmigen Kristallen. Diese konnten nach Waschen mit etwas Wasser für die Röntgenstrukturanalyse verwendet werden.

[Nd(Pim)(PimH)(H₂O)](H₂O)

Versuche, Neodymoxid wie oben beschrieben im Autoklaven mit Pimelinsäure umzusetzen führten, neben farblosen Pimelinsäurekristallen, zu violetter gelartig erstarrtem Produkt. Kristalliner Feststoff konnte nicht isoliert werden. Ansätze zur Gelkristallisation von Nd-Pimelinen lieferten kleine kristalline lindenblattförmige Plättchen, welche nicht vom Gel getrennt werden konnten. Die Darstellung der Verbindung gelang erst durch die Umsetzung von frisch gefälltem Neodymhydroxid. Das mit wenig Wasser gewaschene, nicht getrocknete Edukt wurde im Überschuss mit 0,2g Pimelinsäure und 12 ml Wasser im Autoklaven für 48 Stunden auf 185°C erwärmt. Nach Abkühlen über 72 h auf Raumtemperatur konnten einige größere violette Kristalle neben viel nicht abreagierten Edukten beobachtet werden.

[Ho₂(Pim)₃(H₂O)₄]

[Ho₂(Pim)₃(H₂O)₄] konnte mittels Gelkristallisation dargestellt werden. 30 ml einer wässrigen, 0,01 molaren Pimelinsäurelösung wurden mit 2 ml konz. HNO₃ angesäuert und unter ständigem Rühren durch Zutropfen von Natriumsilicatlösung (Dichte = 1,3 g·l⁻¹) auf einen pH-Wert von 6 eingestellt. Die leicht trübe, viskose Lösung wurde über Nacht bei 60°C im Trockenschrank zum Gelieren gebracht und anschließend mit 0,5 molarer HoCl₃-Lösung überschichtet. Nach ca. 14 Tagen konnten kleine Kristalle isoliert werden, welche zu größeren kugelförmigen Gebilden zusammengewachsen waren. Vorsichtiges Trennen der unter Kunstlicht rosafarbenen, durchscheinenden Zusammenballungen mittels eines Skalpells lieferte für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Individuen.

Die Darstellung von Kristallen ausreichender Qualität mit verdünnteren Selten-Erd-Lösungen gelang nicht. Ebenso war es nicht möglich, größere Einkristalle über die Autoklavenroute zu synthetisieren.

[Er₂(Pim)₃(H₂O)₄]

Die Darstellung verlief analog zu der oben beschriebenen Ho-Verbindung.

[Tm₂(Pim)₃(H₂O)₄]

Die Darstellung von [Tm₂(Pim)₃(H₂O)₄] gelang ebenfalls mittels Gelkristallisation. Für den Ansatz wurden 30 ml einer wässrigen, 0,015 molaren Pimelinsäurelösung mit 2 ml konz.

HNO₃ angesäuert, und unter ständigem Rühren durch Zutropfen von Natriumsilicatlösung (Dichte = 1,3 g·l⁻¹) ein pH-Wert von 6 eingestellt. Nach Überführen in Reagenzgläser und mehrtägigem Erwärmen auf 35°C wurde ein klares Gel erhalten. Erste Kristallbildung konnte schon ca. 48 Stunden nach Überschichten mit 0,1 molarer Tm(NO₃)₃-Lösung beobachtet werden, welche sich jedoch auf Grund starker Verwachsungen nicht für eine Einkristallstrukturbestimmung eignen. Erst nach weiteren 10 Tagen konnten einige kleine Kristalle mit Qualität gewonnen werden.

Strukturlösung und -verfeinerung

Für die Strukturlösung und -verfeinerung geeignete Einkristalle wurden nach Trocknung des Gels mechanisch abgetrennt, mittels eines Polarisationsmikroskopes ausgewählt, in Glaskapillaren fixiert und luftdicht verschlossen, oder direkt aus der Mutterlauge heraus entsprechend präpariert. Die zur Bestimmung der Kristallstrukturen notwendigen Messungen der Intensitäten erfolgte mittels eines IP-Diffraktometers (STOE IPDS 1 oder STOE IPDS 2). Die mittels Direkter Methoden [25] gewonnenen Strukturlösungen konnten mit Hilfe von Vollmatrix-LSQ-Verfahren gegen F² verfeinert werden [26]. Dafür wurden die jeweiligen Lageparameter der Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome aus den Differenzfourier-Karten entnommen. Die Wasserstoffatome wurden mit dem Shelxs-Befehl „AFIX“ an der aus der Differenzfourier-Karte (sofern dies möglich war) ermittelten Position „festgehalten“. Die übrigen Atome konnten frei verfeinert werden. Abschließend wurden Absorptionseffekte mittels X-RED [27], nach erfolgreicher Kristallgestalloptimierung [28], numerisch berücksichtigt. Weitergehende Angaben zur Sammlung und Interpretation der röntgenographischen Daten sind in den entsprechenden Tabellen (siehe Tabelle 7, Tabelle 8 und Tabelle 9) zusammengefasst.

4. Pimelinate

Tabelle 7 [Pr(Pim)(PimH)(H₂O)](H₂O): Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Summenformel	C ₁₄ H ₂₅ O ₁₀ Pr
Formelmass	494,25 g mol ⁻¹
Dichte (berechnet)	1.866 g cm ⁻³
Kristallfarbe	Grün
Kristallform	Quader
Abmessung	0,3 mm · 0,2 mm · 0,2 mm
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)
Gitterkonstanten, Volumen:	a = 908,58 (2) pm
	b = 867,15 (1) pm
	c = 2234,28 (3) pm
	β = 92,22(1)° V = 1759(3) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	4
Messgerät	STOE IPDS II
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, λ = 71,07 pm)
Messtemperatur	293(2) K
Messbereich	3,66° < 2θ < 58,96°
Index-Bereich	-12 ≤ h ≤ 12
	-12 ≤ k ≤ 12
	-31 ≤ l ≤ 31
Drehwinkel; Inkrement	0° ≤ ω ≤ 180°, ψ = 0°
	0° ≤ ω ≤ 144°, ψ = 90°, Δω = 2°
Anzahl der Bilder	107
Belichtungszeit	3 min
Detektorabstand	120 mm
Datenkorrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung [27, 28]
μ	2.82 mm ⁻¹
gemessene Reflexe	18982
symmetrieunabhängige Reflexe	4911
davon mit I ₀ > 2σ(I ₀)	3055
R _{int}	0,0382
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97 [25, 26]
Streufaktoren	nach International Tables, Vol. C [72]
Goodness of fit (I ₀ > 2σ(I ₀))	0,824
Goodness of fit (alle Daten)	0,824
R ₁ ; wR ₂ (I ₀ > 2σ(I ₀))	0,0217; 0,0468
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0435; 0,0472
Max./Min. Restelektronendichte/Å ⁻³	-0,83 / 0,45

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können als CIF-Files beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code + (1223) 336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummer **CCDC 297355** angefordert werden.

4. Pimelinate

Tabelle 8 [Nd(Pim)(PimH)(H₂O)](H₂O): Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Summenformel	C ₁₄ H ₂₅ O ₁₀ Nd
Formelmasse	493,56 g mol ⁻¹
Dichte (berechnet)	1,872 g cm ⁻³
Kristallfarbe	Violett
Kristallform	Quader/Platte
Abmessung	0,3 mm · 0,2 mm · 0,2 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ (Nr. 4)
Gitterkonstanten, Volumen:	a = 908,05(2) pm b = 864,63(2) pm c = 1188,83(2) pm β = 110,25 (3)° V = 875,69(10) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	2
Meßgerät	STOE IPDS II
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, λ = 71,07 pm)
Meßtemperatur	293(2) K
Meßbereich	3,66° < 2θ < 55,82°
Index-Bereich	-11 ≤ h ≤ 11 -10 ≤ k ≤ 9 -15 ≤ l ≤ 15
Drehwinkel; Inkrement	0° ≤ ω ≤ 180°, ψ = 0° 0° ≤ ω ≤ 144°, ψ = 90°, Δω = 2°
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	6 min
Detektorabstand	120 mm
Datenkorrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung [27, 28]
μ	3,02 mm ⁻¹
gemessene Reflexe	8228
symmetrieunabhängige Reflexe	2099
davon mit I ₀ > 2σ(I ₀)	1859
R _{int}	0,0479
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97 [25, 26]
Streufaktoren	nach International Tables, Vol. C [72]
Goodness of fit (I ₀ > 2σ(I ₀))	1,16
Goodness of fit (alle Daten)	1,16
R ₁ ; wR ₂ (I ₀ > 2σ(I ₀))	0,0475; 0,148
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0583; 0,148
Max./Min. Restelektronendichte/Å ⁻³	2,03 / -2,25

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können als CIF-Files beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code + (1223) 336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummer **CCDC 297687** angefordert werden.

4. Pimelinate

Tabelle 9 [SE₂(Pim)₃(H₂O)₄] (SE = Ho, Er, Tm): Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Summenformel	C ₂₁ H ₃₈ O ₁₆ Ho ₂	C ₂₁ H ₃₈ O ₁₆ Er ₂	C ₂₁ H ₃₈ O ₁₆ Tm ₂
Formelmasse	862,3 g mol ⁻¹	872,9 g mol ⁻¹	884,39 g mol ⁻¹
Dichte (berechnet)	1,944 g cm ⁻³	1,947 g cm ⁻³	1,988 g cm ⁻³
Kristallfarbe	Rosa* / gelb**	rosa	farblos
Kristallform	Stab	Quader/Platte	Platte
Abmessung	0,3 mm · 0,1 mm · 0,1 mm	0,2 mm · 0,2 mm · 0,3 mm	0,4 mm · 0,3 mm · 0,1 mm
Kristallsystem	Orthorombisch	Orthorombisch	Orthorombisch
Raumgruppe	Pbcn (Nr.60)	Pbcn (Nr.60)	Pbcn (Nr.60)
Gitterkonstanten, Volumen:	a = 1387,0(3) pm	a = 1382,9(3) pm	a = 1377,7(3) pm
	b = 898,7(2) pm	b = 898,2(2) pm	b = 896,6(2) pm
	c = 2401,7(5) pm	c = 2397,9(5) pm	c = 2392,6(5) pm
	V = 2993,8 (3) Å ³	V = 2978,5 (3) Å ³	V = 2955,45(3) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	4	4	4
Messgerät	STOE IPDS I	STOE IPDS II	STOE IPDS I
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, λ = 71,07 pm)		
Meßtemperatur	293(2) K		
Meßbereich	3,8° < 2θ < 56,3°	3,35° < 2θ < 58,51°	3,8° < 2θ < 56,3°
	-18 ≤ h ≤ 18	-16 ≤ h ≤ 19	-16 ≤ h ≤ 18
	-31 ≤ l ≤ 31	-33 ≤ l ≤ 33	-31 ≤ l ≤ 31
Index-Bereich	-10 ≤ k ≤ 10	-12 ≤ k ≤ 12	-11 ≤ k ≤ 11
		0° ≤ ω ≤ 180°	
		ψ = 0°	
Drehwinkel; Inkrement	0° < φ < 200°; 2°	0° ≤ ω ≤ 144°	0° < φ < 200°; 2°
		ψ = 90°, Δω = 2°	
Anzahl der Bilder	100	116	100
Belichtungszeit	6 min	3 min	5 min
Detektorabstand	60 mm	120 mm	60 mm
Datenkorrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktoren		
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung [27, 28]		
μ	5,32 mm ⁻¹	5,66 mm ⁻¹	6,03 mm ⁻¹
gemessene Reflexe	26962	33024	25015
symmetrieunabhängige Reflexe	3328	4169	3573
davon mit I ₀ > 2σ(I ₀)	1108	1976	2189
R _{int}	0,1614	0,087	0,063
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97 [25, 26]		
Streufaktoren	nach International Tables, Vol. C [72]		
Goodness of fit (I ₀ > 2σ(I ₀))	0,742	0,780	0,933
Goodness of fit (alle Daten)	0,742	0,780	0,899
R ₁ ; wR ₂ (I ₀ > 2σ(I ₀))	0,0402; 0,0982	0,041; 0,091	0,0357; 0,075
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,112; 0,098	0,106; 0,094	0,078; 0,075
Max./Min. Restelektronendichte/Å ⁻³	-1,499 / 1,699	-1,87 / 1,11	-1,26 / 0,85
	CCDC 297933	CCDC 297932	CCDC 297934

* unter Kunst-(Neon)licht ** unter Tageslicht

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können als CIF-Files beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code + (1223) 336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummern (CCDC) angefordert werden.

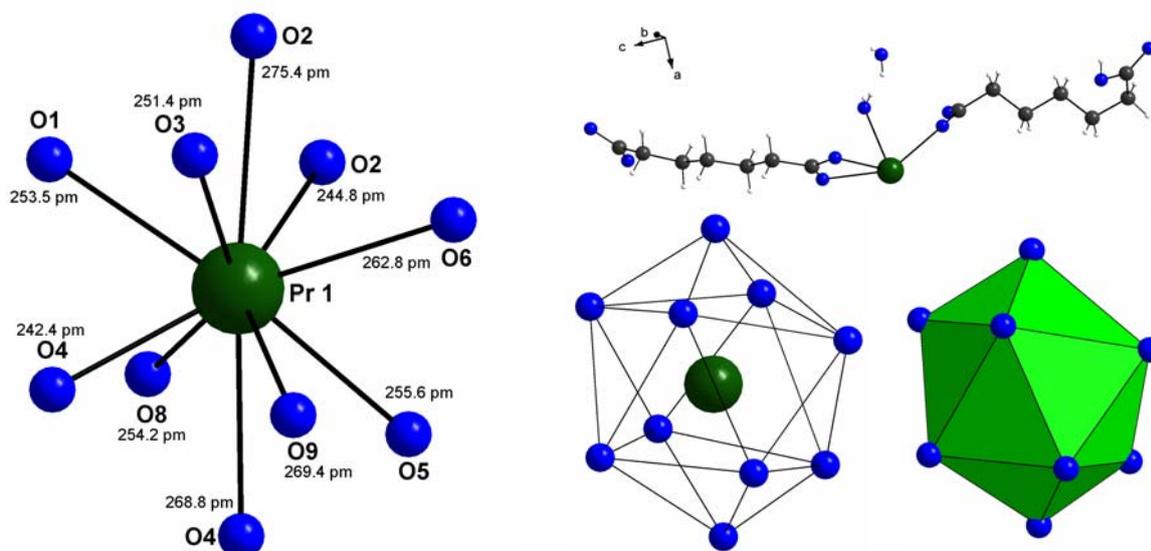
Kristallstruktur von**[Pr(Pim)(PimH)(H₂O)](H₂O)****Strukturbeschreibung**

Abbildung 25 Koordination um Pr in [Pr(Pim)(PimH)(H₂O)](H₂O), Asymmetrische Einheit (rechts oben) und Koordinationspolyeder (unten rechts).

[Pr(Pim)(PimH)(H₂O)](H₂O) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14) mit den in Tabelle 7 aufgeführten Parametern. Die Kristalle wachsen in Form von stecknadelgroßen durchscheinend grünen Quadrern.

Wie schon an der Summenformel zu erkennen ist, können zwei kristallographisch verschiedene Pimelinsäureeinheiten unterschieden werden, von denen eine nur einfach deprotoniert ist (siehe asymmetrisch Einheit in Abbildung 25). Das zentrale Praseodymion wird dabei in Form eines nicht ganz regelmäßigen zweifach überkappten quadratischen Antiprismas von 10 Sauerstoffatomen koordiniert (siehe Abbildung 25 und Abbildung 26), welche zu sieben Carboxylatanionen und einem koordinierendem Wassermolekül gehören. Es werden uni-, bi- und tridentate Verknüpfungsmotive realisiert, die Praseodym-Sauerstoff-Abstände reichen, wie in Tabelle 10 und Abbildung 26 gezeigt, von 242 pm bis 275 pm.

Tabelle 10 Praseodym-Sauerstoff-Abstände mit Standardabweichungen und Koordinationsmotiven [pm].

Pr-O1	253,5(2)	koordinierend (H ₂ O)
Pr-O2	275,4(2)	tridentate-chelatisierend
Pr-O2	244,8(1)	tridentate-bridging
Pr-O3	251,4(2)	tridentate-chelatisierend
Pr-O4	268,8(3)	tridentate-chelatisierend
Pr-O4	242,4(5)	tridentate-bridging
Pr-O5	255,6(2)	tridentate-chelatisierend
Pr-O6	262,8(8)	unidentate
Pr-O8	254,2(2)	bidentate-bridging
Pr-O9	269,4(1)	bidentate-bridging

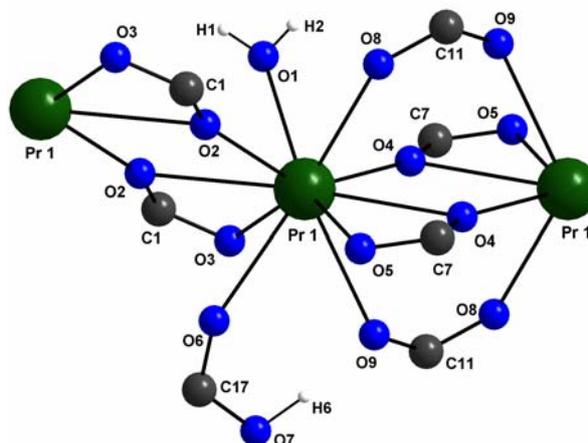


Abbildung 26 Verknüpfungsmotive der ersten Koordinationssphäre im Pr-O-Polyeder.

Jeweils zwei dieser Praseodym-Sauerstoff-Polyeder werden über eine gemeinsame Kante und zwei Kohlenstoffbrücken, gebildet durch die bidentate-bridging koordinierenden Carboxylatanionen, zu Pr₂O₁₈-Dimeren verknüpft.

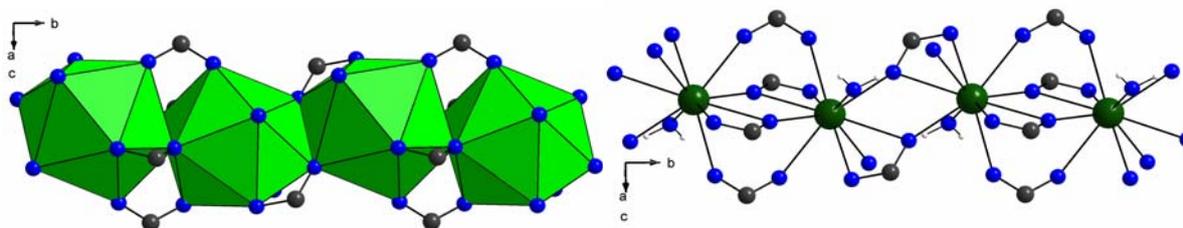
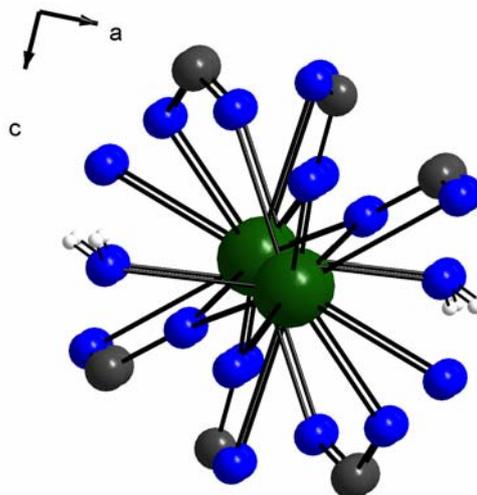


Abbildung 27 Kette aus Praseodym-Sauerstoff-Polyedern entlang der b-Achse, in Polyederdarstellung (links) und Ball-and-Stick-Darstellung (rechts).

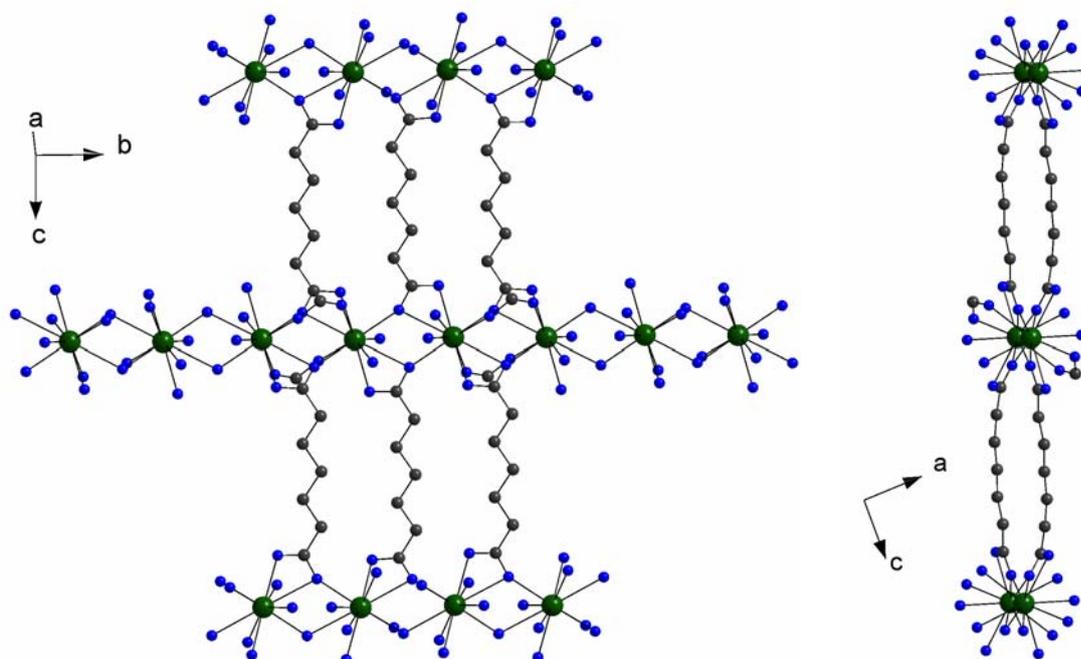
Diese Dimeren werden ihrerseits über gemeinsame Kanten, gebildet aus tridentate-bridging koordinierenden Carboxylatanionen, zu unendlichen Strängen entlang der b-Achse verbunden (siehe Abbildung 27). Bedingt durch die Symmetrieelemente zwischen den Pr-Kationen, sind die einzelnen Polyeder um 180° gegeneinander verdreht. So zeigt beispielsweise das Wassermolekül abwechselnd nach vorne und hinten, und es entsteht eine Zickzackkette aus Praseodym-Teilchen mit alternierend langen und kurzen Pr-Pr-Abständen (siehe Tabelle 11).

Tabelle 11 Praseodym-Praseodym-Abstände [pm] mit Standardabweichungen.

Pr-Pr	428,8(1)	Dimerbildung
kürzester		
Dimer-Dimer	447,4(1)	Kettenbildung
Kette-Kette	1222,2(50)	Schichtbildung
Schicht-Schicht	1189,6(51)	Netzwerk-
Entlang der C-		Bildung
Kette		
Schicht-Schicht	952,0(2)	Netzwerk-
kürzester		Bildung

**Abbildung 28** Kette aus Praseodym-Sauerstoff-Polyedern, Sicht entlang der b-Achse, leicht verkippt dargestellt

Die Ketten werden durch die vollständig deprotonierte Carbonsäure abwechselnd nach oben und unten, wie in Abbildung 29 dargestellt, zu Schichten verbrückt, wobei sich für die entstehenden, durch CH₂-Gruppen begrenzten, Kanäle linsenförmige Querschnitte ergeben.

**Abbildung 29** Schichtbildung durch Verknüpfung der Stränge. Blick auf die Schicht (links) und entlang der Schicht (rechts) nach 90°-Drehung.

Der Abstand der Ketten zueinander beträgt innerhalb der Schicht 1222,2 pm, das Kohlenstoff-Gerüst (Abstand C1-C7) der verbrückenden Säure ist mit 758,5(3) pm nur wenig kürzer als derselbe Abstand in der freien Pimelinsäure (765,7(2) pm [52]).

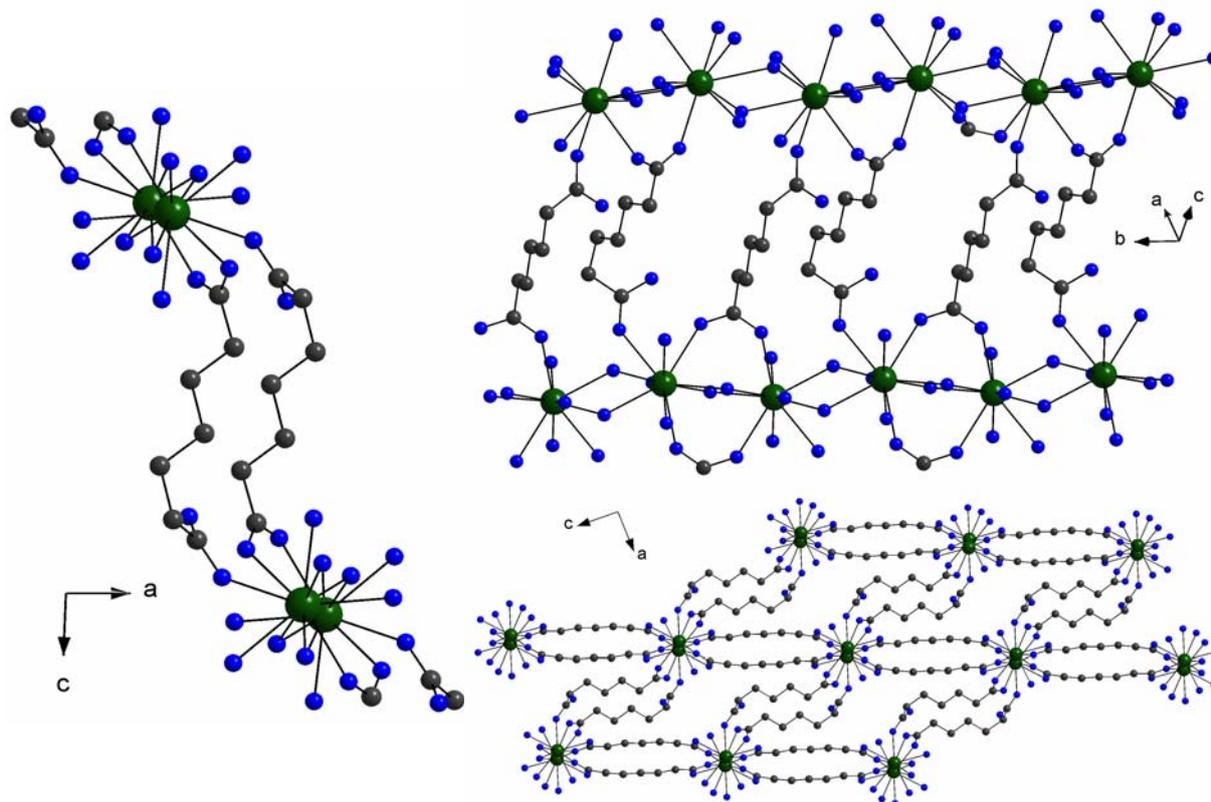


Abbildung 30 Netzwerkbildung durch Verknüpfung der Schichten. Verknüpfung zweier Stränge (links und rechts oben) und Ausschnitt aus dem Raumnetz (rechts unten). Darstellung jeweils ohne die Kohlenstoff-H-Atome.

Die einfach deprotonierte Pimelinsäure, welche innerhalb der Stränge zur Dimerenbildung beiträgt, koordiniert mit ihrer wasserstofftragenden Carboxylatfunktion unidentate an ein Dimer einer weiteren Kette. Dies geschieht ebenfalls alternierend abwechselnd nach oben und unten (siehe Abbildung 30). Die C-Kette der Carbonsäure ist im Vergleich zu der vollständig deprotonierten Pimelinsäure nicht maximal gestreckt, der Abstand der beiden äußeren C-Atome (C11 und C17) beträgt 684,6(4) pm. Damit ergibt sich ein Abstand der von Schicht zu Schicht verbrückten Pr-Atome von 1190,0(5) bzw. 1224,6(4) pm, der kürzeste Pr-Pr-Abstand zwischen zwei Schichten beträgt 952,0(3) pm, der mittlere Abstand der Schichten zueinander ergibt sich zu 790 pm. So entsteht ein Raumnetz mit rechteckigen Kanälen entlang der b-Achse, in welche die Kristallwassermoleküle eingelagert werden. Abbildung 31 gibt einen Überblick über die Gesamtstruktur. Zu erkennen sind neben den wassergefüllten Kanälen auch das in zwei Richtungen diagonale Verknüpfungsmuster der Pimelinsäureanionen.

Ein System von Wasserstoffbrückenbindungen, welches hauptsächlich durch die Wassermoleküle und die OH-Gruppe der einfach deprotonierten Pimelinsäure aufgebaut wird, stabilisiert das Netzwerk (siehe Tabelle 12 und Abbildung 32) zusätzlich. Die

Wechselwirkungen sind nach *Jeffrey* [53] als mäßig stark und hauptsächlich elektrostatischer Natur anzusehen.

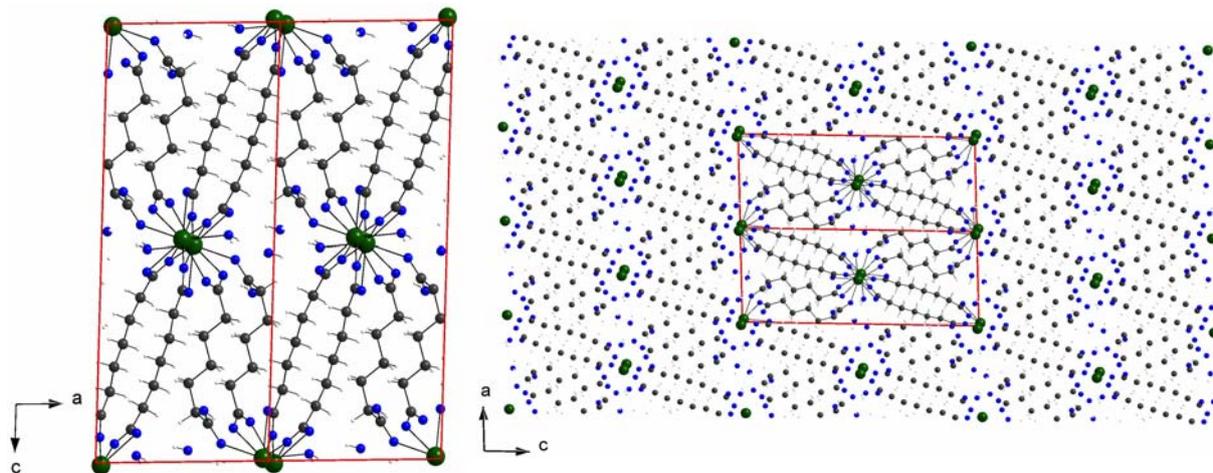


Abbildung 31 Zwei Elementarzellen (links), Blick entlang der b-Achse. Größerer Ausschnitt aus der Struktur (rechts).

Tabelle 12 Längen und Donor-Akzeptor-Beziehungen der Wasserstoffbrücken in [Pr(Pim)(PimH)(H₂O)]·(H₂O).

	Molekül	D*	Brücke [pm]	A**	Molekül	
Koord. H ₂ O	H1-O1-H2	H2	206,2	O10	H4-O10-H5	Kristallwasser
Koord. H ₂ O	H1-O1-H2	H1	197,6	O6	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	PimH***
Kristallwasser	H4-O10-H5	H5	210,6	O5	O4,O5-C7-...-C1-O2,O3	Pim****
PimH	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	H6	151,2	O9	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	PimH

*D = Donator, ** A = Akzeptor, *** PimH = einfach deprotonierte Pimelinsäure, **** Pim = zweifach deprotonierte Pimelinsäure

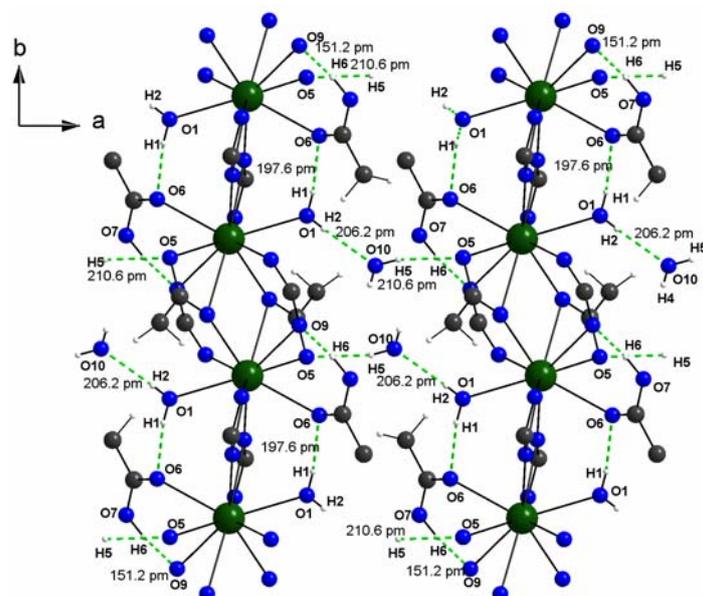


Abbildung 32 Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückensystem, ohne vollständiges CH₂-Gerüst.

Kristallstruktur von

[Nd(Pim)(PimH)(H₂O)](H₂O)

Kristallographische Probleme

Bei der Präparation der quaderförmigen Kristalle konnte unter polarisiertem Licht ein schichtartiger Aufbau beobachtet werden. Versuche, die Kristalle zu schneiden/brechen, führten zu plättchenförmigen Bruchstücken, welche sich meist noch weiter teilen ließen. Röntgenaufnahmen mit stehendem Kristall zeigten bei allen Proben einen Mehrlingscharakter. Auch der gemessene Kristall wies etliche „verzwillingte“ Reflexe auf. Der Versuch einer Tieftemperaturmessung musste abgebrochen werden da der Kristall Risse bekam. Die nachfolgende Strukturlösung stellt den besten Kompromiss dar, welcher auf Grundlage des nicht idealen Datensatzes zu erzielen war. Die bei der Strukturverfeinerung aufgetretenen Probleme, sowie die Beobachtungen bei der Präparation des Messkristalls weisen auf einen Mehrling hin. Eine Lösung des Zwillingsgesetzes war jedoch nicht möglich.

Strukturbeschreibung

Die beste Strukturlösung für die Verbindung [Nd(Pim)(PimH)(H₂O)](H₂O) gelingt in der monoklinen azentrischen Raumgruppe P2₁ (Nr. 4) mit den in Tabelle 8 angegebenen kristallographischen Daten. Der Flack-x-Parameter beträgt dabei 0,3817(4), was einen weiteren deutlichen Hinweis auf den Zwillingscharakter des Kristalls gibt.

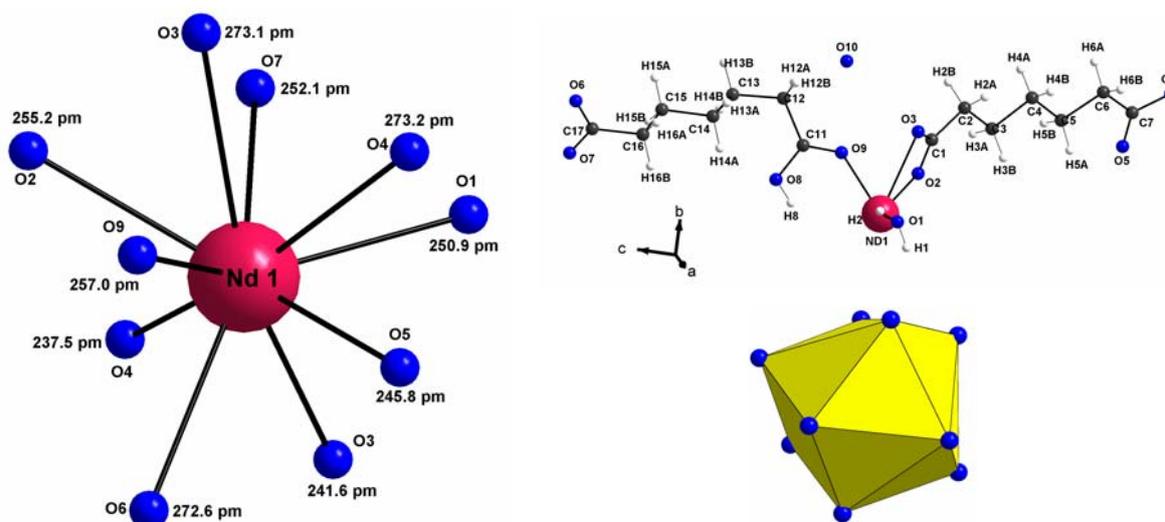


Abbildung 33 Koordination um Nd in [Nd(Pim)(PimH)(H₂O)](H₂O), Asymmetrische Einheit (rechts oben) und Koordinationspolyeder (unten rechts).

Es können zwei kristallographisch verschiedene Pimelinsäureeinheiten unterschieden werden, von denen eine nur einfach deprotoniert ist (siehe asymmetrische Einheit in Abbildung 33). Das zentrale Neodymkation wird in Form eines unregelmäßigen Polyeders von 10 Sauerstoffatomen koordiniert (siehe Abbildung 33 und Abbildung 34), welche zu vier Carboxylatgruppen im Verhältnis 2:2:2:1 und einem koordinierenden Wassermolekül gehören. Es werden uni-, bi- und tridentate-Verknüpfungsmotive realisiert, die Neodym-Sauerstoff-Abstände reichen dabei, wie in Tabelle 13 und Abbildung 34 gezeigt, von 237 pm bis 273 pm.

Tabelle 13 Neodym-Sauerstoff-Abstände [pm] mit Standardabweichung und Koordinationsmotiv.

O1	250,9(2)	koordinierend (H ₂ O)
O2	255,2(2)	tridentate-bridging
O3	241,6(1)	tridentate-bridging
O3	273,1(2)	tridentate-chelatisierend
O4	273,2(3)	tridentate-chelatisierend
O4	237,5(5)	tridentate-bridging
O5	245,8(2)	tridentate-chelatisierend
O6	272,6(8)	bidentate-bridging
O7	252,1(2)	bidentate-bridging
O9	257,0(1)	unidentate

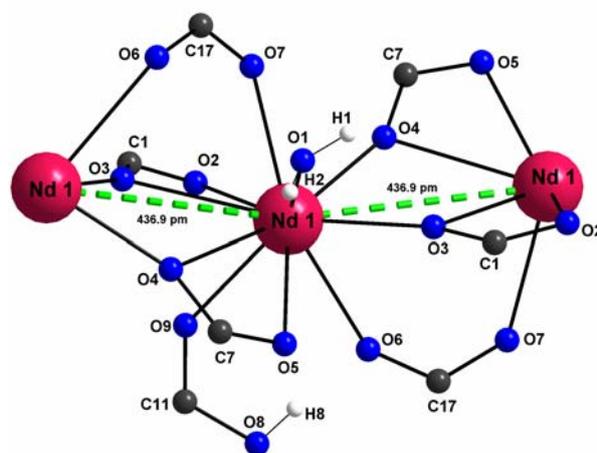


Abbildung 34 Erste Koordinationssphäre im Nd-O-Polyeder und Verknüpfungsmotive.

Diese Neodym-Sauerstoff-Polyeder werden über eine gemeinsame Kante zu Nd_xO_{6x}-Ketten mit äquidistanten Neodymzentren entlang der b-Achse verknüpft. Eine zusätzliche Verbrückung der Polyeder erfolgt über ein bidentate-bridging koordinierendes Carboxylatanion, welches, anders als bei der entsprechenden Praseodymverbindung, wo die Dimere zweifach verbrückt werden, abwechselnd nach oben und unten die Neodymkationen verbindet (siehe Abbildung 27 (Pr) und Abbildung 35 (Nd)).

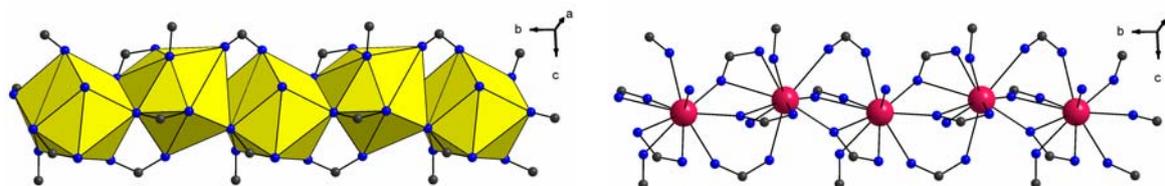


Abbildung 35 Kette aus Neodym-Sauerstoff-Polyedern in Polyederdarstellung (links) und Ball-and-Stick-Darstellung (rechts).

Die verbrückende Carboxylatgruppe wird von der nur einfach deprotonierten Pimelinsäure gestellt, welche gleichzeitig unidentate ein zweites Kation koordiniert. Der Abstand zwischen den sauerstofftragenden Kohlenstoffatomen C17 und C11 beträgt nur 689,5(9) pm und ist damit deutlich kürzer als der vergleichbare Abstand in der freien Pimelinsäure (765,7(2) pm [52]), was auf eine starke, durch Wasserstoffbrücken stabilisierte Faltung dieses Säuremoleküls hinweist. Die auf diese Weise gebildete Zick-Zack-Kette aus Neodymteilchen ist in Abbildung 36 dargestellt.

Tabelle 14 Neodym-Neodym Abstände [pm] mit

Nd-Nd	436,9(1)	Kettenbildung
Kette-Kette	1220,9(30)	Schichtbildung
Schicht-Schicht Entlang der C-Kette	1188,8(20)	Netzwerk- Bildung
Schicht-Schicht kürzester	908,0(2)	Netzwerk- Bildung

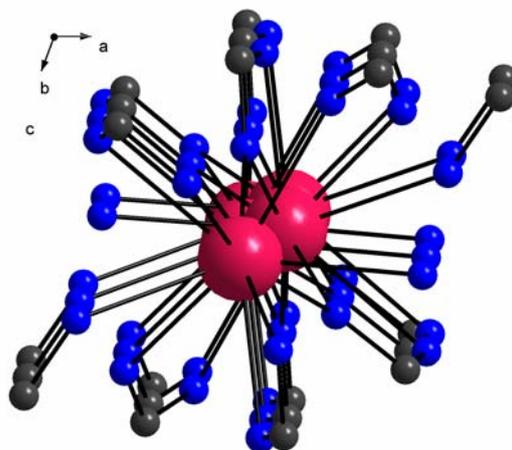


Abbildung 36 Kette aus Neodym-Sauerstoff-Polyedern, Sicht entlang der b-Achse, leicht verkippt dargestellt

Diese Ketten werden durch die gestreckte, vollständig deprotonierte Carbonsäure nach rechts und links, wie in Abbildung 37 dargestellt, zu Schichten innerhalb der c,b-Ebene verbrückt, wobei sich durch die abwechselnde Ausrichtung der Carbonsäureanionen nach oben und unten für die entstehenden Kohlenstoffkanäle linsenförmige Querschnitte ergeben.

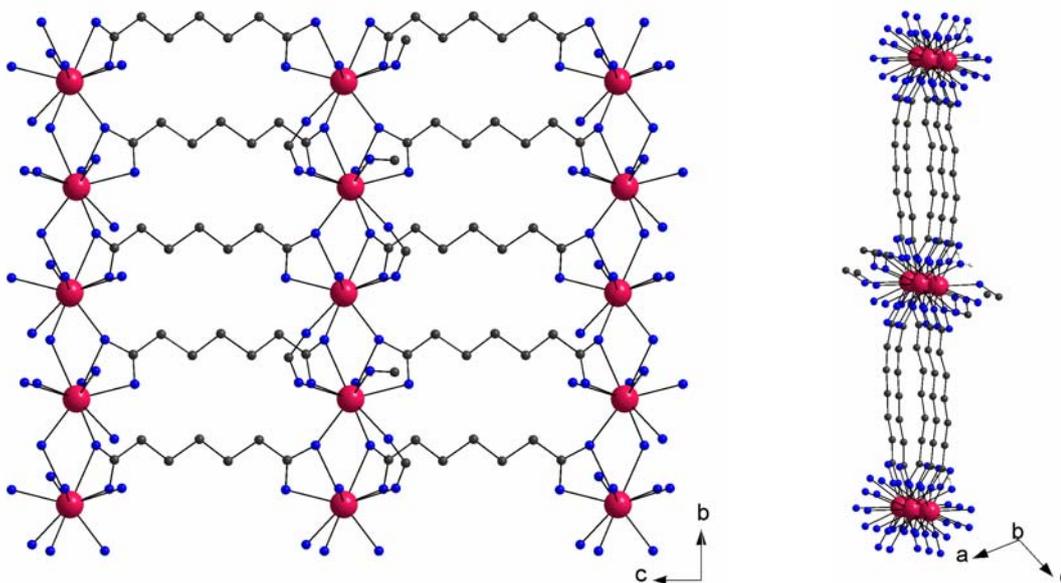


Abbildung 37 Schichtbildung durch Verknüpfung der Stränge. Blick auf die Schicht innerhalb der b-c-Ebene (links) und entlang der Schicht mit Blick entlang der b-Achse (rechts) nach 90°-Drehung.

Der Abstand der Ketten zueinander beträgt innerhalb einer solchen Schicht 1220,9 pm (siehe Tabelle 14). Für das Kohlenstoff-Gerüst (Abstand C1-C7) der verbrückenden Säure ergibt sich mit 756,1(2) pm ein nur wenig kürzerer Abstand als in der freien Pimelinsäure (765,7(2) pm [52]).

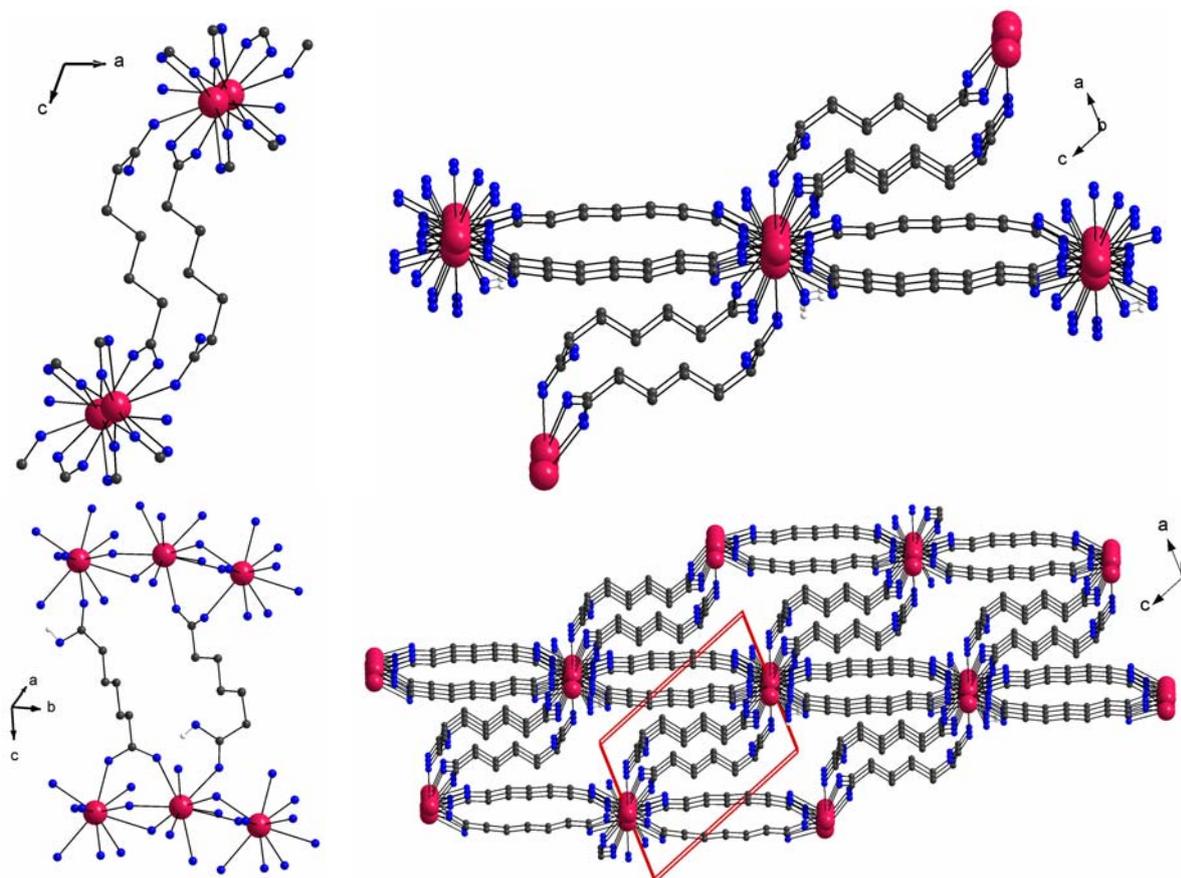


Abbildung 38 Netzwerkbildung durch Verknüpfung der Schichten. Verknüpfung zweier Stränge (Detail links) und Ausschnitt aus dem Raumnetz (rechts leicht verkippt dargestellt). Darstellung jeweils ohne die Kohlenstoff-H-Atome.

Die einfach deprotonierte Carbonsäure, welche zur Kettenbildung beiträgt, koordiniert mit ihrer wasserstofftragenden Carboxylatfunktion unidentate an ein Neodymkation einer benachbarten Kette. Dies geschieht ebenfalls alternierend nach oben und unten (siehe Abbildung 38). Damit ergibt sich ein Abstand der von Schicht zu Schicht verbrückten Nd-Atome von 1188,8(20) pm; der kürzeste Nd-Nd-Abstand zwischen zwei Schichten beträgt 908,0(2) pm, der mittlere Abstand der Schichten zueinander berechnet sich zu 870 pm (Tabelle 14). Es entsteht so ein Raumnetz mit rautenförmigen Kanälen entlang der b-Achse, in welchen die Ecken von vier Elementarzellen zusammentreffen, und in welche die Kristallwassermoleküle eingelagert werden. Abbildung 39 gibt einen Überblick über die Gesamtstruktur. Zu erkennen sind neben den wassergefüllten Kanälen auch das in zwei Richtungen diagonale Verknüpfungsmuster der Pimelinsäureanionen.

Tabelle 15 Längen und Donor-Akzeptor-Beziehungen der Wasserstoffbrücken in [Nd(Pim)(PimH)(H₂O)](H₂O).

	Molekül	D*	Brücke [pm]	A**	Molekül	
Koord. H ₂ O	H1-O1-H2	H1	195,7	O10	H4-O10-H5	Kristallwasser
Koord. H ₂ O	H1-O1-H2	H1	276,7	O7	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	PimH ^{***}
Koord. H ₂ O	H1-O1-H2	H1	265,2	O3	O2,O3-C7-...-C1-O4,O5	Pim ^{****}
Koord. H ₂ O	H1-O1-H2	H2	278,5	O5	O4,O5-C7-...-C1-O2,O3	Pim
Koord. H ₂ O	H1-O1-H2	H2	248,7	O4	O4,O5-C7-...-C1-O2,O3	Pim
PimH	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	H8	158,3	O6	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	PimH
PimH	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	H8	230,5	O9	O8,O-C17-...-C11-O6,O7	PimH
PimH	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	H15B	285,4	O7	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	PimH
PimH	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	H16A	250,2	O6	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	PimH
PimH	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	H16B	255,5	O7	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	PimH
PimH	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	H16A	242,9	O8	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	PimH
PimH	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	H13A	273,4	O8	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	PimH
PimH	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	H12B	279,2	O9	O8,O-C17-...-C11-O6,O7	PimH
PimH	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	H12B	171,7	O10	H1-O1-H2	Koord. Wasser
PimH	O6,O7-C17-...-C11-O8,O9	H12A	218,5	O10	H1-O1-H2	Koord. Wasser
Pim	O2,O3-C7-...-C1-O4,O5	H3A	280,3	O2	O2,O3-C7-...-C1-O4,O5	Pim
Pim	O2,O3-C7-...-C1-O4,O5	H3B	273,3	O2	O2,O3-C7-...-C1-O4,O5	Pim
Pim	O2,O3-C7-...-C1-O4,O5	H2A	253,5	O3	O2,O3-C7-...-C1-O4,O5	Pim
Pim	O2,O3-C7-...-C1-O4,O5	H2B	132,1	O3	O2,O3-C7-...-C1-O4,O5	Pim

*D = Donator, ** A = Akzeptor, *** PimH = einfach deprotonierte Pimelinsäure, **** Pim = zweifach deprotonierte Pimelinsäure

Da die Lagen der Wasserstoffatome des Kristallwassermoleküls (O10) nicht einwandfrei bestimmt werden konnten, sind keine Angaben über dieses Molekül als möglichem Donor möglich. Es ist aber zu vermuten, dass sich die Verhältnisse nicht besonders stark von jenen der zuvor beschriebenen Praseodymverbindung unterscheiden. Nach Jeffrey [53] sind die hier vorherrschenden Wechselwirkungen als mäßig stark bis schwach und hauptsächlich elektrostatischer Natur bzw. dispersiv anzusehen.

Trotz der halbierten c-Achse ist die Verbindung strukturell eng mit dem schon beschriebenen Praseodympimelinat verwandt (siehe Abbildung 41). Der augenscheinlichste Unterschied ergibt sich durch die Art und Weise der unidentaten Verbrückung der Neodymkationen innerhalb einer Kette. Nicht mehr zwei Carboxylatanionen verbinden zwei Kationen zu einem Dimer, welche durch Kation-Sauerstoff-Wechselwirkungen zu Strängen mit abwechselnd

langen und kurzen Anständen verbunden werden, sondern die Kationen eines Stranges werden äquidistant von jeweils einer Carboxylatfunktion verbrückt. Die Abstände der Ketten, und der daraus aufgebauten Schichten zueinander unterscheiden sich kaum voneinander.

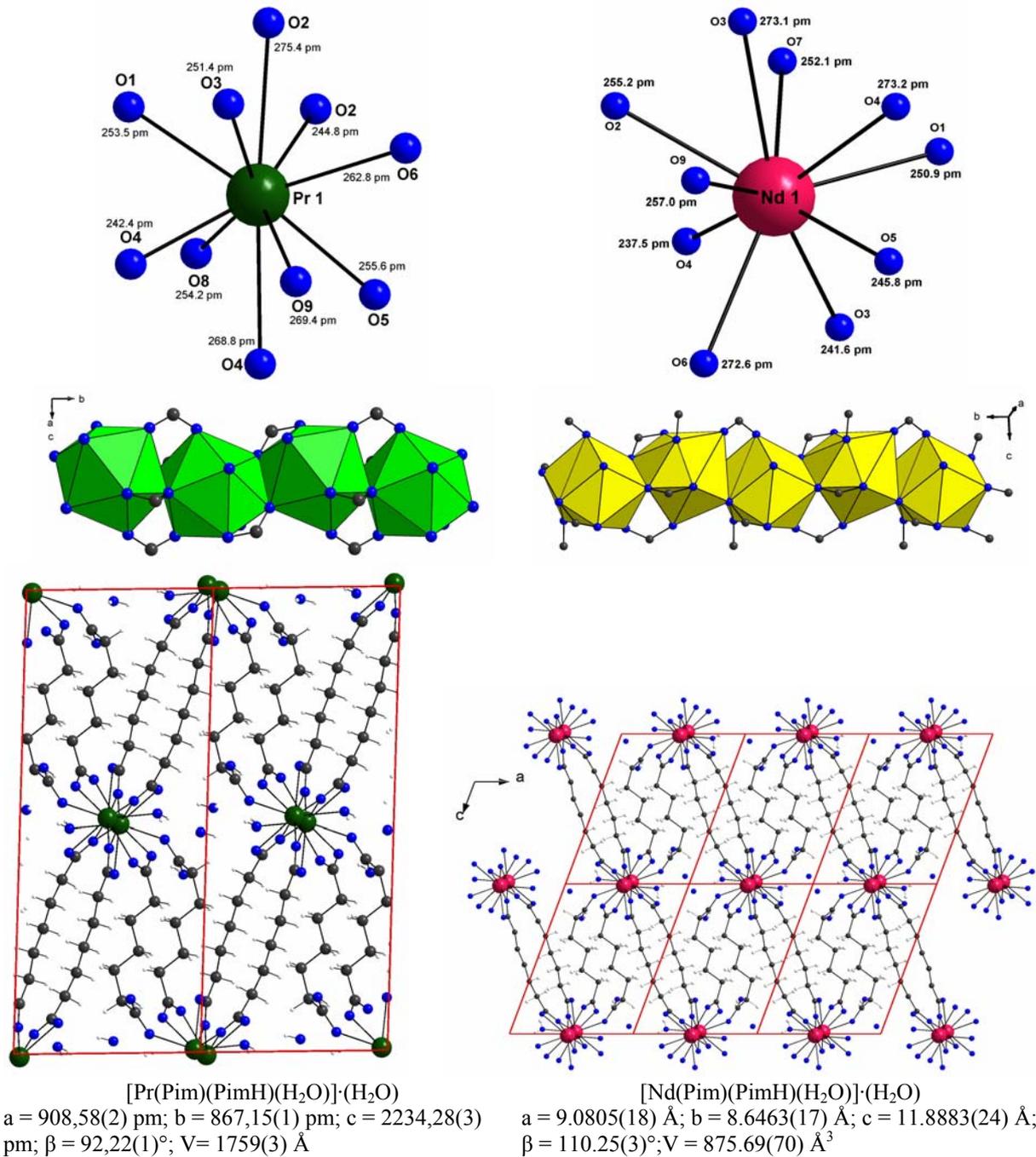


Abbildung 41 Vergleich der Strukturen von Praseodympimelinat (links) und Neodympimelinat (rechts).

Kristallstruktur von**[SE₂(Pim)₃(H₂O)₄] (SE = Ho, Er, Tm)****Strukturbeschreibung**

[Ho₂(Pim)₃(H₂O)₄], [Er₂(Pim)₃(H₂O)₄] und [Tm₂(Pim)₃(H₂O)₄] kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn (Nr. 60) mit den in Tabelle 9 angegebenen kristallographischen Daten. Das zentrale Selten-Erd-Kation wird jeweils von 9 Sauerstoffatomen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas (siehe Abbildung 42) koordiniert, welche zwei koordinierenden Wassermolekülen und vier Carbonsäureanionen entstammen. Ausgehend von der asymmetrischen Einheit lassen sich drei kristallographisch unterschiedliche Carboxylatanionen im Verhältnis 1:1:1 unterscheiden, von denen zwei zu einer Pimelinsäurekette gehören (Abbildung 42 unten).

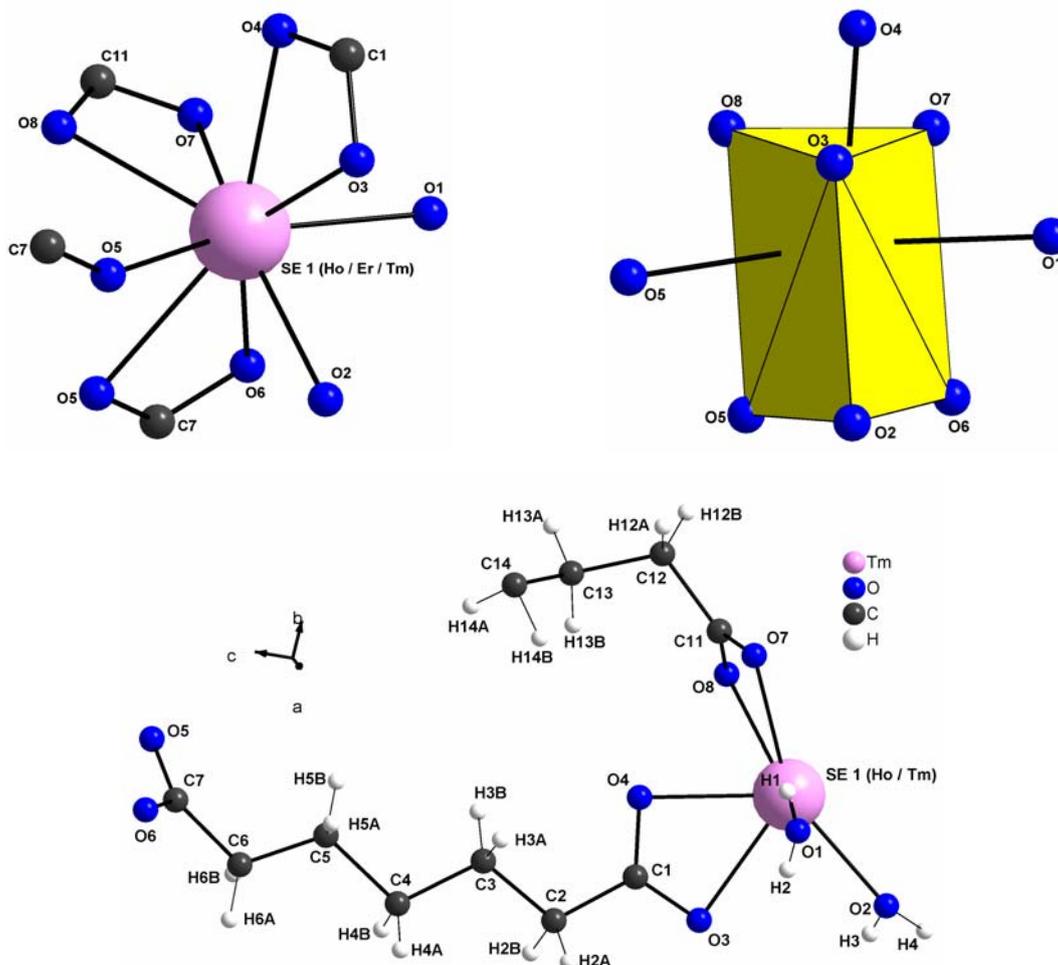


Abbildung 42 Koordination um SE in [SE₂(Pim)₃(H₂O)₄] (SE = Ho, Er, Tm). Asymmetrische Einheit (unten) und Koordinationspolyeder (oben).

Die Selten-Erd-Sauerstoff-Abstände variieren von 229 pm für koordinierendes Wasser (O1) in der Thuliumverbindung bis 251 pm für das tridentate-chelatisierende Sauerstoffatom O5 in der Holmiumverbindung. Generell lässt sich mit abnehmendem Ionenradius der Selten-Erd-Kationen eine Verkürzung der Selten-Erd-Sauerstoff-Abstände beobachten (Tabelle 16). Die zentrale Baueinheit ist gemäß der Summenformel ein SE₂O₁₆-Dimer, das durch das tridentate-bridging verknüpfendes Sauerstoffatom O5 gebildet wird, welches durch ein Symmetriezentrum zwischen den Kationen seinerseits verdoppelt wird (Abbildung 43). Der kürzeste SE-SE-Abstand beträgt im Falle des Tm-Pimelinales 404,5 pm und steigt erwartungsgemäß mit Zunahme des Ionenradius (Tabelle 16).

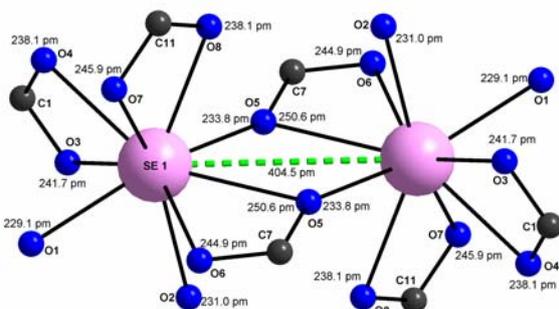


Tabelle 16 Selten-Erd-Sauerstoff-Abstände mit Koordinationsmotiven und SE-SE-Abständen [pm].

	Ho	Er	Tm	
O1	233,9	232,3	229,1	koordinierend (H ₂ O)
O2	235,3	233,8	231,0	koordinierend (H ₂ O)
O3	243,3	242,3	241,7	bidentate-chelatisierend
O4	239,3	238,7	238,1	bidentate-chelatisierend
O5	237,6	234,8	233,8	tridentate-bridging
O5	251,8	250,9	250,6	tridentate-chelatisierend
O6	246,1	244,5	244,9	tridentate-chelatisierend
O7	246,2	245,7	245,9	bidentate-chelatisierend
O8	241,3	239,7	238,1	bidentate-chelatisierend
SE-SE-Abstände (kürzester)				
Ho	407,9		Dimerbildung	
Er	406,4		Dimerbildung	
Tm	404,5		Dimerbildung	

Abbildung 43 Selten-Erd-Sauerstoff Koordination, dimere Einheit am Beispiel der Tm-Verbindung.

Die Dimeren werden durch drei vollständig deprotonierte Pimelinsäurestränge zu unendlichen Ketten entlang der c-Achse verknüpft. Zwei dieser Säureanionen sind kristallographisch äquivalent (siehe Abbildung 45) und verlaufen symmetriebedingt gegenläufig gestreckt (Abstand (C1-C7): 742,7(2) pm) zwischen den Dimeren. Die dritte Carbonsäure ist stark gefaltet und weist einen deutlich kürzeren Abstand (657,2(2) pm) zwischen den COO⁻-Gruppen auf (siehe Abbildung 44). Der entsprechende Abstand in der freien Pimelinsäure beträgt 765,7(2) pm [52]. Die Ausrichtung der Ketten alterniert zwischen jeweils zwei Dimeren nach oben und unten, sodass sich entlang der c-Achse eine hochsymmetrische Kette aus leicht gegeneinander verkippten SE-SE-Dimeren bildet.

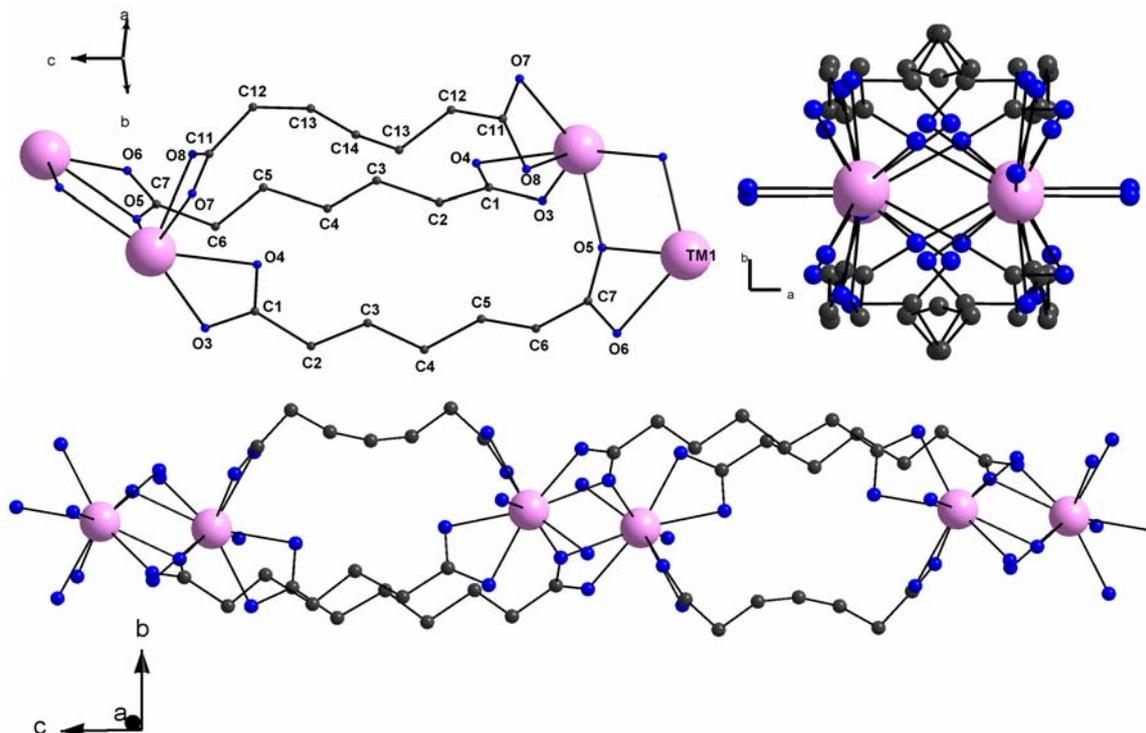


Abbildung 44 Verknüpfung der Dimeren zu Strängen entlang der c-Achse (Darstellung ohne H-Atome und mit verkleinerten O- und C-Atomen, oben links. Alternierende Ausrichtung der C-Ketten (unten). Kette aus SE₂O₁₆-Dimeren mit Blick entlang der c-Achse (rechts oben).

Jeweils vier solcher Ketten sind auf den Kanten der Elementarzelle in Form einer dichtesten Stabpackung angeordnet (Abbildung 49).

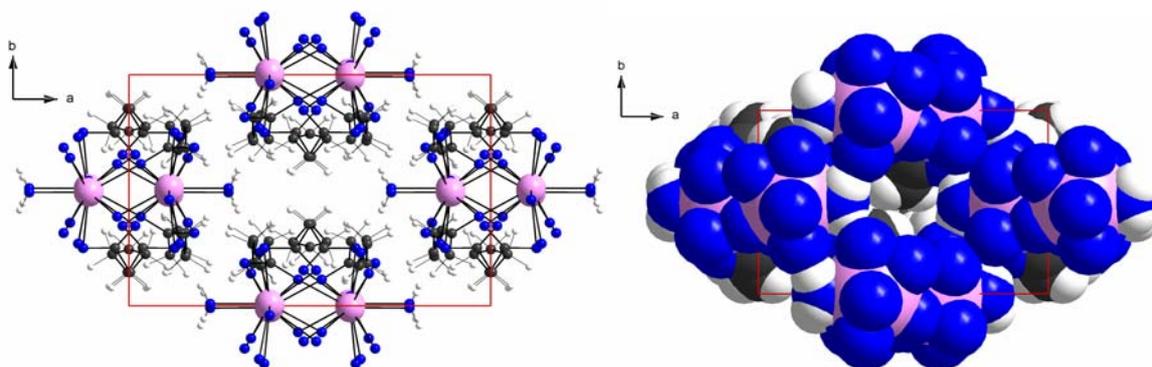


Abbildung 45 Ausschnitt aus der Struktur (für Tm) mit Blick entlang der c-Achse, in Ball-and-Stick-Darstellung (links) und als raumerfüllendes Modell (rechts).

Entlang der kristallographischen c-Achse entstehen so Kanäle, in welche die Wasserstoffatome der CH₂-Einheiten und der Wassermoleküle ragen (Abbildung 45). Die Abstände der einzelnen Ketten zueinander (siehe Tabelle 17) nimmt innerhalb der Reihe der Seltenen Erden ab. Wie die raumerfüllende Darstellung (Abbildung 45 rechts) zeigt, bleibt trotz der recht großen Abstände zwischen den Kationen kein Raum für weitere Lösemittelmoleküle.

Tabelle 17 Abstände* der Ketten und Dimere zu einander [pm].

	Ho		Er		Tm		
	1109,5	1387,0	1106,5	1382,9	1102,7	1377,7	Waagrecht
	898,7	898,7	898,2	898,2	896,6	896,6	Senkrecht
	591,0	826,4	590,2	824,5	588,9	821,9	Diagonal
	985,7	1200,9	984,4	1199,0	982,4	1196,3	Dimer-Dimer
	407,9		406,4		404,5		SE-SE

*Spalte 1 kürzester SE-SE-Abstand. Spalte 2 Abstand zwischen den entsprechenden Schwerpunkten der SE₂(O₅)₂-Einheiten.

Wie Abbildung 46 zeigt, kommt es durch den alternierenden Aufbau der Ketten zu einer Verzahnung der Ketten, die Selten-Erd-Dimere werden durch Wasserstoffbrückenbindungen jeweils entlang der a-Achse und der b-Achse miteinander verbunden, und die Struktur so zusätzlich stabilisiert.

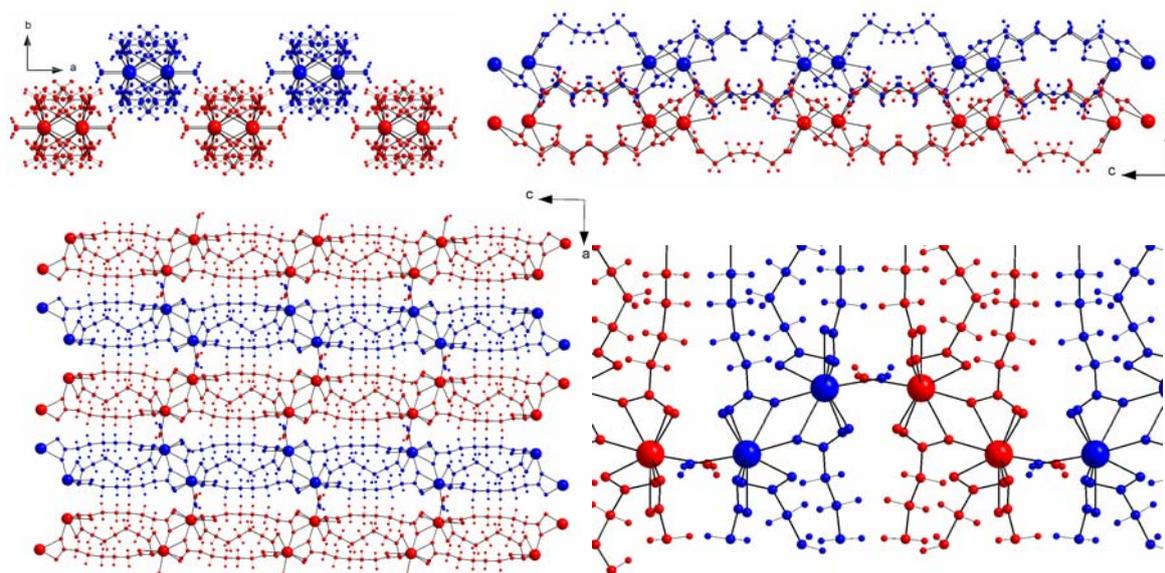


Abbildung 46 Stabilisierung der Struktur durch Verzahnung der Ketten. Alle Atome einer Kette jeweils gleich gefärbt. Blick entlang c (oben links), a (rechts oben), b (links unten) und vergrößerter Ausschnitt entlang der b-Achse, um 90° gedreht (rechts unten).

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem wird hauptsächlich von den, an die Selten-Erd-Kationen koordinierenden Wassermolekülen (H1-O1-H2), (H3-O2-H4) und den in der Nähe befindlichen Sauerstoffatomen O3, O6, O7 und O8 der nichtverbrückenden Carboxylatgruppen aufgebaut. Die Abstände und die Donor-Akzeptor-Beziehungen im Einzelnen sind Tabelle 18 und Abbildung 47 zu entnehmen.

Tabelle 18 Längen und Donor-Akzeptor-Beziehungen der Wasserstoffbrücken in [Ho₂(Pim)₃(H₂O)₄].

	Molekül	Donor	Brücke [pm]	Akzeptor	Molekül
Koord. H ₂ O	H1-O1-H2	H2	158,8	O7	O7,O8-C11-...-C11-O8,O7
Koord. H ₂ O	H1-O1-H2	H1	227,9	O3	O3,O4-C1-...-C7-O5,O6
Koord. H ₂ O	H3-O2-H4	H3	173,1	O6	O5,O6-C7-...-C1-O3,O4
Koord. H ₂ O	H3-O2-H4	H4	183,4	O8	O7,O8-C11-...-C11-O8,O7
CH ₂ -Gruppe	O7,O8-C11-...-C11-O8,O7	H13B	249,7	O8	O7,O8-C11-...-C11-O8,O7
CH ₂ -Gruppe	O7,O8-C11-...-C11-O8,O7	H12A	247,7	O7	O7,O8-C11-...-C11-O8,O7

Die Wasserstoffatome H13B und H12A befinden sich ebenfalls in Reichweite für eine Wasserstoff-Sauerstoff-Wechselwirkung mit dem Sauerstoffatom O8, bzw. O7. Sie tragen nicht direkt zur Verknüpfung der einzelnen Ketten untereinander bei, stabilisieren aber das Faltungsmotiv des zweiten Pimelinsäureanions und tragen somit zur Realisierung der verkürzten Dimer-Dimer-Abstände bei.

Die entsprechenden Abstände der Tm-Verbindung sind nur unwesentlich kürzer und der Übersicht halber hier nicht extra aufgelistet. Für die Er-Verbindung konnten die Wasserstofflagen für die Wassermoleküle nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Es ist jedoch zu vermuten, dass die Abstände zwischen jenen der Tm- und der Ho-Verbindung liegen.

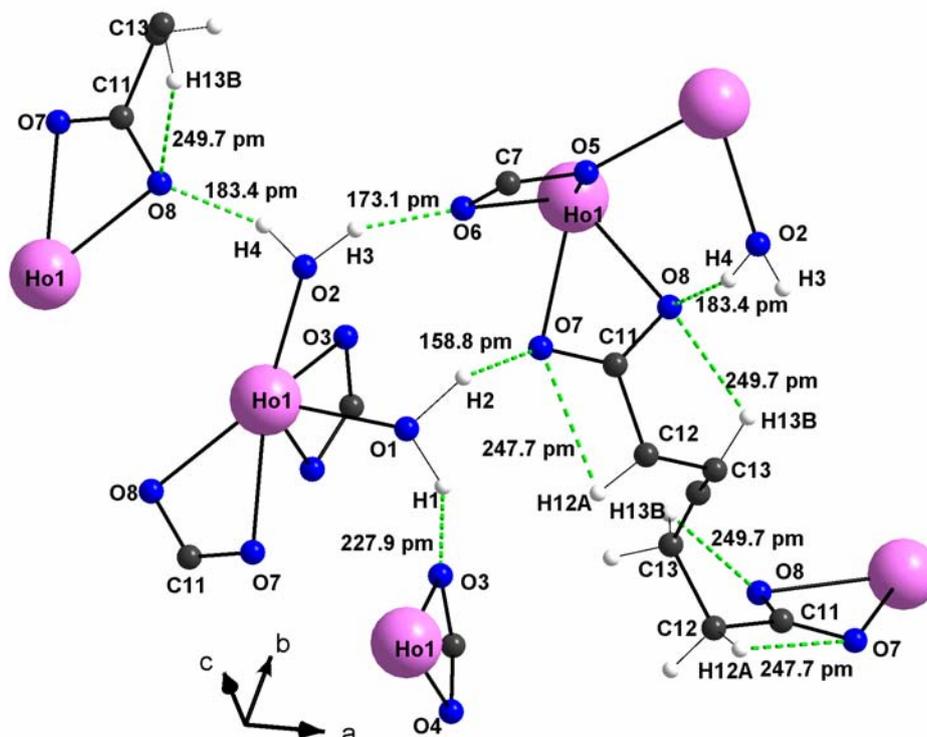


Abbildung 47 Ausschnitt aus dem Wasserstoff-Brücken-System am Beispiel der Ho-Verbindung. Details der Wechselwirkungen mit Abständen in [pm].

Nach *Jeffrey* [53] sind die hier beschriebenen Wasserstoff-Wechselwirkungen als mäßig stark und hauptsächlich elektrostatischer Natur einzuordnen. Trotzdem dürften sie maßgeblich am Zusammenhang der Pimelinatstrukturen beteiligt sein.

Abbildung 48 gibt einen abschließenden Überblick über die Kristallstruktur von $[\text{SE}_2\text{Pim}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$.

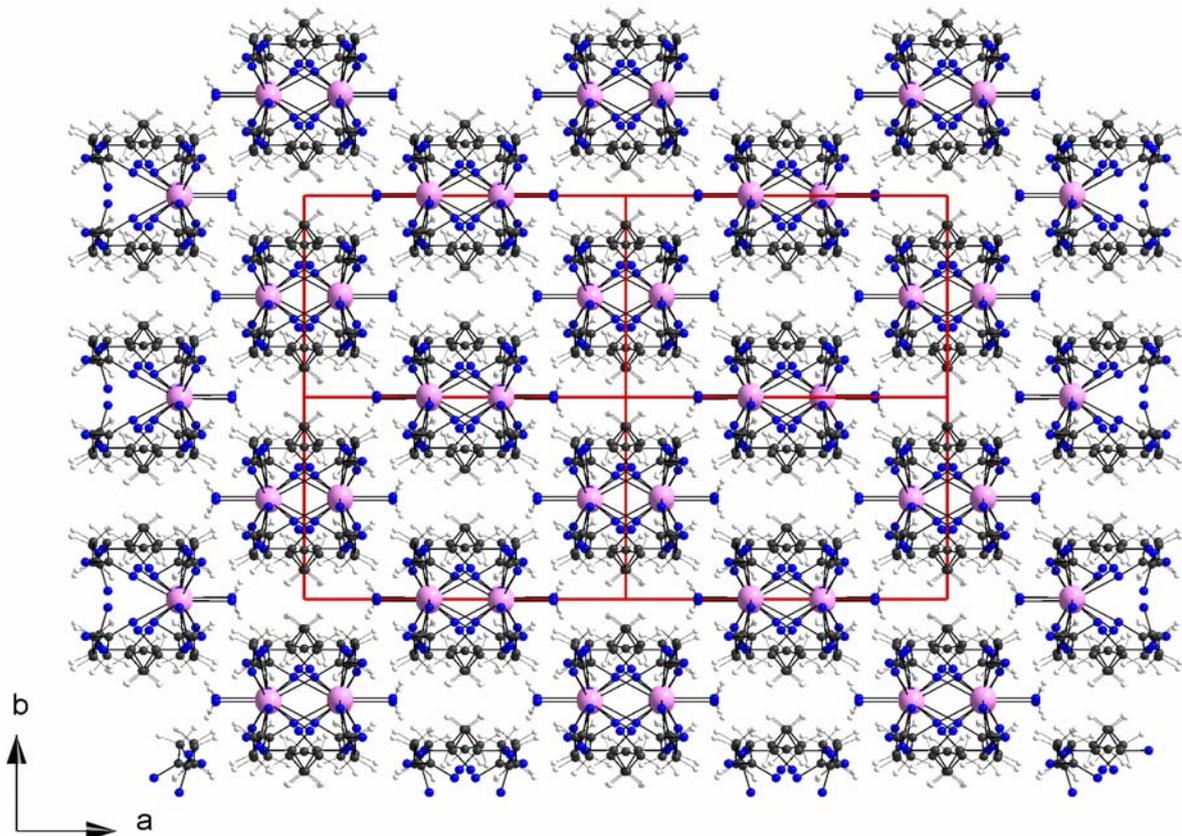
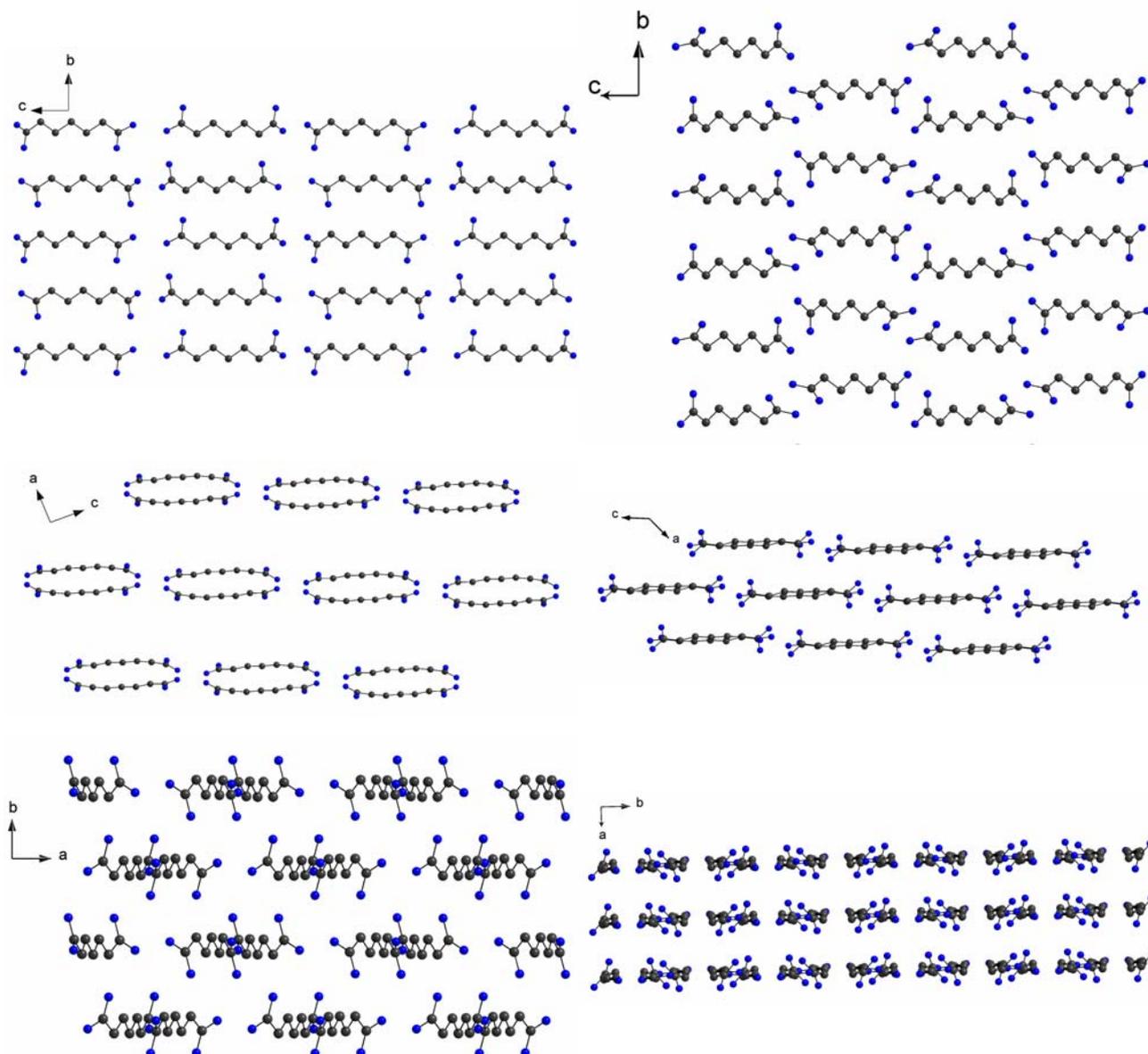


Abbildung 48 Überblick über die Kristallstruktur von $[\text{SE}_2\text{Pim}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$. Dargestellt sind vier Elementarzellen mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse.

Diskussion



Raumgruppe: P21/n (Nr. 14), $a = 908,58$ pm,
 $b = 867,15$ pm, $c = 2234,28$ pm, $\beta = 92,22^\circ$

Raumgruppe: P21/c (Nr. 14), $a = 568,0$ pm, $b = 971,0$ pm,
 $c = 2245,0$ pm, $\beta = 136,8^\circ$, [52]

Abbildung 49 Vergleichende Übersicht zwischen freier Pimelinsäure (rechts) und Pimelinsäuregerüst in $[\text{Pr}(\text{Pim})(\text{PimH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (links). Blick jeweils entlang a-, b- und c-Achse, teilweise leicht gedreht.

Beim Übergang von Adipin- zu Pimelinsäure, d.h., Verlängerung des Kohlenstoffgerüsts um ein weiteres CH_2 -Glied, ändern sich Säurestärke und Löslichkeit kaum (siehe Tabelle 1). Trotzdem neigt die Pimelinsäure stärker als die Adipinsäure dazu, als freie Säure in Form von großen Quadern zu rekristallisieren. Der Versuch Selten-Erd-Pimelinate im Autoklaven durch starkes Übersättigen und langsames Abkühlen der Lösung (Löslichkeit von Pimelinsäure bei 90°C $1450 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) zu erhalten, misslingt in den meisten Fällen. Stattdessen kristallisieren die

Edukte (trotz der Schwerlöslichkeit der Selten-Erd-Pimelinate) nebeneinander aus. Oftmals zeigt der Geruch des Reaktionsgemenges nach Erde oder feuchtem Gras eine Zersetzung oder Polykondensation der Pimelinsäure an. Ein Vergleich der Teilstruktur der vollständig deprotonierten Carbonsäure in $[\text{Pr}(\text{Pim})(\text{PimH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ mit der Kristallstruktur der reinen Pimelinsäure ist in Abbildung 49 dargestellt, und zeigt deutlich die enge Verwandtschaft beider Strukturen. Die Struktur von $[\text{Pr}(\text{Pim})(\text{PimH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot(\text{H}_2\text{O})$ kann damit als Einlagerung von $[\text{Pr}(\text{PimH})(\text{H}_2\text{O})]$ -Einheiten in das Pimelinsäuregitter verstanden werden. Auch bei Betrachtung des gesamten, wasserfreien, CHO-Teilgitters in $[\text{Pr}(\text{Pim})(\text{PimH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ bleibt der Schichtcharakter erhalten (siehe Abbildung 50).

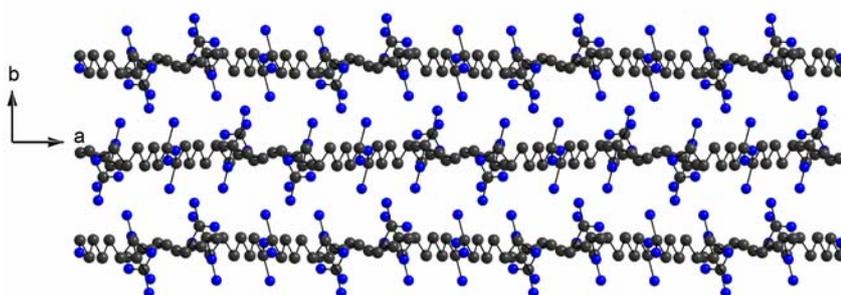


Abbildung 50 Wasserfreie Teilstruktur der Pimelinsäureanionen in $[\text{Pr}(\text{Pim})(\text{PimH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$

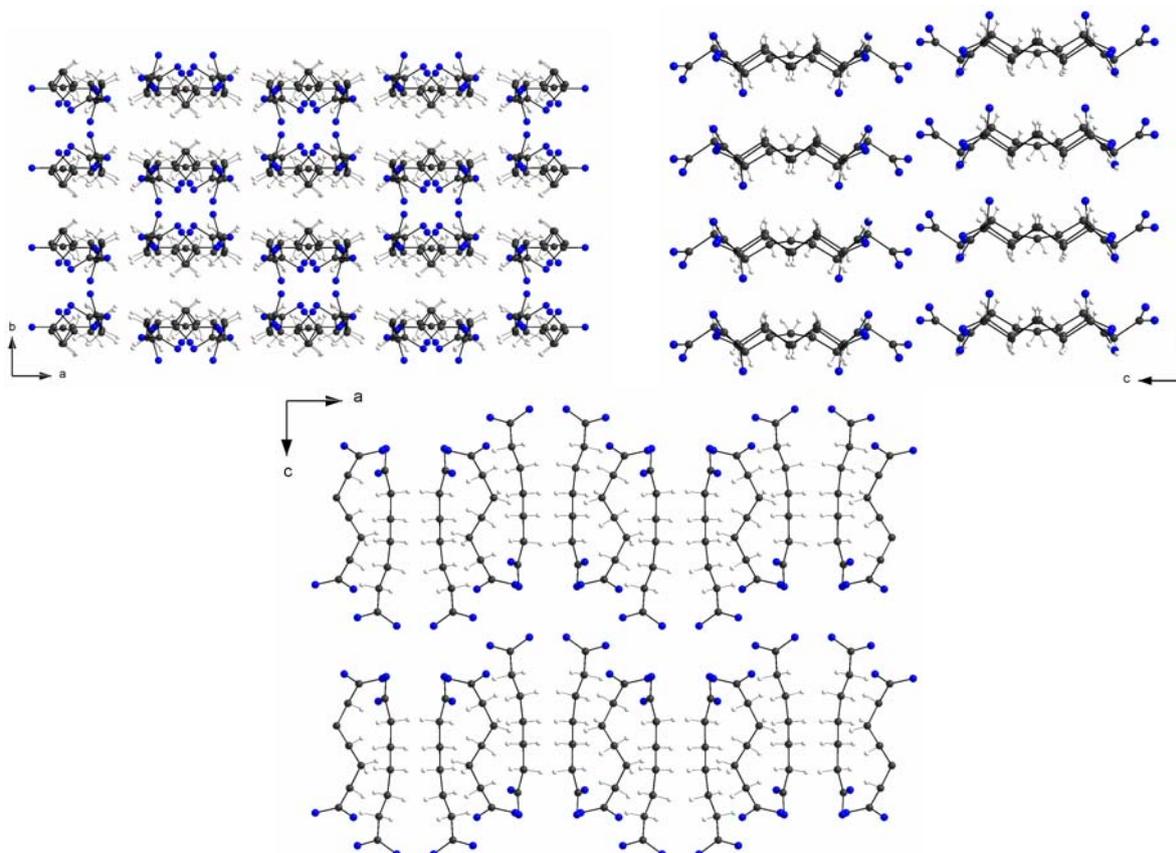


Abbildung 51 Wasserfreie Teilstruktur der Pimelinsäureanionen in $[\text{SE}_2(\text{Pim})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ (SE = Ho, Er, Tm). Blick entlang der c-Achse (links) und der a-Achse (rechts). Unten Blick entlang der b-Achse.

Auch das Carbonsäureteilgitter der Verbindungen $[\text{SE}_2(\text{Pim})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ zeigen diesen Schichtcharakter (siehe Abbildung 51), wobei hier jeweils drei Pimelinsäurestränge durch die Koordination mit den Kationen näher zusammen gebracht werden (siehe Abbildung 51 unten und links oben).

Allen hier vorgestellten Pimelinen ist der Aufbau der zentralen Baueinheit als Dimer gemeinsam. Diese liegen in den Strukturen von $[\text{SE}_2(\text{Pim})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ als isolierte Einheiten vor. In den Verbindungen mit der Summenformel $[\text{SE}(\text{Pim})(\text{PimH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ liegen die Dimere dagegen als miteinander direkt verknüpfte unendliche Ketten vor. Dieser Verbindungstyp, welcher für die drei größten Vertreter der Lanthanoide gefunden wird, weist zusätzlich eine Verwandtschaft mit den entsprechenden Vertretern der Adipinate auf. Dies wird durch die Verdopplung der Summenformel deutlich: $[\text{SE}(\text{Pim})(\text{PimH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O}) \rightarrow [\text{SE}_2(\text{Pim})_2(\text{PimH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$. Durch Umverteilung der H-Atome der nicht vollständig deprotonierten Pimelinsäure ergibt sich die Summenformel zu $[\text{SE}_2(\text{Pim})_3(\text{PimHH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$. Dies spiegelt auch den Aufbau der Struktur aus SE_2O_{16} -Dimeren wieder. Im Vergleich dazu lautet die Summenformel der Adipinsäureverbindungen $[\text{SE}_2(\text{Adi})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{AdiHH})(\text{H}_2\text{O})_4$. In Abbildung 52 sind beide Strukturen gegenübergestellt. Deutlich ist bei beiden die Verbrückung der SE-Ketten durch gestreckte Säureanionen mit ihrem linsenförmigen Querschnitt zu erkennen. Die nicht, oder nur teilweise, deprotonierte Säureeinheit liegt jeweils im Zentrum von vier SE-Strängen.

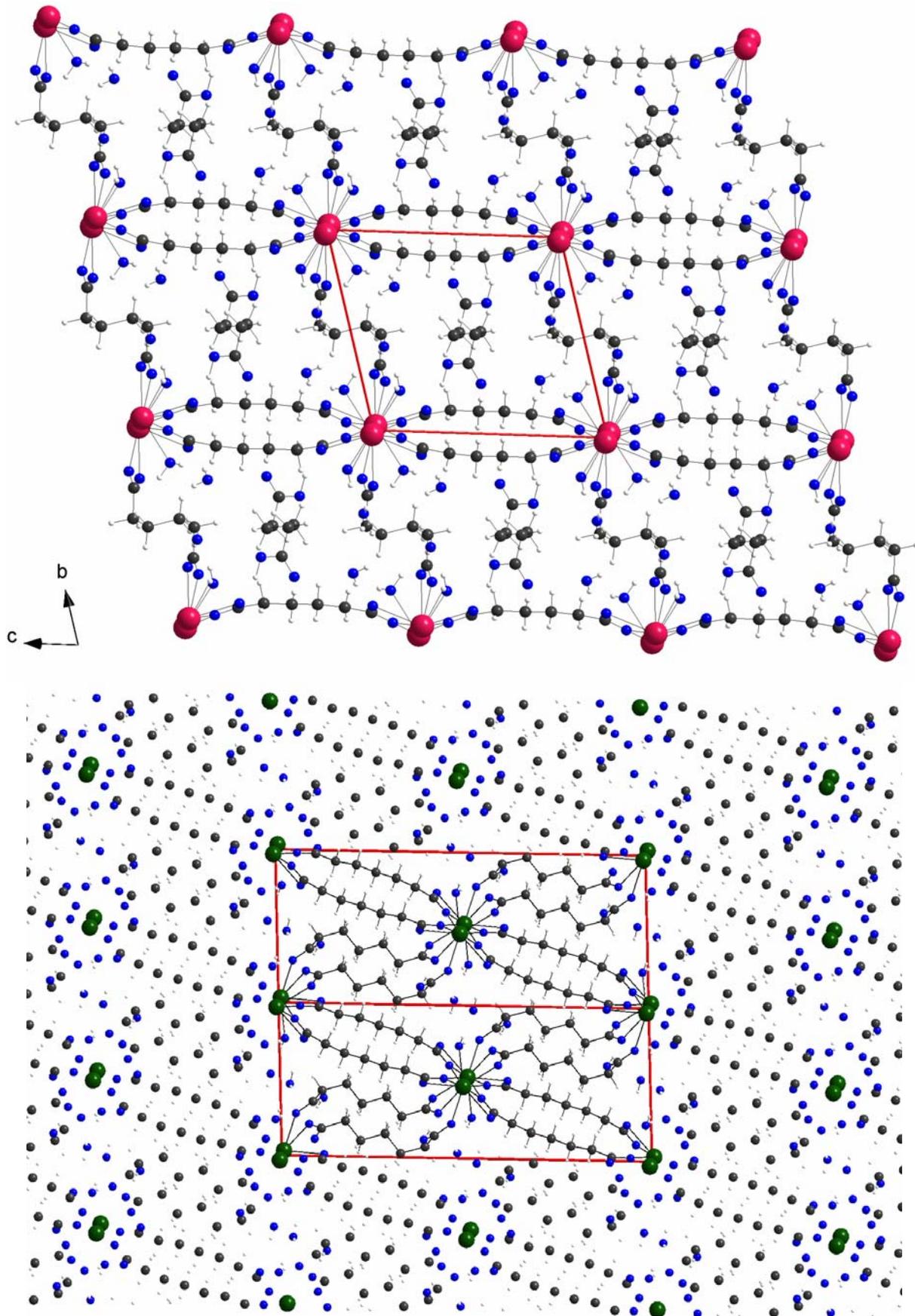


Abbildung 52 Vergleich von $[\text{SE}(\text{Pim})(\text{PimH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (unten dargestellt die Pr-Struktur) mit $[\text{SE}_2(\text{Adi})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{AdiHH})(\text{H}_2\text{O})_4$ (oben am Beispiel der Nd-Verbindung).

3-Amino-Benzoate

Aminobenzoessäure

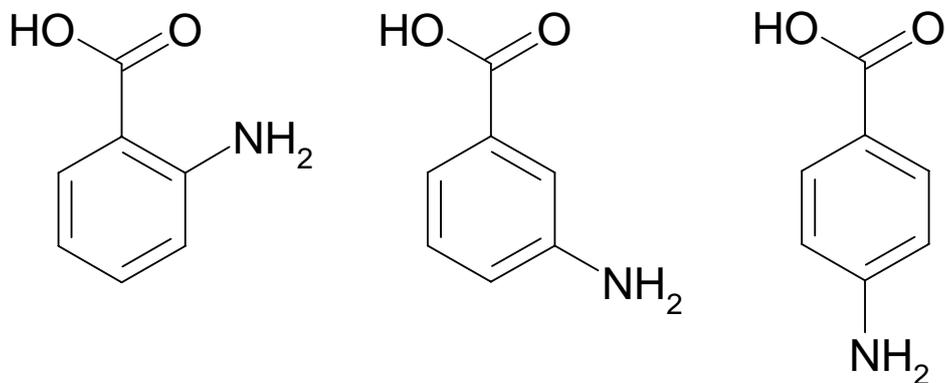


Abbildung 53 Ortho(o)-, Meta(m)- und Para(p)-Aminobenzoessäure.

Aminobenzoessäuren mit der allgemeinen Formel $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ ($\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$) sind aromatische Aminocarbonsäuren, die in die Ortho(o)-, Meta(m)- und Para(p)-Form unterschieden werden können (Abbildung 53). Sie bilden farblose bis leicht gelbliche fast geruchlose, in Wasser nur mäßig lösliche ($8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ bei 25°C) Kristalle. Der pK_s -Wert liegt bei ca. 4,82.

o-Aminobenzoessäure (*Anthranilsäure*) oder 2-Aminobenzoessäure findet in der Parfümindustrie Verwendung und war früher Ausgangsprodukt für die Indigosynthese. Die m(3)-Aminobenzoessäure wird zur Herstellung von Azofarbstoffen verwendet. Die p(4)Aminobenzoessäure (Abkürzung *PABA*) ist ein Bakterienwuchsstoff mit Vitamincharakter (Vitamin H) und wichtig für den menschlichen Organismus (Herstellung von Folsäure im Darm durch Darmbakterien). Sie findet in der Pharmaindustrie und als Zusatz in Sonnenschutzcremes Verwendung.

Durch ihre, das aromatische π -System mitgezählt, drei unterschiedlichen Funktionalitäten stellt Amino-Benzoessäure im allgemeinen eine interessante Variation des Dicarbonsäurethemas dar. Die ringförmige C_6H_4 -Einheit ist planar und starr, der Abstand zwischen den beiden anderen funktionellen Gruppen variabel und entspricht einem Gerüst von 4, 5 oder 6 C-Atomen. Zusätzlich zu den drei einfach substituierten Benzoessäurederivaten ist eine große Anzahl unterschiedlichster mehrfach substituierter Benzoessäuren denkbar. In der Literatur finden sich viele bekannte Benzoessäurederivate, darunter auch etliche mit Seltenen-Erd-Elementen. So beschreiben beispielsweise *Koziol et. al.* [54] isotype, wasserreiche, monomer aufgebaute Verbindungen der 3-Aminobenzoessäure für die komplette

Reihe der Seltenen Erden mit Ausnahme des radioaktiven Promethiums, welche in der Raumgruppe R3c kristallisieren. Kristallstrukturen der Aminodibenzoesäure, welche ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden [55] sind ebenso bekannt wie Verbindungen der 1,5-Diaminobenzoesäure, die monomere wasserreiche Strukturen $[\text{SE}(1,5\text{-diAB})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ [56, 57] bilden. Darüber hinaus existieren dimeraufgebaute Verbindungen des Typs $[\text{SE}_2(1,5\text{-diAB})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ für die gesamte Reihe der Lanthanoiden [58].

Synthesen

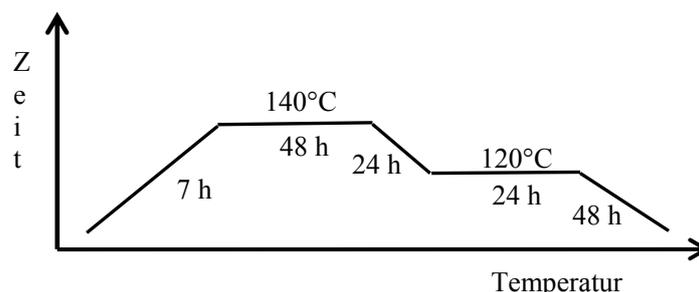
$[\text{Pr}(\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)(\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-NH})]$

Die Darstellung von $[\text{Pr}(\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)(\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-NH})]$ gelang durch eine Metathesereaktion von $\text{Ba}(\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)_2^*$ mit $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3^{**}$ im molaren Verhältnis 3:1 mit trockenem Pentanol im Autoklav. Der Ansatz wurde für 48 h bei 180°C getempert und anschließend über einen Zeitraum von 120 h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Aus der klaren dunklen Lösung konnten mittels polarisiertem Licht einzelne rotbraune verwachsene stäbchenförmige Kristalle isoliert werden. Durch weiteres isothermes Einengen der Reaktionslösung konnten nur 3-Aminobenzoesäurekristalle gewonnen werden, weitere Produktkristalle entstanden nicht.

$[\text{SE}(\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (SE = Pr, Nd)

Für die Darstellung von $[\text{SE}(\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (SE = Pr, Nd) wurden 0,15 g (0,15 mmol) Pr_6O_{11} (Nd_2O_3) mit 0,15 g (0,56 mmol) TlNO_3^{***} und 0,3 g (2,2 mmol) 3-Aminobenzoesäure in je 12 ml Ethanol im Autoklaven für 72 h auf 140°C erhitzt. Das Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte gemäß folgendem Schema:



* 20g Bariumbenzoat wurden durch Reaktion von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit 3-Aminobenzoesäure in Wasser hergestellt und mehrere Tage im Vakuum getrocknet.

** Praseodymsulfat wurde aus in verd. HCl gelöstem Pr_6O_{11} mit $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$ gefällt und ebenfalls im Vakuum getrocknet.

*** Ein, wie bei der Synthesepipeline erhofft, Einbau von Thallium in die Struktur konnte nicht nachgewiesen werden. Das Thalliumnitrat rekrystallisierte in Form größerer farbloser Würfel.

Unter dem Mikroskop konnten im Durchlicht dunkelrote (braunrote) stäbchenförmige zum Teil stark verwachsene Kristalle isoliert werden.

Strukturlösung und -verfeinerung

Für eine Strukturlösung und -verfeinerung geeignete Einkristalle wurden mittels eines Polarisationsmikroskopes direkt aus der Mutterlauge heraus entsprechend präpariert. Die zur Bestimmung der Kristallstruktur notwendigen Messungen der Intensitäten erfolgte mittels eines IP-Diffraktometers (STOE IPDS I oder STOE IPDS II). Die mittels Direkter Methoden [25] gewonnenen Strukturlösungen konnten mit Hilfe von Vollmatrix-LSQ-Verfahren gegen F^2 verfeinert werden [26]. Dafür wurden die jeweiligen Lageparameter der Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome aus den Differenz-Fourier-Karten entnommen. Die Wasserstoffatome wurden mit dem Shelxs-Befehl „AFIX“ an der aus der Differenzfourier-Karte ermittelten Position „festgehalten“ (sofern dies möglich war). Die übrigen Atome konnten frei verfeinert werden. Abschließend wurden Absorptionseffekte mittels X-RED [27], nach erfolgreicher Kristallgestaltoptimierung [28], numerisch berücksichtigt. Weitergehende Angaben zur Sammlung und Interpretation der röntgenographischen Daten sind in Tabelle 19 und Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 19 [Pr(OOC-C₆H₄-NH₂)(OOC-C₆H₄-NH)]: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Summenformel	C ₁₄ H ₁₁ O ₄ N ₂ Pr
Formelmass	412,16 g mol ⁻¹
Dichte (berechnet)	1,002 g cm ⁻³
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallform	Quader
Abmessung	0,2 mm · 0,2 mm · 0,1 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr.15)
Gitterkonstanten, Volumen:	a = 1022,5(2) pm b = 1590,5(3) pm c = 856,2(2) pm β = 102,92(3)° V = 1367,3(8) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	4
Messgerät	STOE IPDS I
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, λ = 71,07 pm)
Messtemperatur	293(2) K
Messbereich	3,8° < 2θ < 56,3°
Index-Bereich	-12 ≤ h ≤ 12 -19 ≤ k ≤ 19 -10 ≤ l ≤ 9
Drehwinkel; Inkrement	0° < φ < 250°; 2°
Anzahl der Bilder	120
Belichtungszeit	3 min
Detektorabstand	60 mm
Datenkorrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung [27, 28]
μ	3,58 mm ⁻¹
gemessene Reflexe	6381
symmetrieunabhängige Reflexe	1528
davon mit I ₀ > 2σ(I ₀)	1205
R _{int}	0,0551
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93 [25, 26]
Streufaktoren	nach International Tables, Vol. C [72]
Goodness of fit (I ₀ > 2σ(I ₀))	1,12
Goodness of fit (alle Daten)	1,174
R ₁ ; wR ₂ (I ₀ > 2σ(I ₀))	0,0295; 0,0927
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0385; 0,0972
Max./Min. Restelektronendichte/Å ⁻³	-1,37 / 0,92

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können als CIF-Files beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code + (1223) 336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummer **CCDC 297927** angefordert werden.

Tabelle 20 [SE(OOC-C₆H₄-NH₂)₃(H₂O)] (SE = Pr, Nd): Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Summenformel	C ₂₁ H ₂₀ O ₇ N ₃ Pr	C ₂₁ H ₂₀ O ₇ N ₃ Nd
Formelmass [g · mol ⁻¹]	567,3	571,3
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1,795	1,788
Kristallfarbe	rotbraun	rotbraun
Kristallform	Stab	Stab
Abmessung [mm · mm · mm]	0,25 · 0,25 · 0,1	0,4 · 0,05 · 0,05
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)	Pbca (Nr. 61)
Gitterkonstanten: [pm], [°], Volumen [10 ⁶ pm ³]	a = 1593,4(3)	a = 1593,7(3)
	b = 796,2(2)	b = 797,0(2)
	c = 3318,6(7)	c = 3319,4(7)
	V = 4197,44(2)	V = 4216,51(2)
Zahl der Formeleinheiten	8	8
Messgerät	STOE IPDS II	STOE IPDS I
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, λ = 71,07 pm)	
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)
Messbereich [°]	1,9 < 2θ < 54,8	3,8 < 2θ < 56,3
Index-Bereich	-20 ≤ h ≤ 20	-19 ≤ h ≤ 19
	-9 ≤ k ≤ 10	-9 ≤ k ≤ 9
	-42 ≤ l ≤ 37	-40 ≤ l ≤ 40
Drehwinkel; Inkrement	0° ≤ ω ≤ 180°, ψ = 0°	0° < φ < 250°; 2°
	0° ≤ ω ≤ 144°, ψ = 90°, Δω = 2°	
Anzahl der Bilder	138	100
Belichtungszeit [min]	3	10
Detektorabstand [mm]	120	60
Datenkorrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktoren	
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung [27, 28]	
μ [mm ⁻¹]	2,37	2,51
gemessene Reflexe	36918	23235
symmetrieunabhängige Reflexe	4353	4530
davon mit I ₀ > 2σ(I ₀)	2678	2288
R _{int}	0,0658	0,916
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93 [25, 26]	
Streufaktoren	nach International Tables, Vol. C [72]	
Goodness of fit (I ₀ > 2σ(I ₀))	0,825	0,889
Goodness of fit (alle Daten)	0,825	0,889
R ₁ ; wR ₂ (I ₀ > 2σ(I ₀))	0,0314; 0,0659	0,0417; 0,1010
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0658; 0,0659	0,0886; 0,1010
Max./Min. Restelektronendichte/Å ⁻³	-0,84 / 0,69	-0,95 / 1,06
	CCDC 297928	CCDC 297935

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können als CIF-Files beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code + (1223) 336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummer (CCDC) angefordert werden.

Kristallstruktur von **$[\text{Pr}(\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)(\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-NH})]$** **Strukturbeschreibung**

Die Verbindung $[\text{Pr}(\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)(\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-NH})]$ kristallisiert wasserfrei in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den in Tabelle 19 angegebenen kristallographischen Daten. Das zentrale Selten-Erd-Kation wird von jeweils sechs Sauerstoffatomen und zwei Stickstoffatomen in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas koordiniert (siehe Abbildung 54), welche zu sechs, im Verhältnis 2:2:2 vorliegenden, Aminobenzoesäureanionen gehören.

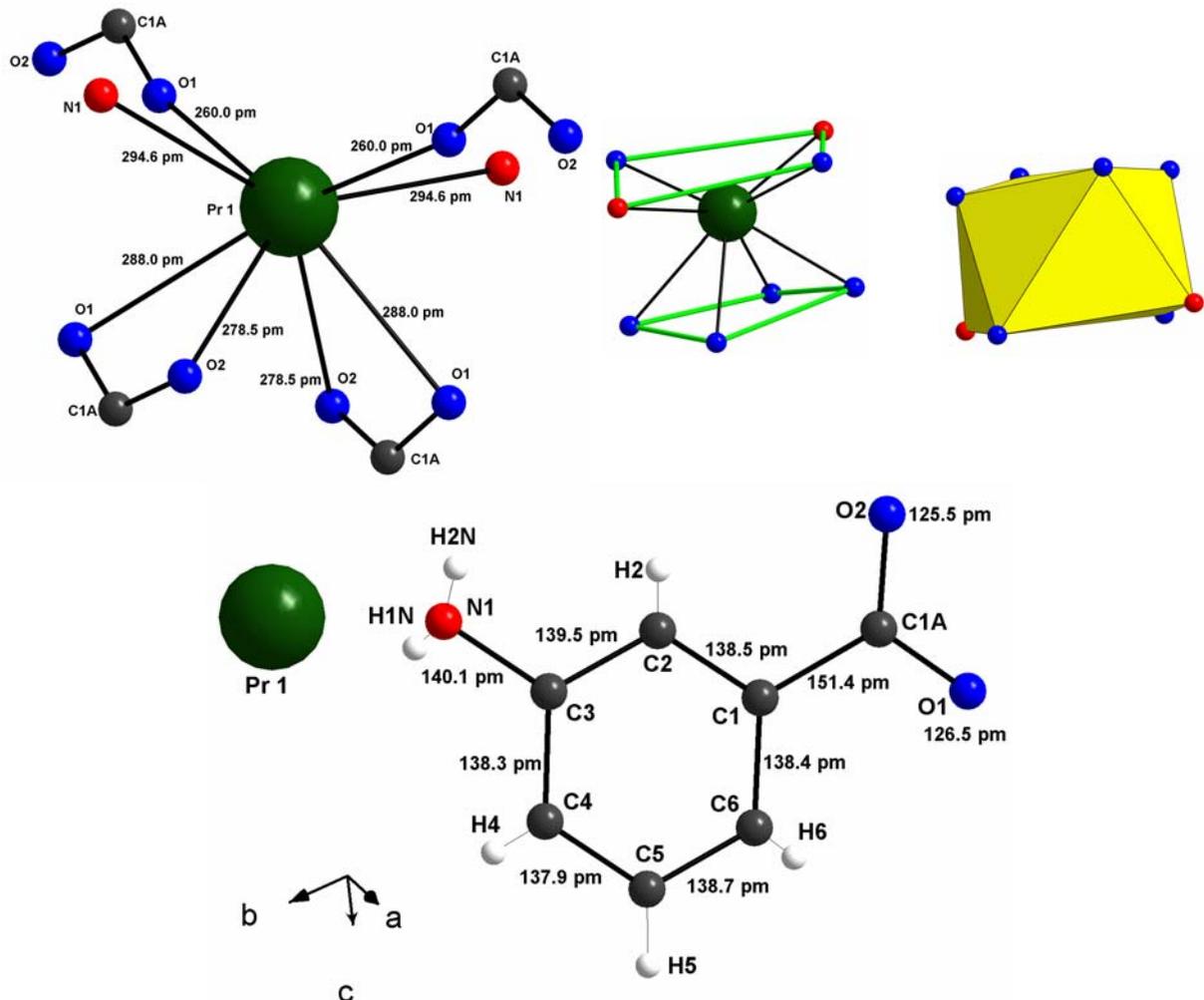


Abbildung 54 Sauerstoff-Stickstoff-Koordination um Praseodym (oben links). Asymmetrische Einheit unten, Koordinationspolyeder oben rechts.

Aus der Summenformel und der Art der Koordination lässt sich schließen, dass die Hälfte der Aminogruppen einfach deprotoniert sein muss, und somit zum Ladungsausgleich der

Verbindung beiträgt. Da dies in Form einer statistischen Fehlordnung im Kristall geschieht, lässt sich rechnerisch nur der mittlere Selten-Erd-Stickstoff-Abstand von 294,6 pm bestimmen. An beiden möglichen Wasserstoffpositionen H1N und H2N lässt sich für das Stickstoffatom N1 ein Proton mit einer Besetzung von ½ verfeinern.

Tabelle 21 Selten-Erd-Ligand Abstände [pm] mit Koordinationsmotiv und SE-SE-Abstände [pm].

O1	288,0	tridentate- chelatisierend
O2	278,5	tridentate- chelatisierend
O1	260,0	tridentate-bridging
N1	294,6	unidentate
kürzester SE-SE-Abstand: 436,6		

Die Selten-Erd-Sauerstoff-Abstände variieren von 260 bis 288 pm (siehe Tabelle 21 und Abbildung 55) und zeigen damit eine deutliche Verlängerung gegenüber vergleichbaren Abständen bei den in Kapitel Dicarbonsäure-Derivate (S.28-72) beschriebenen nicht-aromatischen Verbindungen, was durch Packungseffekte des konjugierten aromatischen π -Systems erklärt werden kann.

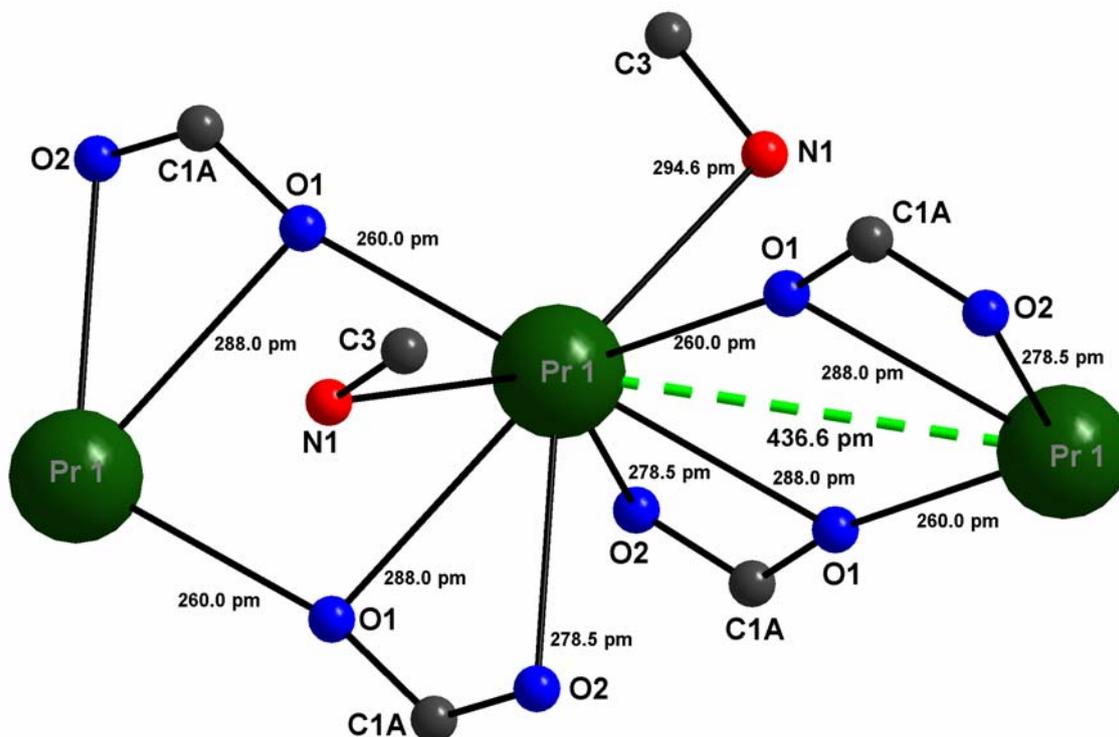


Abbildung 55 Verknüpfungsmotive der Selten-Erd-Kationen mit Abständen.

Als zentrale Baueinheit ist eine äquidistant über gemeinsame Kanten verknüpfte Kette aus PrO₄N₂-Polyedern zu identifizieren, welche sich entlang der kristallographischen c-Achse

fortsetzt. Die einzelnen Glieder der Kette sind dabei jeweils um 180° gegeneinander verdreht (siehe Abbildung 55 und Abbildung 56).

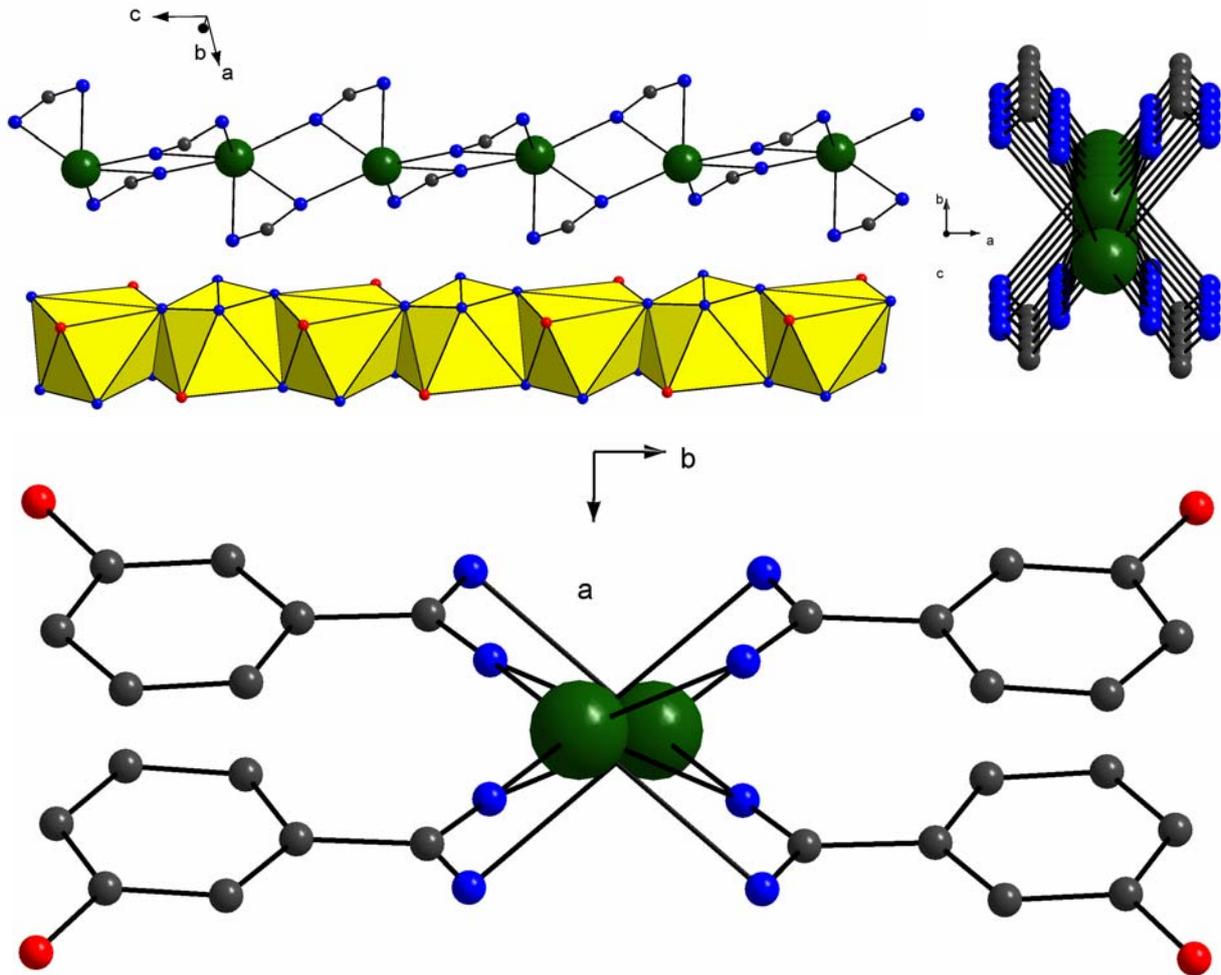


Abbildung 56 Bildung der Praseodymketten. Darstellung des Sauerstoff-Praseodymgerüsts links oben, Polyederdarstellung mit Stickstoffatomen links unten. Kette entlang der c-Achse, leicht verkippt (rechts oben) und mit vollständigem C-Gerüst unten .

Jede dieser Ketten ist innerhalb der a,b-Ebene mit vier weiteren baugleichen Ketten über die Stickstofffunktionalität der Aminosäureanionen miteinander verknüpft (siehe Abbildung 57).

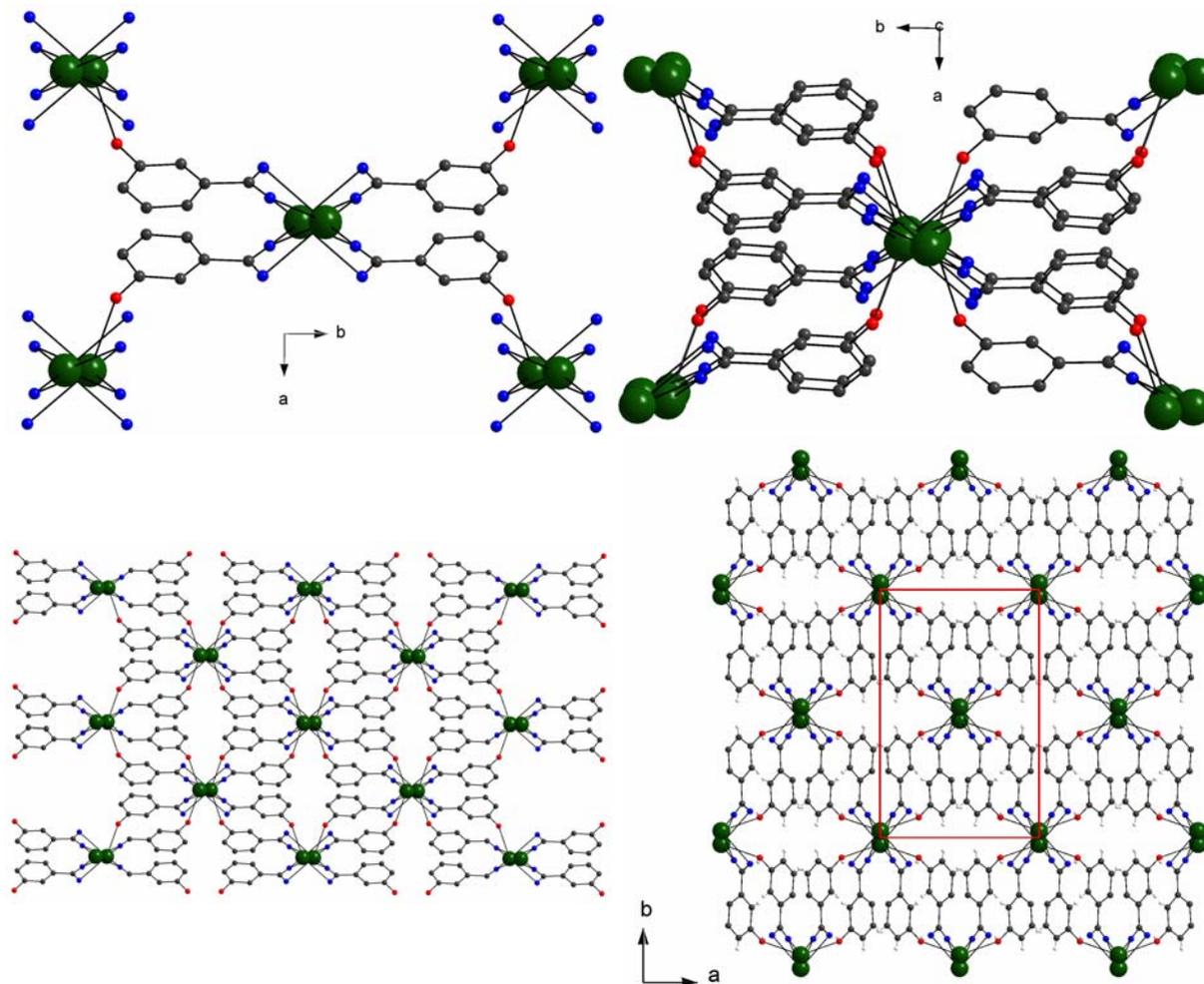


Abbildung 57 Verknüpfung der Praseodymketten untereinander. Blickrichtung jeweils entlang der c-Achse.

Dies geschieht wechselseitig, sodass sich die aus dem Koordinationspolyeder bekannte 6+2-Sauerstoff-Stickstoff-Koordination für die Praseodymkationen ergibt. Es entsteht zwar ein dreidimensionales Netzwerk, welches sich aber einfacher als schichtartiger Aufbau der Struktur aus kationischen Praseodymschichten und anionischen Aminosäureschichten jeweils entlang der a-Achse, welche abwechselnd entlang der b-Achse gestapelt sind, beschreiben lässt. Dabei sind die Schichten jeweils um eine halbe a-Achslänge verschoben, die Stapelfolge entlang der b-Achse entspricht somit ABA'B'. Die entsprechenden Abstände sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Tabelle 22 Pr-Abstände der Ketten zu einander [pm].

	Abstand	Verknüpfung	Richtung
P-Pr	436,6	Kettenbildung	Entlang c-Achse
Kette-Kette	1022,5	Schichtbildung	Entlang a-Achse
Kette-Kette	945,4	Diagonal	In a,b-Ebene
Schicht-Schicht	795,2	Netzwerkbildung	Entlang b-Achse

Abbildung 58 verdeutlicht den Schichtcharakter der Struktur durch Darstellung der Schwerpunkte der Aminobenzoesäureteilchen (gelb dargestellt). Die Radien der Kugeln spiegeln den Raumananspruch der Ionen und Moleküle nicht exakt wider. Der durch die unterschiedliche (alternierende) Ausrichtung der Stickstoffunktionalität entstehende Wechsel in der Schichtabfolge ist ebenfalls nicht berücksichtigt, ist aber in Abbildung 57 (rechts unten) zu erkennen.

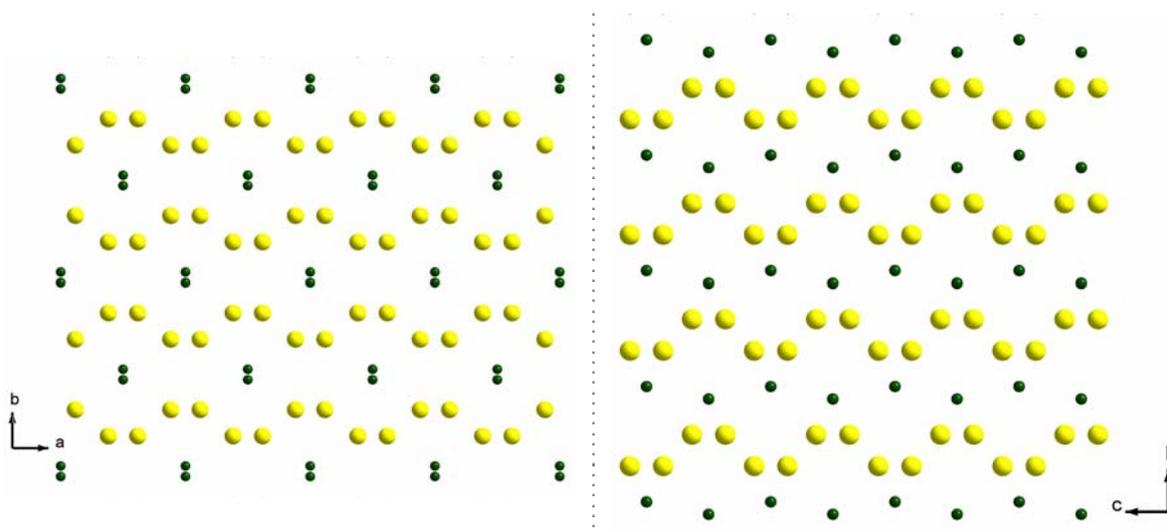


Abbildung 58 Schichtstruktur der Verbindung [Pr(OOC-C₆H₄-NH₂)(OOC-C₆H₄-NH)]. Gelb als Kugeln dargestellt sind die Schwerpunkte der *m*-Aminobenzoesäureanionen mit Blick entlang der *c*-Achse (links) und der *a*-Achse (rechts). Die Radien der Kugeln entsprechen nicht dem tatsächlichen Raumanpruch.

Innerhalb einer solchen Schicht aus Aminobenzoesäureanionen sind die einzelnen Moleküle streng parallel zueinander angeordnet (siehe Abbildung 57). Die in Abbildung 60 dargestellten Ausschnitte aus einer solchen Schicht zeigen deutlich die parallele Anordnung der aromatischen Ringe der Säuremoleküle, durch die es zu parallel angeordneten Stapeln von Anionen kommt (Abbildung 60 links oben). Dabei lassen sich vier verschiedene Ausrichtungen der Aminobenzoesäure anhand der Lage der Aminogruppe unterscheiden.

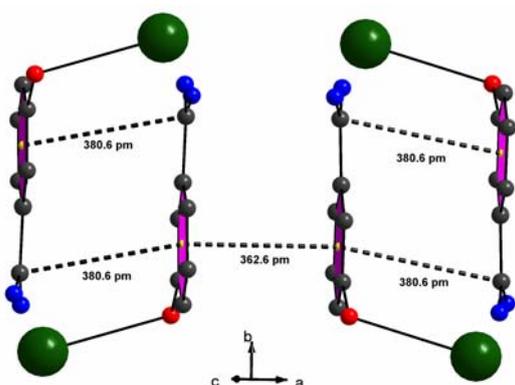


Abbildung 59 Anordnung und Lage der vier unterscheidbaren Aminobenzoesäuremoleküle mit Abständen.

Tabelle 23 Abstände der π -Systeme zueinander [pm].

π - π	Ringe übereinander	362,6
π -COO	Ring über Carbonylfunktion	380,6

Jeweils zwei dieser Säuremoleküle sind so angeordnet, dass das aromatische System des einen Ringes in einer Art „Kopf an Schwanz“-Anordnung über der Carbonylfunktion des anderen liegt (siehe Abbildung 59). Die Stickstoffatome sind dabei so angeordnet, dass der größtmögliche Abstand zwischen ihnen gewährleistet ist. Die beiden entstehenden Paare sind spiegelverkehrt zueinander so angeordnet, dass die Ringsysteme übereinander liegen. Die Abstände 362,6 pm bzw. 380,6 pm (siehe Tabelle 23) sind viel kürzer als vergleichbare Abstände in der freien kristallinen Säure (420,0 pm [59]). Diese Stapel aus Säuremoleküle weisen somit ein Stapelmotiv nach ABCD auf und sind innerhalb der a,c-Ebene diagonal zur Zelle ausgerichtet (Abbildung 60 mitte und unten).

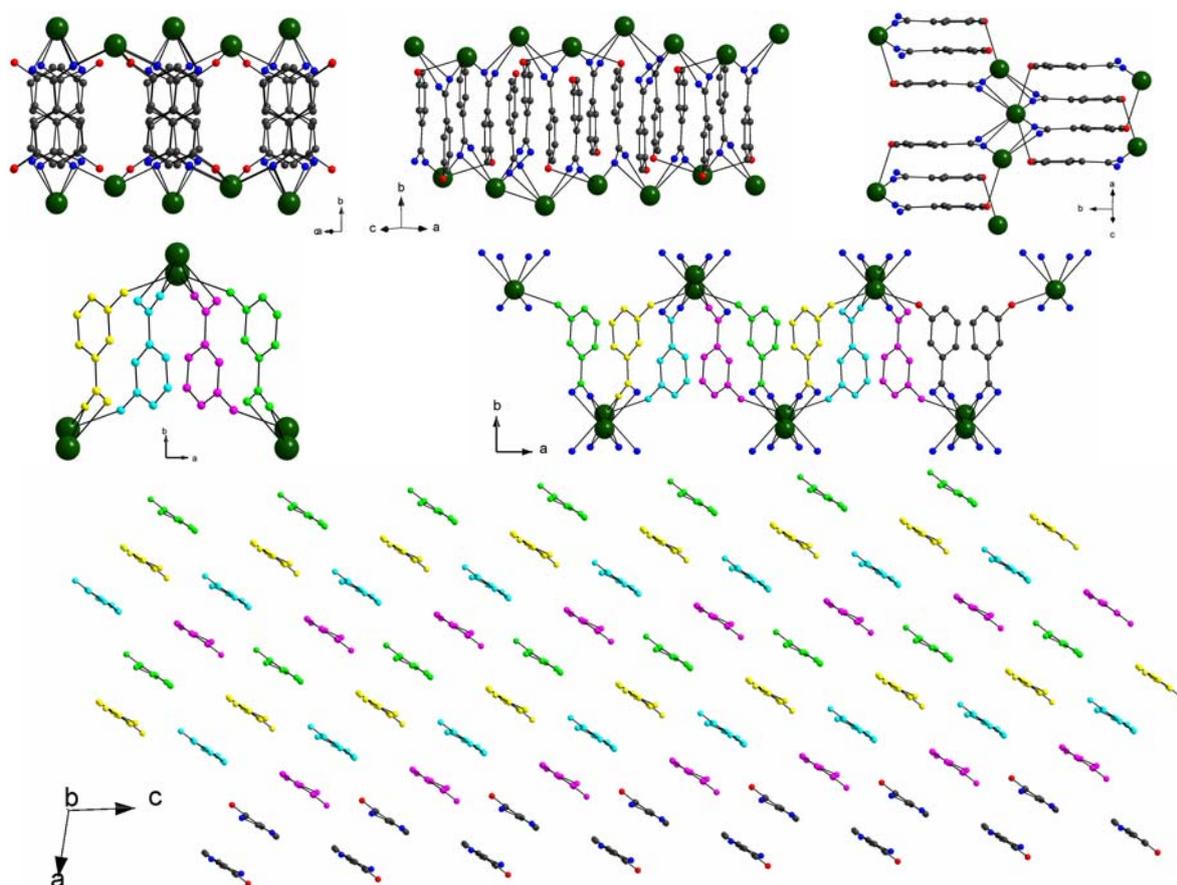


Abbildung 60 Ausschnitt aus einer anionische Schicht in unterschiedlichen Blickrichtungen. Oben in der Mitte parallele Ausrichtung der Moleküle zwischen den Pr-Schichten. Blick „von oben“ in eine Schicht mit Stapelbildung (oben links). Rechts oben seitlicher Blick auf die „Stapel“. In der Mitte Stapelabfolge der Aminobenzoessäuremoleküle. Ausschnitt aus der Struktur ohne Pr-Atome.

Kristallstruktur von**[SE(OOC-C₆H₄-NH₂)₃(H₂O)] (SE = Pr, Nd)****Strukturbeschreibung**

Die beiden Verbindungen [SE(OOC-C₆H₄-NH₂)₃(H₂O)] (SE = Pr, Nd) kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc_a (Nr. 61) mit den in Tabelle 20 angegebenen kristallographischen Daten. Das zentrale Selten-Erd-Kation wird jeweils von 9 Sauerstoffionen in Form eines unregelmäßigen Polyeders koordiniert (siehe Abbildung 61), welche zu sechs Aminobenzoessäureanionen und einem Wassermolekül gehören.

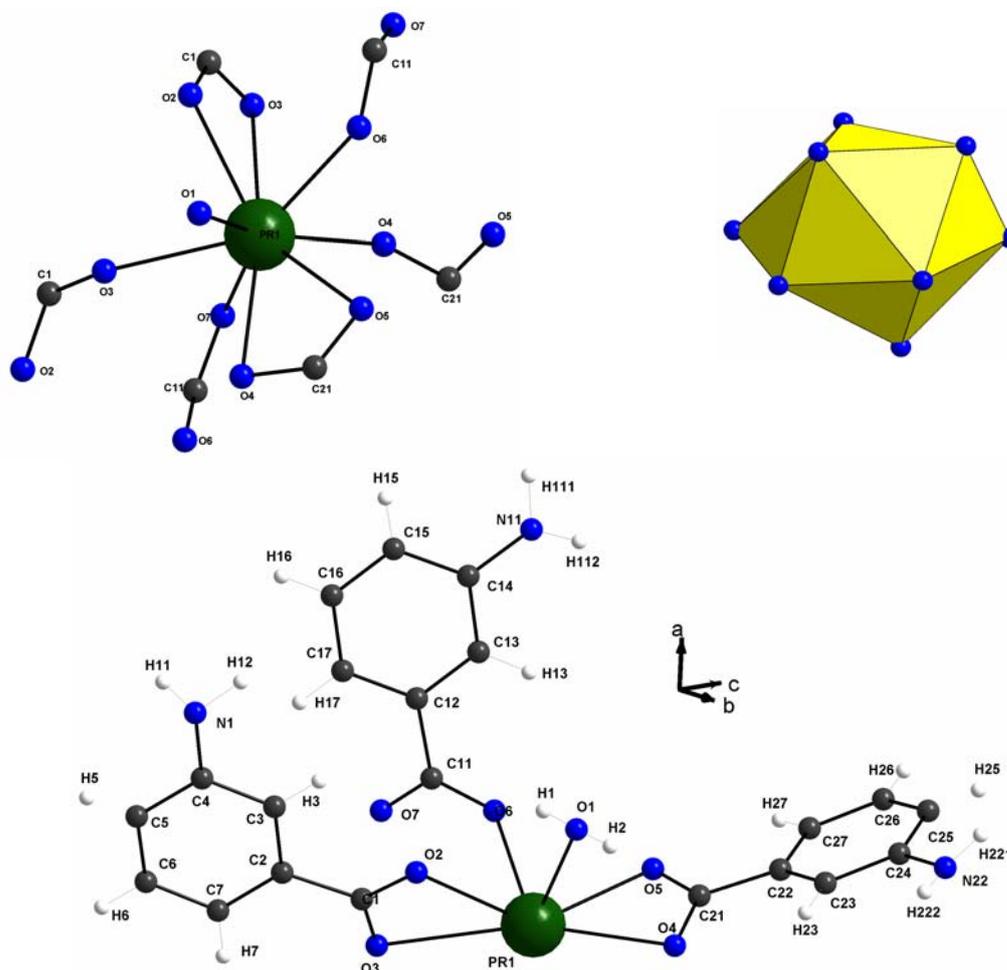


Abbildung 61 Sauerstoff-Stickstoff-Koordination um SE (oben links). Asymetrische Einheit unten, Koordinationspolyeder oben rechts.

Vier dieser Aminobenzoessäuremoleküle koordinieren tridentat-bridging, zwei weitere bidentat-bridging (siehe Abbildung 62), wobei die Selten-Erd-Sauerstoff-Abstände für die Pr- und Nd-Verbindung sich nicht signifikant unterscheiden und von ca. 240 pm bis ca. 280 pm (siehe Tabelle 24) variieren.

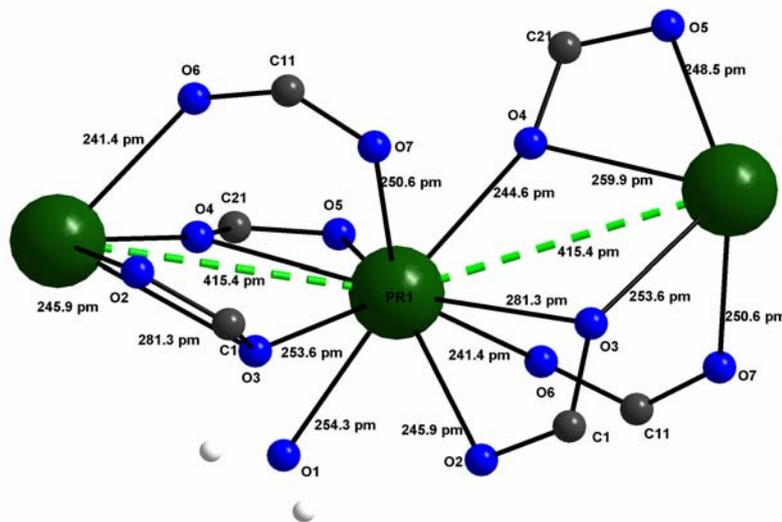


Tabelle 24 Selten-Erd-Ligand
Abstände [pm] mit
Koordinationsmotiv.

	Pr	Nd	
O1	254,3	254,4	koordinierend (H ₂ O)
O2	245,9	246,6	tridentate-chelating
O3	281,3	282,5	tridentate-chelating
O3	253,6	254,0	tridentate-bridging
O4	259,9	26,01	tridentate-chelating
O4	244,6	244,2	tridentate-bridging
O5	248,5	249,8	tridentate-chelating
O6	241,4	242,5	bidentate-bridging
O7	250,6	250,2	bidentate-bridging

Abbildung 62 Verknüpfungsmotive der Selten-Erd-Kationen mit Abständen am Beispiel der Pr-Verbindung.

Sie bilden so eine über gemeinsame Kanten verknüpfte Zick-Zack-Kette aus äquidistanten (SE-SE-Abstand 415,4 pm(Pr) bzw. 415,8 pm(Nd)) PrO₇-Polyedern, welche sich entlang der kristallographischen b-Achse fortsetzt (siehe Abbildung 63). Dabei stehen die bidentate-verbrückenden Carbonsäuren nahezu senkrecht zu den anderen beiden unterscheidbaren Säureresten.

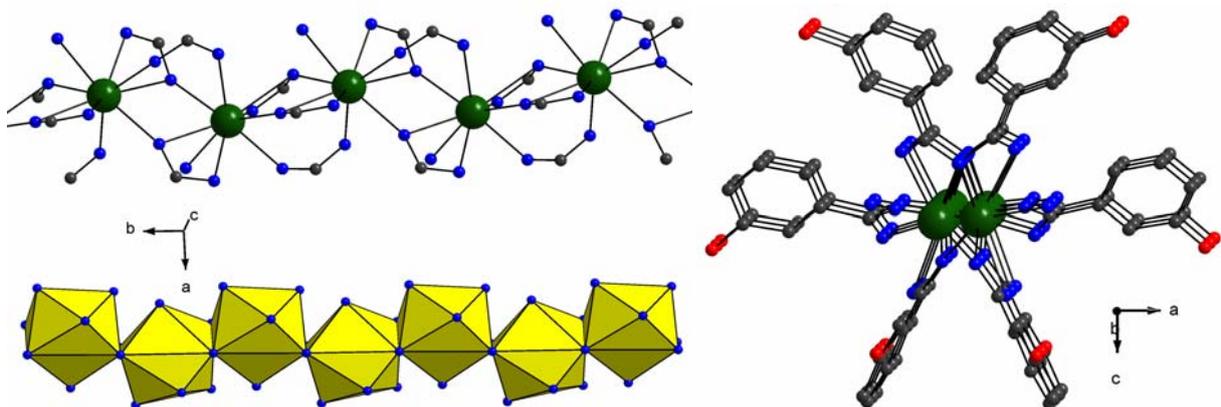


Abbildung 63 Bildung der SE-Ketten. Darstellung des Sauerstoff-Praseodymgerüsts links oben, Polyederdarstellung links unten und Kette entlang der b-Achse (rechts) mit C- N-Gerüst, leicht verkippt.

Innerhalb der a,c-Ebene bilden sich Schichten aus äquidistanten Ketten entlang der a-Achse aus, welche entlang der b-Achse gestapelt sind. Dabei ist jede zweite Schicht um 180° gedreht und um eine halbe a-Achslänge verschoben (siehe Abbildung 64).

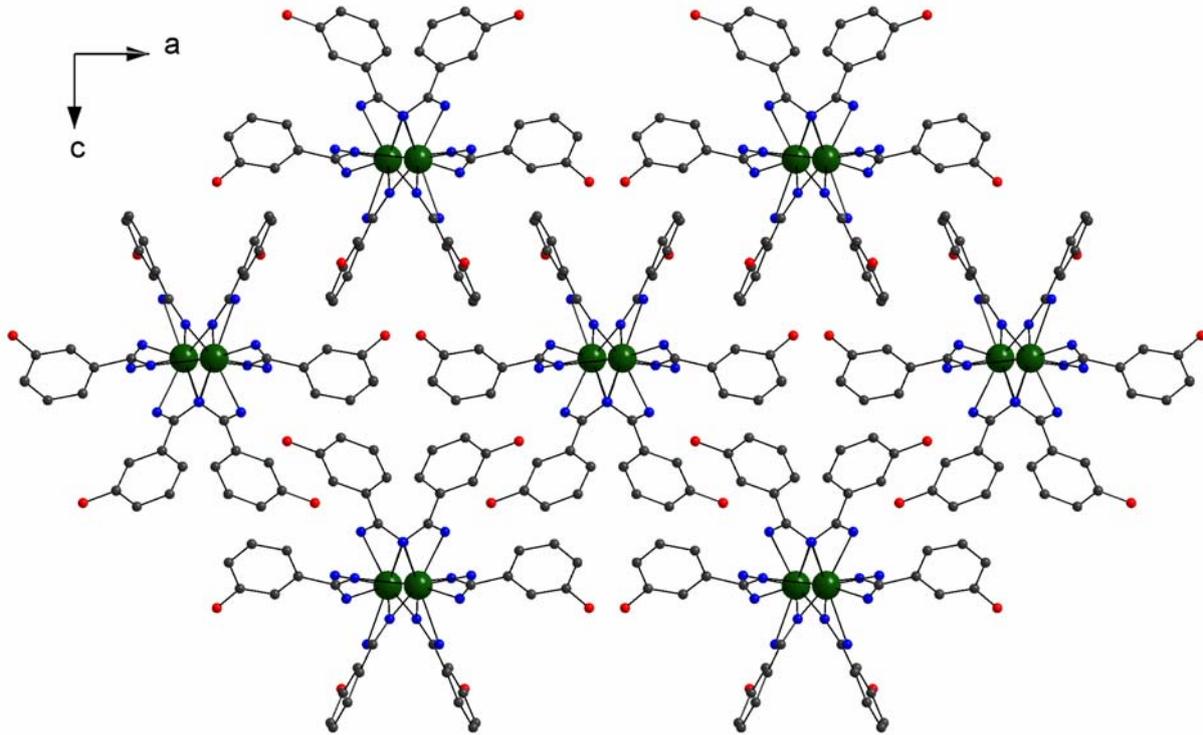


Abbildung 64 Verknüpfung der Praseodymketten untereinander. Blickrichtung jeweils entlang der c-Achse.

Es entsteht ein schichtartiger Aufbau der Struktur aus Selten-Erd-haltigen und „rein aromatischen“ Schichten, welche entlang der c-Achse, alternierend mit kurzen (788,75 pm) und langen (880,72 pm) Abständen, gestapelt sind. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Stellung der NH_2 -Gruppe ergibt sich eine Stapelfolge gemäß ABCDA'B'C'D' (siehe Abbildung 65 und Abbildung 66).

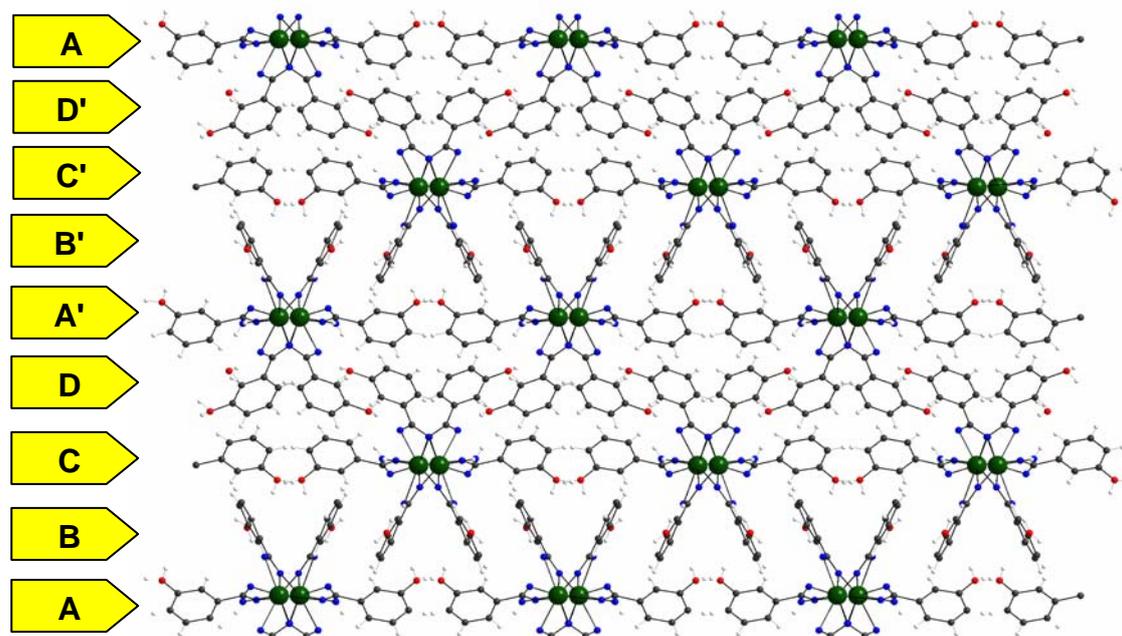


Abbildung 65 Stapelfolge der Schichten.

An der Schichtbildung ist immer nur jeweils eine der drei kristallographisch unterscheidbaren Aminobenzoesäuren beteiligt. Die entsprechenden Selten-Erd-Selten-Erd-Abstände sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25 SE-SE-Abstände der Ketten zueinander [pm].

	Pr	Nd	Verknüpfung	Richtung
SE-SE	415,4	415,8	Kettenbildung	Entlang b-Achse
Kette-Kette	1593,4	1593,7	Schichtbildung	Entlang a-Achse
Schicht-Schicht (mit D,D'-Zwischenschicht)	880,72	883,68	Stapelung	Entlang c-Achse
Schicht-Schicht (mit B,B'-Zwischenschicht)	788,75	791,16	Stapelung	Entlang c-Achse

Grundsätzlich lassen sich zwei Typen von „aromatischen“ Schichten unterscheiden. Die Schichten vom Typ B bzw. B' und vom Typ D bzw. D' (siehe Abbildung 64 und Abbildung 65). Der Unterschied zwischen den Schichten B und B' liegt in der Ausrichtung der Aminobenzoesäuremoleküle bezüglich der Stellung der NH₂-Gruppe (siehe Abbildung 66).

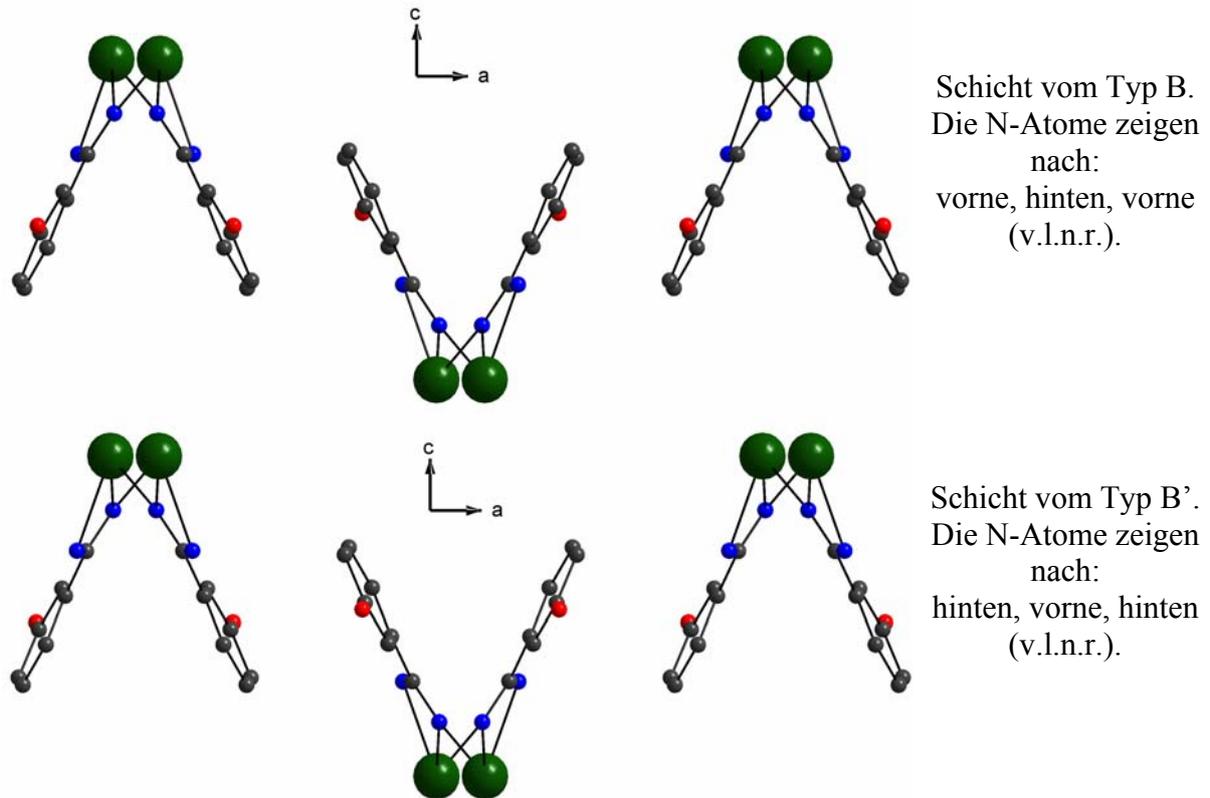


Abbildung 66 Unterschied zwischen den Schichten B (oben) und B' (unten), Blick jeweils entlang der b-Achse.

Innerhalb einer solchen Schicht aus Aminobenzoatesäureanionen sind die einzelnen Moleküle paarweise streng parallel zueinander ausgerichtet und entlang 010, um ca. 42° verkippt bezüglich der a-Achse, angeordnet. Der Nächste Stapel in a-Richtung ist um ca. -42° bezüglich der a-Achse verkippt und, auf Grund des alternierenden Aufbaus der Seltene-Erd-Sauerstoff-Ketten, entlang der b-Achse verschoben (siehe Abbildung 67 und Abbildung 59).

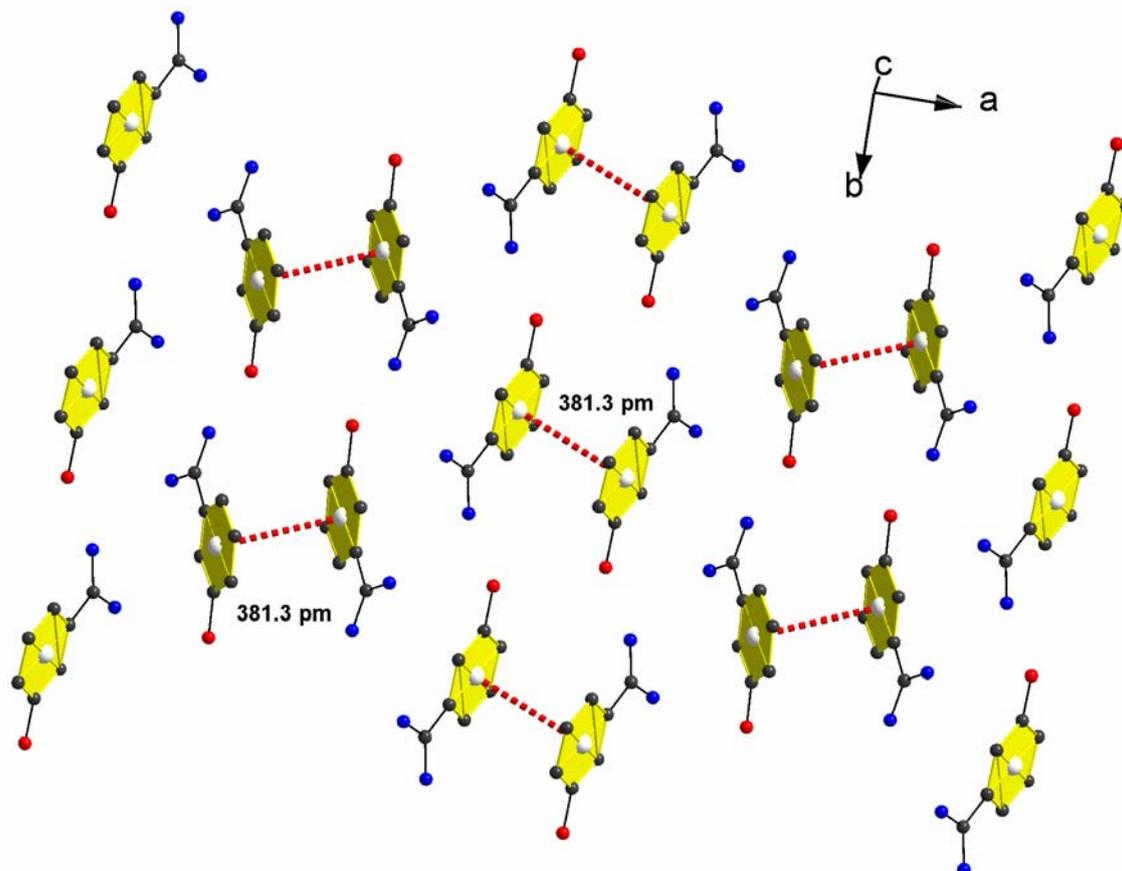


Abbildung 67 Ausschnitt aus dem Aufbau einer „B-schicht“. Darstellung ohne SE-Atome.

Der Abstand zwischen zwei parallelen Ringen beträgt 381,3 pm (Pr) bzw. 382,4 pm (Nd). Dabei ordnen sie sich so aus, dass die Ringkohlenstoffatome direkt übereinander liegen, die beiden funktionellen Gruppen jedoch den größtmöglichen Abstand zueinander haben (siehe Abbildung 59).

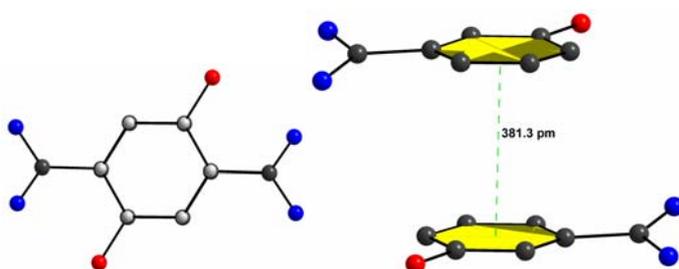


Tabelle 26 Abstände π -Systeme zueinander [pm].

	Pr	Nd
π - π Ringe übereinander	381,3	382,4
π -NH ₂ Ring nächste NH ₂ -Gruppe	483,1	485,5

Abbildung 68 Detail aus dem Aufbau einer „B-Schicht“. Links als Aufsicht auf zwei übereinander liegende Ringe dargestellt.

Die Schichten vom Typ D/D' unterscheiden sich durch die Stellung des Ringsystems bezüglich der b-Achse und sind durch eine 180°-Drehung ineinander überführbar (siehe Abbildung 60). Der prinzipielle Aufbau dieser Schichten ist jedoch gleich.

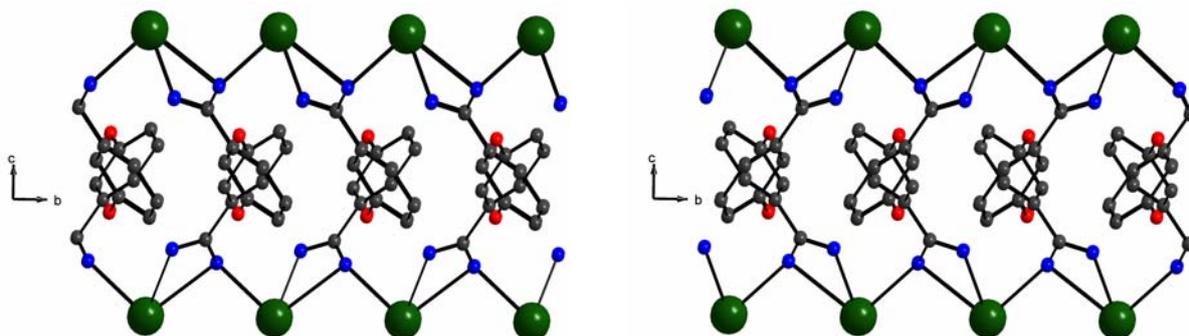


Abbildung 69 Schicht vom Typ D (links) bzw. D' (rechts) jeweils mit Blick entlang a-Achse.

Innerhalb der Schicht sind die Aminobenzoensäuremoleküle entlang 010 parallel aufgestapelt (siehe Abbildung 70 und Abbildung 64). Dies geschieht, bezüglich einer SE-SE-Zick-Zack-Kette, abwechselnd nach rechts und links, sodass der Abstand zwischen zwei parallelen Ringen ca. 800 pm beträgt.

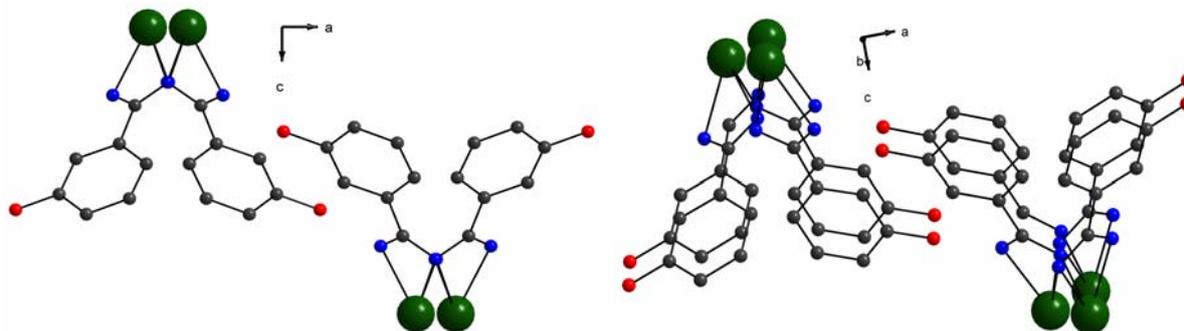


Abbildung 70 Schicht vom Typ D mit Blick entlang b-Achse. Rechts leicht verkippt dargestellt.

Auch in diesen Schichten sind die Säureringe um einen Betrag von ca. 42° bezüglich der b-Achse abwechselnd nach rechts und links verkippt. Die Carbonsäuren zweier benachbarter SE-Ketten stehen nahezu senkrecht zueinander (siehe Abbildung 71), dadurch liegt über dem Zentrum jedes π -Systems eine NH₂-Gruppe mit einem Abstand von 404,7 pm (Pr) (siehe Abbildung 71).

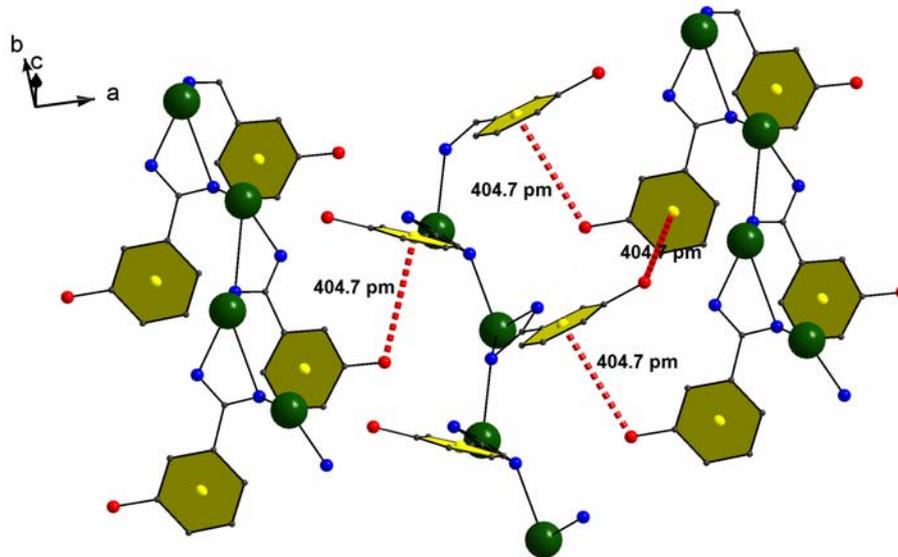


Abbildung 71 Ausschnitt aus Aufbau einer „D-Schicht“. Gelb dargestellt die Schwerpunktlagen des π -Systems.

Abbildung 72 gibt einen Überblick über die Gesamtstruktur der Verbindungen [SE(OOC-C₆H₄-NH₂) H₂O] (SE = Pr, Nd).

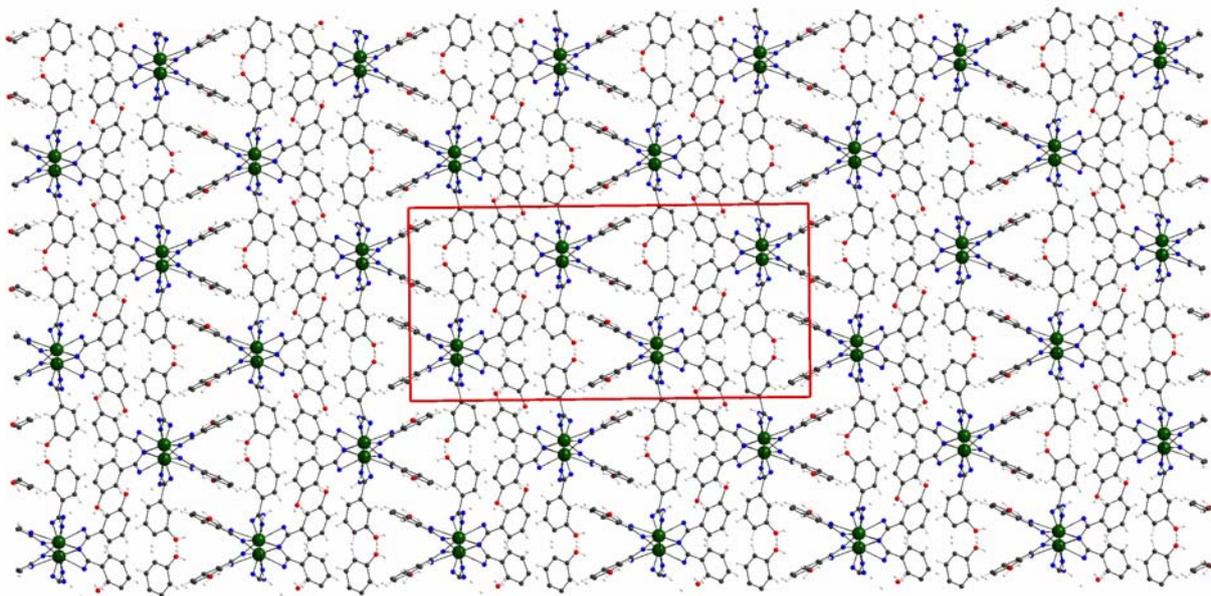


Abbildung 72 Ausschnitt aus Kristallstruktur von Typ [SE(OOC-C₆H₄-NH₂) H₂O] (SE = Pr, Nd), Blick entlang der b-Achse.

Diskussion

Beim Vergleich der hier beschriebenen wasserarmen bzw. wasserfreien 3-Aminobenzoate mit den von A. E. Koziol et. al. beschriebenen [54] Verbindungen der 3-Aminobenzoensäure, in denen wasserhaltige Monomere vom Typ $[\text{SE}(\text{3AB})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ vorliegen, welche entlang der c-Achse ohne direkte Verknüpfung angeordnet sind (siehe Abbildung 73), zeigt sich, dass mit abnehmendem Wassergehalt der Vernetzungsgrad zunimmt, wobei gleichzeitig ein Symmetrieabbau zu beobachten (siehe Tabelle 27) ist.

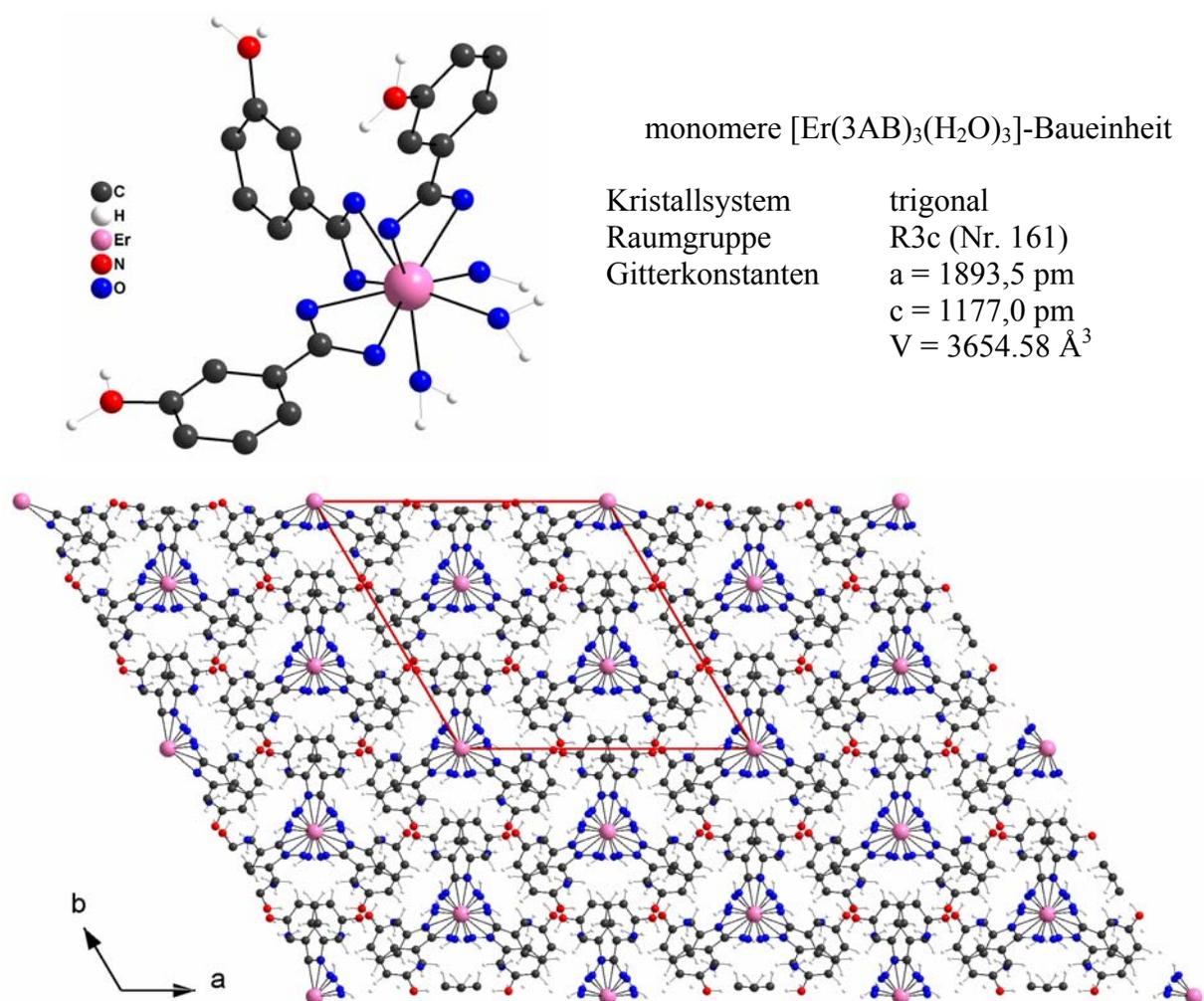


Abbildung 73 Verbindung vom Typ $\text{SE}(\text{3AB})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (hier dargestellt am Beispiel der entsprechenden Er-Verbindung). Oben monomere Baueinheit, unten Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle [54].

Während bei den drei hier vorgestellten Verbindungen immer eine π - π -Wechselwirkung postuliert werden kann, und im Falle der Verbindung $[\text{Pr}(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH})]$ sogar als strukturbestimmend angesehen werden kann, beträgt der kürzeste Abstand zwischen zwei aromatischen Zentren in der literaturbekannten Verbindung [54] mehr als 580 pm. Der

kürzeste Abstand zwischen zwei parallel übereinander liegenden Ringsystemen ist mit mehr als 1150 pm sogar noch größer.

Tabelle 27 Vergleichende Übersicht der Koordinationsmuster der SE-3-Aminobenzoate [pm, °, pm³].

	SE(3AB) ₃ (H ₂ O) ₂ [54] (SE = La-Lu ohne Pm)*	[SE(3AB) ₃ (H ₂ O)] (SE = Pr, Nd)**	[Pr(3AB)(OOC-C ₆ H ₄ -NH)]	3AB**** [59]
Farbe	rosa	rotbraun	dunkelrot	farblos
Koordinationszahl	9	9	6 + 2***	-
Wassergehalt	3	1	0	-
Dimensionalität	Monomere	Ketten	Raumnetz	Monomere
Kristallsystem	trigonal	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	R3c (Nr. 161)	Pbca (Nr. 61)	C2/c (Nr.15)	P21/c (Nr. 14)
Gitterkonstanten	a = 1893,5 c = 1177,0	a = 1593,4 b = 796,2 c = 3318,6	a = 1022,5 b = 1590,5 c = 856,2 β = 102,92	a = 504,7 b = 2306,0 c = 1179,0 β = 105,47
Zellvolumen	V = 3654,58	V = 4197,44	V = 1367,3	V = 1322,45
π-π-Abstand, kürzester	> 580	381,3	362,6	418,0
π-π-Abstand, parallele Ringe	>1100			
SE-SE-Abstand	>580	415,4	436,6	-
π-NH ₂ -Abstand	≈ 320	483,1	279,6	278

* Bezogen auf die Er-Verbindung. ** Bezogen auf die Pr-Verbindung. *** C + N – Koordination. **** 3-Aminobenzoessäure.

Wie Abbildung 74 zeigt, können die in dieser Arbeit beschriebenen Selten-Erd-3-Aminobenzoessäure-Strukturen als Einlagerungsverbindungen von Selten-Erd-Kationen in die Kristallstruktur der freien Aminobenzoessäure verstanden werden. Dies wird vor allem beim Vergleich der monoklinen Selten-Erd-Verbindung mit der reinen Carbonsäure deutlich.

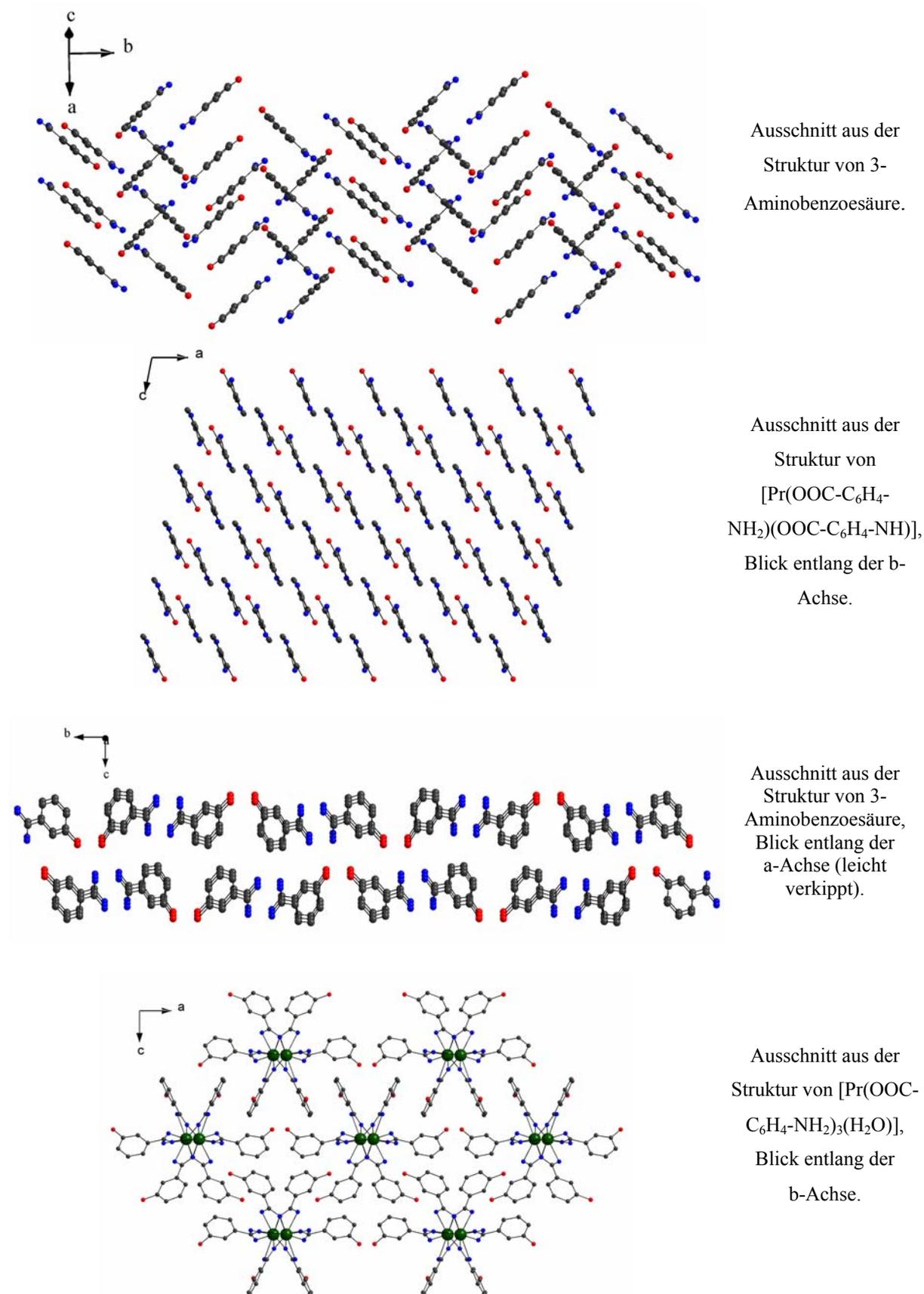


Abbildung 74 Vergleich der Kristallstrukturen von 3-Aminobenzoesäure [59], $[\text{Pr}(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH})]$, 3-Aminobenzoesäure [59] und $[\text{SE}(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (SE = Pr, Nd), von oben nach unten.

Untersuchungen zur Gewinnung von bimetallic Succinaten

Für das generelle Verständnis der Koordinationschemie der Selten-Erd-Carboxylate ist es von Interesse, sowohl den Einfluß der Selten-Erd-Kationen wie auch den der Kettenlänge zu untersuchen. Gleichzeitig stellt sich die Frage, ob es möglich ist, dem System gezielt „Asymmetrie“ aufzuzwingen, beispielsweise durch den gleichzeitigen Einbau zweier unterschiedlicher Carbonsäuren oder Selten-Erd-Kationen.

Trotz etlicher Versuche war es nicht möglich Einkristalle einer Verbindung darzustellen in der zwei unterschiedliche (Di-)Carbonsäuren ein Lanthanidion koordinieren. In den meisten Fällen bildeten sich die jeweils kürzerkettigen Selten-Erd-Carboxylate oftmals neben sirupösen Gelen.

Bei den Versuchen zwei unterschiedliche Selten-Erd-Kationen mit einer Dicarbonsäure umzusetzen konnten nur aus dem System Praseodym-Erbium-Bernsteinsäure verwertbare Einkristalle gewonnen werden. Bei allen anderen Systemen kam es entweder zur Bildung von Kristallen einer der beiden eingesetzten Selten-Erd-Ionen, wobei die zweite Komponente gelöst blieb oder es bildeten sich nicht weiter trennbare Produktgemische.

Darstellung

Für die Synthese von $[\text{Er}_x\text{Pr}_y(\text{Suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$ (mit $x + y = 2$) wurden jeweils 0,3 g eines Gemisches aus Praseodymcarbonat ($\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) und Erbiumcarbonat ($\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) mit den molaren Verhältnissen, bezogen auf den Selten-Erd-Anteil, 0:2, 2:0, 1:1, 1:2 und 2:1 eingewogen und zusammen mit 0,2 g (1,7 mmol) Bernsteinsäure ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) und 12 ml Wasser im Autoklav folgendem Temperaturprogramm unterzogen:



Mit Ausnahme des reinen Erbiomsuccinates konnten so für alle unterschiedlichen Einwaageverhältnisse farblich gut unterscheidbare, zum Teil sehr großen Kristalle (1,5 – 2 mm), gewonnen werden. Diese wurden abfiltriert, mit etwas warmen Wasser gewaschen und unter dem Mikroskop nach Farbe und Kristallgestalt sortiert. Im Falle des Erbioms entstand ein rosafarbenes feinkristallines Pulver aus welchem nasschemisch kein Carbonat mehr nachzuweisen war und das als Referenzsubstanz für die UV-Spektroskopie verwendet wurde.

Charakterisierung

Für die Charakterisierung der einzelnen Kristalle wurde jeweils ein Bruchstück eines großen Individuums für eine Einkristallmessung präpariert. Die zur Bestimmung der Kristallstruktur notwendigen Messungen der Intensitäten erfolgte mittels eines IP-Diffraktometers (STOE IPDS 1 oder STOE IPDS 2). Die mittels Direkter Methoden [25] gewonnenen Strukturösungen konnten mit Hilfe von Vollmatrix-LSQ-Verfahren gegen F^2 verfeinert werden [26]. Dafür wurden die jeweiligen Lageparameter der Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome aus den Differenzfourier-Karten entnommen. Die Wasserstoffatome wurden mit dem Shelxs-Befehl „AFIX“ an der aus der Differenzfourier-Karte ermittelten Position „festgehalten“ (sofern dies möglich war). Die übrigen Atome konnten frei verfeinert werden, im Falle der Selten-Erd-Atome wurden die Lagen miteinander gekoppelt und frei gegeneinander verfeinert. Die Rechnung konvergiert schließlich für die in Tabelle 28 bzw. Tabelle 29 angegebenen Besetzungen der Schweratomlagen. Abschließend wurden Absorptionseffekte mittels X-RED [27], nach erfolgreicher Kristallgestaltoptimierung [28], numerisch berücksichtigt. Weitergehende Angaben zur Sammlung und Interpretation der röntgenographischen Daten sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Für eine weitere Bestimmung der Zusammensetzung wurden die nicht für die Röntgenstrukturanalyse benötigten Bruchstücke der Kristalle über P_4O_{10} bei 80°C im Vakuum getrocknet und UV-spektroskopisch untersucht. Die dafür verwendeten KBr-Presslinge wurden anschließend mittels Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS) weiter untersucht. Beide Methoden bestätigen qualitativ das Vorhandensein von Erbium und Praseodym in den untersuchten Kristallen nebeneinander. Eine quantitative Aussage über den Gehalt an Erbium bzw. Praseodym ist hier jedoch mit keiner der beiden Methoden möglich.

Aus den in Abbildung 75 einander gegenübergestellten UV-Absorptionsspektren der unimetallischen Succinate können die Banden im Bereich von 525 nm und 640 nm (jeweils grün hinterlegt) als Indikatoren für das Vorhandensein von Praseodymionen in der Probe ermittelt werden. Die in Abbildung 76 dargestellten UV-Absorptionsspektren der bimetallischen Succinate zeigen neben dem typischen Muster der Erbiumbanden aus Abbildung 75 ebenfalls die „Indikatorbanden“ bei 525 nm bzw. 640 nm.

6. Untersuchungen zur Gewinnung von bimetallic Succinaten

Tabelle 28 [Er_xPr_{2-x}(Suc)₃(H₂O)₂](H₂O) (x = 0,235; 0,73; 1,11): Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Summenformel	[Er _x Pr _{2-x} (Suc) ₃ (H ₂ O) ₂](H ₂ O)		
x	0,235	0,73	1,11
Formelmasse	684,2 g mol ⁻¹	697,27 g mol ⁻¹	707,29 g mol ⁻¹
Dichte (berechnet)	2,42 g cm ⁻³	2,52 g cm ⁻³	2,59 g cm ⁻³
Kristallfarbe	Hellgrün	Gelbgrün	strohgelb
Kristallform	stab/quader	stab/quader	stab/quader
Abmessung	2 mm · 1 mm · 1,5 mm	2,5 mm · 1 mm · 1,5 mm	2 mm · 1 mm · 1,5 mm
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe		I2/a (Nr. 15)	
Gitterkonstanten:	a = 1396,79(28) pm	a = 1388,00(28) pm	a = 1385,72(28) pm
	b = 785,17(16) pm	b = 775,28(16) pm	b = 770,21(15) pm
	c = 1751,73(35) pm	c = 1742,00(35) pm	c = 1733,89(35) pm
	β = 101,72(3)°	β = 101,61(3)°	β = 101,61(3)°
	V = 1881,07 Å ³	V = 1836,20 Å ³	V = 1812,74 Å ³
Zahl der Formeleinheiten		4	
Messgerät		STOE IPDS I	
Strahlung		Mo-K _α (Graphit-Monochromator, λ = 71,07 pm)	
Messtemperatur		293(2) K	
Messbereich		3,8° < 2θ < 56,3°	
Index-Bereich	-18 ≤ h ≤ 18	-18 ≤ h ≤ 18	-16 ≤ h ≤ 16
	-22 ≤ l ≤ 21	-22 ≤ l ≤ 22	-21 ≤ l ≤ 20
	-9 ≤ k ≤ 9	-9 ≤ k ≤ 8	-8 ≤ k ≤ 8
Drehwinkel; Inkremente		0° < φ < 200°; 2°	
Anzahl der Bilder		100	
Belichtungszeit		6 min	
Detektorabstand		60 mm	
Datenkorrekturen		Polarisations- und Lorentzfaktoren	
Absorptionskorrektur		numerisch nach Kristallgestaltoptimierung [27, 28]	
μ	5,64 mm ⁻¹	6,72 mm ⁻¹	7,55 mm ⁻¹
gemessene Reflexe	8895	8629	8520
symmetrieunabhängige Reflexe	2100	2062	2021
davon mit I ₀ > 2σ(I ₀)	1412	1377	1267
R _{int}	0,116	0,100	
Strukturbestimmung		SHELXS-97 und SHELXL-97 [25]	
Streufaktoren		nach International Tables, Vol. C [72]	
Goodness of fit (I ₀ > 2σ(I ₀))	0,891	0,655	0,931
Goodness of fit (alle Daten)	0,891	0,655	0,931
R ₁ ; wR ₂ (I ₀ > 2σ(I ₀))	0,0402; 0,0903	0,0405; 0,1079	0,0399; 0,089
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0719; 0,0903	0,0718; 0,1079	0,059; 0,089
Max./Min. Restelektronendichte/Å ⁻³	-2,27 / 1,09	-3,18 / 2,09	-3,2 / 2,00
	CCDC 297931	CCDC 297930	CCDC 297929

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können als CIF-Files beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code + (1223) 336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummern (CCDC) angefordert werden

6. Untersuchungen zur Gewinnung von bimetallicen Succinaten

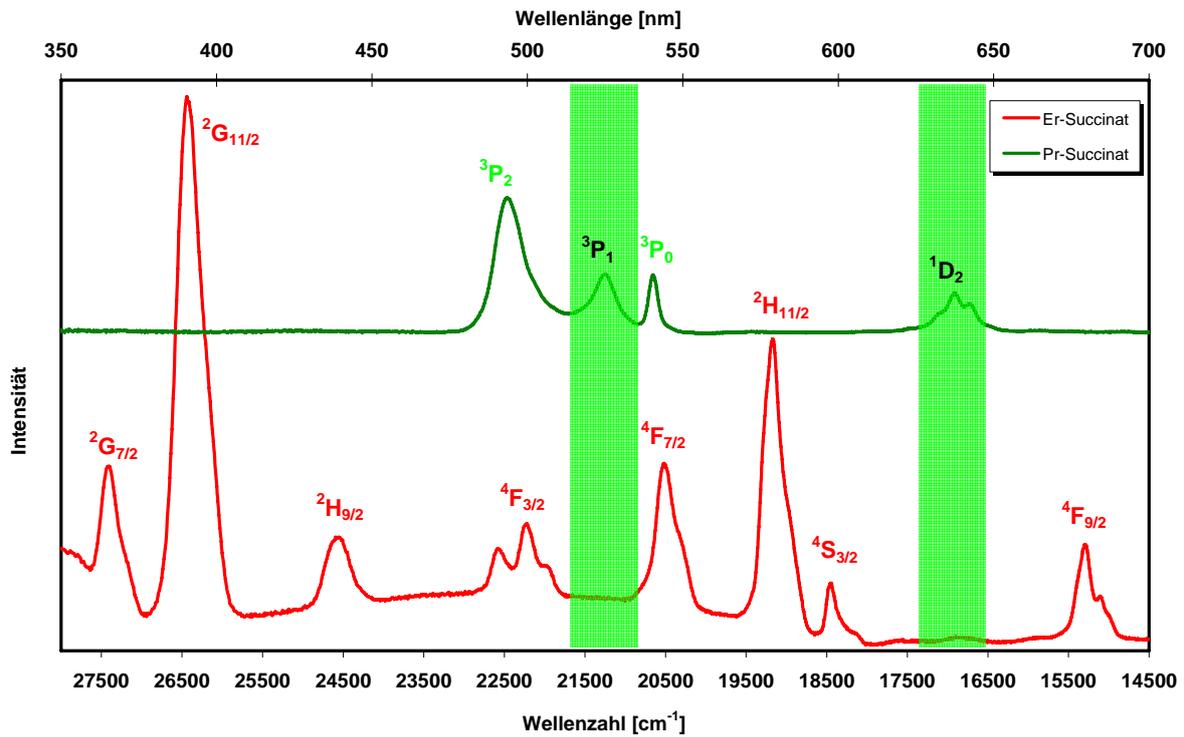


Abbildung 75 UV-Spektren der dargestellten Einkomponenten-Succinate, gemessen als KBr-Pressling in hoher Verdünnung. Zuordnung der Übergänge nach [60, 61, 62].

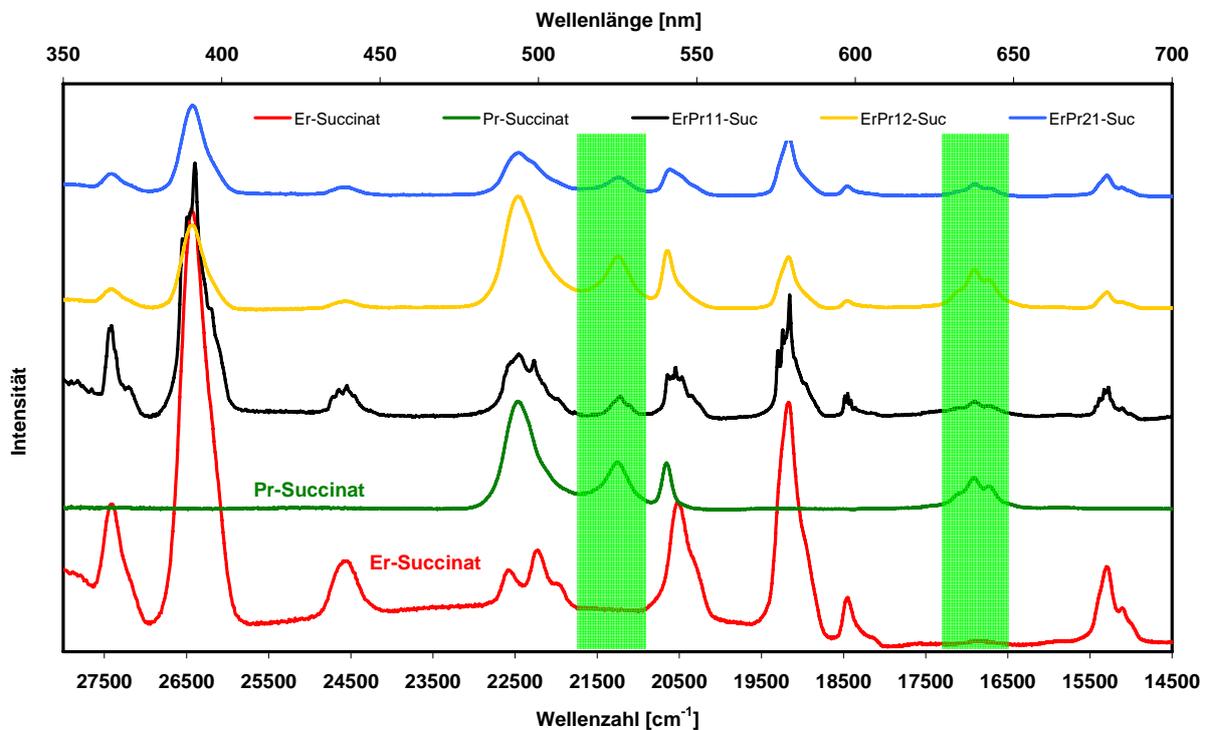


Abbildung 76 UV-Spektren aller dargestellten SE-Succinate, gemessen als KBr-Pressling in hoher Verdünnung.

Kristallstruktur von **$[\text{Er}_x\text{Pr}_{2-x}(\text{Suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$ ($x = 0,235; 0,73; 1,11$)**

Die drei bimetallichen Succinate $[\text{Er}_x\text{Pr}_y(\text{Suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$ (mit $x + y = 2$) kristallisieren isotyp zu der reinen Praseodymverbindung [63] und der entsprechenden Lanthanverbindung ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe $I2/a$ mit den in Tabelle 29 aufgelisteten Zellkonstanten. Die Selten-Erd-Kationen besetzen dabei statistisch verteilt die gleiche Lage. Das zentrale Seltenerd-Atom ist von 9 Sauerstoffatomen in Form eines dreifach-überkappten trigonalen Prismas koordiniert [siehe Abbildung 77].

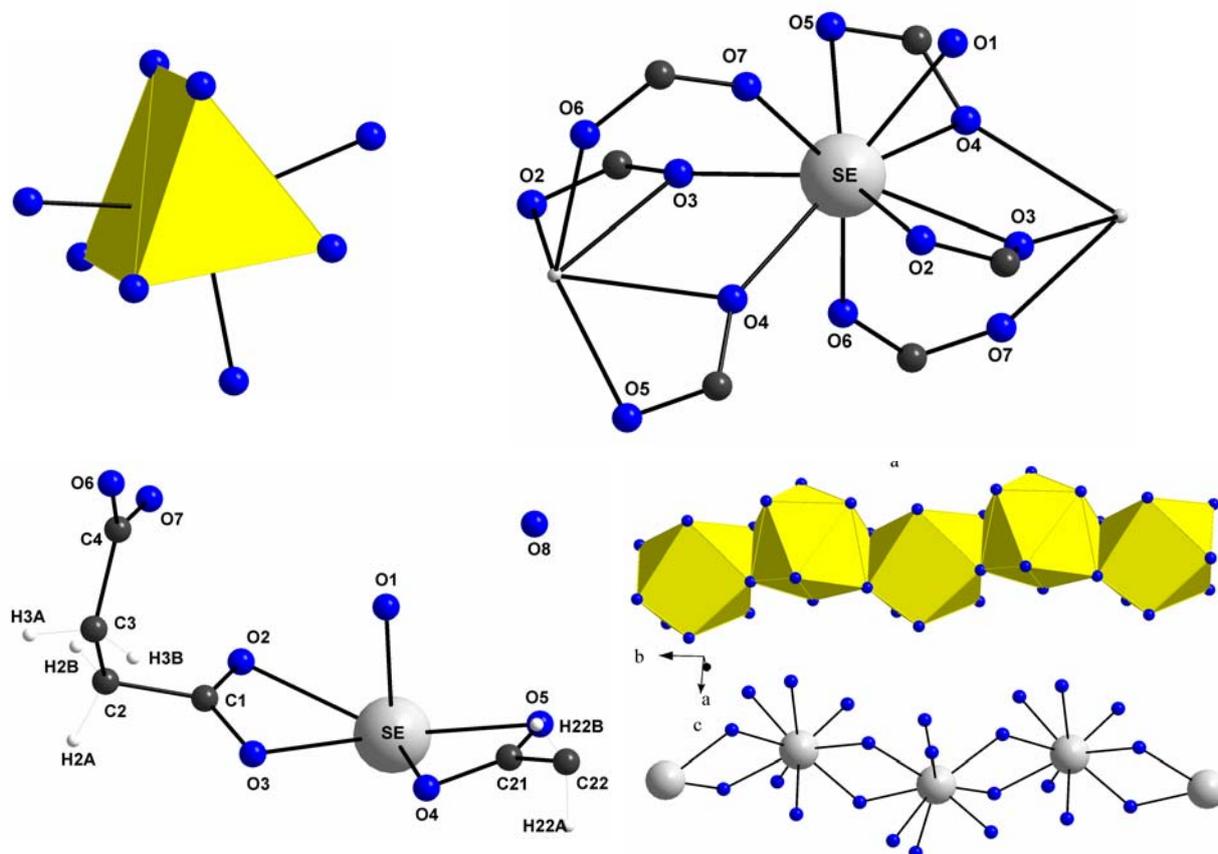


Abbildung 77 Selten-Erd-Sauerstoff-Koordination. Koordinationsmotiv in Polyederdarstellung (oben links), Verknüpfungsmotive (oben rechts) mit teilweise stark verkleinerten SE-Atomen. Unten dargestellt die asymmetrische Einheit (links) und sauerstoffverknüpfte äquidistante SE-SE-Ketten (rechts).

Die Sauerstoffionen entstammen einem Wassermolekül und je zwei tridentate-chelating (4 Sauerstoffatome), zwei tridentate-bridging (2 Sauerstoffatome) und zwei bidentate-bridging (2 Sauerstoffatome) koordinierenden Carboxylatgruppen [siehe Abbildung 77 oben rechts].

Die auf diese Weise entstehenden äquidistanten Selten-Erd-Zick-Zack-Ketten sind entlang 010 ausgerichtet und mit je vier identischen Strängen durch die Succinatanionen zu einem dreidimensionalen Raumnetz verknüpft [siehe Abbildung 78].

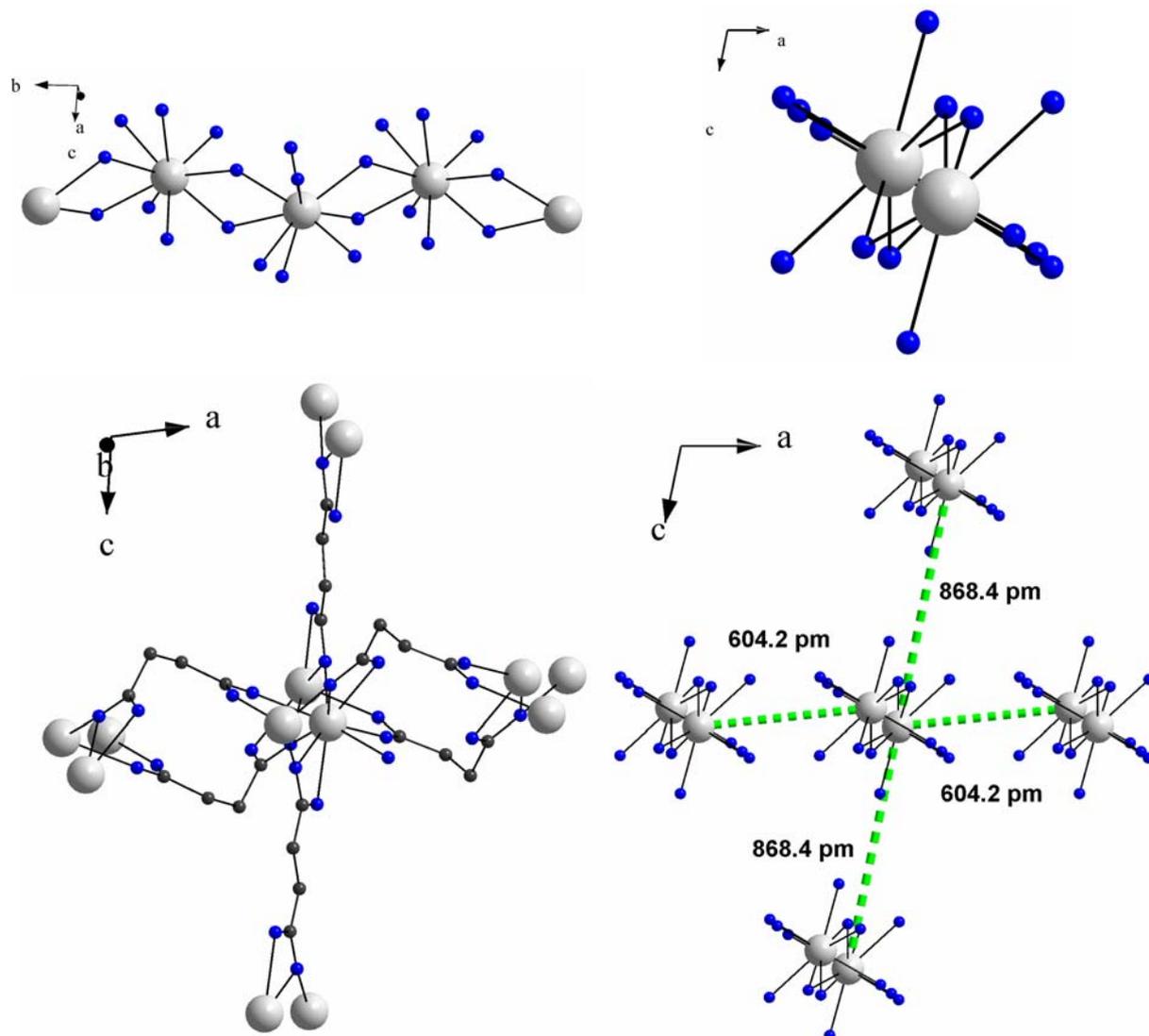


Abbildung 78 Verknüpfung der SEO_7 -Einheiten zu Ketten entlang 010 (oben links). Oben rechts dargestellt dieselbe Kette mit Blick entlang 010 dargestellt. Verknüpfung der Ketten innerhalb der a-c-Ebene zu einem Raumnetz (unten links). Abstände der Ketten zueinander am Beispiel der Struktur von $[\text{Er}_{1,1}\text{Pr}_{0,89}(\text{Suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$.

Die Verknüpfung der Ketten entlang (100) erfolgt durch jenes Carbonsäureanion, welches innerhalb der Stränge die einzelnen SE-Atome bidentate-bridging koordiniert. Dabei spannen drei der vier Kohlenstoffatome eine Ebene auf, aus der das Vierte (abwechselnd nach oben und unten) heraus gedreht ist (Abbildung 78 unten). Entlang (100) werden Schichten aus SE-O-Strängen und CH-Kanälen mit rautenförmigem Querschnitt ausgebildet. Die Verknüpfung dieser Schichten entlang 001 erfolgt über das zweite Säureanion, welches

gestreckt so zwischen den SE-Ketten liegt, dass diese ebenfalls entlang 001 genau übereinander liegen. Es bilden sich zwischen je vier SE-O-Ketten Kanäle aus Bernsteinsäureanionen in die die Kristallwassermoleküle mittig eingelagert werden [siehe Abbildung 79].

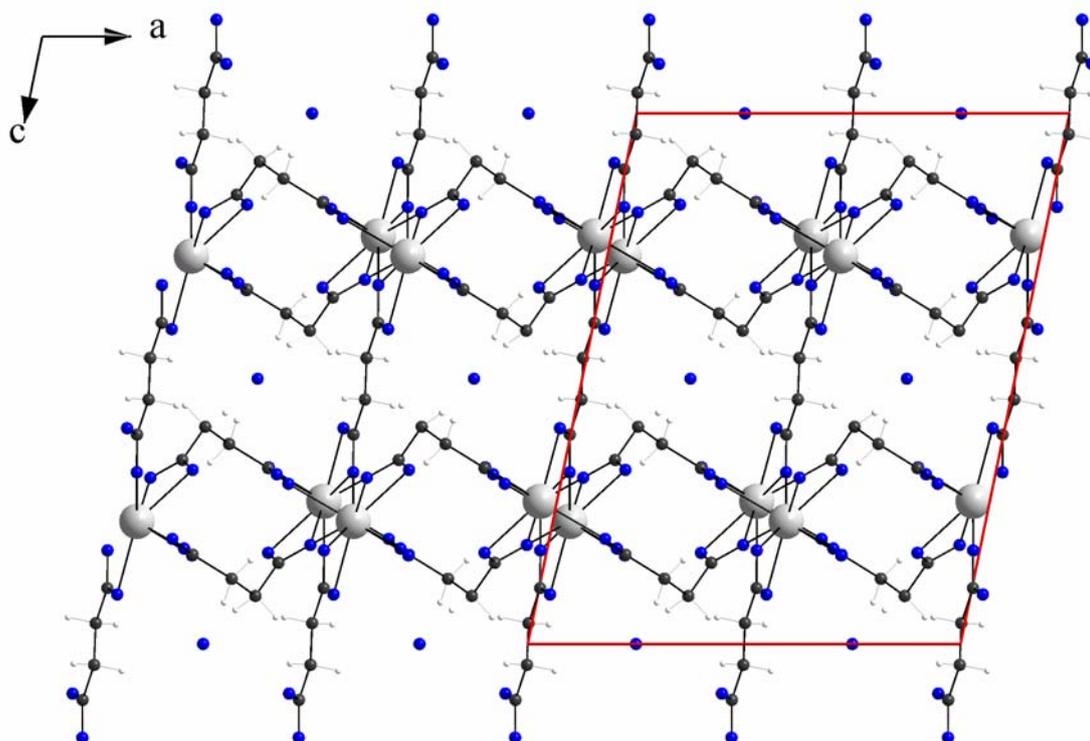


Abbildung 79 Ausschnitt aus der Struktur von $[\text{Er}_x\text{Pr}_y(\text{Suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$ am Beispiel von $[\text{Er}_{1,11}\text{Pr}_{0,89}(\text{Suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$.

Diskussion

Von den beiden Succinaten des Erbiums und des Praseodyms sind die Kristallstrukturen schon seit längerem bekannt. Das Erbiumsuccinat kristallisiert wasserreich in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ [38] mit 10 Wassermolekülen pro in Form von rosafarbenen quaderförmigen Kristallen. Für die entsprechende Praseodymverbindung sind zwei unterschiedliche Kristallstrukturen beschrieben worden: einmal als grüne plättchenförmige Kristalle in der monoklinen Raumgruppe $\text{I}2/a$ mit 2 H_2O Molekülen pro $\text{SE}_2(\text{Suc})_3$ -Einheit [63] und zweitens als ebenfalls grüne, rautenförmige Kristalle in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ [39] mit zwei kristallographisch unterscheidbaren Praseodymlagen. Die Zellvolumina unterscheiden sich für die beiden Praseodymsuccinate mit ca. 34 \AA^3 um genau den Platzbedarf für ein

Wassermolekül. In allen drei Fällen bildet sich ein dreidimensionales Raumnetz mit relativ großen nahezu quadratischen Kanälen aus.

Tabelle 30 Vergleichende Übersicht der Selten-Erd-Sauerstoff Abstände [pm] mit Verknüpfungsmotiv.

		[Er _x Pr _y (Suc) ₃ (H ₂ O) ₂](H ₂ O)				[Pr ₂ (Suc) ₃ (H ₂ O) ₂]		[Er ₂ (Suc) ₃ (H ₂ O) ₄](H ₂ O) ₆		
	x	0,235	0,73	1,11	0	0		2		
	:	:	:	:	:	:		:		
	y	1,675	1,27	0,89	2	2		0		
	% Er	11,75	36,5	55,5	0	0		100		
O1	Wasser	255,5	248,8	246,1	256,4*	250,4**	253,0**	O1	236,0	Wasser
O2	tridentate- chelating	252,7	247,6	246,5	254,5	253,5	253,0	O2	245,2	bidentate- chelating
O3	tridentate- chelating	257,0	252,7	251,3	260,9	262,3	257,9	O3	239,9	bidentate- chelating
O3	tridentate- bridging	243,2	240,8	239,3	247,2	248,1	245,1	O4	232,0	Wasser
O4	tridentate- chelating	249,6	246,4	243,8	253,1	262,7	256,1	O5	233,9	tridentate- chelating
O4	tridentate- bridging	244,2	240,9	239,1	247,2	249,0	251,8	O5'	260,0	tridentate- bridging
O5	tridentate- chelating	251,4	248,1	244,6	253,8	252,8	251,8	O6	237,9	bidentate- chelating
O6	bidentate- bridging	248,8	243,4	242,3	251,4	248,3	253,9	O7	249,9	bidentate- chelating
O7	bidentate- bridging	234,8	230,6	227,8	237,4	242,2	242,5	O8	240,0	tridentate- chelating
SE-SE	kürzester	409,0	404,1	401,7	412,9	415,5	416,0	SE- SE		412,9
V	10 ⁶ pm ³	1881,07	1836,20	1812,74	1909,81	1875,7				630,6
Farbe	Tageslicht	grün	gelbgrün	strohgelb	grün	grün				rosa
Einwageverhältnis	Er : Pr	1 : 2	2 : 1	1 : 1	0 : 2	0 : 2				2 : 0
					[63]	[39]				[38]

* Daten eines selbsthergestellten und vermessenen Kristalls, Zellkonstanten in guter Übereinstimmung mit der Literatur. ** Diese Verbindung weist zwei Selten-Erd-Lagen auf.

Die drei in dieser Arbeit vorgestellten bimetalischen Selten-Erd-Succinate kristallisieren isotyp ebenfalls in der Raumgruppe I2/a. Dabei geben die UV-Spektren, neben den stark differenzierenden Kristallfarben, den deutlichsten Hinweis auf das Vorhandensein von sowohl Erbium- wie auch Praseodymionen in den Verbindungen. Auf Grund der begrenzten Probenmenge war es nicht möglich das Er-Pr-Verhältnis anders als mit rechnerischen Methoden während der Strukturverfeinerung zu bestimmen. Dabei zeigt sich, dass das Verhältnis von Erbium zu Praseodym im Kristall nicht mit den Einwaagen korreliert. Eine rechnerische Trennung der Selten-Erd-Lagen, z.B. anhand von SE-O-Abständen, ist nicht möglich, die in Tabelle 28, Tabelle 29 und Tabelle 30 angegebenen Werte für diese Abstände sind somit als Mittelwerte anzusehen. Damit ist auch die Verschlechterung der Gütefaktoren der Kristallstrukturbestimmung beim Übergang von der reinen Pr-Verbindung zu den

bimetallischen Systemen erklärbar. Für den Fall des reinen Erbiumsuccinates konnte die bekannte Struktur nicht bestätigt werden, alle Versuche an diesem System erbrachten lediglich ein feinstkristallines Produkt. Ebensovienig war es möglich ein Erbiumsuccinat herzustellen, welches in der Raumgruppe I2/a kristallisiert.

Beim Vergleich der vier monoklinen Strukturen miteinander (siehe Tabelle 30) zeigt sich deutlich, dass sich die Zellvolumina der Proben mit steigendem Praseodymgehalt denen der reinen Praseodymverbindung immer mehr angleichen. Dabei zeigen die Proben keine Vorzugsrichtung, alle drei Kristallachsen wachsen kontinuierlich an. Da die gleiche Anzahl Atome immer mehr Raum ausfüllen müssen, wachsen somit auch die interatomaren Abstände (SE-SE und SE-O). Ein entsprechender Vergleich mit der reinen, triklinen Erbiumverbindung ist aufgrund der Symmetrierniedrigung und des stark steigenden Wassergehaltes der Verbindung nicht möglich, da sich auch die direkte Umgebung des Selten-Erd-Ions verändert. Im Gegensatz dazu passt die triklinen Praseodymverbindung sehr gut zu den vier monoklinen Succinaten. Die Symmetrierniedrigung ist die direkte Folge des Verlustes eines Kristallwassermoleküles. Obwohl sich zwei Selten-Erd-Lagen unterscheiden lassen, bleibt das Muster der Pr-O-Verknüpfung und somit die direkte Umgebung der Praseodymatome davon unbeeinflusst.

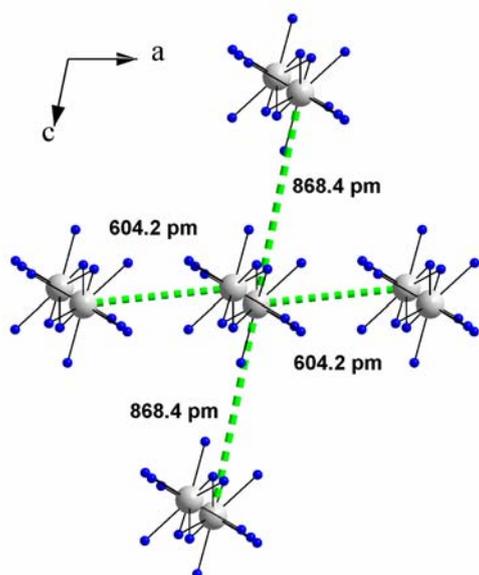


Tabelle 31 Abstände [pm] der SE-O-Ketten zueinander.

[Er _x Pr _y (Suc) ₃ (H ₂ O) ₂](H ₂ O)				
x	0,235	0,73	1,11	0
:	:	:	:	:
y	1,675	1,27	0,89	2
Entlang c-Achse	877,5	872,5	868,4	880,2
Entlang a-Achse	609,6	605,4	604,2	609,3

Abbildung 80 Abstände der Selten-Erd-Sauerstoff-Ketten zueinander. Hier dargestellt am Beispiel der Verbindung mit dem Verhältnis Er : Pr von 1,11 : 0,89.

Zusammenfassung und Ausblick

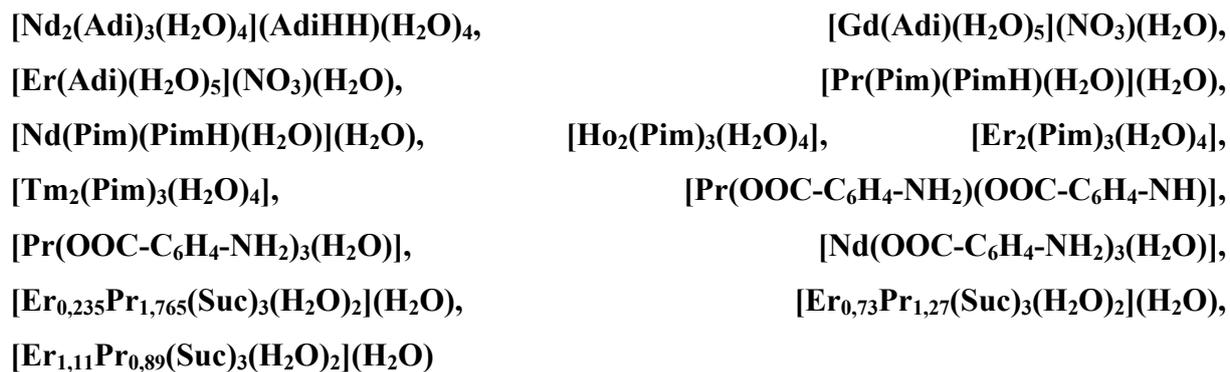
Carboxylate der Selten-Erd-Elemente sind seit dem Ende des 19ten Jahrhunderts bekannt. Kurz nach der Isolierung der Selten-Erd-Elemente wurden bereits die ersten Propionate und Butyrate synthetisiert, aber noch nicht strukturell charakterisiert.

Selten-Erd-Carboxylate, insbesondere die bifunktionellen α,ω -Dicarboxylate und deren Derivate bieten auf Grund der Flexibilität der Carbonsäureketten die Möglichkeit, Strukturen zu modellieren, ohne dabei die direkte Koordinationssphäre um das Selten-Erd-Ion zu verändern. Die Strukturvielfalt solcher Verbindungen reicht dabei von monomeren Einheiten bis hin zu dreidimensionalen Netzwerken, z.B. in den Selten-Erd-Succinaten, Adipinaten oder Pimelaten. Mit 0 bis 5 CH_2 - Einheiten zwischen den α - und ω -Carboxylat-Endgruppen bilden sich Schichtstrukturen und Netzwerke mit offenen Kanälen und Hohlräumen, die Koordinations- oder Kristall-Lösemittelmoleküle enthalten können.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, in einer Art „Feldstudie“ herauszufinden, wie sich die Koordinationsmotive solcher Verbindungen beeinflussen lassen und dreidimensional verknüpfte Seltene-Erd-Carboxylate möglichst gezielt dargestellt werden können. Dabei wurde auch versucht, zusätzlich zu den Carboxylat- weitere Anionen mit einer stark abweichenden Symmetrie (wie zum Beispiel eine NO_3^- -Gruppe in eine Struktur ohne dreizählige Achse) in die Strukturen einzubringen, um durch „Störung“ der Symmetrie z.B. das Symmetriezentrum zu vermeiden.

Als Edukte stehen die käuflichen Oxide, Halogenide, Nitrate, Carbonate und alle daraus herstellbaren Verbindungen der Selten- Erd-Elemente (z.B. Hydroxide oder Sulfate) zur Verfügung, welche als „kationische Komponenten“ dienen. Wobei über die Wahl des Seltenen-Erd-Teilchens die Größe der Koordinationszentren einstellbar ist. Als „anionische Komponenten“ dienen, ebenfalls käufliche, Dicarbonsäuren mit variablen Kettenlängen und deren Derivate. Zusätzlich stehen verschiedene Lösungsmittel als weiterer potentielle Koordinationspartner zur Verfügung. Da sowohl die Edukte wie auch die zu erwartenden Produkte meist nicht feuchtigkeitsempfindlich und luftstabil sind, können neben den „klassischen“ Darstellungsmethoden wie dem Sol-Gel-Verfahren und dem isothermen Einengen von Lösungen auch Hydrothermalsynthesen bei erhöhten Temperaturen und Drücken zum Einsatz kommen ($T \leq 250^\circ\text{C}$, $p \leq 56 \text{ bar}$).

So wurden einige neue Seltene-Erd-Carboxylate synthetisiert:



und mittels röntgenographischer Methoden strukturell charakterisiert. Zusätzlich wurden bei einigen Verbindungen UV-spektroskopische und IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die Kettenlänge der Dicarbonsäure zwar einen Einfluss auf die Größe der Hohlräume innerhalb der Strukturen hat. Bei größeren Kettenlängen werden die Hohlräume jedoch wieder kleiner. Verantwortlich hierfür ist die große Flexibilität des Kohlenstoffgerüsts der Säuren. Durch den Einbau von zwei unterschiedlichen Seltenen-Erd-Ionen in eine Struktur konnte gezeigt werden, dass trotz ihrer stark unterschiedlichen Größen die Koordination um die Zentralatome unverändert bleibt. Der gezielte Einbau größerer Neutralteilchen (wie etwa Lösemittelmoleküle) in die Hohlräume der Strukturen gelang bisher noch nicht in allen Fällen. Meist kam es bei derartigen Versuchen zu unerwünschten Reaktionen der organischen Partner miteinander.

Der Einbau von Nitratgruppen gelang bei zwei Verbindungen, da das Nitrat-Ion selbst eine negative Ladung trägt, kam es aus Gründen der Elektroneutralität allerdings zu einer erheblichen Veränderung der Koordination am zentralen Seltenen-Erd-Ion.

In der nachfolgenden Tabelle sind einige der maßgeblichen Parameter zur Strukturbeschreibung für die in dieser Arbeit näher beschriebenen Verbindungen zusammengestellt.

Literaturverzeichnis

1. A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **1985**, W. de Gruyter, Berlin
2. J. E. Huheey, E. A. + R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*, **1993**, 4th ed., Harper Collins College Publisher.
3. Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, **1984**, Springer-Verlag, Berlin.
4. W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung* **1996**, 2. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart.
5. H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveld-Methode*, 5. neubearbeitete Auflage, Vieweg, Braunschweig, **1994**.
6. W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, 18. Aufl., Verlag Technik, Berlin, **1998**.
7. G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *A Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen **1997**.
8. A. W. Lehmann, U. Flörke, *Manuskripte des Intensivkurses“Grundlagen der Einkristallstrukturbestimmung“*, Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, **2004**.
9. J. Hulliger, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 151.
10. M. A. Larson, J. Garside, *J. Cryst. Growth*, **1986**, 76, 88.
11. P. van der Sluis, J. Kroon, *J. Cryst. Growth*, **1989**, 97, 645.
12. A. Rabenau., *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1017.
13. K. T. Wilke, *Kristallzüchtung*, 2. Aufl., Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, **1988**.
14. P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Aufl., **2001**, VCH-Verlag.
15. D. M. de Leeuw, T. Kovats, S.P. Herko, *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, 134, 491.
16. H. von Seggern, T. Voigt, W. Knüpfer, G. Lange, *J. Appl. Phys.*, **1988**, 64, 1405.
17. K. Takahashi, J. Miyahara, Y. Shibahara, *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, 132, 1492.
18. *Handbook of Chemistry and Physics*, 60th Edition, CRC Press, **1980**.

19. H. K. Henisch, *Crystal growth in gels*, The Pennsylvania State University Press, **1970**.
20. A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki, Y. Koizumi, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 92, 29.
21. CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag, **1995**.
22. Beilstein EIV 2, 1956–1959.
23. K. Weissmehl u. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, S. 254 f., Weinheim: Verl. Chemie, **1988**.
24. *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie Weinheim New York, Band 16, 4 Auflage, 407, **1998**.
25. G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for Structure Analysis*, Universität Göttingen, Göttingen, **1998**.
26. G. M. Sheldrick, SHELXL-93, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, Göttingen, **1993**.
27. *X-RED 1.22, Stoe Data Reduction Program*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2001**.
28. *X-Shape 1.06, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **1999**.
29. STOE & Cie GMBH, *X-Step Revision 2.11*, Darmstadt, **1997**.
30. A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, **1998**.
31. L. J. Farrugia, *WIN GX 32-Bit Windows Implementation*, University of Glasgow, Glasgow, **2000**.
32. Crystal Impact, K. Brandenburg, *Diamond Ver. 2.1, Program for Displaying Crystal Structures*, Bonn, **1998**.
33. STOE & Cie GMBH, *Visual X-POW 1.07*, Darmstadt, **2000**.
34. STOE & Cie GMBH, *Visual Win X-POW 1.04*, Darmstadt, **1998**.

35. R. S. Gopalan, P. Kumaradhas, G. U. Kulkarni, *J. Solid State Chem.* **1999**, *148*, 129
36. C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyathan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1490, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466.
37. C. Bromant, W. Nika, I. Pantenburg, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2416.
38. W. Nika, *Neue Carboxylate des Erbiums*, Dissertation, Universität zu Köln, **2002**.
39. C. Bromant, *Neue Carboxylate der größeren Lanthaniden*, Dissertation, Universität zu Köln, **2001**.
40. C. Bromant, H. Flemig, W. Nika, I. Pantenburg, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, in Druck.
41. D. T. de Lill, N. S. Gunning, C. L. Cahill, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 258.
42. Z.-G. Sun, Y.-P. Ren, L.-S. Long, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 629.
43. Y. J. Kim, M. Suh, D.-J. Jung, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 245.
44. V. Kiritsis, A. Michaelidis, S. Skoulika, S. Golhen, L. Quahab, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3407.
45. Y.-Q. Zheng, L.-X. Zhou, J.-L. Lin, *Z. Kristallogr., New Cryst. Struct.* **2001**, *216*, 351.
46. A. Dimos, D. Tsaousis, A. Michaelidis, S. Skoulika, S. Golhen, L. Quahab, C. Didierjean, A. Aubry, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2616.
47. L. A. Borkowski, C. L. Cahill, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 725.
48. L.-M. Duan, J.-Q. Xu, T. Feng, Y.-B. Liu, H. Ding, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 216.
49. Th. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50
50. L. Huang, L.-P. Zhang, L.-P. Jin, *J. Mol. Struct.* **2004**, *692*, 169.
51. A. Dimos, D. Tsaousis, A. Michaelidis, S. Skoulika, S. Golhen, L. Ouahab, C. Didierjean, A. Aubry, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2616

52. M. I. Kay, L. Katz, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 289.
53. G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
54. A. E. Kozoi, B. Klimek, K. Stepniak, Z. Rzaczyńska, W. Brzyska, O. I. Bodak, L. G. Akselrud, V. V. Pavlyuk, V. A. Tfeenko, *Z. Kristallogr.* **1992**, *25*, 200.
55. X. Haitao, Z. Nengwu, J. Xianglin, Y. Ruyi, W. Yonggang, Y. Enyi, L. Zhengquan, *J. Mol. Struct.* **2003**, *655*, 339.
56. Z. Rzaczyńska, V. K. Belskii, *Pol. J. Chem.* **1994**, *68*, 369.
57. Z. Rzaczyńska, V. K. Belskii, V. E. Zavodnik, *Pol. J. Chem.* **1994**, *68*, 1639.
58. Z. Rzaczyńska, A. N. Sobolev, V. K. Belskii, *Pol. J. Chem.* **1994**, *68*, 1179.
59. J. Voogd, B. H. M. Verzijl, A. J. M. Duisenberg, *Acta Crystallogr.*, **1980**, B36, 2805.
60. S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York, San Francisco, London, **1978**.
61. W.C. Martin, R. Zalubas, L. Hagan, *Atomic Energy Levels - the Rare Earth Elements*, National Bureau of Standards, Washington, U.S. Government Printing Office, **1978**.
62. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Tieme Verlag, Stuttgart **1984**
63. F. Serpaggi, G. Férey, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *32*, 311.
64. J. M. Peacock, J. C. James, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2233.
65. J. E. Powell, J. L. Farrell, W. F. S. Nellie, R. Russell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 2223.
66. M. C. Saxena, A. K. Bhattacharya, *Proc. Natl. Acad. Sci. India*, **1963**, A33, 391.
67. S. P. Sihna, C. K. Jorgensen, R. Pappalardo, *Z. Naturforsch.* **1964**, *19a*, 434.
68. F. Serpaggi, T. Luxbacher, A. K. Cheetham, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1999**, *145*, 580.

69. B. Benmerad, A. Guehria-Laidoudi, F. Balegroune, H. Birkedal, G. Chapuis, *Acta Cryst.* **2000**, C56, 789.
70. X. Wenmei, Z. Ying, Y. Rudong, *J. Coord. Chem.* **1992**, 26, 199.
71. T. Gloviak, Dao-Cong Ngoan, J. Legendziewicz, *Acta Cryst.* **1986**, C42, 1494.
72. *International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4*, The International Union of Crystallography, **1987**.
73. *HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS*, elektronische Version, Hampden Data Services, **2004**.
74. G. R. Meredith, *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials (Ed.: D. J. Williams)*, *ACS Symp. Ser.*, **1983**, 233, 27
75. *CONQUEST Vers. 1.6, Cambridge Structure Database (CSD)*, **2003**, Cambridge Crystallographic Data Center.
76. S. Haussühl, *Kristallstrukturbestimmung*, **1979**, Verlag Chemie, Weinheim.

Anhang

Verwendete Computerprogramme 115

Verwendete Computerprogramme

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Computerprogramme zur Aufklärung und Darstellung der Kristallstrukturen sowie zur Überprüfung der Phasenreinheit verwendet:

- X-RED [27] und X-SHAPE [28]
Programme zur Optimierung der Gestalt von Einkristallen und anschließender numerischer Absorptionskorrektur
- X-STEP [29]
Graphische Benutzeroberfläche für die Einkristallstrukturbestimmung
- SHELXS-86/ -97 [25]
Programme zur Berechnung eines Strukturvorschlags aus Diffraktometerdaten unter Verwendung von Patterson- bzw. direkten Methoden
- SHELXL-93/ -97 [26]
Programme zur Strukturverfeinerung durch Differenz-Fourier-Synthese, “least-squares”-Verfeinerung und Wichtungsfunktion mit Darstellung von Bindungslängen und –winkeln
- Platon [30, 31]
Programm zur Raumgruppen- und Symmetrieanalyse
- Diamond 2.1c [32]
Visualisierungs- und Archivierungsprogramm für Kristallstrukturen
- STOE Visual X-POW [33] und STOE Win XPOW [34]
Programme zur Steuerung von Pulverdiffraktometern und zur graphischen Erstellung und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen.

Dank

Obwohl alleine ich für den Inhalt und die Richtigkeit dieser Arbeit verantwortlich zeichne, wäre sie doch ohne die tatkräftige Unterstützung der unterschiedlichsten Menschen nur schwer zu realisieren gewesen. All Jenen, die mir insbesondere in den letzten paar Monaten hilfreich unter die Arme gegriffen haben gilt an dieser Stelle mein ganz besonderer Dank.

Zuerst seien hier all Diejenigen genannt, die ich weiter unter –aus reiner Vergesslichkeit– nicht namentlich erwähnt habe, die es aber ganz bestimmt verdient hätten!

Betreuung:	Prof. Dr. Gerd Meyer	Diese Arbeit
	Prof. Dr. L. Bohatý	Graduiertenkolleg „Azentrische Kristalle“
Messungen:	Ingrid Müller	Röntgen, Einkristall
	Regina Schulze	UV, IR
	Horst Schumacher	Röntgen, Pulver; EDX
	Dr. Angela Möller	UV, IR
	Dr. Ingo Pantenburg	Röntgen, Einkristall
Rat und Tat:	Belegschaft Labor 109a	Für Alles
	Dr. Klaus Müller-Buschbaum	Kristallrechnung
	Dr. Axel Czybulka	Computerfragen
	Gabriele Derenthal	Ordnung im Labor
	Glasbläserwerkstatt	Sonderwünsche
	Liesbet Jongen	In allen Lebenslagen
	Werkmeisterei	Sonderwünsche
	Werkstatt	Sonderwünsche
	Dr. Mathias Wickleder	Kristallrechnung
	Dr. Ingo Pantenburg	Kristallrechnung
	Team „Azentrische Kristalle“	Für gute Zusammenarbeit und hilfreiche Einblicke in andere Arbeitsgebiete
Spaß an der Arbeit:	Peter Amann, Makram Ben Hamida, Oliver Büchner, Gabriele Derenthal, Heinz-Hubert Fischer, Dirk Göbbels, Sven Grupe, Stefanie Hammerich, Liesbet Jongen, Patrik Larsen, Ingrid Müller, Klaus Müller-Buschbaum, Matthias Nolte, Martin Pley, Catharina Quitmann, Franziska Rieger, Bettina Sobotka, Nesibe Uçal, Matthias Wickleder	
Geld:	Prof. Dr. Gerd Meyer	
	DFG	

Meinen Eltern

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken in 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 vorgelegen hat; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist; 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 Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.

Köln, im Januar 2006

Holger Flemig

LEBENS LAUF

Personalien:

Vor- und Zuname: Holger Flemig
Geburtstag: 09.02.1970
Geburtsort: Neuss
Wohnort: 41462 Neuss, Am Leuchtenhof 1
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1976 - 1980 Adolf-Clarenbach-Grundschule in Neuss
1981 - 1986 Städtische-Realschule in Neuss
Abschluss: Fachoberschulreife
1987 - 1989 Marie-Curie-Gymnasium in Neuss
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Bundeswehr:

06/89 – 09/90 Abgeleistet in Boostedt, Munster und Shilo
Dienstgrad: Hauptgefreiter

Studium:

04/91 – 06/02 Studium der Chemie an der Universität zu Köln
Abschluss am 04.06.02 als Diplom-Chemiker
15.08.02 Beginn der Promotion