

# „Beiträge zur Kristallchemie der Carbonate und Isonicotinate“

Inaugural – Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

**Heinz-Hubert Fischer**

aus Köln

August 2007



Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. Ladislav Bohatý
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Gerd Meyer
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Arnold Adam
Beisitzerin:	Priv. Doz. Dr. Angela Möller
Tag der mündlichen Prüfung:	26.10.2007



*Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von Juli 2002 bis Juni 2005 am Institut für Analytische und Anorganische Chemie der Technischen Universität Clausthal und in der Zeit von Juli 2005 bis Juni 2007 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt.*



Meiner Frau Yvonne und meinen Eltern





## Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Verbindungen  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  und  $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sowie die Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y, Yb beschrieben.

Die erstmals aus den aus einem Einkristall gewonnenen Daten charakterisierte Verbindung  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  gehört zum *BAYLISSIT*-Typ. Sie weist eine oktaedrische Koordination am Zentralatom, dem Magnesium, auf und ist über Wasserstoffbrücken dreidimensional vernetzt. Aus IR- und RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen kann die Punktsymmetriegruppe  $D_{3h}$  für das Carbonatanion in dieser Verbindung abgeleitet werden. Der thermische Abbau von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  zeigt, dass die Verbindung in einem Schritt zu  $\text{MgCO}_3$  abgebaut wird, welches dann seinerseits zu  $\text{MgO}$  abgebaut wird.

In  $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hat  $\text{Tb}^{3+}$  die Koordinationszahl neun und zeigt durch ein ungewöhnliches fünfzähliges Strukturelement die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe  $P6_3$ . In dieser Verbindung treten stark gewinkelte Wasserstoffbrücken auf, die aber so stark ausgebildet sind, dass das Proton durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig lokalisiert werden kann. Die Sauerstoffkoordination am Natriumatom ist sechsfach, zeigt aber starke Abweichungen vom Oktaeder.

In den Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y, Yb bilden die Seltenerdisonicotinat-Anionen eine Kette entlang  $[001]$ . Jeweils vier Ketten umschließen einen Kanal, in dem das komplexe Anion  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  Platz findet. Dieses komplexe Anion setzt sich aus zwei  $[\text{HgI}_3]^-$ -Einheiten zusammen, die über ein gemeinsames Iodatom miteinander verbunden sind. Es resultiert das Motiv zweier kantenverknüpfter Tetraeder. In den Verbindungen dieses Typs sind gleich mehrere Wasserstoffbrücken vorhanden, jedoch kann hier im Unterschied zu den beiden Carbonaten keine gerichtete Wasserstoffbrücke gefunden werden. Durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde das Proton, das in der Formelschreibweise formal der Isonicotinsäure zugewiesen wurde, nachgewiesen. Eine eindeutige Zuordnung zu einem Molekülbaustein ist aber auch aus den umfangreichen IR- und RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen nicht möglich. Der thermische Abbau führt bis zum Iodidoxid.

## Abstract

In the present work the compounds  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  and  $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as well as  $[\text{R}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  with  $\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y, Yb}$  have been characterized.

$(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  crystallizes with the *BAYLISSITE*-type and has been characterized from single crystal diffraction data for the first time. The central atom, magnesium, is octahedrally coordinated and integrated in a three-dimensional network via hydrogen bonds. IR- and RAMAN-data indicate  $\text{D}_{3h}$  symmetry for the carbonate anion and not  $\text{C}_{3v}$  as could be suspected by the crystal data gained from X-ray diffraction. Thermoanalytical data show that the compound is transformed to  $\text{MgCO}_3$  in one step and further heating results in  $\text{MgO}$ .

Within the compound  $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  the terbium ion is ninefold coordinated and an unusual structure element with a five-fold axis can be found. This compound with its unusual structural elements crystallizes in the non-centrosymmetric space group  $\text{P6}_3$ . Strongly bent hydrogen bonds have been determined from the single crystal diffraction data. Sodium is six-coordinate. The expected octahedron is strongly distorted.

Compounds of the type  $[\text{R}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  with  $\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y, Yb}$  build a chain of rare-earth isonicotinate anions along  $[001]$ . Four of the chains form a channel within which the complex anion  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  is located. This complex anion is built up by two  $[\text{HgI}_3]^-$  anions that are bridged via one shared iodine ion resulting in two edge-sharing tetrahedra. In these compounds a number of interatomic distances which might be suitable for hydrogen bonding could be derived, but in opposition to the above carbonate compounds the hydrogen bonds could not be located by analysis of the single crystal diffraction data. Through  $^1\text{H-NMR}$ -spectroscopy the proton, which was formally attributed to an isonicotinic acid, could be localized. A distinct allocation of the proton to a unique molecular element has not been possible although thorough investigations by IR- and RAMAN-spectroscopy have been carried out. Thermal analysis shows that the compounds can be thermally transformed to rare earth oxide iodides ROI.

## **INHALTSVERZEICHNIS**

---

<b>1</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL</b>	<b>15</b>
<b>1.1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>15</b>
<b>1.2</b>	<b>RÖNTGENOGRAPHISCHE METHODEN ZUR STRUKTURBESTIMMUNG</b>	<b>16</b>
1.2.1	GRUNDLAGEN	16
1.2.2	EWALD'SCHE KONSTRUKTION	16
1.2.3	RECHENMETHODEN	18
1.2.4	MESSMETHODEN	20
1.2.5	STRUKTURLÖSUNG UND –VERFEINERUNG	21
1.2.6	ABSORPTIONSKORREKTUR	24
<b>1.3</b>	<b>SPEKTROSKOPISCHE METHODEN</b>	<b>24</b>
1.3.1	INFRAROT- UND RAMAN-SPEKTROSKOPIE	24
1.3.2	UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	25
1.3.3	EDX-ANALYSE	26
1.3.4	NMR-SPEKTROSKOPIE	26
<b>1.4</b>	<b>DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY / DIFFERENZTHERMOANALYSE / THERMOGRAVIMETRIE</b>	<b>26</b>
<b>1.5</b>	<b>KRISTALLWACHSTUM UND KRISTALLZÜCHTUNG</b>	<b>27</b>
1.5.1	KRISTALLWACHSTUM	27
1.5.2	REAKTIONEN UNTER HYDROTHERMALEN BEDINGUNGEN	29
<b>1.6</b>	<b>VERKNÜPFUNGSMOTIVE VON CARBONSÄUREN IN SALZEN</b>	<b>32</b>
<b>1.7</b>	<b>VERWENDETE PROGRAMME UND GERÄTE</b>	<b>33</b>
<b>2</b>	<b>SPEZIELLER TEIL</b>	<b>35</b>
<b>2.1</b>	<b>AMMONIUMCARBONATOMAGNESIAT-TETRAHYDRAT: <math>(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>35</b>
2.1.1	EINLEITUNG	35
2.1.2	DARSTELLUNG VON $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	39
2.1.3	RÖNTGENOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG UND STRUKTURBESCHREIBUNG	40
2.1.4	THERMISCHE ANALYSE	44
2.1.5	INFRAROT- UND RAMAN-SPEKTROSKOPIE AN $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	46
<b>2.2</b>	<b>NATRIUMTRICARBONATOTERBAT(III)HEXAHYDRAT, <math>\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]</math></b>	<b>51</b>
2.2.1	EINLEITUNG	51
2.2.1.1	Oxidische und hydroxidische Carbonate der Seltenen Erden	51
2.2.1.2	Ternäre Carbonate der Seltenen Erden mit Alkalimetallen und Thallium(I)	55
2.2.2	DARSTELLUNG VON $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$	60

2.2.3	RÖNTGENOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG UND STRUKTURBESCHREIBUNG VON Na <sub>3</sub> [Tb(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]	61
<b>2.3</b>	<b>SELTEN-ERD-ISONICOTINATE</b>	<b>66</b>
2.3.1	EINLEITUNG	66
2.3.2	DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN DES TYPUS [SE(I-NICA) <sub>2</sub> (I-NICAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	67
2.3.3	RÖNTGENOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG UND STRUKTURBESCHREIBUNG VON [SE(I-NICA) <sub>2</sub> (I-NICAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ] MIT LA, PR, ND, SM, TB, ER, Y, YB	67
2.3.4	SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN [SE(I-NICA) <sub>2</sub> (I-NICAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ] MIT SE = LA, PR, ND, SM, TB, ER, Y, YB	92
2.3.4.1	IR- und Raman-Spektroskopische Untersuchungen an [SE(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ] mit SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y, Yb	94
2.3.4.2	NMR-Spektroskopische Untersuchungen an [Y(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	102
2.3.5	THERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AM BEISPIEL DES [Nd(I-NICA) <sub>2</sub> (I-NICAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	103
<b>3</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>105</b>
<b>4</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>112</b>
<b>5</b>	<b>ANHANG</b>	<b>120</b>
<b>5.1</b>	<b>ZUORDNUNG DER IR- UND RAMANSCHWINGUNGEN NACH LORD <sup>[113]</sup> UND SPINNER <sup>[111]</sup> SCHWINGUNGEN FÜR DIE ISONICOTINSÄURE</b>	<b>120</b>
<b>5.2</b>	<b>LAGEPARAMETER UND ÄQUIVALENTE Koeffizienten DER MITTLEREN AUSLENKUNGSPARAMETER U<sub>EQ</sub></b>	<b>121</b>
5.2.1	AMMONIUMCARBONATOMAGNESIAT-TETRAHYDRAT (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	121
5.2.2	NATRIUMTRICARBONATOTERBAT(III) - HEXAHYDRAT Na <sub>3</sub> [Tb(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]	121
5.2.3	SELTENERDISONICOTINAT-TRIIODOMERCURAT-DIHYDRATE DER ZUSAMMENSETZUNG [SE(I-NICA) <sub>2</sub> (I-NICAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ] MIT SE = LA, PR, ND, SM, TB, ER, Y, YB	122
<b>5.3</b>	<b>ATOMARE AUSLENKUNGSPARAMETER</b>	<b>134</b>
5.3.1	AUSLENKUNGSPARAMETER DER ATOMLAGEN VON AMMONIUMCARBONATOMAGNESIAT- TETRAHYDRAT (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	134
5.3.2	AUSLENKUNGSPARAMETER DER ATOMLAGEN IM NATRIUMTRICARBONATOTERBAT(III) - HEXAHYDRAT Na <sub>3</sub> [Tb(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]	134
5.3.3	AUSLENKUNGSPARAMETER DER ATOMLAGEN IM SELTENERDISONICOTINAT- TRIIODOMERCURAT-DIHYDRATE DER ZUSAMMENSETZUNG [SE(I-NICA) <sub>2</sub> (I-NICAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ] MIT SE = LA, PR, ND, SM, TB, ER, Y, YB	135

<b>6</b>	<b><u>VERZEICHNIS DER TABELLEN UND ABBILDUNGEN</u></b>	<b>144</b>
<b>6.1</b>	<b>TABELLEN</b>	<b>144</b>
<b>6.2</b>	<b>ABBILDUNGEN</b>	<b>146</b>
	<b><u>DANKSAGUNG</u></b>	<b>148</b>



# 1 Allgemeiner Teil

## 1.1 Einleitung

Die Wasserstoffbrückenbindung ist eine zwar schwache, aber doch elementare, eigenschaftsbestimmende Wechselwirkung in fester und flüssiger Materie <sup>[28]</sup>. Sie beeinflusst in besonderem Maße die Eigenschaften des Wassers und ist für seinen unerwartet hohen Schmelz- und Siedepunkt im Vergleich zu den anderen Dihydrogenverbindungen der sechsten Hauptgruppe verantwortlich. Bekannt ist sie seit etwa 100 Jahren. Ihre Entdeckung kann keinem bestimmten Autor zugeschrieben werden, doch nach Angaben von T. STEINER <sup>[71]</sup> entwickelten sich die „relevanten Vorstellungen“ zu Beginn des 20. Jahrhunderts in der spezialisierten deutschen und englischen Fachliteratur. Erst in den zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts begann sich ein klares Konzept herauszubilden, das im Wesentlichen LATIMER, RODEBUSCH, HUGGINS und PAULING zugesprochen wird. Eine Renaissance erlebte die Forschung über die Wasserstoffbrückenbindung in den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts.

Ein wesentlicher Beitrag der Wasserstoffbrückenbindung zur Ausbildung von Festkörpern ist, dass sie trotz ihrer relativ schwachen Wechselwirkung Ketten und Schichten miteinander vernetzen und so die Strukturen im Festkörper beeinflussen kann. Ihre Bindungsenergie wird von PAULING mit -2 kcal/Mol bis -10 kcal/Mol angegeben. In der Gasphase wurden theoretische Energien für die Wasserstoffbrücke im [F-H-F]-Dimer von -39 kcal/Mol angegeben, was aber neben der Brücke zwischen zwei Wassermolekülen mit -33 kcal/Mol <sup>[29]</sup> der absolute Spitzenwert ist. CIRPUS <sup>[21]</sup> und DAHM <sup>[17]</sup> beschrieben die Ausbildung polymerer Baueinheiten der Hydrogencarbonate in Rubidiumhydrogencarbonat und in Trona, die über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. Ebenfalls postuliert wurden Wasserstoffbrückenbindungen in den Seltenerdisonicotinaten durch EWANS und MA <sup>[124]</sup> als verbindendes Element zwischen einzelnen Seltenerdisonicotinatketten.

Diese Arbeit befasst sich mit der klassischen, dreidimensionalen Vernetzung über Wasserstoffbrückenbindungen am Beispiel der im *BAYLISSIT*-Typ kristallisierenden Verbindung  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Ein weiteres Beispiel für die Vernetzung über Wasserstoffbrückenbindungen stellt die ternäre Verbindung  $\text{Na}_3\text{Tb}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dar, die nicht mehr aus isolierten Polyedern besteht, sondern in der die Wasserstoffbrückenbindungen einen Beitrag zur Vernetzung der Schichten miteinander leistet. Und als dritter Verbindungstyp

wurden Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  dargestellt und untersucht.

## 1.2 Röntgenographische Methoden zur Strukturbestimmung

### 1.2.1 Grundlagen

<sup>[1][2][4][30][5]</sup> Für einen Kristall ist ausschlaggebend, dass es eine kleinste Baueinheit, die Elementarzelle, gibt, deren Motiv sich durch Translation in alle drei Raumrichtungen wiederholt. Im Gegensatz dazu sind amorphe Festkörper solche, die eine Nahordnung, aber keine translatorische Fernordnung aufweisen.

MAX VON LAUE entdeckte im Jahr 1912 den Beugungseffekt, der entsteht, wenn elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge, deren Dimension im Bereich interatomarer Abstände liegen muss, auf einen Kristall trifft. Es tritt Beugung am Kristallgitter auf. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegt im Bereich interatomarer Abstände und ist deshalb zur präzisen Strukturaufklärung eines kristallinen Festkörpers geeignet.

Zur Beschreibung der Strukturaufklärung wird die Beugung vereinfachend als Reflexion an einer Netzebenenschar betrachtet. Dadurch kann die BRAGG'sche Gleichung angewendet werden, nach der beim Auftreffen eines monochromatischen und kohärenten Röntgenstrahls positive Interferenz dann eintritt, wenn der Röntgenstrahl im Glanzwinkel  $\theta$  auf eine Schar paralleler Netzebenen mit dem Abstand  $d$  trifft.

$$2 \cdot n = \lambda \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{mit } n = \text{ganze Zahl; } \lambda = \text{Wellenlänge} \quad (\text{Gl. 1})$$

Das bei der Durchstrahlung eines Kristalls erhaltene Beugungsbild zeigt das reziproke Gitter.

### 1.2.2 EWALD'sche Konstruktion

EWALD entwarf die in Abb. 1 gezeigte geometrische Konstruktion, mit deren Hilfe es möglich war, ohne weitere Rechnung abzulesen, welche Orientierung zum Strahl ein Kristall einnehmen muss, damit eine diskrete Netzebenenschar (hkl) sich in Reflexionsstellung befindet und wo der resultierende gebeugte Strahl zu finden ist.



---

Nach der Definition von Ewald endet der Primärstrahl im Ursprung des reziproken Gitters. Um den Ursprung des Primärstrahls wird ein Kreis mit dem Radius  $1/\lambda$  geschlagen. Die Interferenzbedingung wird nun von allen Punkten des reziproken Gitters erfüllt, die auf dem Kreisbogen liegen. Nur diese führen zu detektierbaren Reflexen. Durch Drehung des Kristalls können nun weitere Gitterpunkte in Reflexionsstellung gebracht werden. Dem Problem, dass Reflexe außerhalb des Kreises nie in Reflexionsstellung gebracht werden können und der Kristall für die Erfassung aller Reflexe frei drehbar sein muss, wurde Rechnung getragen, indem man den Kristall auf geeigneten Goniometerköpfen justierte, die über mehrere gebogene und waagerechte Führungsschienen die Fixierung des Kristalls in einer Vielzahl von Positionen innerhalb der EWALD-Kugel erlaubten.

In den für die vorliegende Arbeit verwendeten Diffraktometern der Fa. STOE wird der Kristall im IPDS I auf einem während der Messung in definierten Intervallen drehbaren Sockel justiert. Dieses Verfahren erlaubt es, einen Ausschnitt der im Strahl befindlichen Gitterpunkte zu erfassen. Im IPDS II befindet sich der Kristall mit einer Neigung von  $45^\circ$  im Strahl. Er kann wiederum um seine senkrechte Achse, aber auch gleichzeitig um die geneigte Achse, gedreht werden. Diese Anordnung erlaubt bei entsprechendem Zeitaufwand eine fast vollständige Erfassung aller Reflexe des reziproken Gitters, mit Ausnahme der Reflexe, die durch den Primärstrahlfänger abgeschattet werden.

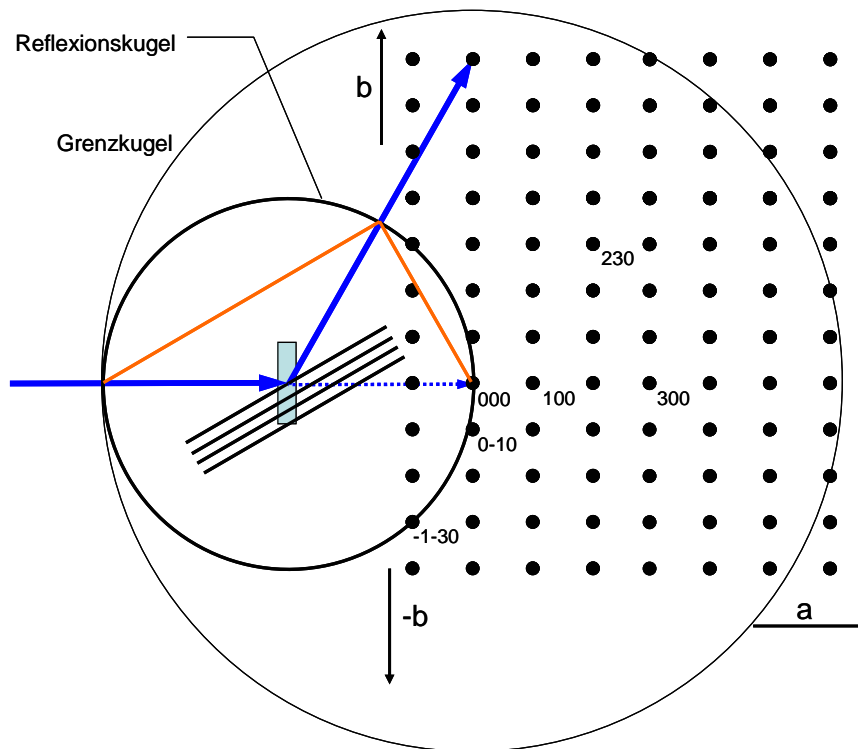


Abb. 1 Konstruktion nach EWALD im zweidimensionalen Fall.<sup>[5]</sup>

### 1.2.3 Rechenmethoden

Aus den Beugungsexperimenten werden die Gitterkonstanten der Elementarzelle, deren Metrik und die Intensitätsverteilung der Reflexe, erhalten. Da die Intensität der gebeugten Strahlung von der Anordnung der Atome im Kristall und von deren Beugungsvermögen abhängig ist, wird dieser Beziehung zwischen der Atomanordnung im Kristall und der Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung durch den Strukturfaktor  $F_{hkl}$  Rechnung getragen:

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

mit  $f_j$  Atomformfaktor des  $j$ -ten Atoms

$hkl$  MILLER'sche Indizes

$x_j, y_j, z_j$  Koordinaten des  $j$ -ten Atoms

$\phi$  Phasenwinkel

Die Intensitäten der Beugungsreflexe sind dem Quadrat des Strukturfaktors proportional:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \exp(i\phi) \quad (\text{Gl. 3})$$

Der Strukturfaktor kann auch als eine Dichtefunktion der Elektronen formuliert werden:

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \exp(2\pi i(hx + ky + lz)) d\tau \quad (\text{Gl. 4})$$

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

Aus den Maxima der vorangegangenen Gleichung werden durch FOURIER-Transformation die Atomlagen bestimmt.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (\text{Gl. 5})$$

Die Koordinaten der Atome sind nicht direkt aus den gemessenen Intensitäten bestimmbar. Es werden nur die Beträge der komplexen Strukturfaktoren erhalten, ohne die Phasenverschiebung der Teilstrahlen. Da aber durch die Messung nur die Beträge der komplexen Anteile zugänglich sind, geht die Phaseninformation verloren. Hierfür kommen als Lösung die *PATTERSONmethode* oder die *Direkten Methoden* zum Einsatz.

Die *PATTERSONmethode* verwendet für die FOURIERreihenentwicklung die Quadrate der komplexen Strukturamplituden und nicht diese selbst als FOURIERkoeffizienten:

$$P(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos(2\pi(hx + ky + lz)) \quad (\text{Gl. 6})$$

Die erhaltenen Vektoren liefern die Intensitätsmaxima. Die Anwendung der *PATTERSONmethode* empfiehlt sich, 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. Die in dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen waren der *PATTERSONmethode* aus diesem Grunde nicht zugänglich und wurden deshalb durchweg mit *Direkten Methoden* gelöst.

Die *Direkten Methoden* wandeln  $I_{hkl}$  in  $F_{hkl}$  um. Hierbei wird das Phasenproblem auf ein Vorzeichenproblem reduziert, welches sich durch die Tripelpunktbeziehung von SAYRE auf

ein rechnerisch lösbares Maß reduzieren lässt. Das Vorzeichen wird nun systematisch variiert, bis eine Lösung der Elektronendichtefunktion gefunden wird, die dann direkt die Atomkoordinaten liefert.

### 1.2.4 Messmethoden

<sup>[14]</sup><sup>[15]</sup><sup>[16]</sup><sup>[5]</sup> Der ausgewählte und durch unorientierte LAUE-Aufnahmen evaluierte Kristall wird in einer Glaskapillare auf einem Goniometerkopf befestigt und im Strahlengang justiert. Während der Messung wird der Kristall in diskreten und willkürlich ausgewählten Schritten (zumeist von 1-2°) im Strahl gedreht. Der Kristall wird so gewählt, dass er vollständig im Strahl „badet“. Der Strahl der hier verwendeten Geräte hat einen Durchmesser von 0,7 mm für die an den charakterisierten Seltenerdverbindungen durchgeführten Messungen. Für die Magnesiumverbindung wurde ein Röntgenlichtleiter mit einem Strahldurchmesser von 0,5 mm gewählt. In jeder ausgewählten Orientierung wird der Kristall mit dem Röntgenstrahl „belichtet“, zumeist zwischen 5 min und 10 min. Ein Image-Plate-Flächendetektor wird zur Erfassung der Intensitäten benutzt. Das verwendete Image Plate ist eine mit BaBrF beschichtete Platte, wobei BaBrF mit  $\text{Eu}^{2+}$  dotiert ist. Treffen die gebeugten Strahlen nun auf die Platte, wird proportional zur Intensität der eingestrahnten Röntgenstrahlung an dieser Stelle ein Elektron des  $\text{Eu}^{2+}$  in einen angeregten Zustand angehoben. Dieser Zustand hat eine Lebensdauer von mindesten 20 - 30 min, woraus sich die Obergrenze der Belichtungszeit ergibt <sup>[6]</sup>. Danach fangen die angeregten Elektronen wieder an zu relaxieren. Nach erfolgter Belichtung wird die Platte mit einem Laser abgetastet, dessen Wellenlänge so gewählt ist, dass er an den belichteten Stellen eine Emission im blaugrünen Bereich des elektromagnetischen Spektrums induziert. Die Emission wird durch eine Photodiode detektiert. Im Gerät angebrachte Halogenstrahler liefern das weiße Licht, unter dessen Einwirkung alle angeregten Elektronen wieder in den Grundzustand zurückkehren und die Bildplatte kann dann so erneut verwendet werden.



**Abb. 2** Ansicht des IPDS I (links) und des IPDS II (rechts) <sup>[5]</sup>

Das erhaltene Intensitätsprofil jeder Bildplatte wird gespeichert. Im Verlauf einer vollständigen Erfassung werden zwischen siebzig und neunzig Bildplatten aufgenommen. Um nun die Intensität und Position des Reflexes zu ermitteln, wird die gespeicherte Intensität grafisch festgehalten, wobei bei dem hier verwendeten System die Farbe blau keiner Intensität und die Farbe rot hoher Intensität entspricht. Dazwischen liegende Werte werden farblich abgestuft. Die Reflexe werden nach Lage und Intensität dargestellt. Das Ergebnis ist ein Abbild des reziproken Gitters entsprechend der EWALD'schen Konstruktion. Aus den gezeigten Netzebenenscharen werden drei geeignete ausgewählt, um die LAUESymmetrie und die Gitterkonstanten bestimmen zu können. Durch Integration wird ein Datensatz, der die Intensitäten und die dazugehörigen hkl-Werte enthält, erzeugt. Der Vorteil dieser Messmethode ist die gleichzeitige Detektion aller in Reflektionsstellung befindlichen Netzebenen in einem Messschritt.

### 1.2.5 Strukturlösung und –verfeinerung

Das erste Strukturmodell nach den *Direkten Methoden* enthält zumeist nur die Atome mit den höchsten Elektronendichten. Dieses wird dann nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert und nach jedem Verfeinerungszyklus angepasst. Durch Vergleich der berechneten Werte für  $F_c(hkl)$  mit  $F_o(hkl)$  ergibt sich die Gleichung der Fehlerquadrate:

$$D = \sum \left( |F_o(hkl)|^2 - |F_c(hkl)|^2 \right)^2 \quad (\text{Gl. 7})$$

Der Übereinstimmungsfaktor R zeigt die Güte der Strukturverfeinerung an:

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_0|} \quad (\text{Gl. 8})$$

Die erforderlichen Gewichtungen schlagen sich durch Einbeziehung der minimalisierten Fehlerquadrate im  $wR$ -Wert nieder. Wird gegen  $F_0^2$  verfeinert, ergibt sich:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} wD_2^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}} \quad (\text{Gl. 9})$$

Das letzte Gütekriterium, welches häufig Anwendung findet, ist der „Goodness of Fit“:

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} wD^e}{m-n}} \quad (\text{Gl. 10})$$

Beim Durchgang durch Materie wird die Strahlungsintensität geschwächt. Ein Teil der einfallenden Strahlung wird durch Wechselwirkung mit Materie umgewandelt. Eine weitere Schwächung erfolgt durch elastische Streuung (Veränderung der Ausbreitungsrichtung der Welle) und inelastische Streuung, die mit einem Energieverlust einhergeht. Der Intensitätsverlust gehorcht dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz und nimmt exponentiell mit der im Medium zurückgelegten Distanz ab. Im Kristall wird der Anteil der Reflektion als Sekundärestinktion und der Anteil der aus der Interferenz zwischen einfallendem und doppelt reflektiertem Strahl als Primärestinktion bezeichnet. In der Strukturverfeinerung wird hierfür der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  benutzt.

$$F_c(\text{korr}) = \frac{F_c}{\sqrt[4]{1 + \varepsilon \cdot \frac{F_c^2 \lambda^3}{\sin 2\theta}}} \quad (\text{Gl. 11})$$

Da die Atomformfaktoren nur für Atome in der Ruhelage gelten, diese aber z.B. durch Wärmebewegung auf ihren Gitterplätzen schwingen, werden die Atomformfaktoren durch den DEBYE-WALLER-Faktor  $B_j$ , der dem mittleren Auslenkungsquadrat  $u_j^2$  des Atoms  $j$  senkrecht zur reflektierenden Netzebene proportional ist, korrigiert:

$$B_j = 8\pi \overline{u_j^2} \quad (\text{Gl. 12})$$

Diese Schreibweise der Formel berücksichtigt nur den Fall, dass die Schwingungen der Atome auf ihren Gitterplätzen in alle Richtungen isotrop sind. In Wirklichkeit unterscheiden sich die Schwingungsbewegungen auf den Gitterplätzen aber hinsichtlich ihres Betrages und ihrer Richtung. Diesem wird durch die Einführung entsprechender Richtungsbeiträge begegnet.

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \exp\left(2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)\right) = \sum |F_{hkl} \exp(i\phi)| \quad (\text{Gl. 13})$$

$x_j, y_j, z_j$	Atomkoordinaten des Atoms j
$h, k, l$	MILLER'SCHE Indizes
$\phi$	Phasenwinkel
$F_{hkl}$	Strukturfaktor
$B_j$	DEBEY-WALLER-Faktor des Atoms j
$\theta$	BRAGG'scher Beugungswinkel
$f_j$	Atomformfaktor des Atoms j

In der Praxis und auch in dieser Arbeit wurde an Stelle von B der Temperaturfaktor U benutzt.

$$U = u^2 = \frac{B}{8\pi^2} \quad (\text{Gl. 14})$$

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

$$T_{\text{anis}} = \exp\left(-2\pi^2 \left(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}lhc^*a^*\right)\right) \quad (\text{Gl. 15})$$

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

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left( U_{11} (aa^*)^2 + U_{22} (bb^*)^2 + U_{33} (cc^*)^2 + 2U_{23} bcb^*c^* \cos \alpha + 2U_{13} aca^*c^* \cos \beta + 2U_{12} aba^*b^* \cos \gamma \right) \quad (\text{Gl. 16})$$

### 1.2.6 Absorptionskorrektur

<sup>[27]</sup> Beim Durchgang eines Strahles durch einen Kristall wird die Intensität des Strahles durch Absorptionseffekte geschwächt. Die Absorptionseffekte nehmen mit der vierten Potenz der Ordnungszahl der Atome zu. Bei nahezu kugelförmigen Kristallen treten die Absorptionseffekte in den Hintergrund und können vernachlässigt werden. Bei stark anisotropen Kristallen und Elementen mit hoher Ordnungszahl wie etwa im Fall der Seltenerd-kationen, ist eine Absorptionskorrektur von Nöten. In der vorliegenden Arbeit wurde die numerische Absorptionskorrektur durch das Programm X-Red <sup>[32]</sup> angewendet. Die Kristallgestalt wird dabei mit dem Programm X-Shape <sup>[33]</sup> optimiert. Dazu werden durch die Symmetrie mehrfach bestimmte Reflexe sowie die räumliche Orientierung bzgl. des Primärstrahls (Richtungskosinusse) im Datensatz verwendet. Die Kristallgestalt wird mit der Abweichung der Intensitäten verglichen und durch eine Verfeinerung der indizierten Kristallflächen werden dann die auf Absorptionseffekte zurückzuführenden Unterschiede der korrelierenden, mehrfach indizierten Reflexe und Friedelpaare minimiert. Eine abschließende Datenreduktion ergibt dann die Anzahl der beobachteten Reflexe.

## 1.3 Spektroskopische Methoden

### 1.3.1 INFRAROT- und RAMAN-Spektroskopie

<sup>[18]</sup> <sup>[19]</sup> <sup>[17]</sup> <sup>[27]</sup> Durch Absorption von Strahlung einer charakteristischen Frequenz (hier zwischen 1012 Hz und 1013 Hz) werden Paare oder Gruppen von Atomen in Schwingungszustände angeregt. Im IR-Spektrum wird die Intensität der Absorption und im RAMAN-Spektrum die Intensität der Streuung (Transmission) gemessen. Für die IR-Spektroskopie wird über ein breites Frequenzband eingestrahlt und die Intensität der Absorption in Abhängigkeit von der Frequenz durch *FOURIER*-Transformation bestimmt. Im Gegensatz dazu wird für das RAMAN-Spektrum monochromatisches Licht eingestrahlt und die im Vergleich zum eingestrahlenen Licht um die Frequenz eines Schwingungsübergangs veränderte Intensität der Streustrahlung beobachtet. In der hier vorliegenden Arbeit wurde die Molekülspektroskopie in erster Linie zur Identifizierung und Charakterisierung einzelner funktioneller Gruppen benutzt sowie zu Aussagen über die Bindungsverhältnisse zwischen einzelnen Atomgruppen und Wasserstoffbrücken. Die Gruppentheorie als mathematische



Methode erlaubt die Vorhersage der möglichen Schwingungen eines Moleküls mit bekannter Symmetrie. Beim Übergang vom freien Molekül zum Festkörper werden die Auswahlregeln der Punktlagensymmetrie<sup>[22]</sup> angewandt. Die tatsächlich gemessenen Intensitäten werden aber zusätzlich noch durch auftretende Überlagerungen und durch die Übergangswahrscheinlichkeiten beeinflusst. In der Praxis werden die gemessenen Daten durch Vergleich mit Literaturdaten<sup>[23]</sup> abgeglichen.

Die Carbonatgruppe ist im Allgemeinen trigonal-planar mit  $\angle\text{OCO}$  von  $120^\circ$  und drei gleich langen C-O Abständen. Von der daraus resultierenden  $D_{3h}$ -Symmetrie weicht sie aber in den meisten Carbonaten ab. Im Mittel sind die C-O-Bindungen nach ZEEMANN<sup>[20]</sup> 128,4 pm lang. Nach CIRPUS bedeutet eine Verkürzung des C-O-Abstandes eine Abnahme des gegenüberliegenden  $\angle\text{OCO}$ . In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel der Verbindung  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  diese Abweichung von  $D_{3h}$  zu  $C_{2v}$  gezeigt werden.

Bei der Auswertung der IR- und RAMAN-Spektren der in der vorliegenden Arbeit charakterisierten Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit  $\text{SE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Yb}$  wird die Zuordnung der Schwingungen auf Grundlage des von LORD<sup>[113]</sup> vorgeschlagenen Schemas für Benzol (s. Abb. 44, S. 120) und der Erweiterungen für die Isonicotinsäure durch SPINNER<sup>[111]</sup> vorgenommen.

### 1.3.2 Uv/Vis-Spektroskopie

Im Uv/Vis-Spektrum werden die elektronischen Übergänge zwischen den Zuständen eines Atoms oder Moleküls durch Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung angeregt. Die Anregung erfolgt im NIR-, im sichtbaren und im UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Spektren beziehen sich auf Samarium, Terbium, Yttrium und Ytterbium, wobei das Yttrium als Bezugsspektrum für die Obertöne der Isonicotinsäure verwendet wurde. Im Wesentlichen sind bei den  $\text{SE}^{3+}$ -Ionen  $f \rightarrow f$  Übergänge zu beobachten. Im Gegensatz zu den  $d \rightarrow d$ -Übergängen ist der Einfluss des Kristallfeldes gering und die Elektronenzustände werden kaum durch den Liganden oder durch thermische Schwingungen beeinflusst. Dies erlaubt in der Regel die Charakterisierung der dreiwertigen Seltenerd-kationen mittels Uv/Vis-Spektroskopie. In Kap. 2.3.4.1 (S. 94) wird am Beispiel von  $[\text{Tb}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  eine Ausnahme gezeigt, in der es zur Überlagerung der Übergänge des Liganden und des Terbiums kommt.

### 1.3.3 EDX-Analyse

[27] Die Elementzusammensetzung von  $[\text{Tb}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  und  $[\text{Y}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  wurde durch Energy Dispersive X-Ray bestimmt. Hierzu wurde eine Probe aus einem ca. 1 mm·1 mm·2 mm großen Kristall durch den Elektronenstrahl des Rasterelektronenmikroskops zur Emission von Röntgenstrahlung angeregt. Die Zuordnung der detektierten Signale erfolgt über einen internen Standard. Üblicherweise erlauben die Intensitäten und die Wellenlänge der detektierten Strahlung durch Vergleich mit einem internen Standard einen Rückschluss auf die quantitative Zusammensetzung der Probe. In den untersuchten Verbindungen geht dies leider nicht genauer, da für eine exakte Bestimmung nur Elemente mit Ordnungszahlen  $\geq \text{Na}$  in Frage kommen. Die Probe muss wie in den vorliegenden Fällen luftunempfindlich sein, da der Probenträger offen ist.

### 1.3.4 NMR-Spektroskopie

[28] Die Kernresonanzspektroskopie detektiert die Absorption der Strahlungsenergie, die bei Übergängen zwischen den magnetischen Zuständen in den Atomkernen, die durch ein äußeres Magnetfeld induziert wurden. Der Kernspin eines Wasserstoffkerns beträgt  $I = \frac{1}{2}$  und der Kern weist somit ein magnetisches Moment auf. Es wird die Energie gemessen, die zur Überführung in den energiereicheren Zustand nötig ist. Die Fläche unter den Peaks ist der Anzahl der gleichartigen Kerne proportional. In dieser Arbeit wurde  $[\text{Y}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  in Acetonitril gelöst und ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Die restlichen Verbindungen dieses Typs waren aufgrund des großen Kernmoments der verwendeten Seltenerdionen der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nicht zugänglich.

## 1.4 Differential Scanning Calorimetry / Differenzthermoanalyse / Thermogravimetrie

Für die Thermoanalyse von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  wurde eine DSC und eine TG der FA. TA INSTRUMENTS benutzt. Die DSC besteht aus einem Ofenblock mit zwei Probenflächen, die durch zwei Thermoelemente überwacht werden. Die Proben wurden in offenen Aluminiumtiegeln in einer geschlossenen Probenkammer, die während der Messung mit Stickstoff oder Argon gespült wurde, vermessen. Zur Basislinienkorrektur wurde über ein drittes Thermoelement die Temperatur der Proben erfasst. Laufen thermische Prozesse innerhalb der Probe ab und die Temperatur der Probe weicht von der des Referenztiegels ab, wird die Heizleistung des Ofens registriert, die benötigt wird, um die Heizrate konstant zu

halten. Die Leistungszufuhr des Ofens ist dabei dem Wärmefluss proportional. Die Thermogravimetrie wurde getrennt in einem eigenen Gerät, ebenfalls von der FA. TA INSTRUMENTS gemessen. Hierbei handelt es sich um eine horizontale Wägevorrichtung, die aus einem eingekerbten Quarzstab besteht. In die Kerbe wird eine Platinwaagschale eingehängt. Vor dem Auflegen der Probe wird eine Nullpunktkorrektur der Waage vorgenommen, die so lange wiederholt wird, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Die Probe wird dann in einem Ofen mit konstanter Heizrate aufgeheizt und gleichzeitig von Argon oder Stickstoff als Schutzgas umspült. Der Gewichtsverlust der Probe wird aufgezeichnet und gegen die Temperatur aufgetragen. Eine Probe von  $[\text{Nd}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  wurde in einer gekoppelten DTA/TG-Apparatur der FA. NETZSCH gemessen, die sich in einer Argonbox befindet. Hierbei handelt es sich um eine senkrechte Wägevorrichtung, auf der sich gleichzeitig Probe und Referenz befinden. Es wird die Temperatur der Probe von der Referenz subtrahiert und somit thermische Vorgänge in der Probe aufgezeichnet. Im gleichen Schritt wird auch die Massenänderung der Probe erfasst. Der Nachteil der senkrechten Wägevorrichtung gegenüber der horizontalen Wägevorrichtung ist, dass das umströmende Schutzgas, die Genauigkeit der Wägung beeinflusst. Bei der horizontalen Anordnung längt sich durch thermische Ausdehnung der Wägebalken, was ebenfalls die Genauigkeit der Messung beeinträchtigt. Dem wird hier durch eine Hülse entgegengewirkt, die den gleichen Ausdehnungskoeffizienten aufweist wie der Quarzbalken, so dass die Ausdehnung im Mittel null ist. Der Vorteil des kombinierten Aufbaus der FA. NETZSCH ist die Erfassung der Daten beider Messverfahren für die gleiche Probe. Die gemessenen Umwandlungstemperaturen in der Thermoanalyse hängen von der Art der während der Messung verwendeten Spülatmosphäre ab.

## **1.5 Kristallwachstum und Kristallzüchtung**

### **1.5.1 Kristallwachstum**

<sup>[7][8][9][12][5]</sup> Bei Überschreiten des Löslichkeitsprodukts in einer Lösung oder einer Schmelze, sei es durch Verdunsten des Lösungsmittels oder durch Abkühlen, werden Keime mit einem Durchmesser von ca. 10000 pm als Festkörper ausgeschieden. Der Kristall wächst dabei durch vektorielle Apposition, in dem sich das zugrunde liegende Muster immer wiederholt. Die Konsequenz ist, dass ein kugelförmig geschliffener Kristall einer Verbindung wieder Ecken, Kanten und Flächen ausbildet. Diesen Zusammenhang zwischen Morphologie und Metrik des Kristalls macht sich die Kristallographie zunutze, um Kristalle unter dem

Mikroskop mit optischen Methoden zu indizieren. Die bevorzugten Grenzflächen wachsen dabei parallel nach außen. Die Größe einer bestimmten Fläche ist damit abhängig vom Verhältnis ihrer Wachstumsgeschwindigkeit zu der der anderen. Wenn die Wachstumsdauer groß genug ist, verschwinden alle langsam wachsenden Flächen und nur die schnell wachsenden Flächen bleiben übrig. Deshalb kann die Gestalt bereits einen Hinweis auf die Entstehungsgeschwindigkeit geben. Allerdings bleiben die Winkel zwischen zwei Flächen immer konstant (Gesetz der Winkelkonstanz, STENO 1669). Kommt es zwischendurch zu Wachstumsstillstand, lagern sich Fremdteilchen (Flüssigkeiten, Fremdkörper) an den Flächen an. Wächst der Kristall danach weiter, verbleiben diese als Einschluss im Kristall.

Mathematisch kann dieser Vorgang aus verschiedenen kinetischen Mechanismen durch die Clusterbildungsenergie gefasst werden. Der Keim wird hierbei vereinfacht als ideale Kugel angenommen.

$$-\Delta G_C(r) = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{v} \cdot k_B T \ln(\sigma + 1) + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{Gl. 17})$$

Zur Beschreibung der Vorgänge werden ein Grenzflächen- und ein Volumenterm benötigt. Die entscheidenden Größen zur Bildung eines makroskopischen Kristalls sind der kritische Radius  $r^*$  und die Aktivierungsenergie  $\Delta G_C^*$ .

$$r^* = \frac{2v\gamma}{k_B T \ln(\sigma + 1)} \quad (\text{Gl. 18})$$

$$\Delta G_C^* = \frac{16\pi v^2 \gamma^3}{3k_B^2 T^2 \ln^2(\sigma + 1)} \quad (\text{Gl. 19})$$

mit

$v$  = Molvolumen des Clusters     $\gamma$  = Grenzflächenenergie

$\sigma$  = Übersättigung (relative)

Die Zahl der Cluster in einer übersättigten Lösung im Zustand  $\Delta G_C^*$  ist der BOLTZMANN-Statistik ( $\exp(-\Delta G_C^*/k_B T)$ ) proportional. Damit folgt für die Keimbildungsgeschwindigkeit

$$J = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_C^*}{k_B T}\right)} \cdot v_L^{-1} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_C^*}{k_B T}\right)} \quad (\text{Gl. 20})$$

mit  $v_L$  = Molvolumen des Lösemittels

unter Berücksichtigung des Diffusionsbeitrags und gehorcht damit dem Ansatz nach ARRHENIUS.

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

Für die Darstellung einkristalliner Verbindungen aus flüssigen Phasen können generell folgende Verfahren unterschieden werden

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

Die Versuche zur Kristallzüchtung im Rahmen dieser Arbeit stützen sich hauptsächlich auf die Hydrothermalsynthese und die Kristallzucht aus Lösungen durch isothermes Einengen.

### 1.5.2 Reaktionen unter hydrothermalen Bedingungen

<sup>[10]</sup><sup>[12]</sup><sup>[13]</sup><sup>[5]</sup> Hydrothermale Bedingungen bedeuten die heterogene Umsetzung von Verbindungen mit Wasser in abgeschlossenen Systemen. Die Temperatur der Reaktion liegt dabei deutlich über der Siedetemperatur des Wassers. Der so entstehende Druck wirkt sich im Regelfall positiv auf den Reaktionsverlauf aus. Die Erfahrung zeigt, dass sich zumeist eine Temperatur über der Siedetemperatur des Wassers unter Normalbedingungen aber unterhalb der Siedetemperatur, entsprechend den Druckbedingungen im Reaktionsgefäß, verwendet

wird. Starkes Sieden scheint sich dabei negativ auf die Entstehung von ebenmäßigen Einkristallen auszuwirken. Mit steigendem Druck und steigender Temperatur nimmt die Eigendissoziation des Wassers zu. Der Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem pH-Wert von Wasser ist in Abb. 3 dargestellt. Das V,T-Diagramm (Abb. 3) zeigt den Zusammenhang zwischen Volumen und Temperatur. Das unter Normalbedingungen vorherrschende Zweiphasengebiet verschwindet am kritischen Punkt, die Dichten von flüssiger Phase und Gasphase werden gleich. Die darüber liegende Phase heißt überkritisch. Die Viskosität (Abb. 3) nimmt mit höherer Temperatur ab, wodurch die Diffusion beschleunigt wird. Ebenso nimmt die Polarität (z.B. die Dielektrizitätskonstante) mit höherer Temperatur ab, allerdings mit höherem Druck zu. Überkritisches Wasser zeigt daher ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie unpolare organische Lösungsmittel.

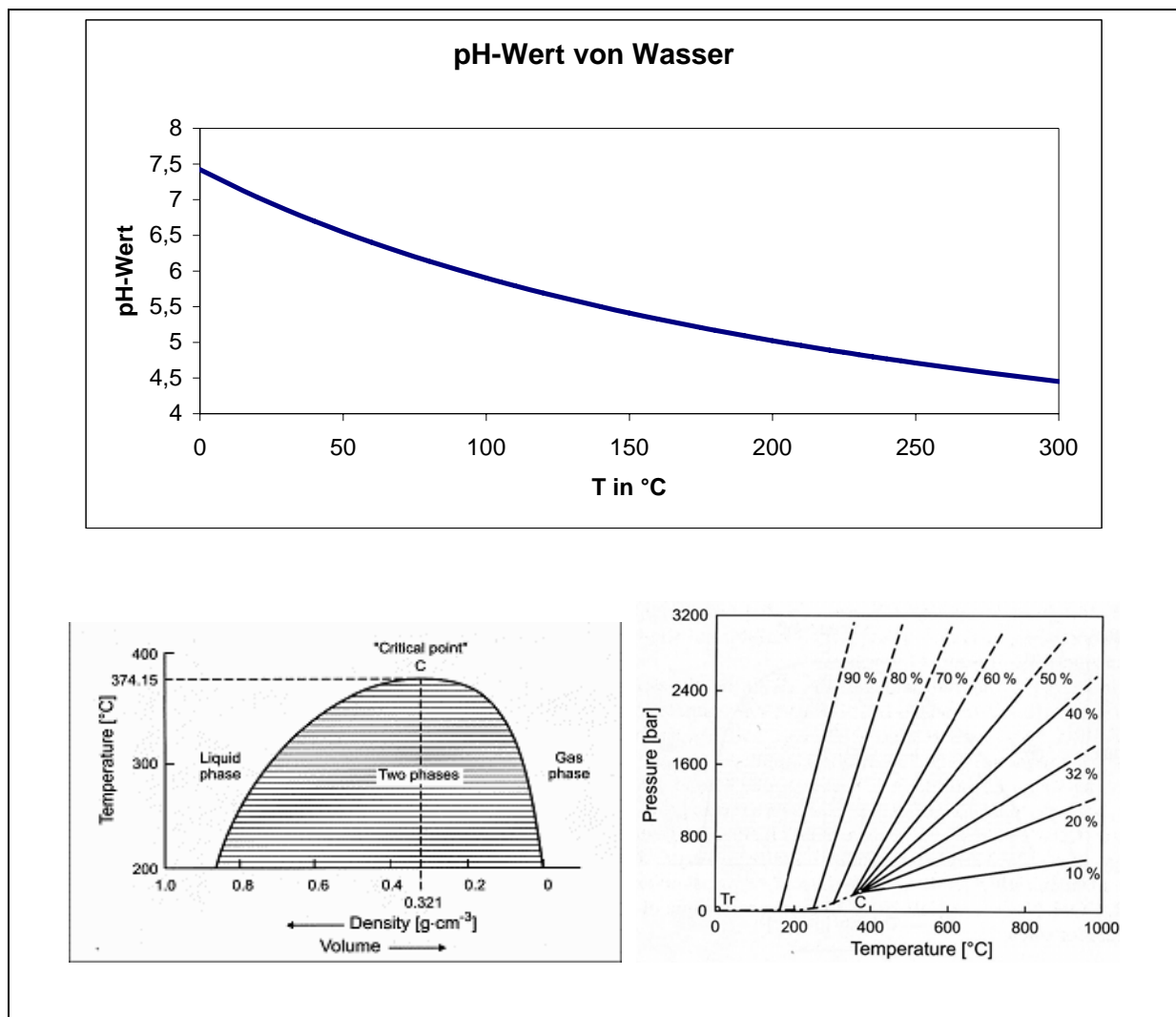
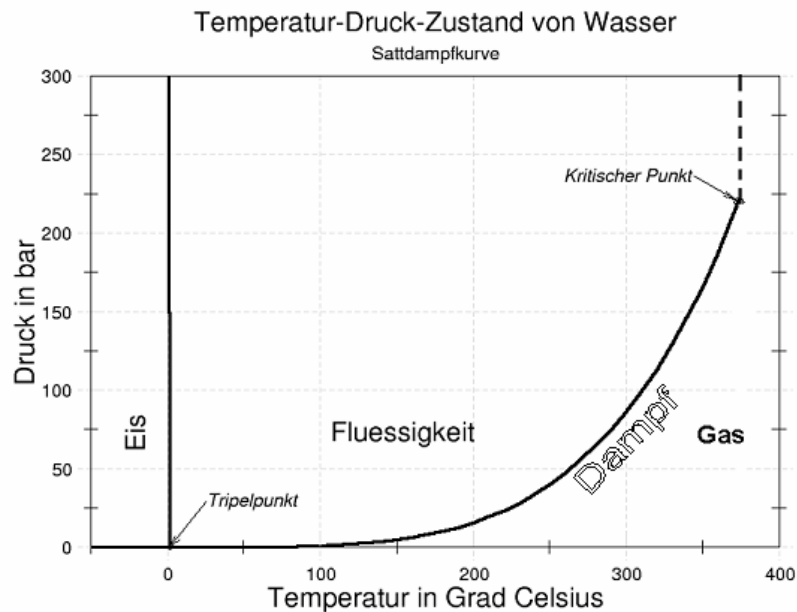


Abb. 3 Temperaturabhängigkeit des pH-Werts von Wasser (oben), V, T-Diagramm des Wassers (unten links), p, T-Diagramm des Wassers (unten rechts) <sup>[5]</sup>

Das p,T-Diagramm (Abb. 3) zeigt, wie sich aus der Füllung (in %) des Autoklaven die Temperatur ablesen lässt, bei der der Autoklav beim Aufheizen vollständig gefüllt ist. Die Abhängigkeit der Siedetemperatur von reinem Wasser ist in Abb. 4 dargestellt. Das Lösen von Salzen führt allerdings zu einer Siedepunktserhöhung. Nach dem Gesetz von RAOULT (1830-1901) ist diese Erhöhung  $\Delta T_{\text{Sdp}}$  proportional zur Stoffmenge  $n$  des gelösten Stoffes.



**Abb. 4 Phasendiagramm des Wassers** <sup>[5]</sup>

Die Kristallisation unter hydrothermalen Bedingungen ist eine einfache isotherme Gleichgewichtsreaktion. 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, einem Stahlmantel und einem Reaktionsgefäß. Die hier verwendeten Autoklaven besitzen ein Teflon-Inlet, das Temperaturen bis 230°C und Drücke bis 200 bar aushält. In Spezialglasampullen sind deutlich höhere Temperaturen zu erzielen, doch sind diese in der

Regel nicht für die entstehenden Drücke ausgelegt. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Isonicotinsäure hat gemäß ihrem physikalischen Datenblatt eine Zersetzungstemperatur zwischen 190°C und 220°C. In Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. ist eine schematische Darstellung eines im Rahmen dieser Arbeit verwendeten 23 mL-Autoklav (Parr Instrument Company, Illinois USA) wiedergegeben, das Teflon-Inlet ist grau, der Edelstahl-Druckkörper schraffiert dargestellt.



Abb. 6: Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Trockenschrank (links) und die Öfen (rechts) <sup>[5]</sup>.

## 1.6 Verknüpfungsmotive von Carbonsäuren in Salzen

Prinzipiell können drei Arten der Koordination einer Carboxylatgruppe (uni-, bi-, oder tridentate) an die Zentralteilchen unterschieden <sup>[13]</sup> werden. Hierbei muss die Anzahl der Koordinationen und die Anzahl der Metallkationen gezählt werden. Einen Spezialfall stellt der unidentate Fall (siehe 1. in Abb. 7) dar. Hierbei koordiniert nur ein Sauerstoffatom einer Säurefunktion an ein Seltenerd-Atom. Dies ist meist dann der Fall, wenn die entsprechende Carbonsäure nicht oder nur unvollständig deprotoniert ist. Am häufigsten tritt jedoch das so genannte bidentate Koordinationsmotiv auf, wobei beide Sauerstoffatome der Säure an ein Zentralteilchen koordinieren (siehe 3.-6. in Abb. 7). Koordinieren die Sauerstoffatome dabei an zwei unterschiedliche Seltenerd-Teilchen wird dies als „bidentate-bridging“ bezeichnet. Hier ist eine weitere Unterteilung in „Z,Z-bidentate-bridging“, „Z,E-bidentate-bridging“ und „E,E-bidentate-bridging“ möglich. Beim „tridentate-bridging“ wird eine dreizählige Koordination (siehe 2. in Abb. 7) dergestalt ausgebildet, dass die Sauerstoffatome chelatisierend an ein Kation angreifen, aber zusätzlich noch mit einem Sauerstoffatom Verknüpfungen zu einem benachbarten Metallkation bilden.



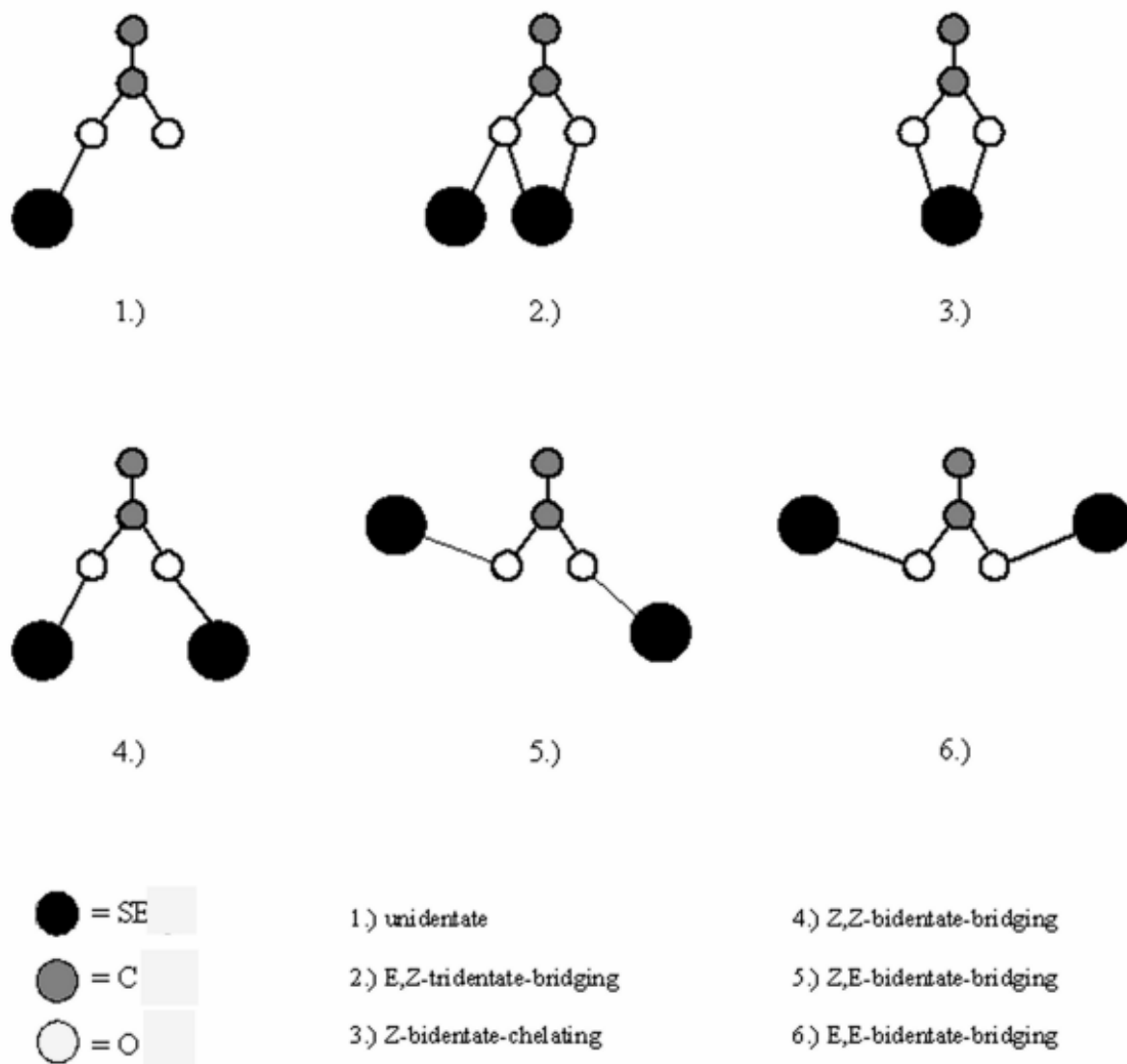


Abb. 7 Koordinationsmotive von SE-Carboxylaten <sup>[5] [13]</sup>.

## 1.7 Verwendete Programme und Geräte

Tab. 1 Verwendete Software

Programm	Verwendung
SHELXS-97 <sup>[30]</sup>	Kristallstrukturbestimmung mittels "direkter Methoden"
SHELXL-97 <sup>[31]</sup>	Kristallstrukturverfeinerung auf Basis von F <sup>2</sup> - Werten mittels "non-linear-least-squares"-Methoden
X-SHAPE <sup>[33]</sup>	Kristallgestalt-Optimierung

X-RED <sup>[32]</sup>	Datenreduktion von Einkristalldiffraktometerdaten und Absorptionskorrektur
Diamond v. 3.1 <sup>[24]</sup>	Visualisierung von Kristallstrukturen
POV-Ray v. 3.6 <sup>[25]</sup>	Rendern der Strukturbilder

**Tab. 2** Verwendete Geräte

Gerät	Modell und Hersteller
Einkristalldiffraktometer IPDS I	Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, D, S/N 48029;
IPDS II	Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, D, S/N 49007,
IR-/ Raman-Spektrometer IFS 66v/S	Fa. Bruker, Rheinstetten, D;
FRA 106/S	Fa. Bruker, Rheinstetten, D
Präzessionskameras I	Fa. Richard-Seifert & Co. Ahrensburg, D S/N 201 127 220 V;
EDX EDAX ECON IV PV9900-26	EDAX-International Inc.
DTA STA 409 kombinierte DTA/DSC/TG/MSApparatur	Fa. Netzsch, Selb, D

## 2 Spezieller Teil

### 2.1 Ammoniumcarbonatomagnesi- tetrahydrat:



#### 2.1.1 Einleitung

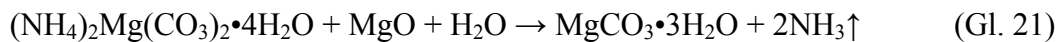
Derzeit kommen 25% der Weltproduktion von Magnesium aus hydromineralischen Quellen wie Seewasser und unterirdischen Solen. Die traditionelle Gewinnung von Magnesium aus Seewasser beinhaltet das Vermischen von Seewasser mit Kalkmilch, anschließender Filtration und Aufarbeitung des Magnesiumhydroxidschlammes mit Salzsäure mit darauf folgender Vakuumtrocknung und Elektrolyse. Die von KHAMIZOV et al. <sup>[39]</sup> unterbreitete Alternative beruht auf einem Ionenaustauscherverfahren mit Kunstharzen auf Methylacrylatbasis und anschließender Elution mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat. Im ersten Fall wird  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  erhalten, im zweiten Fall  $(NH_4)_2Mg(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$ . Beide können durch thermischen Abbau in Magnesiumoxid überführt werden. Das so entstandene Magnesiumoxid wird dann mit Chlorgas und Koks zu Magnesiumchlorid umgesetzt, welches zur elektrolytischen Gewinnung von Magnesium dient. Die Zusammensetzung  $(NH_4)_2Mg(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$  wurde von den Autoren aus der chemischen Analyse der getrockneten Niederschläge und der mit einer pulverdiffraktometrischen Untersuchung der Abbauprodukte gekoppelten Differenzthermoanalyse geschlossen.

Das Ionenaustauscherverfahren hat den Vorteil, dass nach dem thermischen Abbau gewonnenes Magnesiumoxid mit einer Reinheit von 99,9% ohne störende Verunreinigungen anderer im Meerwasser enthaltener Kationen erhalten wird. 1932 patentierte CLAUDE <sup>[46]</sup> ein Verfahren zur Behandlung von Sylvenit-ähnlichen Mineralien, die neben Natrium- und Kaliumchlorid auch noch Magnesiumchlorid oder -sulfat enthalten. Als Beispiele seien hier Carnallit  $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ , Kainit  $KMgClSO_4 \cdot 3H_2O$  und Schönit  $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  genannt. Diese drei Minerale werden bergmännisch gewonnen und dienen der Düngemittelherstellung. Es wird lauwarmer Mutterlauge aus dem Ammoniaksoverfahren, die von Natriumhydrogencarbonat befreit wurde, mit den fein gemahlene Mineralien unter Umrühren versetzt. Dann wird Ammoniakgas und Kohlendioxid eingeleitet und die Lösungs- und Verbindungswärme des Ammoniakgases und des Kohlendioxids zum Erwärmen der Lösung auf ca. 55°C benutzt. Unter diesen Bedingungen bildet sich  $(NH_4)_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$  in filterbarer Form. Das

erkaltete Filtrat ist nahezu frei von Magnesiumsalzen und kann dem Ammoniaksodaverfahren wieder zugeführt werden, vorausgesetzt sie sind natriumchloridhaltig genug. Ansonsten muss es zugesetzt werden oder die Lösung wird mehrfach im Kreislauf der Düngemittelgewinnung angereichert. Ein ähnliches Verfahren zur Behandlung sylvenitischer Salze wurde bereits ein Jahr früher durch THORSSELL und KRISTENSSON <sup>[52]</sup> in den Vereinigten Staaten zum Patent angemeldet, allerdings mit dem Ziel, magnesiumfreies Kaliumsulfat zu gewinnen. Das Wesen des von RÜSBERG <sup>[47]</sup> angemeldeten Patents beruht auf einer salz- und schwefelsäurefreien, gleichzeitigen Darstellung von Magnesiumdüngern und stickstoffhaltigen Kalidüngern, indem das Kaliummagnesiumdoppelcarbonat mit Salpetersäure aufgearbeitet wird und mit einem geeigneten Fällungsverfahren das Magnesium aus der Lösung entfernt wird, zum Beispiel über die Fällung mit Ammoniak und Kohlensäure, bei der sich das Ammoniummagnesiumcarbonat bildet. Im Auftrag der CHEMISCHEN VERFAHRENSGESELLSCHAFT wird ein Jahr nach RÜSBERG ebenfalls ein Patent angemeldet, in dem Ammoniummagnesiumcarbonat durch Trocknung zu Magnesiumcarbonat abgebaut und dieses dann als sulfatfreier Dünger verwendet wird <sup>[48]</sup>. Noch 1972 reichte MAURER <sup>[45]</sup> in der Deutschen Demokratischen Republik eine Patentschrift ein, die ein Verfahren beschreibt, um aus  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  über eine Vortrocknung in einem Vakuumbandzellenfilter und einer abschließenden zweistufigen Trocknung mittels einer Rillenwalzentrocknung und einer nachgeschalteten Trockentrommel reines basisches Magnesiumcarbonat zu gewinnen, welches als Ausgangsprodukt zur Gewinnung von reinem Magnesia usta (Magnesiumoxid) genutzt werden kann. In der Patentschrift wird ebenfalls der Destillationskühlerrückstand aus der Sodagewinnung nach dem SOLVAY-Verfahren als Quelle für  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  erwähnt und ein Verfahren vorgeschlagen, das entstehende Ammoniak dem Prozess der Sodaherstellung wieder zuzuführen. Im Bodensatz des Ammoniakkühlers fanden WILSON und CH'IU, als sie die Verunreinigungen der eingesetzten Kochsalzsole, die bei der Sodagewinnung nach dem SOLVAY-Verfahren eine Rolle spielt, untersuchten, auch ein Salz der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Die einzelnen Salze wurden unter dem Mikroskop durch Vergleich mit gezüchteten Referenzkristallen identifiziert und der Magnesiumgehalt durch gravimetrische Bestimmung festgestellt.

Das älteste Patent aus dem Jahr 1884 von A. WÜNSCHE <sup>[50]</sup> bezieht sich auf die Gewinnung von Magnesiumcarbonat und Magnesiumoxid aus löslichen Magnesiumsalzen. Zur Fällung wird die Magnesiumsalzlösung mit Ammoniumsalzen und dann mit Ammoniak und Kohlensäure versetzt. Während der Zugabe wird eine starke Temperaturerhöhung und in

kurzer Zeit eine vollständige Fällung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumcarbonat beobachtet. Der erhaltene Rückstand wird abfiltriert und getrocknet und dann mit moderater Hitze zu Magnesiumcarbonat oder Magnesiumoxid zersetzt. Durch Zusatz von Magnesiumoxid beim thermischen Abbau können Ammoniak und Kohlensäure in zwei Schritten getrennt zurückgewonnen und nacheinander wieder in den Produktionsprozess des Ammoniummagnesiumcarbonats zurückgeführt werden.



Zur Gewinnung von Kaliumcarbonat nutzte BRÜNJES <sup>[51]</sup> vier Jahre später die Veränderung der Löslichkeit der Kaliumsalze in Ammoniumsalzlösungen aus. Er versetzte Kaliumchloridlösungen mit Ammoniummagnesiumcarbonat im äquimolaren Verhältnis und leitete in die Lösung Kohlendioxid und Ammoniak ein. Der Niederschlag, bestehend aus Ammoniummagnesiumcarbonat und Kaliumcarbonat, wurde sorgfältig mit so wenig Wasser aufgenommen, dass selektiv Kaliumcarbonat in Lösung ging und das Magnesiumsalz im Rückstand verblieb.

Die magnetischen Kerne von Transformatoren werden zur Vermeidung von Wirbelströmen bei hohen Temperaturen in Gegenwart von Wasserstoff mit nicht leitenden Materialien beschichtet. Unter anderem findet hier  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Anwendung, da es sich wie die ähnlich zusammengesetzten Verbindungen des Berylliums, Calciums, Bariums, Strontiums, Aluminiums, Titans, Zirkoniums, Hafniums, Cers und Thoriums bei Temperaturen zwischen 400°C und 1200°C zu porösen Oxiden zersetzt. Dazu werden die Metallblöcke erhitzt und mit einem feinen Nebel der entsprechenden Ammoniummetallatlösung besprüht. Diese zersetzt sich auf der Oberfläche und bildet eine poröse Schicht, die dem Wasserstoff ausreichenden Zutritt zur Kernoberfläche gewährt. Hiermit wird eine günstige Materialhärte erzielt. 1953 wird die Anwendung von P. LANGWORTHY durch ein Patent in den Vereinigten Staaten geschützt <sup>[54]</sup>.

Zur Herstellung von Thermoplasten benutzt die FA. SOLVAY <sup>[56]</sup>  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  als Keimbildungsreagenz, da sich das Doppelsalz bei niedrigen Temperaturen zersetzt und neben einer erheblichen Menge Gas in Form von Wasser, Kohlendioxid und Ammoniak nur eine geringe Menge eines farblosen Rückstands zurücklässt, die auf die Farbe des erhaltenen

Produkts keinen nennenswerten Einfluss hat. Da sich das zurückbleibende Magnesiumcarbonat fein dispers im Thermoplast verteilt, müssen im Gegensatz zu grobkörnigeren Keimbildnern keine abrasiven Schäden an den Produktionsmaschinen befürchtet werden.

ROTHON, ROTTE und WOODE <sup>[53]</sup> verwenden amorphes, wasserhaltiges Magnesiumcarbonat zu 75% als Füllstoff und Feuerbekämpfungsmittel. Sie gewinnen dieses durch „kontrollierte“ Dehydratisierung einer im wesentlichen reinen, wasserhaltigen Verbindung, die die empirische Zusammensetzung  $MgO(CO_2)_e[(NH_4)_2CO_3]_f(H_2O)_g$  mit Werten für e zwischen 0,7 und 1,1, f zwischen 0 und 1 und g dessen Wert nie kleiner ist als der von c im gewünschten Produkt, welches mit der Zusammensetzung  $MgO(CO_2)_b(H_2O)_c$  mit  $0,5 > b > 1,1$  und  $0 < c < 2$  angegeben wird. „Im wesentlichen rein“ bedeutet, dass *nur* 5 Gew.-% aus anderen Substanzen bestehen, wie sie üblicherweise als Verunreinigungen in Magnesiumcarbonat vorhanden sind, z.B. Calcit ( $CaCO_3$ , „Kalkspat“). Die kontrollierte Dehydratisierung führt zu einem „trockenen“ Produkt, was laut den Ausführungen der Autoren bedeutet, dass vorhandenes Wasser als Kristallwasser gebunden ist. Das erhaltene Pulver kann dann in einer trockenen oder flüssigen Matrix in Feuerlöschmitteln verwendet werden.

Zur Darstellung von Ammoniummagnesiumcarbonat gab es bereits im vorletzten Jahrhundert mehrere Berichte. ERDMANN und KÖTHNER<sup>[41]</sup> beobachteten kleine rhombische Prismen, die an den Ecken abgestumpft waren, die sie als das von DEVILLE <sup>[42][43]</sup> 1851 beschriebene  $(NH_4)_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$  identifizierten. Das analoge Doppelsalz des Kaliums wies eine außerordentliche Beständigkeit gegen die Umgebungseinflüsse auf. Die Doppelsalze des Rubidiums und des Ammoniums hingegen verwittern sehr leicht. Dass diese Berichte nicht unwidersprochen blieben, geht aus dem von CHATELIER <sup>[55]</sup> für LAFONTAINE gehaltenen Vortrag vor der Pariser Akademie der Wissenschaften hervor, in dem beide nicht ohne unverhohlene Missachtung vor jenen Wissenschaftlern, die das Gegenteil behaupten, 1925 die Existenz von  $(NH_4)_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$  bestreiten, da sie es bei Untersuchungen zum Gleichgewicht des Systems  $MgO/CO_2/NH_3/H_2O$  nicht erhalten haben.

In diesem Zusammenhang sollen auch die Erwägungen von STUTZER <sup>[57]</sup> nicht unerwähnt bleiben, der zur Analyse des Stickstoffgehaltes in Käse eben jenen mit Sand im Verhältnis 1:4 verrieb, mit Wasser verrührte und mit einem Erdalkalicarbonat versetzte, um dann aus dem entstandenen Ammoniumsalz den Stickstoffgehalt zu berechnen. Hierbei gibt er aber

letztendlich Bariumcarbonat den Vorzug, da Magnesiumcarbonat mit dem –oxid verunreinigt ist und sich deshalb nicht zur quantitativen Bestimmung eignet.

Die von URBAIN <sup>[44]</sup> beschriebene Darstellung von  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  erfolgt in Gegenwart von Kohlenstoffdioxid und Ammoniumchlorid, aus welchem sich dann mit Magnesiumcarbonat das Doppelsalz in völliger Analogie zum Kaliumsalz bildet. Ein Jahr später, 1932, lässt URBAIN <sup>[58]</sup> das Verfahren in Frankreich patentieren. Im Jahr 1960 richtet sich das Augenmerk des Patents von EYBER <sup>[49]</sup> auf das Mischungsverhältnis von Magnesiumsalz zu Ammoniumcarbonat, das nach bis dahin traditioneller Verfahrensweise bei etwa molaren Verhältnissen zwischen 1:4 bis 1:10 lag und nun auf 1:2 abgesenkt wird, wobei das als Fällungsmittel verwendete Ammoniumcarbonat idealerweise der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  entsprechen sollte.

### 2.1.2 Darstellung von $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

Entsprechend der in der Literatur angewendeten Verfahren sollte zur Züchtung von Einkristallen eine Lösung der beteiligten Ionen erwärmt werden, bis sich das zugesetzte Magnesiumhydroxid gelöst hat und dann in einem abgedeckten Becherglas zum Abkühlen und Einengen der Lösung durch Verdunstung stehengelassen werden. Nach dem tabellierten Wert für die Sättigungsgrenze von Ammoniumhydrogencarbonat in Wasser bei Raumtemperatur von 11,9 g in 100 mL Wasser entspricht das Verhältnis  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 : \text{Mg}(\text{OH})_2$  dem vor den Untersuchungen von EYBER <sup>[49]</sup> angewandten molaren Verhältnis von in etwa 4 : 1, wenn 1,7 g (2 mmol) Magnesiumhydroxid eingesetzt werden.

#### Experimentelles

In einem Becherglas wurden 100 mL destilliertes Wasser mit Ammoniumhydrogencarbonat versetzt, bis ein Bodensatz zurückblieb, der sich auch nach längerem Rühren nicht mehr löste. Die kaltgesättigte Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung, die durch Filtration vom Bodensatz getrennt wurde, wurde auf 50°C erwärmt und mit 1,7 g (2 mmol) Magnesiumhydroxid bis zur bleibenden Trübung versetzt, abfiltriert und abgedeckt stehengelassen. Nach einigen Tagen hatten sich prismatische Kristalle gebildet, die für röntgenographische Untersuchungen mit dem STOE IPDS II-Einkristalldiffraktometer geeignet waren <sup>[37][38]</sup>.

### 2.1.3 Röntgenographische Charakterisierung und Strukturbeschreibung

Die Verbindung  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) mit  $a = 632,1(2)$  pm,  $b = 1243,7(3)$  pm,  $c = 667,6(2)$  pm,  $\beta = 95,59(2)^\circ$  und  $V_{\text{EZ}} = 522,3(2) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. Magnesium wird oktaedrisch von vier Sauerstoffatomen, die zu Wassermolekülen gehören, und von zwei Sauerstoffatomen, die zu zwei einzähnig koordinierenden Carbonatanionen gehören, umgeben. Letztere stehen in *trans*-Stellung zueinander, wobei das Carbonation in einem Winkel von  $13,3^\circ$  aus der Ebene der vier äquatorialen Sauerstoffatome herausragt. Das durch Symmetrie erzeugte Carbonatanion liegt entsprechend unterhalb der Ebene.

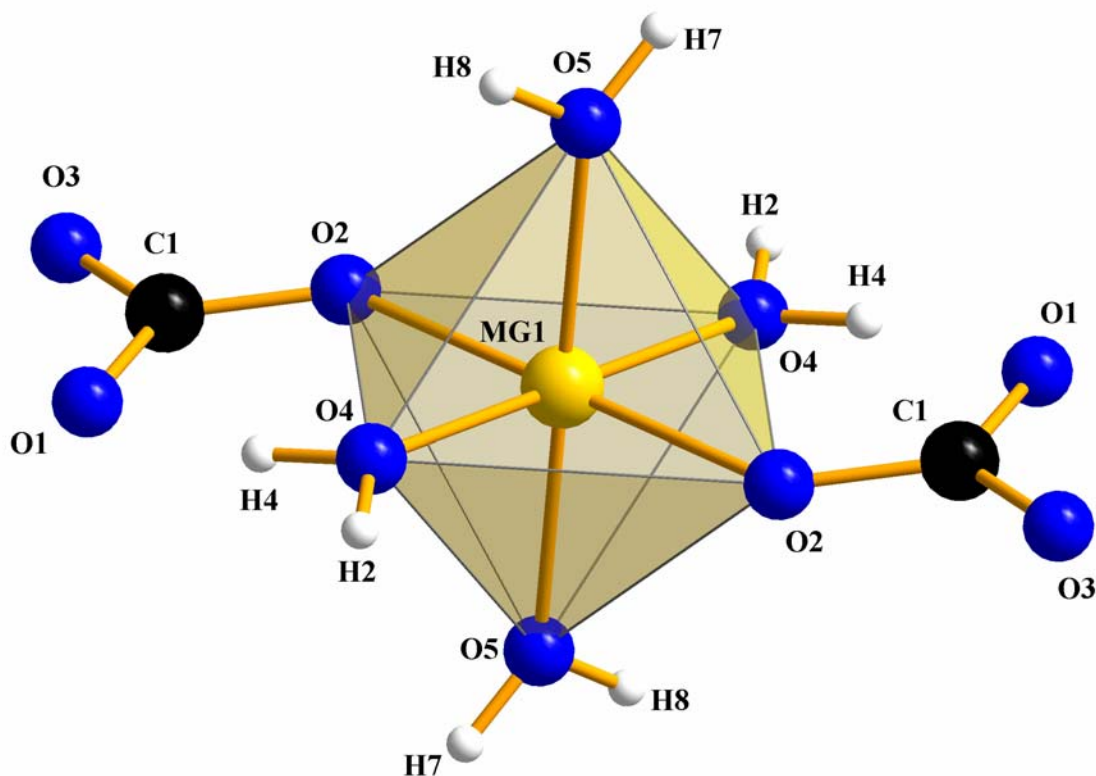
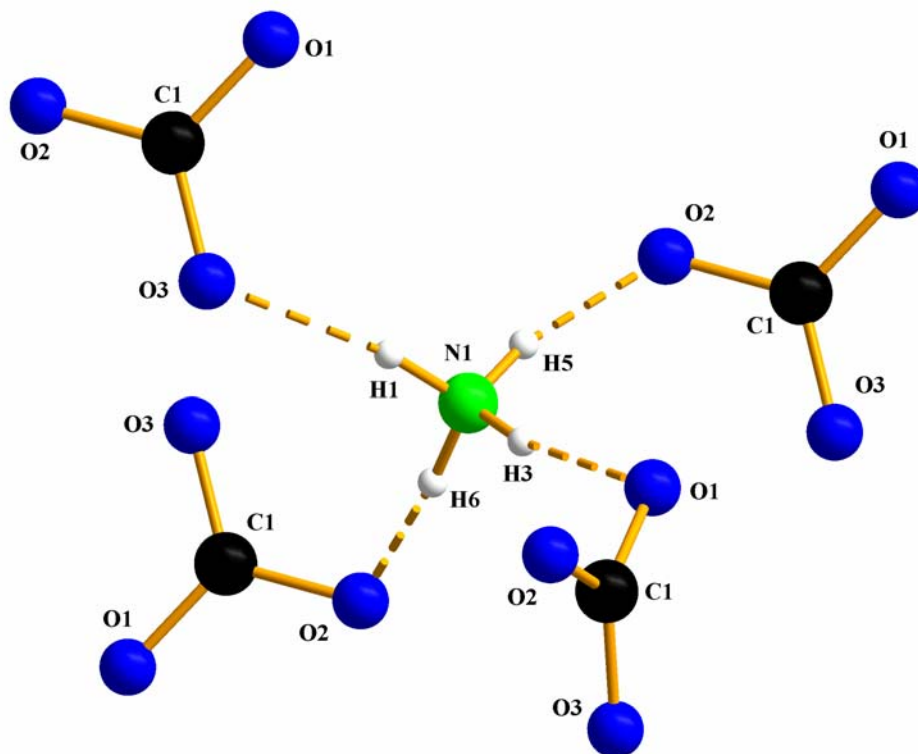


Abb. 8 Koordination von Magnesium in  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

Die O-C-O-Winkel im Carbonat-Anion entsprechen mit Werten von  $119,43(1)^\circ$  bis  $120,84(2)^\circ$  den Erwartungswerten (s. Tab. 3). Die Auslenkung des Kohlenstoffatoms aus der von O1, O2 und O3 aufgespannten Ebene beträgt  $2,2(1)$  pm, so dass das Carbonat-Anion als nahezu trigonal-planare Baueinheit betrachtet werden kann. Die Oktaederwinkel sind mit Werten zwischen  $89,613(8)^\circ$  und  $91,852(6)^\circ$  als ideal zu betrachten (s. Abb. 8). Das



Ammoniumkation ist tetraedrisch von Wasserstoffatomen umgeben und kann mit Winkeln zwischen  $105,80(1)^\circ$  bis hin zu  $113,04(2)^\circ$  ebenfalls als hinreichend ideal bezeichnet werden (s. Abb. 9). Es werden Wasserstoffbrücken vom Ammonium-Kation zwischen O3 und N mit einem Abstand von  $282,89(8)$  pm, zwischen O1 und N mit einem Abstand von  $280,84(5)$  pm und zwischen N1 und O2 von  $281,73(5)$  pm beobachtet <sup>[71]</sup>.



**Abb. 9** Vom Ammoniumion ausgehende Wasserstoffbrücken zu Sauerstoffatomen der Carbonatgruppen in  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

Die Wassermoleküle zeigen mit H-O-H-Winkeln zwischen  $106,36(2)^\circ$  und  $109,26(2)^\circ$  die erwarteten Tetraederwinkel. Zwischen O5 und O1 existiert eine Wasserstoffbrücke über H8 mit einer Länge von  $286,47(8)$  pm, die Brücke O5-H7-O3 ist  $277,48(5)$  pm lang. O4 bildet über H2 eine gewinkelte Brücke zu O3 von  $271,28(7)$  pm aus und die Brücke O4-H4-O1 hat eine Länge von  $264,38(6)$  pm. Eine Übersicht über die Abstände der Koordinationssphären findet sich in Tab. 3 und eine Ansicht der Elementarzelle von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  in Abb. 10.

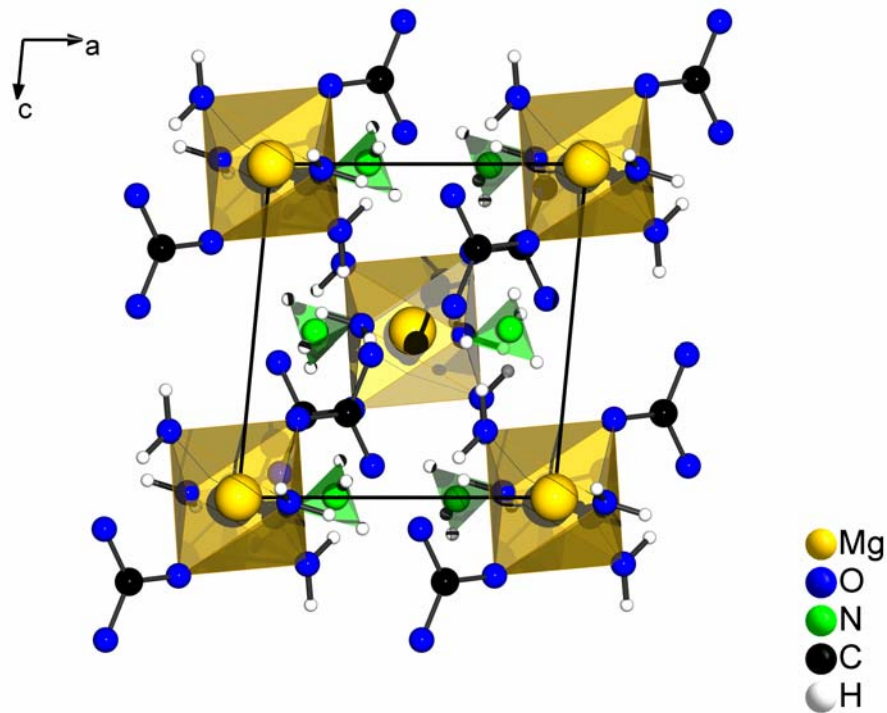


Abb. 10 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ , Projektion auf (010)

Tab. 3: Ausgewählte Winkel und Abstände von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

Koordination Mg			
Mg – O2 (2x)	205,48(5)	$\angle$ O4—Mg—O2	89,613(8)
Mg – O4 (2x)	206,19(5)	$\angle$ O5—Mg—O4	91,852(6)
Mg – O5 (2x)	208,86(4)	$\angle$ O5—Mg—O2	89,798(6)
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - Ion			
C – O1	128,59(3)	$\angle$ O1—C—O2	119,43(1)
C – O2	129,67(3)	$\angle$ O2—C—O3	119,72(1)
C – O3	127,92(3)	$\angle$ O1—C—O3	120,84(2)
Kristallwasser			
O4 – H2	86,28(2)	$\angle$ H2—O4—H4	109,26(2)
O4 – H4	90,56(2)		
O5 – H7	84,94(2)	$\angle$ H7—O5—H8	106,36(2)
O5 – H8	83,70(3)		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - Ion			
N – H1	90,90(3)	$\angle$ H1—N—H5	113,04(2)

Koordination Mg			
N – H3	91,83(2)	∠ H1—N—H6	109,11(1)
N – H5	87,67(2)	∠ H3—N—H6	109,32(1)
N – H6	93,74(2)	∠ H1—N—H3	105,80(1)
		∠ H3—N—H5	111,15(1)
		∠ H5—N—H6	108,33(2)

**Tab. 4 Kristallographische Daten von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  und ihre Bestimmung**

Summenformel	$(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$
Molmasse [g/mol]	252,48
Gitterkonstanten	a = 632,1(2) pm b = 1243,7(3) pm c = 667,6(2) pm $\beta = 95,59(2)^\circ$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	522,3(2)
Berechnete Dichte $\rho$ / $\text{g/cm}^3$	1,605
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Messgerät	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71,073$ pm)
Messtemperatur [K]	293 K
Messbereich / °	$6,56 < 2\theta < 51,36$
Index-Bereich	$-7 \leq h \leq 7, -15 \leq k \leq 14, -7 \leq l \leq 8$
F(000)	268
Absorptionskorrektur	numerisch
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0,215
Zahl der gemessenen Reflexe	5246
davon symmetrieunabhängig	992
beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	804
Daten/Parameter	992/103
$R_{\text{int}}$	0,0638
Strukturbestimmung	SHELXS-97 <sup>[30]</sup> , SHELXL-97 <sup>[31]</sup>
Streu Faktoren	International Tables, Vol. C <sup>[36]</sup>
Goodness of fit	1,199
R1 [ $(I_0 > 2\sigma(I))$ ; alle Daten]	0,0700; 0,0511
wR2 [ $(I_0 > 2\sigma(I))$ ; alle Daten]	0,1084; 0,1027

### 2.1.4 Thermische Analyse

In der Literatur sind verschiedene Reaktionsabläufe, allerdings unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, bei der thermischen Zersetzung von Ammoniummagnesiumcarbonat beobachtet worden. KHAMIZOV et al. <sup>[39]</sup> haben entsprechend ihrer chemischen und Differenzthermoanalyse  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_5]$  hergestellt, das in vier Abbaustufen zersetzt wird, wobei innerhalb der Literatur hier widersprüchliche Temperaturangaben auftreten. Im ersten Doppelschritt zwischen 120°C und 257°C werden Ammoniak vollständig und Kohlendioxid sowie Wasser teilweise abgespalten. Es bleibt sowohl wasserhaltiges als auch wasserfreies Magnesiumcarbonat nebeneinander zurück. In den verbleibenden beiden Schritten wird dann unter Abspaltung des Wassers und des verbleibenden Kohlendioxids Magnesiumoxid erhalten. WÜNSCHE <sup>[50]</sup> hatte zur Zersetzung von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  Magnesiumoxid zugesetzt, um im ersten Schritt reines  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  zu erhalten, welches er dann in einem zweiten Schritt zu reinem Magnesiumoxid abbaut. Bei einer Zersetzung bei 100°C haben ROTTE et al <sup>[53]</sup> Magnesiumcarbonat mit wechselndem Wassergehalt erhalten. Die Fa. SOLVAY <sup>[56]</sup> fand bei 120°C bis 140°C den Abbau bis zum wasserfreien Magnesiumcarbonat.

Unseren Untersuchungen zufolge konnten die vorgenannten Resultate bestätigt werden. Die TG wurde mit einer Heizrate von 5 K/min unter Spülung mit Argon bei einem Gasfluss von 50 ml/min auf einer ausgeglühten Platinwaagschale in dem in der Einleitung beschriebenen Gerät der Fa. TA INSTRUMENTS durchgeführt. Die Einwaage der Probensubstanz betrug 3,8320 mg. Zwischen 61,8°C und 115,9°C wird die Verbindung unter Abspaltung von 2  $\text{NH}_3$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  und 1  $\text{CO}_2$  zum wasserfreien  $\text{MgCO}_3$  abgebaut (s. Abb. 11). Dies entspricht einem Massenverlust von 66,6%. Der gemessene Verlust von 66,34% stimmt mit dem berechneten Wert innerhalb der Fehlergrenzen des Gerätes von  $\pm 0,5\%$  überein. Zwischen 314,6°C und 391,91°C wird unter Abspaltung von einem Teil Kohlenstoffdioxid Magnesiumoxid gebildet. Der theoretisch erwartete Masseverlust von 17,43% stimmt mit dem gemessenen Wert von 17,4% überein. Für die 1. endotherme Abbaustufe wurde aus der DSC eine Energie von 1392 J/g bestimmt und für die 2. Abbaustufe eine Energie von 128,5 J/g.



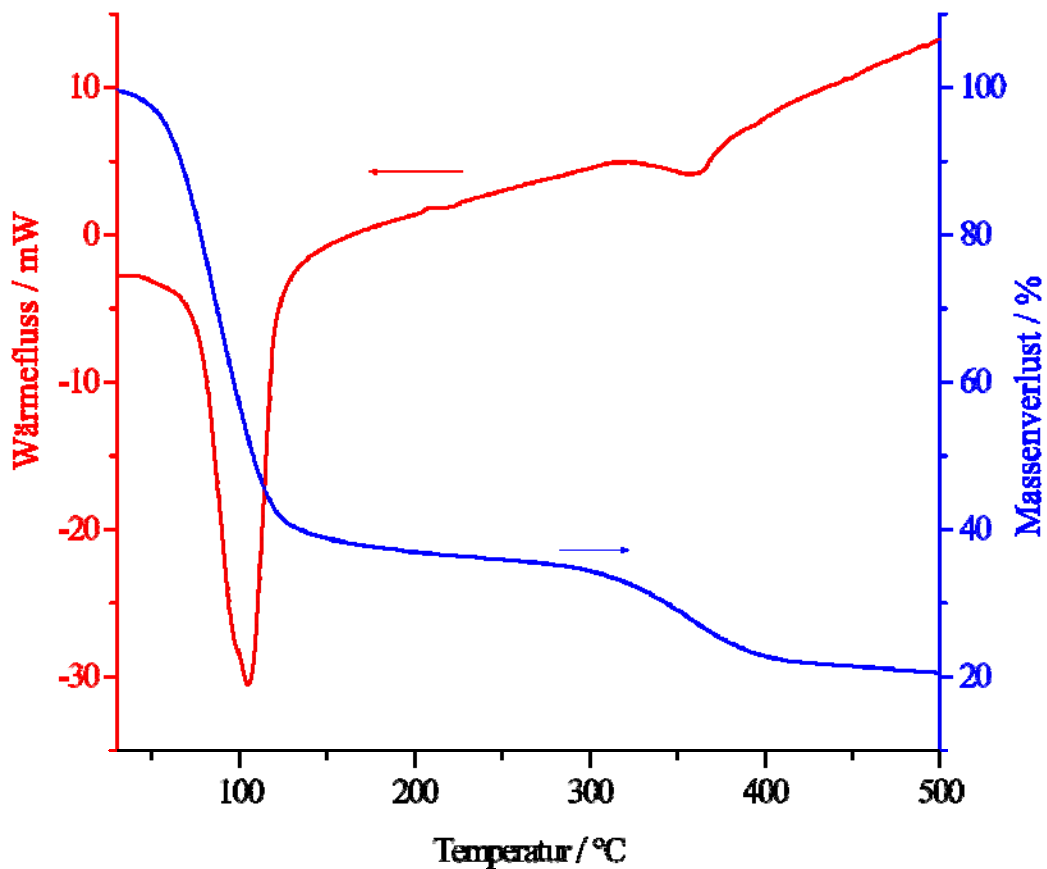


Abb. 11 DSC- (schwarz) und TG-Kurve (blau) von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

Die aufgenommenen Kurven unterscheiden sich kaum von jenen von DUVAL<sup>[59]</sup> oder von WELLER und DELL<sup>[60]</sup> aufgezeichneten. Im Gegensatz zum  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  gibt es bei  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  keine unterscheidbaren Zwischenstufen. Im ersten Fall wird Wasser unter Bildung von Sesquihydrat abgegeben, ist dann aber WELLER und DELL zufolge ebenfalls unterhalb von 140°C abgeschlossen. Dass das zweite Plateau zwischen den beiden Abbaustufen keine ideale Basislinie aufweist, kann dadurch bedingt sein, dass das Wasser nicht quantitativ in einem Schritt abgegangen ist. Das abflachende Ende der TG-Kurve nach der ersten Abbaustufe wäre dann dem von WELLER und DELL beschriebenen „amorphen“ Magnesiumcarbonat zuzuordnen. Der Wassergehalt in Molverhältnissen ist demzufolge sehr viel kleiner eins. Somit kommt es zur kontinuierlichen Abgabe von Wasser und Kohlendioxid bis sich dann am Ende von Abbaustufe 2 Magnesiumoxid gebildet hat.

**Tab. 5 Temperaturbereiche der Abbaustufen von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  im Überblick zwischen den Arbeiten von WELLER, DELL<sup>[60]</sup> bzw. DUVAL<sup>[59]</sup> und dieser Arbeit**

	[59]	[60]	Diese Arbeit
Abbaustufe (1)	41°C - 180°C	40°C – 200°C	61,8°C – 115,7°C
Abbaustufe (2)	300°C – 420°C	300°C - 420°C	314,6°C – 391,9°C

Die Unterschiede in den Temperaturbereichen zwischen dieser Arbeit und den beiden in Tab. 5 zum Vergleich angegebenen kann in der unterschiedlichen Messmethode begründet sein. Während die verwendete DSC und TG der Fa. TA INSTRUMENTS kontinuierlich misst, haben die Autoren gezielt einzelne Messpunkte angefahren und den Rückstand untersucht, so dass die Anzahl der aufgetragenen Messpunkte für diese Streuung verantwortlich sein kann.

### 2.1.5 Infrarot- und RAMAN-Spektroskopie an $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Das trigonal-planare Carbonatanion hat  $D_{3h}$ -Symmetrie, wenn alle Kohlenstoff-Sauerstoffabstände gleich lang sind und das Kohlenstoffatom nicht aus der Ebene ausgelenkt ist. A. R. DAVIS und B. G. OLIVER<sup>[61]</sup> führten Untersuchungen im System  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  durch, indem sie Kaliumcarbonat in  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  lösten. Dabei wurde in  $\text{D}_2\text{O}$  die IR-verbotene symmetrische Streckschwingung bei  $1052 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum beobachtet, die zudem noch die gleiche Intensität aufwies wie die erlaubte in-plane Deformationsschwingung bei  $684 \text{ cm}^{-1}$ . Die asymmetrische Streckschwingung bei  $1400 \text{ cm}^{-1}$  war ebenso zu beobachten wie die RAMAN-verbotene out-of-plane Deformationsschwingung bei  $880 \text{ cm}^{-1}$ . Die Aufspaltung der asymmetrischen Streckschwingung in zwei Banden ( $1456 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1380 \text{ cm}^{-1}$ ) tritt sowohl in Lösung als auch in Salzschnmelzen auf und wird deshalb der Wechselwirkung zwischen dem Carbonatanion und der Umgebung zugeschrieben<sup>[62]</sup>. Durch Auslenkung des Carbonatanions aus der Ebene verändert sich die Symmetrie hin zu  $C_{3v}$ . Die Auslenkung beträgt in den bisher bekannten Carbonaten nur ca.  $1,1(3) - 1,8(5) \text{ pm}^{[17]}$ . Durch die Auslenkung ist das Molekül trigonal-pyramidal.

**Tab. 6 Schwingungsspektroskopische Unterscheidungsmerkmale für die planare Punktgruppe  $D_{3h}$  und die pyramidale Punktgruppe  $C_{3v}$**

	$\nu_s(\text{C-O})$	$\gamma(\text{CO}_3)$	$\delta_s(\text{OCO})$	$\delta_{as}(\text{OCO})$	$\nu_s(\text{C=O})$	$\nu_{as}(\text{C-O})$
$D_{3h}$	$A_1'$	$A_2''$	$E'$		$E'$	

	RA	IR	IR/RA	IR/RA
$C_{3v}$	$A_1$	$A_1$	$E'$	$E'$
	IR/RA	IR/RA	IR/RA	IR/RA

DAVIS und OLIVER erhielten bei ihren Messungen an Kaliumcarbonat keine eindeutige Zuordnung zu  $D_{3h}$ , da die beiden entscheidenden Banden sowohl RAMAN- als auch IR-aktiv waren. Sie erheben das Argument, dass sich zwei Anionen zu Paaren zusammenfinden, diese Auslenkung (und die Paarbildung) bisher aber nie gemessen werden konnten und es sich deshalb in Lösung um ein trigonal-planares Anion mit  $D_{3h}$  handeln muss.

Im in Tab. 7 gemachten Zuordnungsvorschlag weisen die Deformationsschwingungen des Carbonations bei  $1098\text{ cm}^{-1}$  (RAMAN) und  $1099\text{ cm}^{-1}$  (IR) auf  $C_{3v}$  hin, während die out-of-plane-Deformationsschwingung bei  $855\text{ cm}^{-1}$  (RAMAN) im IR (siehe Abb. 12) nicht auftritt, obwohl sie bei der Punktsymmetriegruppe  $D_{3h}$  eigentlich RAMAN- und nicht IR-verboten ist. Wird durch die Atome O1, O2 und O3 eine Ebene aufgespannt (Sauerstoffatome der Carbonatgruppe) und die Auslenkung von C1 aus dieser Ebene aus den Resultaten der Röntgenstrukturanalyse bestimmt, so ergibt sich eine Auslenkung von  $2,2(1)\text{ pm}$ , was entsprechend der Literatur ausreicht, damit das Carbonation in  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  trigonal-pyramidal ist und somit der Punktsymmetriegruppe  $C_{3v}$  entspricht.

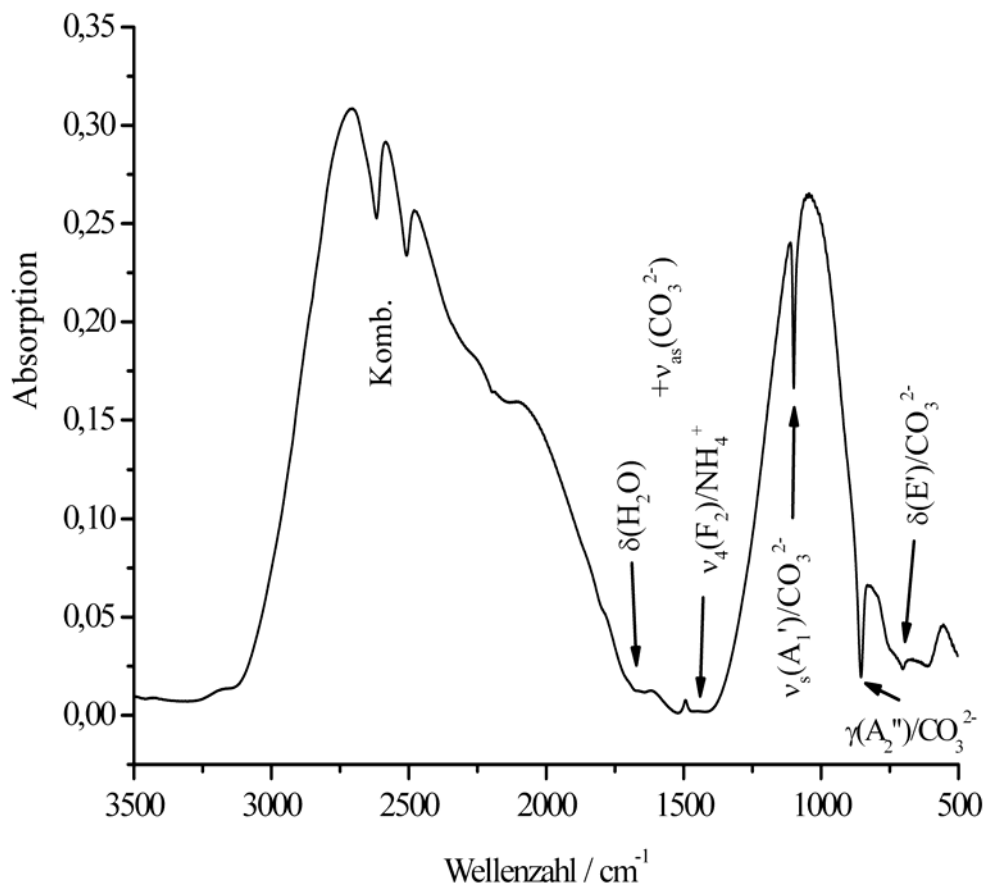
**Tab. 7 IR- und Ramanfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  mit Zuordnungsvorschlag**

IR	Raman	Zuordnungsvorschlag
	3240	$\nu_3(\text{F}_2)\text{NH}_4^+$
	3174	$\nu_1(\text{A}_1)/\text{NH}_4^+$
2617	2885	Komb./ $\text{NH}_4^+/\text{CO}_3^{2-}$
2508		
	1703	$\nu_2(\text{E})/\text{NH}_4^+$
1661	-	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
	-	$\nu_{\text{as}}(\text{E}')/\text{CO}_3^{2-}$
1423	-	$\nu_4(\text{F}_2)/\text{NH}_4^+$
1099	1098	$\nu_{\text{s}}(\text{A}_1')/\text{CO}_3^{2-}$
855		$\gamma(\text{A}_1'')/\text{CO}_3^{2-}$
702	686	$\delta(\text{E}')/\text{CO}_3^{2-}$
	488	$\text{H}_2\text{O}$

Ein Vergleich der für  $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  <sup>[63]</sup> beobachteten Schwingungen mit den gemessenen Schwingungsfrequenzen des  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zeigt, dass die Carbonat-Schwingungen kaum verschoben sind. Die Schwingung bei  $702 \text{ cm}^{-1}$  ist im Kaliumsalz um  $10 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben.

Für das Ammoniumion gibt es zwei maßgebliche Schwingungen im IR-Spektrum, die Deformationsschwingung zwischen  $1484 \text{ cm}^{-1}$  und  $1390 \text{ cm}^{-1}$  und die N-H-Streckschwingung zwischen von  $3332 \text{ cm}^{-1}$  und  $3100 \text{ cm}^{-1}$ . Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken muss sich die N-H-Bindung verlängern und die  $\nu_3$ -Bande sollte zu niedrigeren Wellenzahlen und die  $\nu_4$ -Bande zu höheren Wellenzahlen verschoben sein. Im IR-Spektrum in Abb. 12 ist die  $\nu_3$ -Bande wegen des ausgeprägten „Wasserberges“ nicht zu sehen. Das Auftreten der Kombinationsschwingung zwischen  $2500 \text{ cm}^{-1}$  und  $2700 \text{ cm}^{-1}$  wird von WADDINGTON <sup>[64]</sup> als Indiz für die fehlende Rotation des  $\text{NH}_4^+$ -Ions gewertet, da sie nur auftritt, wenn in Kernresonanzspektren keine Rotation <sup>[65][66]</sup> festgestellt wurde. Durch die Fixierung im Kristallgitter wird eine Aufspaltung der  $\nu_4$ -Bande erwartet, die aber durch die Bandenverbreiterung bei Raumtemperatur nicht mehr aufgelöst werden kann. Eine leichte Schulter kann erahnt werden, jedoch wird die korrespondierende Aufspaltung bei der Kombinationsschwingung in zwei Banden mit  $2617 \text{ cm}^{-1}$  und  $2508 \text{ cm}^{-1}$  sehr deutlich. Die Aufspaltung wird ebenfalls als Indiz für das Vorhandensein von N-H-Wasserstoffbrücken gewertet.

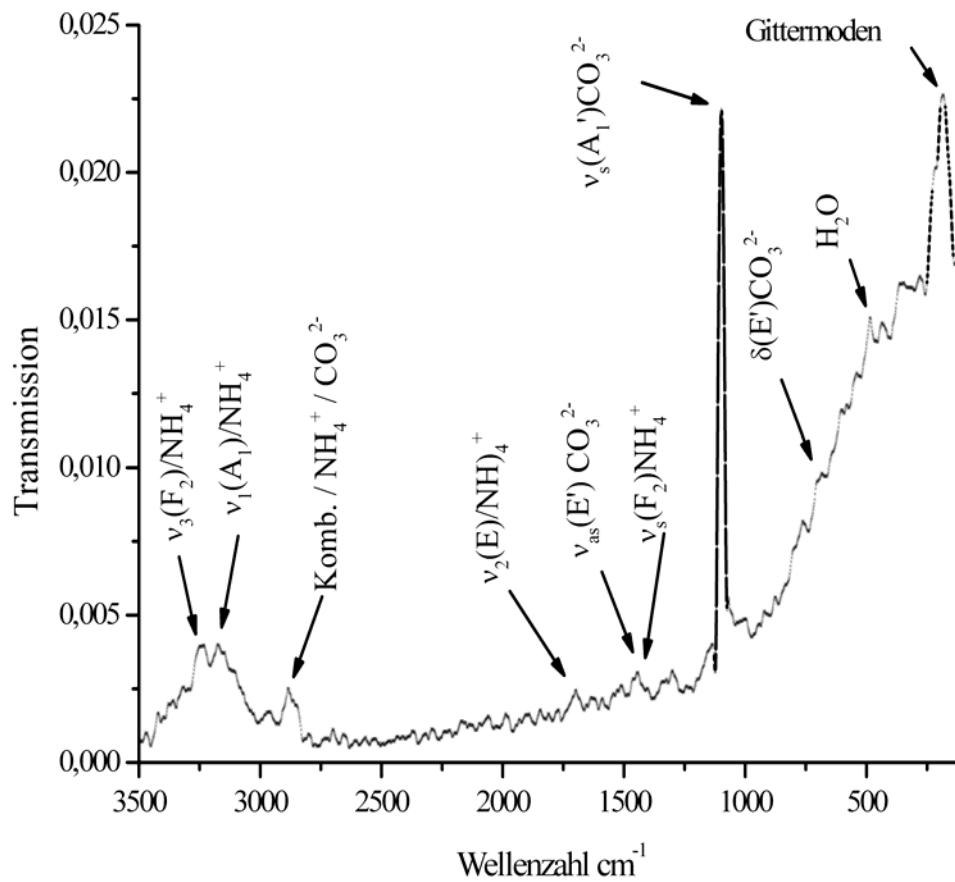




**Abb. 12 IR-Spektrum von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  mit Zuordnungsvorschlag**

Im RAMAN-Spektrum (s. Abb. 13) aktiv dürfen vom  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anion bei zugrunde gelegter Planarität nur die Banden für die antisymmetrische O-C-O-Deformationsschwingung (1), für die symmetrische C-O-Streckschwingung (2) und für die antisymmetrische C-O-Streckschwingung (3) sein <sup>[67]</sup>. Diese Banden wurden bei  $686 \text{ cm}^{-1}$  (1), bei  $1098 \text{ cm}^{-1}$  (2) und bei  $1440 \text{ cm}^{-1}$  (3) gemessen. Die sehr schwache Bande der antisymmetrischen O-C-O-Deformationsschwingung und die schwache antisymmetrische C-O-Streckschwingung entspricht den Beobachtungen von WEN und BROOKER <sup>[68]</sup>. Für ihre Untersuchungen zum Gleichgewicht von Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat und Ammoniumcarbamat wurde die sehr starke Bande  $\nu_s(\text{C-O})$  im Spektrum von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  betrachtet. Die RAMAN-verbotene Bande bei ca.  $880 \text{ cm}^{-1}$   $\gamma(\text{CO}_3^{2-})$  konnte erwartungsgemäß nicht beobachtet werden.

Für das Ammoniumion werden die antisymmetrische H-N-H-Deformationsschwingung bei  $1421\text{ cm}^{-1}$ , die H-N-H-Deformationsschwingung bei  $1703\text{ cm}^{-1}$ , eine Kombinationsschwingung der antisymmetrischen H-N-H-Deformationsschwingung bei  $2885\text{ cm}^{-1}$ , bei  $3174\text{ cm}^{-1}$  die symmetrische N-H-Streckschwingung<sup>[69]</sup> und bei  $3240\text{ cm}^{-1}$  die antisymmetrische N-H-Streckschwingung<sup>[70]</sup> beobachtet.



**Abb. 13** RAMAN-Spektrum von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  mit Zuordnungsvorschlag

## 2.2 Natriumtricarbonatoterbat(III)hexahydrat, $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$

### 2.2.1 Einleitung

#### 2.2.1.1 Oxidische und hydroxidische Carbonate der Seltenen Erden

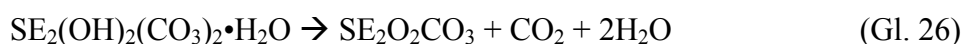
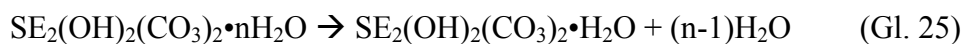
Bastnäsit ist ein Cer-haltiges Fluoridcarbonat, das 1938 in Bastnäs, Schweden, entdeckt wurde. Neben Cer wurden weitere Seltene Erden entdeckt, die mit einem Gehalt zwischen 73,59% und 76,80% (bezogen auf die Zusammensetzung  $(\text{SE})_2\text{O}_3$ )<sup>[74][75]</sup> in diesem Mineral vorhanden sind. Ein Nd-reicher Hydroxylbastnäsit  $(\text{Nd,La,Pr})(\text{F,OH})\text{CO}_3$ , wurde in den Bauxit-Lagerstätten in Niksic (Jugoslawien)<sup>[76]</sup> in geringen Mengen gefunden und kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe P62c mit  $a = 719,1(1)$  pm und  $c = 992,1(2)$  pm und einem Zellvolumen  $V = 444,3 \cdot 10^{-6}$  pm<sup>3</sup> (aus Pulverdaten,  $Z = 16$ <sup>[77]</sup>). Ancylyt ist ein Seltenerd/Strontiumhydroxidcarbonat der Summenformel  $\text{SrCe}(\text{CO}_3)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welches im orthorhombischen Kristallsystem mit  $a = 701$  pm,  $b = 848$  pm und  $c = 500$  pm kristallisiert<sup>[78]</sup>.

Insgesamt sind 1984 nach CHRISTENSEN und HAZELL<sup>[82]</sup> drei Strukturtypen der Seltenerdhydroxidcarbonate bekannt. Dies sind das hexagonale  $\text{NdOHCO}_3$ , das orthorhombische  $\text{YOHCO}_3$  und das monokline  $\text{Ho}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3$ . Holmium wird von sieben Sauerstoffatomen und Yttrium von acht Sauerstoffatomen koordiniert. Die Holmium-Sauerstoff-Polyeder bilden parallel zur  $bc$ -Ebene eine Schichtstruktur aus. Die Schichten sind über die Carbonatanionen und Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft, deren Auftreten durch Banden im IR-Spektrum bei  $3550 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $3470 \text{ cm}^{-1}$  belegt wird. Das Vorhandensein nicht verbrückter Hydroxidionen wird aus der IR-Bande bei  $3670 \text{ cm}^{-1}$  abgeleitet, die hierfür charakteristisch sein soll.  $\text{NdOHCO}_3$  kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $\text{P}\bar{6}$ <sup>[83]</sup>. Zwei Carbonationen sind deckungsgleich, während vier Carbonationen versetzt zueinander sind. Neodym ist von neun Sauerstoffatomen umgeben, von denen sechs zu Carbonatanionen gehören und drei zu Hydroxidgruppen. Die Nd-O-Abstände variieren zwischen 243 pm und 254 pm, wovon die Carbonatsauerstoff-Neodym-Abstände ca. 10 pm länger sind als die Hydroxidsauerstoffabstände. Die Strukturen von  $\text{NdOHCO}_3$  und  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  gehören zu den Schichtstrukturen, in denen die Schichten durch die Carbonatgruppen verbrückt sind. Zwei der drei Carbonatsauerstoff-Atome sind entlang der  $c$ -Achse deckungsgleich, während das dritte auf einer zur  $c$ -Achse parallelen Spiegelebene liegt. Diese Beschreibung entspricht der von DEXPERT und CARO<sup>[87]</sup> 1974 in französischer Sprache

veröffentlichten Strukturbeschreibung von  $\text{NdOHCO}_3$ . Zusätzlich zu der röntgenographischen Strukturlösung wird auf das Vorhandensein einer IR-Bande bei  $3450\text{ cm}^{-1}$  hingewiesen, die dem Hydroxidion zugeordnet wird. In vielen Seltenerdhydroxiden wird diese Bande aber bei  $3650\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Aus dieser Tatsache schließen DEXPERT und CARO, dass die Bindung zwischen Neodym und Hydroxid in Seltenerdhydroxidcarbonaten sehr viel kürzer ist als im Seltenerdhydroxid. 1998 veröffentlichten MEYER und KUTLU<sup>[84]</sup> Strukturbestimmungen an  $\text{DyO}_2(\text{CO}_3)$  und  $\text{Dy}(\text{OH})(\text{CO}_3)$ . Die Verbindungen wurden im Stahlautoklaven durch Umsetzung von Dysprosiumchlorid mit Kaliumcarbonat und feinpulvrigen „Trockeneis“ durchgeführt. Nach achtzehn Tagen bei  $480^\circ\text{C}$  wurde  $\text{Dy}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$  und nach vierundzwanzig Tagen bei  $400^\circ\text{C}$   $\text{Dy}(\text{OH})(\text{CO}_3)$  erhalten. Die Kristalle von  $\text{Dy}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$  haben einen hexagonalen, blättchenförmigen Habitus und sind mit  $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$  isotyp.  $\text{Dy}(\text{OH})(\text{CO}_3)$  entspricht dem Vaterit,  $\mu\text{-CaCO}_3$ , in der Anordnung<sup>[85][86]</sup> seiner Carbonatgruppen und ist zu Bastnaesit isotyp. Der Vollständigkeit halber sei hier noch auf die Untersuchung des Gleichgewichts im System  $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  von HASCHKE und EYRING im Jahr 1971<sup>[88]</sup> hingewiesen, die über  $\text{Pr}(\text{OH})\text{CO}_3$  berichten, welches bei Temperaturen zwischen  $500^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  erhalten wurde. In Übereinstimmung mit SAYWER ET AL.<sup>[78]</sup> wird der Schluss gezogen, dass das von SHAFER und ROY<sup>[89]</sup> beschriebene „ $\text{La}(\text{OH})_3$ “ in Wirklichkeit  $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$  ist, da es sich isotyp in die Reihe der Seltenerdhydroxidcarbonate einfügt.

Bei der thermischen Zersetzung der Seltenerd- oder Seltenerdhydroxidcarbonate zu den Oxiden entstehen nach SAVIN et al.<sup>[73]</sup> als Zwischenprodukte die Seltenerdoxidcarbonate der allgemeinen Formel  $\text{M}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$  und  $\text{M}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Die Edukte wurden durch Zugabe von Natriumcarbonat zu Seltenerdchloridlösungen bei Raumtemperatur oder etwas darüber gefällt. Das überschüssige Wasser wurde entfernt und das erhaltene Carbonat an der Luft bei ca.  $110^\circ\text{C}$  getrocknet. Ob es sich bei den ausgefallten Ausgangsverbindungen um Seltenerdcarbonate oder -hydroxidcarbonate handelt wird durch die Temperatur, die während der Fällung herrscht, bestimmt. Bei Raumtemperatur wird  $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  gebildet, bei höheren Temperaturen entsteht  $\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Nd}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und bei noch höheren Temperaturen bildet sich  $\text{Pr}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Durch thermische Zersetzung entstehen die oben angeführten Seltenerdoxidcarbonate, die dazu neigen, mit Sauerstoff oder Kohlenstoffdioxid „feste Lösungen“ zu bilden, so dass die Zusammensetzung in der chemischen Analyse variiert. Die Seltenerdoxidcarbonate, die aus den Seltenerdcarbonaten gewonnen wurden, weisen immer einen Überschuss an Kohlendioxid und einen Mangel an Sauerstoff auf. Dieser Sachverhalt wird von den Autoren

als Grund für die Stabilität im Temperaturbereich (200°C – 700°C) angegeben. Vergleichsweise geringe Bildungsenthalpien (212 – 353 kJ•mol<sup>-1</sup>) und höhere Wärmekapazitäten (350 – 1318 J•mol<sup>-1</sup>•K<sup>-1</sup>) untermauern diese Befunde. Im Gegensatz dazu weisen die Seltenerdoxidcarbonate, die aus den Seltenerd-di-hydroxidcarbonaten gewonnen wurden, einen Mangel an Kohlendioxid und einen Überschuss an Sauerstoff auf. Dies wiederum spricht für die Stabilität in einem höheren Temperaturbereich (395 – 810°C) sowie für eine höhere Bildungsenthalpie (341 - 614 kJ•mol<sup>-1</sup>) und niedrigere Wärmekapazitäten (233 - 450 J•mol<sup>-1</sup>•K<sup>-1</sup>). Wird von den Seltenerd-tetra-hydroxidcarbonaten ausgegangen, wird nur Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erhalten. Im mittleren Temperaturbereich (440 – 800°C) wird eine mittlere Bildungsenergie (246 kJ•mol<sup>-1</sup>) und eine mittlere Wärmekapazität (268 J•mol<sup>-1</sup>•K<sup>-1</sup>) beobachtet. GIOLITO <sup>[81]</sup> konnte hingegen keinen Unterschied bei der Bildung der Hydroxidcarbonate in Abhängigkeit von der Temperatur feststellen. Bei der Präparation der Edukte wurde nur SE<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•xH<sub>2</sub>O mit x = 3 für das Eu, x = 2 für Nd, Tb – Lu, und Y sowie x = 1 für La – Pr, Sm und Gd erhalten. Aus den IR – Daten für Gd<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O und Tm<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O leiten die Autoren die Bildung der basischen Carbonate ab. Die beobachteten Banden bei 3400 cm<sup>-1</sup> und bei 1075 cm<sup>-1</sup> werden der Streck- und der Biege-Schwingung der OH – Gruppe zugeordnet. Ihr Auftreten ist aber kein hinreichender Beweis für die Existenz einer OH – Gruppe, da sie auch für Wasser typisch ist. Aus dem Vorhandensein einer Schulter in der IR-Bande bei 1600 cm<sup>-1</sup> und einer Bandenverbreiterung bei 3400 cm<sup>-1</sup> von der Tm-Verbindung zur Gd-Verbindung schließen die Autoren, dass das Wasser in den Monohydraten fester gebunden ist als in den Dihydraten. Aus thermischen Untersuchungen wird folgender dreistufiger Abbaumechanismus für SE<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•nH<sub>2</sub>O vorgeschlagen:



Es wurde eine Reihe von Abbaureaktionen beobachtet, die nach Angabe der Autoren keinen ganzzahligen Molverhältnissen von Kohlendioxid und Wasser entsprachen. Für Praseodym wird als endgültiges Abbauprodukt Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> erhalten, für Terbium Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Die in Gl. 25 angegebene Abbaustufe ist nur bei Nd und Eu zu beobachten. Die beobachteten Zersetzungstemperaturen für die Abbaustufe 2 (Gl. 26) und 3 (Gl. 27) entsprechen den

Temperaturbereichen, die SAVIN <sup>[73]</sup> bereits angegeben hat und ergänzen seine Arbeiten um die von ihm nicht bearbeiteten Seltenerdverbindungen.

Synthetisch gewonnenes Europiumcarbonat,  $\text{EuCO}_3$ , kristallisiert in der Raumgruppe *Pmcn* mit den Gitterkonstanten  $a = 510,2 \text{ pm}$ ,  $b = 842,2 \text{ pm}$  und  $c = 603,3 \text{ pm}$  und ist isotyp zu  $\text{SrCO}_3$  <sup>[79]</sup>. WAKITA <sup>[90]</sup> züchtete wasserhaltige Seltenerdcarbonate in Gelen. Dazu wird eine 0,2 M wässrige Lösung von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  mit einer Mineralsäure auf einen pH-Wert zwischen 7 und 8 eingestellt und dann zügig in U-Rohre oder Reagenzgläser gefüllt<sup>[92][93]</sup>. Es bildet sich ein milchig-trübes Gel. WAKITA verwendete ein U-Rohr, auf dessen einer Seite eine wässrige Natrium- oder Ammoniumcarbonatlösung über dem Gel eingefüllt wurde und auf der anderen Seite eine wässrige Seltenerdchloridlösung. Die Ionen diffundierten in das Gel und im Idealfall bildeten sich im Gel Kristalle aus. Es wurden Kristalle der Zusammensetzung  $\text{SE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{SE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$  erhalten. Für Holmium, Ytterbium, Cer und Scandium konnten keine Kristalle erhalten werden. Die Abwesenheit des Hydroxidions wurde IR - spektroskopisch nachgewiesen. Die Seltenerdcarbonatoktahydrate mit Seltenerdelementen, die einen Ionenradius kleiner oder gleich Neodym aufweisen, kristallisieren im Tengerit-Typ,  $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  mit  $n = 2 - 3$ , jene mit einem Ionenradius größer als Neodym kristallisieren im Lanthanit-Typ,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  <sup>[94]</sup>. Dies wurde aus Pulverdaten geschlossen. Die thermischen Untersuchungen zeigten erwartungsgemäß die Abspaltung des Kristallwassers bei ca.  $150^\circ\text{C}$  und dann im weiteren Verlauf den Abbau zum Seltenerdoxidcarbonat bei ca.  $450^\circ\text{C}$  und zum Oxid oberhalb von  $700^\circ\text{C}$ . Ein weiterer Weg zur Herstellung der Seltenerdcarbonatoktahydrate ist die Hydrolyse der Seltenerdtrichloracetate <sup>[95]</sup>.



mit  $x = 8$  für die leichteren Seltenerdionen und  $x = 2 - 3$  für die schwereren Seltenerdionen, was den Beobachtungen von WAKITA <sup>[94]</sup> entspricht. SHINN und EICK <sup>[91]</sup> beschreiben  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  als Schichtstruktur, die abwechselnd aus Seltenerdschichten und acht Carbonatanionen parallel zur  $x$ -Achse aufgebaut ist, und jedes Sauerstoffatom koordiniert zwei Lanthankationen. Jede Carbonateinheit besetzt sechs Koordinationsstellen zu je vier benachbarten Metallkationen, so dass eine unregelmäßige Lanthancarbonatschicht entsteht. Die Umgebung der beiden kristallographisch unterscheidbaren Lanthankationen ist ebenfalls unterschiedlich. Lanthan(1) wird von vier Wassermolekülen, zwei einzähnigen und zwei

zweizähligen Carbonatanionen koordiniert. Bei Lanthan(2) werden zwei Kristallwassermoleküle durch ein zweizählig koordinierendes Carbonatanion ersetzt.

An dieser Stelle soll die Möglichkeit der Trennung der Seltenen Erden über die fraktionierte Fällung mit Carbonaten nicht unerwähnt bleiben. W. FISCHER ET AL. <sup>[110]</sup> fällten mittels Einleitung von CO<sub>2</sub> unter Ausnutzung der besseren Löslichkeit des Yttrimsalzes eben jenes aus.

### 2.2.1.2 Ternäre Carbonate der Seltenen Erden mit Alkalimetallen und Thallium(I)

Mit Lithium sind quarternäre Verbindungen des Typs Na<sub>2</sub>LiSE(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit SE = Eu-Er, Yb, Lu, Y <sup>[96][102]</sup> bekannt, die allesamt im kubischen Kristallsystem kristallisieren. Ihre Charakterisierung erfolgte mit Ausnahme der Ytterbiumverbindung mittels Pulverdiffraktometrie. Na<sub>2</sub>LiYb(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> weist die Gitterkonstante  $a = 1437,5(2)$  pm auf und kristallisiert in der Raumgruppe Fd $\bar{3}m$  (Nr. 227). Die Natriumatome besetzen mit den Seltenerd-Atomen statistisch die Lage 48f und eine der beiden kristallographisch unterscheidbaren Carbonatgruppen zeigt eine Rotationsfehlordnung. Die (Na<sup>+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)-Koordination wird durch 4 + 2 Sauerstoffatome von vier Carbonatgruppen mit einem Yb – O-Abstand von 245 pm bzw. 249 pm und von 4/2 Sauerstoffatomen von zwei Carbonatgruppen mit einem Yb – O Abstand von 274 pm ausgebildet. Von den ternären Natrium-seltenerdverbindungen sind bisher die Strukturen des wasserfreien Na<sub>3</sub>EuCO<sub>3</sub> <sup>[97]</sup>, welches zu KCu(CO<sub>3</sub>)F <sup>[100]</sup> isotyp sein soll, und NaY(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sowie Na<sub>5</sub>Yb(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O <sup>[98]</sup> bekannt. Aus Pulverdaten wurden die Gitterkonstanten der im tetragonalen Kristallsystem kristallisierenden Verbindungen des Typs NaSE(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O mit SE = Nd, Sm, Gd, Dy, Y <sup>[99]</sup> bestimmt. Die Pulver der Lanthan- und Cerverbindungen waren jedoch mit den korrespondierenden Carbonaten des Lanthanit-Typs verunreinigt. Unter Hochdruck (p = 3000 bar) gelang SEIDEL und SCHWEER <sup>[102]</sup> die Entwässerung von unter Normalbedingungen gefällten Natriumseltenerdcarbonaten, die nach mehrtägigem Rühren kristallin anfallen und dann unter obigem Druck und einer Kohlendioxidatmosphäre binnen 24 h umkristallisiert werden. Nur für NaLu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> musste ein anderer Weg beschritten werden. Es wurden Lutetiumoxalat und Natriumcarbonat im stöchiometrischen Verhältnis innig verrührt und unter einem Druck von 3000 bar bei 500°C für 48 h umgesetzt. Diese Synthese kann auch alternativ für die anderen Verbindungen des Typs NaSE(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> beschritten werden. VIOLITIS und RIMSKY <sup>[104]</sup>

beschreiben ein  $\text{Na}_6[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , welches dieselbe Morphologie aufweist wie die entsprechende Thoriumverbindung. Cer ist hier zehnfach und Natrium achtfach koordiniert.

**Tab. 8 Kristallsystem und Zellparameter der bisher bekannten ternären Natrium-Seltenerdcarbonate (# = aus Pulverdaten bestimmt) (\* = Raumgruppe in Literatur nicht bestimmt)**

Verbindung	Kristallsystem	Gitterkonstanten
$\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^\#$	tetragonal*	$a = 1311 \text{ pm}$ , $c = 993 \text{ pm}$ , $V = 1706 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaSm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^\#$	tetragonal*	$a = 1305 \text{ pm}$ , $c = 985 \text{ pm}$ , $V = 1677 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaGd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^\#$	tetragonal*	$a = 1299 \text{ pm}$ , $c = 977 \text{ pm}$ , $V = 1648 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaDy}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^\#$	tetragonal*	$a = 1293 \text{ pm}$ , $c = 969 \text{ pm}$ , $V = 1620 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaY}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^\#$	tetragonal*	$a = 1290 \text{ pm}$ , $c = 965 \text{ pm}$ , $V = 1605 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{Na}_3\text{EuCO}_3$	A ma2	$a = 994,2(2) \text{ pm}$ , $b = 1102,4(3) \text{ pm}$ , $c = 714,7(2) \text{ pm}$ , $V = 783,4(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{Na}_5\text{Yb}(\text{CO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P $\bar{4}2_1c$	$a = 759,3(2) \text{ pm}$ , $c = 1152,8(8) \text{ pm}$ , $V = 664,6(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaY}(\text{CO}_3)_4$	P $2_1/c$	$a = 1220,9(3) \text{ pm}$ , $b = 1008,5(4) \text{ pm}$ , $c = 878,3(4) \text{ pm}$ , $\beta = 90,39(3)^\circ$ $V = 1081,4(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2^\#$	orthorhombisch	$a = 643,6 \text{ pm}$ , $b = 516,1 \text{ pm}$ , $c = 721,7 \text{ pm}$ , $V = 239,1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaCe}(\text{CO}_3)_2^\#$	orthorhombisch	$a = 640,5 \text{ pm}$ , $b = 514,0 \text{ pm}$ , $c = 716,3 \text{ pm}$ , $V = 235,8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaPr}(\text{CO}_3)_2^\#$	orthorhombisch	$a = 638,1 \text{ pm}$ , $b = 512,5 \text{ pm}$ , $c = 713,6 \text{ pm}$ , $V = 233,4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2^\#$	orthorhombisch	$a = 634,6 \text{ pm}$ , $b = 509,7 \text{ pm}$ , $c = 706,8 \text{ pm}$ , $V = 228,6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaSm}(\text{CO}_3)_2^\#$	orthorhombisch	$a = 632,4 \text{ pm}$ , $b = 507,9 \text{ pm}$ , $c = 702,6 \text{ pm}$ , $V = 225,7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaTb}(\text{CO}_3)_2^\#$	P $2_1/c$	$a = 626,6 \text{ pm}$ , $b = 1318,6 \text{ pm}$ , $c = 616,9 \text{ pm}$ , $\beta = 102,89^\circ$ $V = 497,0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaDy}(\text{CO}_3)_2^\#$	P $2_1/c$	$a = 623,8 \text{ pm}$ , $b = 1314,6 \text{ pm}$ , $c = 615,1 \text{ pm}$ , $\beta = 102,82^\circ$ $V = 491,8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaHo}(\text{CO}_3)_2^\#$	P $2_1/c$	$a = 622,4 \text{ pm}$ , $b = 1310,0 \text{ pm}$ , $c = 613,8 \text{ pm}$ , $\beta = 102,73^\circ$ $V = 488,2 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaY}(\text{CO}_3)_2^\#$	P $2_1/c$	$a = 622,2 \text{ pm}$ , $b = 1310,6 \text{ pm}$ , $c = 614,0 \text{ pm}$ , $\beta = 102,70^\circ$ $V = 488,4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaEr}(\text{CO}_3)_2^\#$	P $2_1/c$	$a = 620,6 \text{ pm}$ , $b = 1306,5 \text{ pm}$ , $c = 612,4 \text{ pm}$ , $\beta = 102,68^\circ$ $V = 484,4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaTm}(\text{CO}_3)_2^\#$	P $2_1/c$	$a = 618,6 \text{ pm}$ , $b = 1302,0 \text{ pm}$ , $c = 611,4 \text{ pm}$ , $\beta = 102,65^\circ$ $V = 480,5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaYb}(\text{CO}_3)_2^\#$	P $2_1/c$	$a = 616,0 \text{ pm}$ , $b = 1297,8 \text{ pm}$ , $c = 610,0 \text{ pm}$ ,

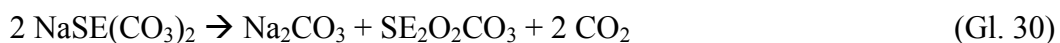


Verbindung	Kristallsystem	Gitterkonstanten
		$\beta = 102,58^\circ$ $V = 476,0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{NaLu}(\text{CO}_3)_2^\#$	$P 2_1/c$	$a = 615,0 \text{ pm}$ , $b = 1294,1 \text{ pm}$ , $c = 608,9 \text{ pm}$ , $\beta = 102,46^\circ$ $V = 474,2 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{Na}_6[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$P \bar{1}$	$a = 953(2) \text{ pm}$ , $b = 984(2) \text{ pm}$ , $c = 1358(3) \text{ pm}$ , $\alpha = 90,4(2)^\circ$ , $\beta = 104,5(2)^\circ$ , $\gamma = 95,4(2)^\circ$ $V = 1226 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Der thermische Abbau von  $\text{NaY}(\text{CO}_3)_4$  vollzieht sich in einem Schritt zwischen  $300^\circ\text{C} - 650^\circ\text{C}$ :



$\text{Na}_5\text{Yb}(\text{CO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  verliert zuerst Kristallwasser. Der Rückstand,  $\text{NaYb}(\text{CO}_3)_4$ , wurde mittels Pulverdiffraktometrie untersucht, und es wird vermutet, dass es sich hierbei um den Strukturtyp von  $\text{NaY}(\text{CO}_3)_4$  handelt. AWALEH et al. konnten aber aufgrund der mangelnden Kristallinität der Zwischenstufe keine Bestimmung der Gitterkonstanten vornehmen. Von SEIDEL und SCHWEER <sup>[102]</sup> wurden dann die Verbindungen des Typs  $\text{NaSE}(\text{CO}_3)_2$  mit  $\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Ho}$  im Schutzgasstrom thermisch zersetzt.



**Tab. 9** Temperaturbereiche für die einzelnen Abbaustufen der Verbindungen des Typs  $\text{NaSE}(\text{CO}_3)_2$  mit  $\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Ho}$  <sup>[102]</sup>

SE	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3
La	$400^\circ\text{C} - 540^\circ\text{C}$	$540^\circ\text{C} - 810^\circ\text{C}$	$810^\circ\text{C} - 1300^\circ\text{C}$
Ce	$380^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$	$500^\circ\text{C} - 570^\circ\text{C}$	$570^\circ\text{C} - 1250^\circ\text{C}$
Ho	$350^\circ\text{C} - 480^\circ\text{C}$	$480^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C}$	$550^\circ\text{C} - 1150^\circ\text{C}$

Als natürliches Mineral kommt *PETERSENIT* [ $\text{Na}_4\text{SE}_2(\text{CO}_3)_5$ ] vor, welches im Poudrett-Steinbruch in der Region Mt. Saint-Hilaire, Quebec, <sup>[103]</sup> gefunden wurde und mit den Gitterkonstanten  $a = 2087,2(4) \text{ pm}$ ,  $b = 636,7(1) \text{ pm}$ ,  $c = 1060,1(2) \text{ pm}$ ,  $\beta = 120,50(1)^\circ$  und  $V = 1213,9(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  kristallisiert. Es ist sehr spröde

und sehr weich (Mohs'sche Härte 3). Die chemische Analyse ergab die Formel  $(\text{Na}_{3,75}\text{Ca}_{0,16})_{\Sigma 3,91}(\text{Ce}_{0,96}\text{La}_{0,59}\text{Nd}_{0,23}\text{Sr}_{0,11}\text{Pr}_{0,08}\text{Sm}_{0,02}\text{Ba}_{0,01})_{\Sigma 2,00}(\text{CO}_3)_5$  mit  $Z = 4$ , und es wird damit gemeinsam mit dem *REMONDIT*  $(\text{Na}_3(\text{Ca,Ce,La,Na,Sr})_3(\text{CO}_3)_5)$  der Gruppe der *BURBANKITE*,  $(\text{Na,Ca})_3(\text{Sr,Ba,Ce})_3(\text{CO}_3)_5$ , zugerechnet. Obwohl in den Präzessionsaufnahmen eine deutliche, hexagonale Subzelle zu sehen war, die dem *BURBANKIT* und dem *REMONDIT* ähnlich war, entschieden sich die Autoren für die monokline Superzelle. Entscheidend verändert sich vom *BURBANKIT* und *REMONDIT* zum *PETERSENIT* die Koordination der Kationenlagen. Das Verhältnis der achtfach koordinierten Kationen auf den Natriumlagen und der zehnfach koordinierten Kationen auf den Cerlagen verschiebt sich von 1:1 im *BURBANKIT* und *REMONDIT* zu 2:1 im *PETERSENIT*.

Von den ternären Kaliumverbindungen erhielten KALZ und SEIDEL <sup>[104]</sup> aus den wasserhaltigen Carbonaten  $\text{KSE}(\text{CO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  nur mit  $\text{SE} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$  durch Dehydratisierung bei  $350^\circ\text{C}$  unter Kohlendioxid drücken zwischen 2000 und 3000 bar die wasserfreien Carbonate  $\text{KSE}(\text{CO}_3)_2$ . Die Synthese der Präparate mit  $\text{SE} = \text{Sm} - \text{Lu}$  und  $\text{Y}$  war nur über die Umsetzung der Seltenerdoxalate möglich. Die Schwierigkeiten beim Verreiben der Edukte wurden umgangen, indem an Stelle des Kaliumcarbonats Kaliumoxalat mit den Seltenerdoxalaten verrieben wurde. Die günstige Reaktionstemperatur steigt dabei auf  $500^\circ\text{C}$  bis  $600^\circ\text{C}$  an, dafür fällt aber im Gegenzug der notwendige Druck auf 1000 bis 2000 bar ab. Die ternären Kaliumcarbonate der Elemente Lanthan bis Neodym kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem, während jene der Elemente Samarium bis Lutetium und Yttrium im monoklinen Kristallsystem kristallisieren.

**Tab. 10: Kristallsystem und Zellparameter der ternären Kalium-Seltenerdcarbonate aus Pulverdaten (<sup>#</sup> = angegebene Raumgruppe aus Einkristalldaten <sup>[105]</sup>, restliche ohne Angabe von Raumgruppen aus Pulverdaten)**

Verbindung	Kristallsystem	Zellparameter
$\text{KLa}(\text{CO}_3)_2$	orthorhombisch	$a = 494 \text{ pm}, b = 657 \text{ pm}, c = 862 \text{ pm}, V = 279,76 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{KCe}(\text{CO}_3)_2$	orthorhombisch	$a = 491 \text{ pm}, b = 651 \text{ pm}, c = 865 \text{ pm}, V = 276,48 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{KPr}(\text{CO}_3)_2$	orthorhombisch	$a = 489 \text{ pm}, b = 648 \text{ pm}, c = 861 \text{ pm}, V = 272,82 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{KNd}(\text{CO}_3)_2$	$P \text{ mn}2_1$	$a = 486 \text{ pm}, b = 645 \text{ pm}, c = 855 \text{ pm}, V = 268,01 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{KSm}(\text{CO}_3)_2$	monoklin	$a = 859 \text{ pm}, b = 968 \text{ pm}, c = 700 \text{ pm}, \beta = 111,24^\circ$ $V = 539,72 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{KEu}(\text{CO}_3)_2$	monoklin	$a = 857 \text{ pm}, b = 959 \text{ pm}, c = 698 \text{ pm}, \beta = 111,22^\circ$ $V = 535,69 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{KGd}(\text{CO}_3)_2$	monoklin	$a = 854 \text{ pm}, b = 955 \text{ pm}, c = 697 \text{ pm}, \beta = 111,12^\circ$

Verbindung	Kristallsystem	Zellparameter
		$V = 530,38 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{KTb}(\text{CO}_3)_2$	monoklin	$a = 853 \text{ pm}, b = 953 \text{ pm}, c = 695 \text{ pm}, \beta = 111,07^\circ$ $V = 527,38 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{KDy}(\text{CO}_3)_2$	C2/c	$a = 852 \text{ pm}, b = 949 \text{ pm}, c = 694 \text{ pm}, \beta = 111,05^\circ$ $V = 523,10 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{KHo}(\text{CO}_3)_2$	monoklin	$a = 849 \text{ pm}, b = 945 \text{ pm}, c = 692 \text{ pm}, \beta = 110,97^\circ$ $V = 518,95 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{KY}(\text{CO}_3)_2$	monoklin	$a = 849 \text{ pm}, b = 945 \text{ pm}, c = 693 \text{ pm}, \beta = 111,02^\circ$ $V = 519,35 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{KEr}(\text{CO}_3)_2$	monoklin	$a = 848 \text{ pm}, b = 941 \text{ pm}, c = 690 \text{ pm}, \beta = 110,95^\circ$ $V = 514,77 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{KTm}(\text{CO}_3)_2$	monoklin	$a = 846 \text{ pm}, b = 939 \text{ pm}, c = 688 \text{ pm}, \beta = 110,90^\circ$ $V = 511,78 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{KYb}(\text{CO}_3)_2$	monoklin	$a = 846 \text{ pm}, b = 935 \text{ pm}, c = 687 \text{ pm}, \beta = 110,95^\circ$ $V = 508,21 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$\text{KLu}(\text{CO}_3)_2$	monoklin	$a = 845 \text{ pm}, b = 932 \text{ pm}, c = 686 \text{ pm}, \beta = 110,91^\circ$ $V = 505,22 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Die von SEIDEL und MEYER ET AL. <sup>[105]</sup> 1997 veröffentlichten Einkristalldaten von  $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2$  stimmen sehr gut mit den aus Pulverdaten ermittelten Gitterkonstanten überein, wobei sich die *a*-Achse verdoppelt. Die C-O-Abstände in den Carbonatgruppen stimmen mit einem durchschnittlichen Betrag von 128,2 pm mit dem von ZEEMANN <sup>[35]</sup> ermittelten Abstand, der sich als Durchschnittswert aus 34 gemittelten Kristallstrukturen ergibt, überein. Dasselbe gilt für  $\text{KDy}(\text{CO}_3)_2$ . KUTLU <sup>[106]</sup> führt in seiner Dissertation 1997, ergänzend durch Einkristalldaten belegt, aus, dass die ternären Verbindungen, wie schon aus den Pulverdaten erwartet, von Lanthan bis Neodym dem  $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2$  und von Samarium bis Lutetium einschließlich des Yttrium dem  $\text{KDy}(\text{CO}_3)_2$  isotyp sind. An dieser Stelle zu erwähnen sind die ternären Thallium-Seltenerdcarbonate <sup>[107]</sup> des Typs  $\text{TlSE}(\text{CO}_3)_2$ , die insgesamt in fünf unterschiedlichen Phasen auftreten. Von Lanthan bis Neodym wird nur eine orthorhombische Phase beobachtet, unabhängig davon, ob die Umsetzung bei 350°C oder bei 500°C geführt wurde. Die ternären Verbindungen der Seltenerdelemente von Samarium bis Ytterbium und Yttrium kristallisieren bei 500°C triklin und bei 350°C tritt bei Terbium bis Ytterbium einschließlich des Yttriums eine monokline Phase auf. Lutetium weist ebenfalls eine monokline Phase bei 350°C und eine nicht vollständig identifizierte Phase bei 500°C auf.

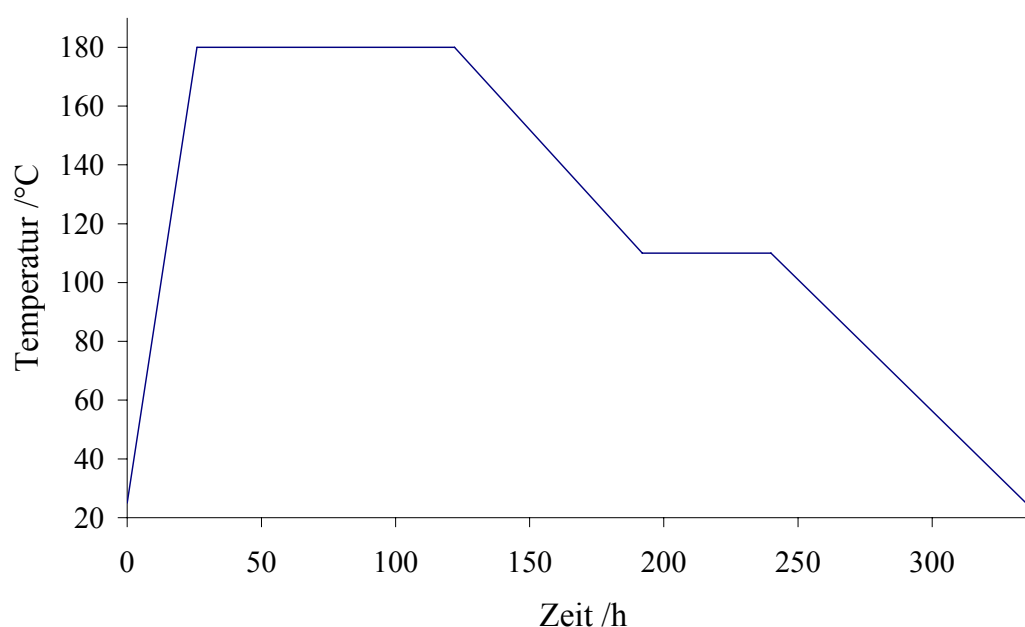
$\text{CsPr}(\text{CO}_3)_2$  <sup>[108]</sup> kristallisiert im triklinen Kristallsystem  $\text{P}\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a &= 860,2(3) \text{ pm}, & b &= 887,4(3) \text{ pm}, & c &= 892,6(3) \text{ pm}, \\ \alpha &= 98,56(2)^\circ, & \beta &= 96,19(1)^\circ, & \gamma &= 115,29(2)^\circ \end{aligned}$$

Die Cäsium- und Praseodym-Ionen liegen auf kristallographisch unabhängigen Positionen, umgeben von vier unterscheidbaren Carbonatanionen. Die Kristallstruktur bildet eine verzerrte Variante der Aragonit-Struktur<sup>[109]</sup> des  $\text{CaCO}_3$ . Mit Blick entlang der  $c$ -Achse sind abwechselnd Carbonatschichten und Kationenschichten zu beobachten, die jeweils Praseodym und Cäsium im Verhältnis 1:1 enthalten. Im Unterschied zum Aragonit sind die Carbonatanionen mit der von ihnen beschriebenen Dreiecksfläche sowohl parallel als auch nahezu senkrecht zur  $c$ -Achse angeordnet.

### 2.2.2 Darstellung von $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$

In einer Säureaufschlussbombe der Fa. Parr wurden 0,37 g (3,4 mmol) Natriumcarbonat mit 0,5 g (1,1 mmol) Terbiumnitratpentahydrat vermengt und mit 10 mL destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Danach wurde die druckfest verschlossene Aufschlussbombe dem in Abb. 14 aufgeführten Temperaturprogramm unterworfen.

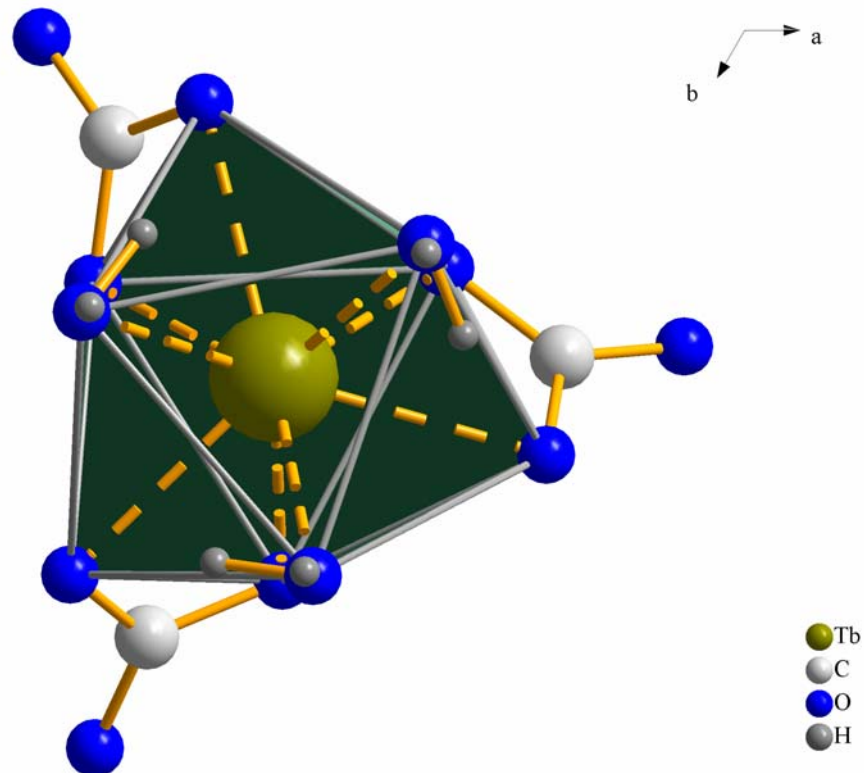


**Abb. 14:** Temperaturprogramm zur Synthese von  $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$

Von den entstandenen, farblosen Kristallen wurde ein geeigneter Einkristall unter dem Polarisationsmikroskop isoliert und mit einem STOE IPDS-I röntgenographisch untersucht.

### 2.2.3 Röntgenographische Charakterisierung und Strukturbeschreibung von $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$

$\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3$  ( $a = 1136,0(2)$  pm,  $c = 596,22(7)$  pm mit  $Z = 3$ ). Terbium wird von neun Sauerstoffatomen in Form eines Polyeders, das sich als dreifach bekapptes Prisma beschreiben lässt, koordiniert (s. Abb. 15).



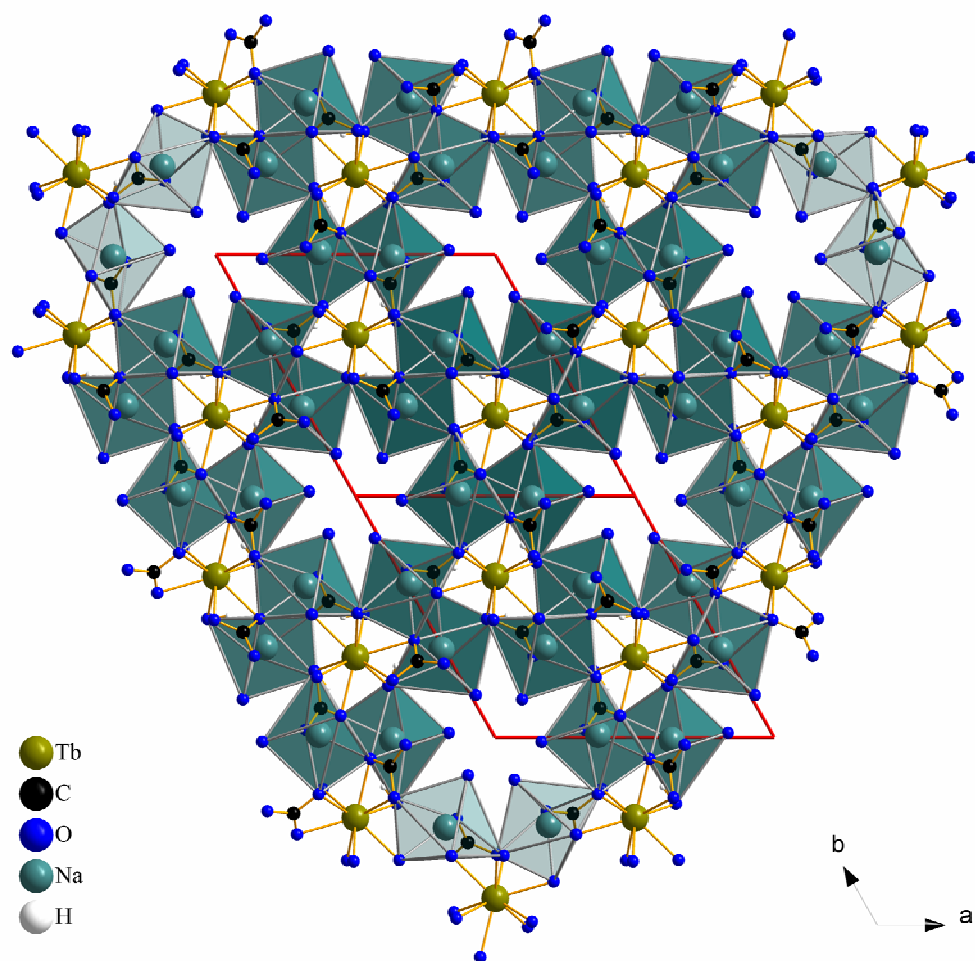
**Abb. 15 Koordinationspolyeder des Terbiums in  $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$**

Mit Blick entlang  $[001]$  führt die neunfache Koordination des Terbiums in Form des dreifach bekappten Prismas zu einem fünfeckigen Motiv, mit dem keine vollständige Raumerfüllung möglich ist. (s. Abb. 16). Die Terbium-Sauerstoff-Abstände liegen zwischen  $239,2(2)$  pm und  $242,0(2)$  pm und sind damit um drei bis fünf pm kürzer als die von Shannon<sup>[72]</sup> für Festkörper tabellierte Summe der Ionenradien ( $245,5$  pm). Drei Polyederkanten gehören zu drei je zweizählig chelatisierenden Carbonatanionen. Die drei verbleibenden Sauerstoffatome aus der Koordinationssphäre des Terbiums entsprechen Kristallwassermolekülen. Sechs weitere Polyederkanten sind gemeinsam auch den sechs Natrium-Sauerstoff-Polyedern zuzuordnen.

**Tab. 11 Kristallographische Daten von  $\text{Na}_3\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$  und ihre Bestimmung**

Summenformel	$\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$
Molmasse / g/mol	509,97
Gitterkonstanten / pm	$a = b = 1136,0(2)$ $c = 596,22(7)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	666,3(2)
Berechnete Dichte $\rho$ / $\text{g/cm}^3$	2.54155
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3$ (Nr. 173)
Messgerät	STOE IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71,073$ pm)
Messtemperatur / K	293 K
Messbereich	$4^\circ < 2\theta < 59^\circ$
Index-Bereich	$-15 \leq h \leq 14$ ; $-15 \leq k \leq 15$ ; $-8 \leq l \leq 7$
F(000)	484
Absorptionskorrektur	numerisch
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	5,485
Zahl der gemessenen Reflexe	6003
davon symmetrieunabhängig	1201
beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	1071
Daten / Parameter	1201 / 74
$R_{\text{int}}$	0,0365
Strukturbestimmung	SHELXS-97 <sup>[30]</sup> , SHELXL-97 <sup>[31]</sup>
Streufaktoren	International Tables Vol. C <sup>[36]</sup>
goodness of fit	1,087
R1 [ $(I_0 > 2\sigma(I))$ ; alle Daten]	0,0349; 0,0299
wR2 [ $(I_0 > 2\sigma(I))$ ; alle Daten]	0,0715; 0,0703
Flack(x)	-0.0133(275)

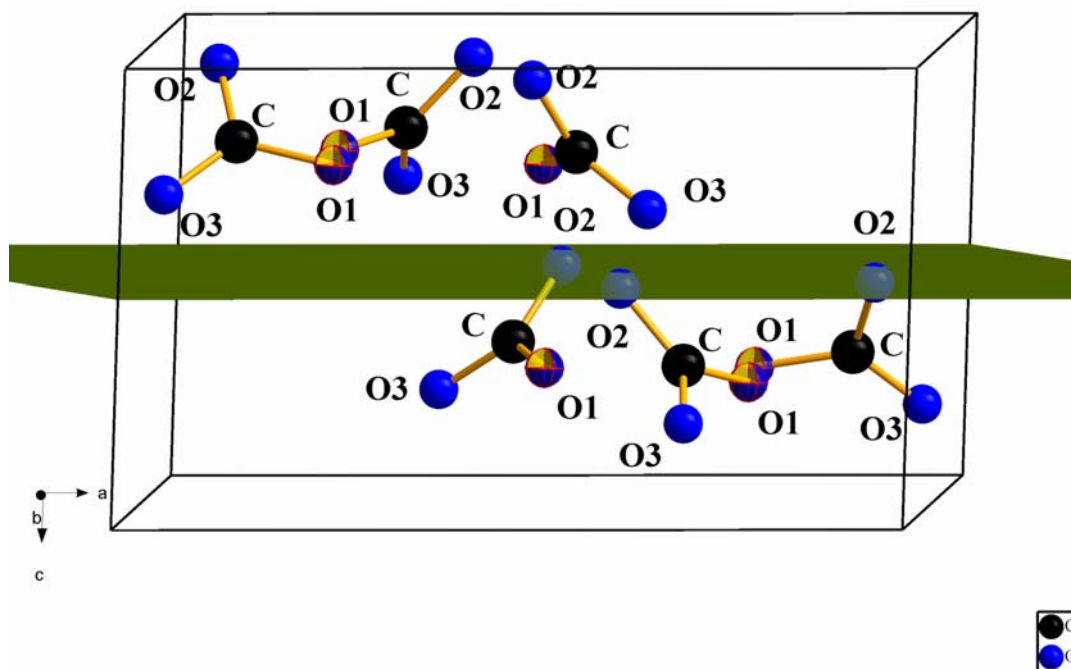
Das verbleibende dritte Sauerstoffatom des Carbonatanions gehört zur Koordinationssphäre des nächsten Natriumsauerstoff-Polyeders. Dadurch entsteht zu einem der sechs kantenverknüpften Natrium-Sauerstoffpolyeder eine Eckenverknüpfung und zum nächsten Terbium-Sauerstoffpolyeder wiederum eine Kantenverknüpfung. Natrium ist von sechs (4+2) Sauerstoffatomen umgeben, wodurch eine Abweichung vom Motiv eines idealen Oktaeders resultiert. Die Natrium-Sauerstoff-Polyeder sind jeweils über O2 eckenverknüpft, wobei O2 zum Natrium im ersten Polyeder einen Abstand von 235,38(2) pm hat, zum Natrium im benachbarten Polyeder aber einen Abstand von 250,49(3) pm aufweist.



**Abb. 16** Elementarzelle von  $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$  mit Blick entlang  $[001]$

Die axialen Sauerstoffatome O1 und O4 sind an der Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei durch die eckenverknüpften Natrium-Sauerstoff-Polyeder gebildeten Zick-Zack-Ketten mit einem Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand von 272,62(3) pm beteiligt. Durch Packungseffekte scheint die Wasserstoffbrücke zwischen O4

und O2 stark gewinkelt, so dass diese über einer Polyederkante ausgebildet wird und der Abstand O2 und O4 mit 294,9(1) pm sehr lang ist. Der Abstand H41 zu O2 ist mit 204,5(1) pm auch sehr groß. Das Carbonation weist seine symmetriebedingt erwartete trigonal-planare Struktur auf, wobei die Winkel im Mittel exakt  $120,0^\circ$  betragen. Der Winkel  $\angle O1-C-O2$  ist mit  $116,841(7)^\circ$  gestaucht und der Winkel  $\angle O2-C-O3$  ist entsprechend mit  $122,4^\circ$  vergrößert. Der mittlere C-O Abstand beträgt  $128,7(1)^\circ$ . Der Abstand zu C-O1 ist mit 130,6(1) pm um etwa 2 pm länger als der Mittelwert und der Abstand C-O3 mit 126,9(1) pm um etwa 2 pm kürzer.



**Abb. 17**  $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ , Darstellung der in der Elementarzelle enthaltenen Carbonatgruppen und der Spiegelebene, die in der zentrosymmetrischen Raumgruppe zusätzlich zum Inversionszentrum vorhanden wäre.

In Abb. 17 sind nur die Carbonatanionen in der Elementarzelle  $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dargestellt. O1 ist zur besseren Unterscheidung farblich abgesetzt. Die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P6_3/m$  weist zusätzlich zum Inversionszentrum eine Spiegelebene auf, welche in Abb. 17 eingezeichnet ist. Deutlich ist zu erkennen, dass es O1 nicht durch Spiegelung an der Ebene ineinander überführt werden kann.



**Tab. 12: Atomabstände und ausgewählte Winkel von  $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$** 

Tb—O2	250,83(4)		
Tb—O1	239,19(2)		
Tb—O4 <sup>i</sup>	241,99(2)		
Na <sup>iii</sup> —O2	235,38(2)	$\angle \text{O1}^{\text{x}}\text{—NA—O5}$	81.406(5)
Na <sup>iv</sup> —O2	250,49(3)	$\angle \text{O1}^{\text{x}}\text{—NA—O2}^{\text{xi}}$	69.544(4)
Na <sup>v</sup> —O1	244,39(2)	$\angle \text{O1}^{\text{x}}\text{—NA—O3}^{\text{xi}}$	100.752(3)
Na—O4 <sup>iii</sup>	260,98(3)	$\angle \text{O4}^{\text{iii}}\text{—NA—O5}$	93.086(4)
Na—O5	241,94(2)	$\angle \text{O3}^{\text{xi}}\text{—NA—O4}^{\text{iii}}$	83.960(3)
Na <sup>iv</sup> —O3	236,04(3)	$\angle \text{O2}^{\text{i}}\text{—NA—O4}^{\text{iii}}$	72.695(3)
		$\angle \text{O3}^{\text{xi}}\text{—NA—O5}$	94.655(3)
		$\angle \text{O2}^{\text{xi}}\text{—NA—O3}^{\text{xi}}$	81.704(3)
C—O1	130,62(2)	$\angle \text{O1—C—O3}^{\text{ii}}$	120.738(8)°
C—O2	128,70(1)	$\angle \text{O1—C—O2}$	116.841(7)°
C—O3 <sup>ii</sup>	126,92(1)	$\angle \text{O2—C—O3}^{\text{ii}}$	122.421(6)°
O4—H41	0.97(4)	$\angle \text{O2}^{\text{i}}\text{—H41—O4}$	153.982(5314)
O4—H42	0.95(4)	$\angle \text{O1}^{\text{x}}\text{—H42—O4}$	174.725(3329)
O2—H41 <sup>ii</sup>	2.0454(651)		
O1—H42 <sup>ix</sup>	1.7763(373)		
O1—O4 <sup>vi</sup>	272,62(3)		
O2—O4 <sup>i</sup>	294,90(2)		

## 2.3 Selten-Erd-Isonicotinate

### 2.3.1 Einleitung

Die Seltenerdisonicotinate können in zwei Typen unterteilt werden. In Verbindungen des Typ I koordiniert die Isonicotinsäure zweizählig verbrückend. In Verbindungen des Typ II koordinieren zwei Isonicotinsäuremoleküle zweizählig verbrückend sowie ein Isonicotinsäuremolekül zweizählig chelatisierend am Seltenerdion koordiniert. Der Typ II kristallisiert in der Raumgruppe C2/c, der Typ I kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c. In allen Fällen wird die C. N. 8 für das Seltenerdion beobachtet.

Tab. 13 Verbindungen des Typs [Se(i-nicA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

Seltenerdverb.	RG	Gitterkonstanten
La(i-nicA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>[123]</sup>	P2 <sub>1</sub> /c	a=974,7(4) pm, b=1990,4(7) pm, c=1161,3(4) pm, β=111,76(0)°
Ce(i-nicA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>[124]</sup>	P2 <sub>1</sub> /c	a=971,2(1) pm, b=1983,3(4) pm, c=1161,6(2) pm, β=111,89(3)°
Nd(i-nicA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>[125]</sup>	P2 <sub>1</sub> /c	a=968,9(4) pm, b=1978,3(9) pm, c=1164,2(6) pm, β=112,11(0)°
Sm(i-nicA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>[126]</sup>	P2 <sub>1</sub> /c	a=947,9(1) pm, b=1898,6(3) pm, c=1076,2(1) pm, β=92,3(0)°
Eu(i-nicA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>[127]</sup>	P2 <sub>1</sub> /c	a=948,6(1) pm, b=19897,4(4) pm, c=1075,9(2) pm, β=92,48(3)°
Gd(i-nicA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>[128]</sup>	C2/c	a=2025,1(1) pm, b=1162,0(2) pm, c=982,4(0) pm, β=115,50(0)°
Tb(i-nicA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>[124]</sup>	C2/c	a=2025,3(1) pm, b=1158,4(2) pm, c=983,9(2) pm, β=115,64(3)°
Dy(i-nicA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>[129]</sup>	C2/c	a=2024,3(9) pm, b=1157,6(5) pm, c=983,4(4)(2) pm, β=115,60(0)°
Er(i-nicA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>[130]</sup>	C2/c	a=2040,0 pm, b=1148,0 pm, c=973,0 pm, β=114,0°

Charakteristisches Strukturmotiv dieser Seltenerdisonicotinate ist eine eindimensionale Verknüpfung zu einer Kette in Richtung [100]. Im Typ I bilden die verbrückenden Isonicotinate eine Zickzackkette, durch die eine gemittelte Ebene durch die Seltenerd kationen gelegt werden kann. Senkrecht zu dieser Ebene befinden sich alternierend die chelatisierenden Isonicotinate. Die Seltenerd kationen bilden mit Blick entlang [100] ein Sechseck, in dessen Schwerpunkt wieder eine eindimensionale Seltenerdisonicotinat kette verläuft (s. Abb. 43, S. 110). Die am Seltenerdion koordinierenden Wassermoleküle bilden nach L. MA et al.<sup>[124]</sup>

Wasserstoffbrücken zu den Stickstoffatomen der Isonicotinate der nächsten eindimensionalen Kette aus. Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen entstanden aus der Überlegung heraus, das verbrückende Element gegen ein räumlich anspruchvolles Anion wie im Fall der Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicO})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$  <sup>[131]</sup> oder gegen einen anionischen Übergangsmetallkomplex auszutauschen. Im Rahmen der Präparation unternommene Versuche mit Quecksilber(II)-Perchlorat,  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und mit  $\text{AgSCN}$  scheiterten, da sich die eingesetzten Salze in ihre Bestandteile zersetzten und das elementare Metall (Hg, Ag) abgeschieden wurde. Also wurde versucht, die Azophilie des Quecksilberkations zu erhöhen, indem durch einen Überschuss an Iodid das Tetraiodomercuratanion erzeugt wurde, das in Nessler's Reagenz zu der Verbindung  $[\text{HgNHg}]\text{I}_2$  führt.

### 2.3.2 Darstellung der Verbindungen des Typs

#### $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

Da sich die Isonicotinsäure in der Schmelze ab ca. 190°C zersetzt, wurde bei 180°C und im wässrigen Medium gearbeitet. Da die Seltenerdisonicotinate in Wasser schwerlösliche Niederschläge bilden, wurden die Versuche in der PARR-Bombe durchgeführt. Als Ausgangssubstanzen wurden die wasserhaltigen Seltenerd-nitrate von La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y, Yb verwendet. Das Molverhältnis von rotem Quecksilberdiiodid zu Natriumiodid wurde so gewählt, dass sich das Tetraiodomercuratanion bildet. Für einen typischen Ansatz wurden 0,5 g (1,2 mmol)  $\text{Tb}(\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0,55 g (1,2 mmol)  $\text{HgI}_2$  mit 0,36 g (2,4 mmol)  $\text{NaI}$  und 2,93 g (23,8 mmol) Isonicotinsäure versetzt und dem in Abb. 14 (S. 60) dargestellten Temperaturprogramm unterworfen. Beim Ansetzen löste sich das rote Quecksilberiodid nach Zugabe des Natriumiodids rückstandsfrei auf, ebenso wie die gut wasserlöslichen Seltenerd-nitrate. Die Isonicotinsäure wurde in einem großzügigen Überschuss eingesetzt. Bei Versuchen mit geringeren Mengen an Isonicotinsäure wurde nur ein röntgenamorphes Pulver erhalten. Die aus den Ansätzen mit einem Molverhältnis von ca. 1:20 erhaltenen Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  wurden röntgenographisch, spektroskopisch und thermoanalytisch charakterisiert.

### 2.3.3 Röntgenographische Charakterisierung und Strukturbeschreibung von $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ mit La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y, Yb

Die in Tab. 14 aufgeführten Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  und die Gitterparameter a, b, c nehmen mit steigender Ordnungszahl für das Seltenerd-kation ab (Abb.

18 - Abb. 20). Sie folgen damit dem Verhalten der von SHANNON tabellierten Ionenradien für die dreiwertigen Seltenerd-kationen (Lanthanidenkontraktion). Einzig die Gitterparameter a und b zeigen eine Anomalie beim Praseodym, das einen scheinbar größeren Ionenradius als Neodym aufweist. Für die Gitterkonstante c ist die Reihe streng erfüllt. Die Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  nehmen mit steigender Ordnungszahl des Seltenerd-kations zu (Abb. 21, Abb. 22). Der Winkel  $\alpha$  weicht hier beim Praseodym,  $\beta$  beim Neodym ab. Der Winkel  $\gamma$  (Abb. 23) wiederum nimmt mit steigender Ordnungszahl entsprechend der Abnahme der Ionenradien ab. Das Zellvolumen V (Abb. 24) verhält sich analog den Gitterkonstanten a und b und zeigt nur eine Abweichung beim Praseodym und täuscht einen kleineren Ionenradius vor.

**Tab. 14 Zellparameter von  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y, Yb**

SE	a / pm	b / pm	c / pm	a / °	b / °	g / °	V / $10^{-6}$ pm
La	965,7(1)	1182,0(2)	1456,3(2)	101,42(2)	95,69(1)	113,76(1)	1461,4(1)
Pr	959,9(2)	1172,9(2)	1452,5(3)	101,70(2)	95,72(2)	113,07(2)	1443,9(2)
Nd	962,1(1)	1175,0(1)	1451,6(1)	101,63(1)	95,88(1)	113,01(1)	1449,2(1)
Sm	956,8(1)	1167,3(2)	1445,5(2)	101,77(2)	95,85(2)	112,57(1)	1430,4(1)
Tb	953,2(1)	1162,2(2)	1443,1(2)	102,04(1)	95,92(1)	112,00(1)	1420,4(2)
Er	947,5(1)	1156,1(2)	1438,6(2)	102,26(2)	95,94(2)	111,71(1)	1401,5(2)
Y	952,0(2)	1159,8(2)	1441,6(2)	102,23(1)	96,02(1)	111,86(1)	1414,1(2)
Yb	944,2(1)	1151,2(2)	1435,5(2)	102,43(2)	95,89(2)	111,46(1)	1389,7(1)

**Tab. 15 Kristallographische Daten von [La(i-nicA)<sub>2</sub>(i-nicAH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][HgI<sub>3</sub>] und ihre Bestimmung**

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> HgI <sub>3</sub> LaN <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Molmasse / g/mol	2245,08
Gitterkonstanten / pm	a = 965,71(11) b = 1182,00(15) c = 1456,39(20) α = 101,42(2) β = 95,69(1) γ = 113,76(1)
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> ·pm <sup>3</sup>	1461,5(3)
Berechnete Dichte ρ / g/cm <sup>3</sup>	2,551
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo–Kα (λ = 71,073 pm)
Messtemperatur / K	293 K
Messbereich	2,35° < θ < 28,16°
Index-Bereich	-11 ≤ h ≤ 12 ; -15 ≤ k ≤ 15 ; -19 ≤ l ≤ 19
F(000)	1010,0
μ / mm <sup>-1</sup>	9,898
Zahl der gemessenen Reflexe	17659
davon symmetrieunabhängig	6546
beobachtete Reflexe [I <sub>0</sub> > 2s(I)]	2914
Daten / Parameter	20:1
R <sub>int</sub>	0,0876
Strukturbestimmung	SHELXS-97 <sup>[30]</sup> , SHELXL-97 <sup>[31]</sup>
Streu Faktoren	International Tables Vol. C <sup>[36]</sup>
goodness of fit	0,838
R1 [(I <sub>0</sub> > 2s(I)); alle Daten]	0,0673; 0,1548
wR2 [(I <sub>0</sub> > 2s(I)); alle Daten]	0,1412; 0,1719

**Tab. 16 Kristallographische Daten von  $[\text{Pr}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  und ihre Bestimmung**

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{HgI}_3\text{N}_3\text{O}_8\text{Pr}$
Molmasse / g/mol	2249,08
Gitterkonstanten / pm	a = 959,90(15) b = 1173,0(2) c = 1452,5(3) $\alpha = 101,70(2)$ $\beta = 95,72(2)$ $\gamma = 113,07(2)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	1444,0(4)
Berechnete Dichte $\rho$ / $\text{g/cm}^3$	2,586
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71,073$ pm)
Messtemperatur / K	293 K
Messbereich	$2,34^\circ < \theta < 28,10$
Index-Bereich	$-11 \leq h \leq 11$ ; $-15 \leq k \leq -15$ ; $-19 \leq l \leq 19$
F(000)	1014,0
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	10,225
Zahl der gemessenen Reflexe	17014
davon symmetrieunabhängig	6417
beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2s(I)$ ]	3240
Daten / Parameter	19:1
$R_{\text{int}}$	0,0876
Strukturbestimmung	SHELXS-97 <sup>[30]</sup> , SHELXL-97 <sup>[31]</sup>
Streufaktoren	International Tables Vol. C <sup>[36]</sup>
goodness of fit	0,979
R1 [ $(I_0 > 2s(I))$ ; alle Daten]	0,0809; 0,1488
wR2 [ $(I_0 > 2s(I))$ ; alle Daten]	0,2066; 0,2309

**Tab. 17 Kristallographische Daten von [Nd(i-nicA)<sub>2</sub>(i-nicAH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][HgI<sub>3</sub>] und ihre Bestimmung**

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> HgI <sub>3</sub> N <sub>3</sub> NdO <sub>8</sub>
Molmasse / g/mol	2255,74
Gitterkonstanten / pm	a = 962,05(8) b = 1175,02(11) c = 1451,66(12) α = 101,63(1) β = 95,88(1) γ = 113,01(1)
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> ·pm <sup>3</sup>	1449,21(895)
Berechnete Dichte ρ / g/cm <sup>3</sup>	2,585
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo–Kα (λ = 71,073 pm)
Messtemperatur / K	293 K
Messbereich	2,50° < θ < 28,01°
Index-Bereich	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19
F(000)	1016
μ / mm <sup>-1</sup>	10,299
Zahl der gemessenen Reflexe	12691
davon symmetrieunabhängig	6451
beobachtete Reflexe [I <sub>0</sub> > 2s(I)]	5519
Daten / Parameter	17:1
R <sub>int</sub>	0,0360
Strukturbestimmung	SHELXS-97 <sup>[30]</sup> , SHELXL-97 <sup>[31]</sup>
Streu Faktoren	International Tables Vol. C <sup>[36]</sup>
goodness of fit	1,059
R1 [(I <sub>0</sub> > 2s(I)); alle Daten]	0,0913; 0,0979
wR2 [(I <sub>0</sub> > 2s(I)); alle Daten]	0,2273; 0,2343

**Tab. 18 Kristallographische Daten von [Sm(i-nicA)<sub>2</sub>(i-nicAH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][HgI<sub>3</sub>] und ihre Bestimmung**

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> HgI <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Sm
Molmasse / g/mol	2267,96
Gitterkonstanten / pm	a = 956,84(13) b = 1167,39(17) c = 1445,57(24) α = 101,77(2) β = 95,85(2) γ = 112,57(1)
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> ·pm <sup>3</sup>	1430,43(1414)
Berechnete Dichte ρ / g/cm <sup>3</sup>	2,633
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo–Kα (λ = 71,073 pm)
Messtemperatur / K	293 K
Messbereich	2,35° < θ < 28,19°
Index-Bereich	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19
F(000)	1020
μ / mm <sup>-1</sup>	10,67
Zahl der gemessenen Reflexe	17302
davon symmetrieunabhängig	6404
beobachtete Reflexe [I <sub>0</sub> > 2s(I)]	4228
Daten / Parameter	13:1
R <sub>int</sub>	0,0927
Strukturbestimmung	SHELXS-97 <sup>[30]</sup> , SHELXL-97 <sup>[31]</sup>
Streu Faktoren	International Tables Vol. C <sup>[36]</sup>
goodness of fit	0,939
R1 [(I <sub>0</sub> > 2s(I)); alle Daten]	0,0731; 0,1054
wR2 [(I <sub>0</sub> > 2s(I)); alle Daten]	0,1730; 0,1921



**Tab. 19 Kristallographische Daten von [Tb(i-nicA)<sub>2</sub>(i-nicAH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][HgI<sub>3</sub>] und ihre Bestimmung**

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> HgI <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Tb
Molmasse / g/mol	2285,1
Gitterkonstanten / pm	a = 953,21(11) b = 1162,21(16) c = 1443,14(19) α = 102,04(1) β = 95,92(1) γ = 112,00(1)
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> ·pm <sup>3</sup>	1420,44(1233)
Berechnete Dichte ρ / g/cm <sup>3</sup>	2,671
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo–Kα (λ = 71,073 pm)
Messtemperatur / K	293 K
Messbereich	2,35° < θ < 28,13°
Index-Bereich	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19
F(000)	1026
μ / mm <sup>-1</sup>	11,169
Zahl der gemessenen Reflexe	17097
davon symmetrieunabhängig	6308
beobachtete Reflexe [I <sub>0</sub> > 2s(I)]	4158
Daten / Parameter	13:1
R <sub>int</sub>	0,0701
Strukturbestimmung	SHELXS-97 <sup>[30]</sup> , SHELXL-97 <sup>[31]</sup>
Streu Faktoren	International Tables Vol. C <sup>[36]</sup>
goodness of fit	0,898
R1 [(I <sub>0</sub> > 2s(I)); alle Daten]	0,0502; 0,0878
wR2 [(I <sub>0</sub> > 2s(I)); alle Daten]	0,1067; 0,1191

**Tab. 20 Kristallographische Daten von [Er(i-nicA)<sub>2</sub>(i-nicAH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][HgI<sub>3</sub>] und ihre Bestimmung**

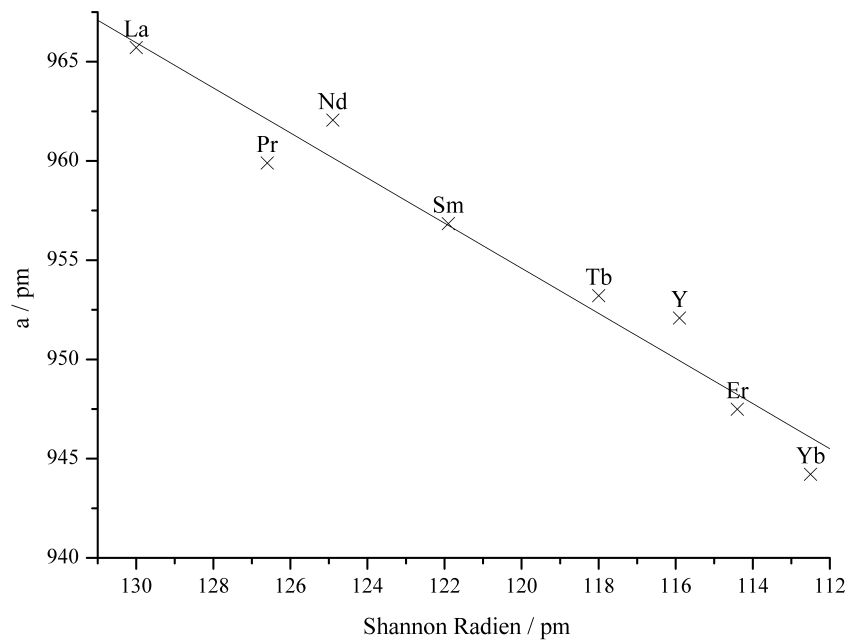
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ErHgI <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Molmasse / g/mol	2301,78
Gitterkonstanten / pm	a = 947,49(12) b = 1156,04(16) c = 1438,63(20) α = 102,26(2) β = 95,94(2) γ = 111,71(1)
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> ·pm <sup>3</sup>	1401,51(1297)
Berechnete Dichte ρ / g/cm <sup>3</sup>	2,727
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo–Kα (λ = 71,073 pm)
Messtemperatur / K	293 K
Messbereich	2,39° < θ < 28,13°
Index-Bereich	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 18
F(000)	1032
μ / mm <sup>-1</sup>	11,791
Zahl der gemessenen Reflexe	16904
davon symmetrieunabhängig	6253
beobachtete Reflexe [I <sub>0</sub> > 2s(I)]	4855
Daten / Parameter	14:1
R <sub>int</sub>	0,0639
Strukturbestimmung	SHELXS-97 <sup>[30]</sup> , SHELXL-97 <sup>[31]</sup>
Streu Faktoren	International Tables Vol. C <sup>[36]</sup>
goodness of fit	1,001
R1 [(I <sub>0</sub> > 2s(I)); alle Daten]	0,0631; 0,0794
wR2 [(I <sub>0</sub> > 2s(I)); alle Daten]	0,1513; 0,1599

**Tab. 21 Kristallographische Daten von  $[Y(i\text{-nicA})_2(i\text{-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  und ihre Bestimmung**

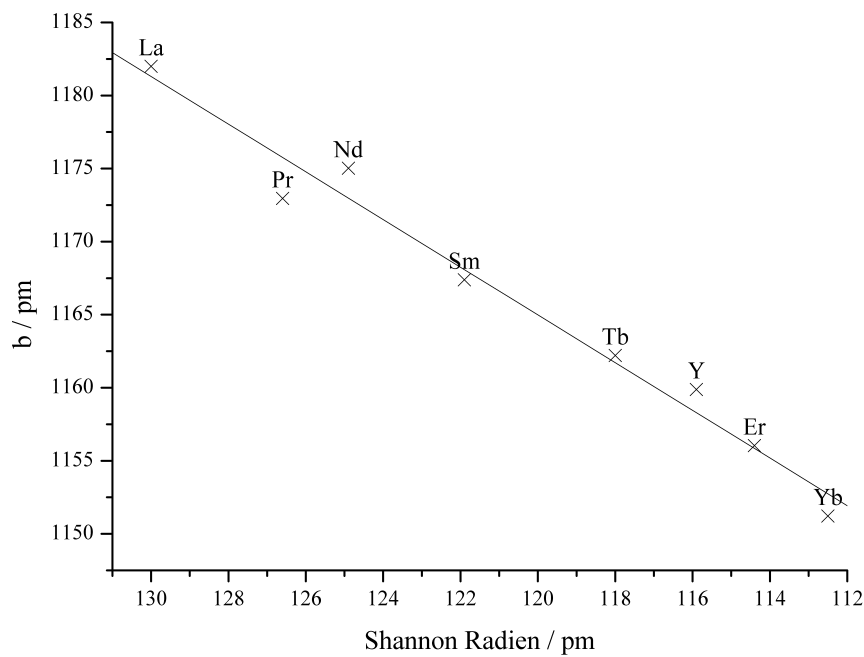
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{HgI}_3\text{N}_3\text{O}_8\text{Y}$
Molmasse / g/mol	2145,08
Gitterkonstanten / pm	a = 952,09(15) b = 1159,88(18) c = 1441,62(22) $\alpha = 102,23(1)$ $\beta = 96,02(1)$ $\gamma = 111,86(19)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	1414,07(1002)
Berechnete Dichte $\rho$ / $\text{g/cm}^3$	2,519
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71,073$ pm)
Messtemperatur / K	293 K
Messbereich	$1,48^\circ < \theta < 27,30^\circ$
Index-Bereich	$-10 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 13, -18 \leq l \leq 18$
F(000)	974
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	10,781
Zahl der gemessenen Reflexe	18026
davon symmetrieunabhängig	6278
beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2s(I)$ ]	3942
Daten / Parameter	12:1
$R_{\text{int}}$	0,1143
Strukturbestimmung	SHELXS-97 <sup>[30]</sup> , SHELXL-97 <sup>[31]</sup>
Streufaktoren	International Tables Vol. C <sup>[36]</sup>
goodness of fit	0,97
R1 [ $(I_0 > 2s(I))$ ; alle Daten]	0,0736; 0,1057
wR2 [ $(I_0 > 2s(I))$ ; alle Daten]	0,1865; 0,2171

**Tab. 22 Kristallographische Daten von  $[\text{Yb}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  und ihre Bestimmung**

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{HgI}_3\text{N}_3\text{O}_8\text{Yb}$
Molmasse / g/mol	2313,34
Gitterkonstanten / pm	a = 944,21(13) b = 1151,22(15) c = 1435,55(22) $\alpha = 102,43(2)$ $\beta = 95,89(2)$ $\gamma = 111,46(1)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	1389,69(1316)
Berechnete Dichte $\rho$ / $\text{g/cm}^3$	2,764
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71,073$ pm)
Messtemperatur / K	293 K
Messbereich	$2,37^\circ < \theta < 28,13^\circ$
Index-Bereich	$-11 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, -19 \leq l \leq 19$
F(000)	1036
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	12,237
Zahl der gemessenen Reflexe	16803
davon symmetrieunabhängig	6219
beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2s(I)$ ]	4562
Daten / Parameter	1:41
$R_{\text{int}}$	0,1007
Strukturbestimmung	SHELXS-97 <sup>[30]</sup> , SHELXL-97 <sup>[31]</sup>
Streu Faktoren	International Tables Vol. C <sup>[36]</sup>
goodness of fit	0,937
R1 [ $(I_0 > 2s(I))$ ; alle Daten]	0,0615; 0,0834
wR2 [ $(I_0 > 2s(I))$ ; alle Daten]	0,1454; 0,1587



**Abb. 18** Auftragung der Shannon-Radien für SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y gegen die Gitterkonstante  $a$  für  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$



**Abb. 19** Auftragung der Shannon-Radien für SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y gegen die Gitterkonstante  $b$  für  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

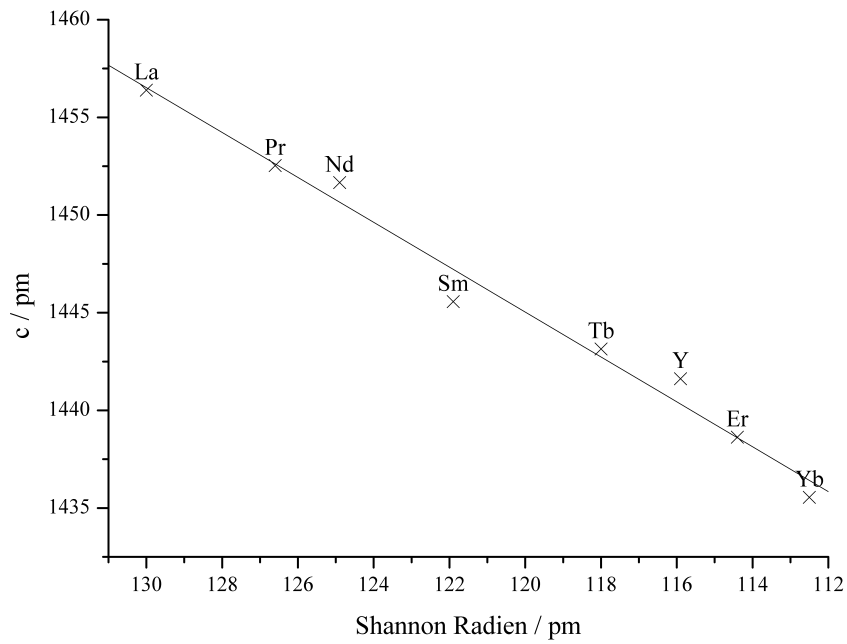


Abb. 20 Auftragung der Shannon-Radien für SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y gegen die Gitterkonstante  $c$  für  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

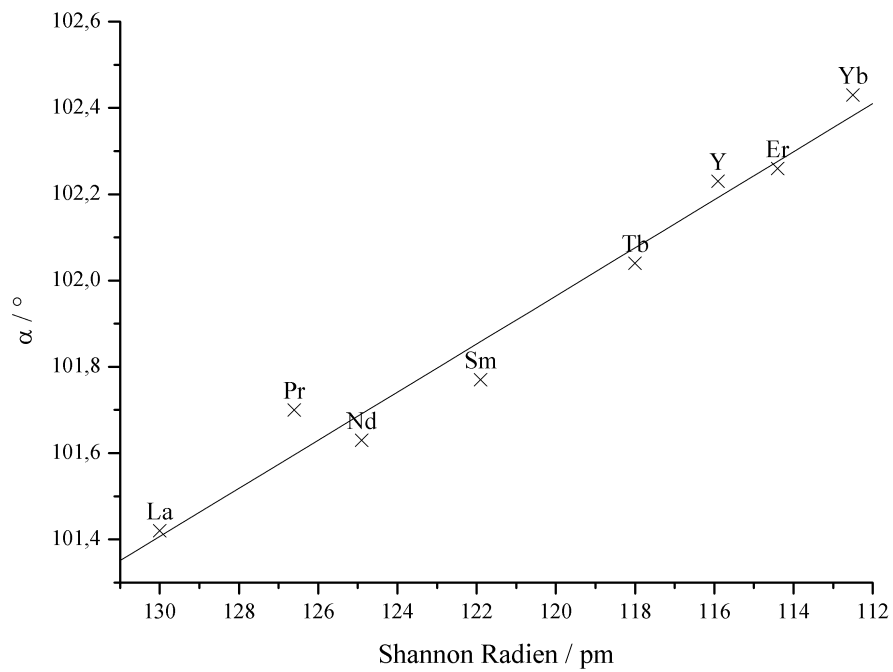
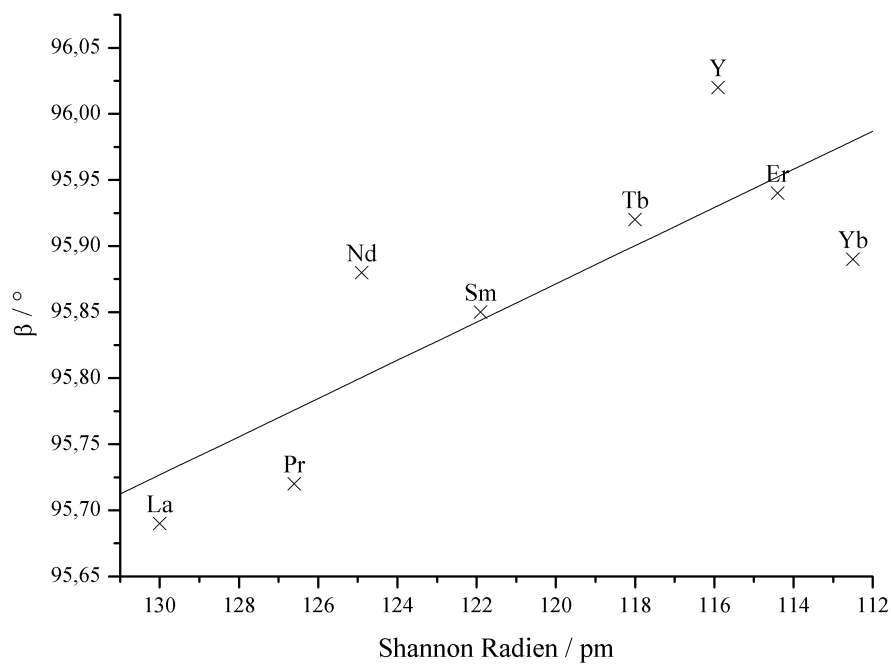
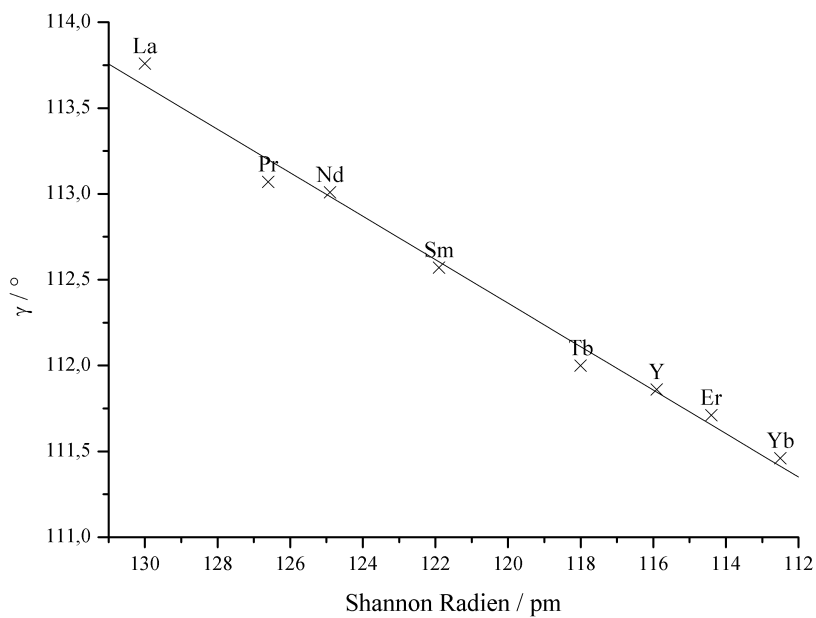


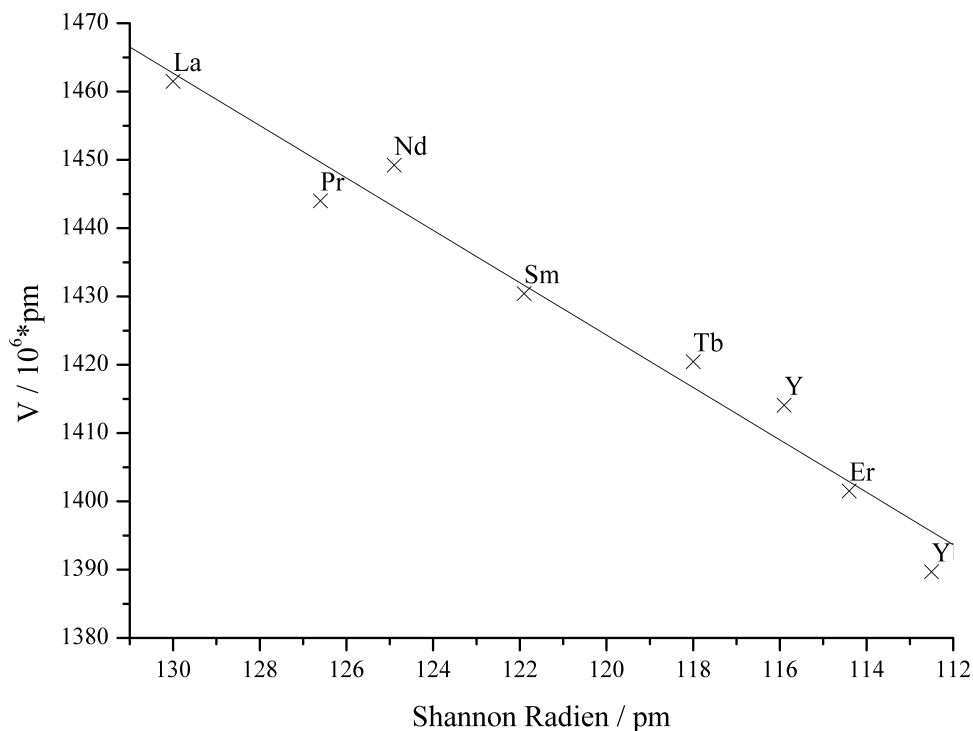
Abb. 21 Auftragung der Shannon-Radien für SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y; Yb gegen den Winkel  $\alpha$  für  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$



**Abb. 22** Auftragung der Shannon-Radien für SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y gegen den Winkel  $\beta$  für  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$



**Abb. 23** Auftragung der Shannon-Radien für SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y gegen den Winkel  $\gamma$  für  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$



**Abb. 24** Auftragung der Shannon-Radien für SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y gegen das Zellvolumen V für  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

Das Seltenerd-kation ist quadratisch antiprismatisch von Sauerstoffatomen koordiniert, also ebenfalls C.N. 8 wie bei den Verbindungen in Tab. 13 (S. 66). Davon gehören sechs Carbonylsauerstoffatome zu Isonicotinsäure und zwei Sauerstoffatome zu den beiden koordinierenden Kristallwasser-Molekülen. Die Carbonylfunktion der Isonicotinsäure koordiniert jeweils einzähnig-verbrückend an zwei Seltenerd-kationen. Dabei wechseln sich mit Blickrichtung entlang [100] eine Verbrückung über vier Isonicotinsäuremoleküle und eine mit zwei Isonicotinsäuremolekülen ab. In dem verbleibenden Raum der nur zweifach verbrückten Seltenerd-kationen befinden sich jeweils aufeinander zu gerichtet von jedem Seltenerd-kation zwei Wassermoleküle.



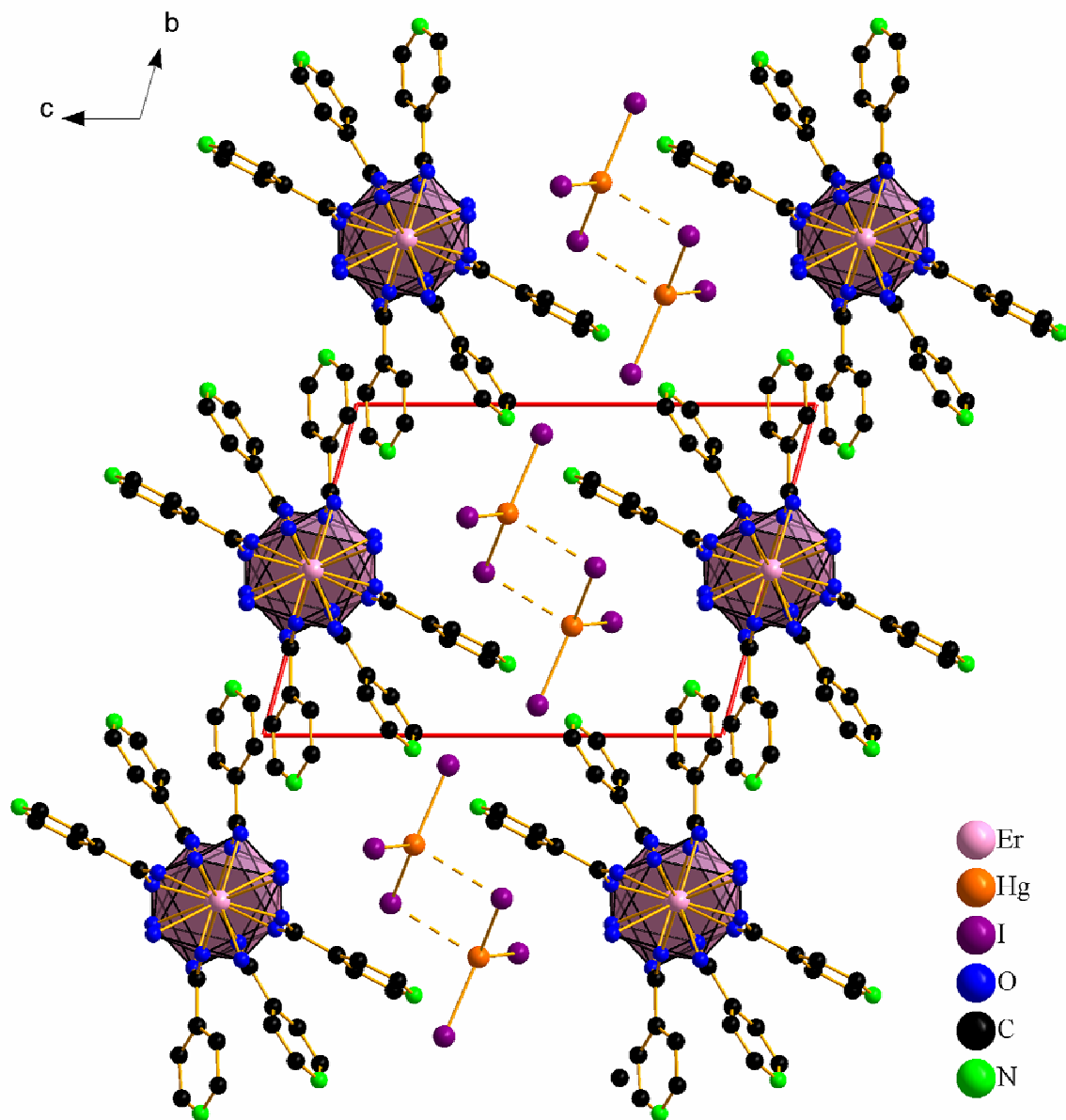


Abb. 25 Elementarzelle der Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y, Yb

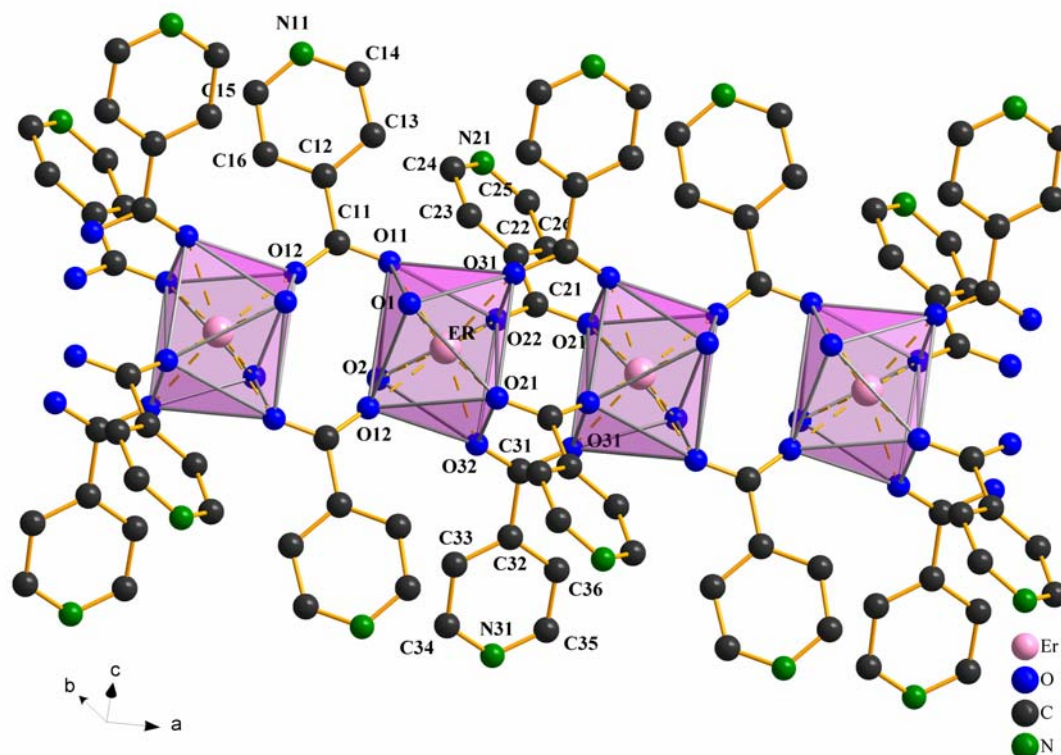


Abb. 26 Verknüpfungsschema der Isonicotinsäure an den Seltenerdionen in  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit  $\text{SE} = \text{Er}$

Tab. 23 Torsionwinkel zwischen der Carbonylfunktion  $\text{A}_n$  und dem Pyridingerüst  $\text{X}_n$  in  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

	La	Pr	Nd	Sm
A1-X1	19,456(18)	19,589(13)	20,160(9)	19,889(17)
A2-X2	23,057(6)	20,164(11)	21,839	22,130(7)
A3-X3	5,802(32)	5,182(19)	4,546	4,006(27)
	Tb	Er	Y	Yb
A1-X1	20,669(17)	20,4540	20,984(16)	20,428(11)
A2-X2	22,785(6)	23,303(4)	24,179(5)	23,000(6)
A3-X3	2,937(24)	3,6190	3,029(22)	3,678(30)

Im Zwischenraum, der von insgesamt vier verbrückenden Isonicotinsäuremolekülen ausgefüllt wird (O22, O21, O31, O32), weisen die Pyridingerüste unterschiedliche

Torsionswinkel auf (Tab. 23). Der Torsionswinkel zwischen der Carbonylfunktion des Rings mit den Atomindizes A1X1 beträgt zwischen Carbonylfunktion und Ring  $20,2^\circ$ . Für das den gleichen Zwischenraum überbrückende Isonicotinsäuremolekül mit den Atomindizes A2X2 hingegen beträgt der Torsionswinkel nur  $4,1^\circ$ . Für den Zwischenraum, in den die Kristallwasser hineinragen und der nur von den zwei kristallographisch identischen Isonicotinsäuremolekülen überbrückt wird, beträgt die Torsion ebenfalls  $22,6^\circ$ .

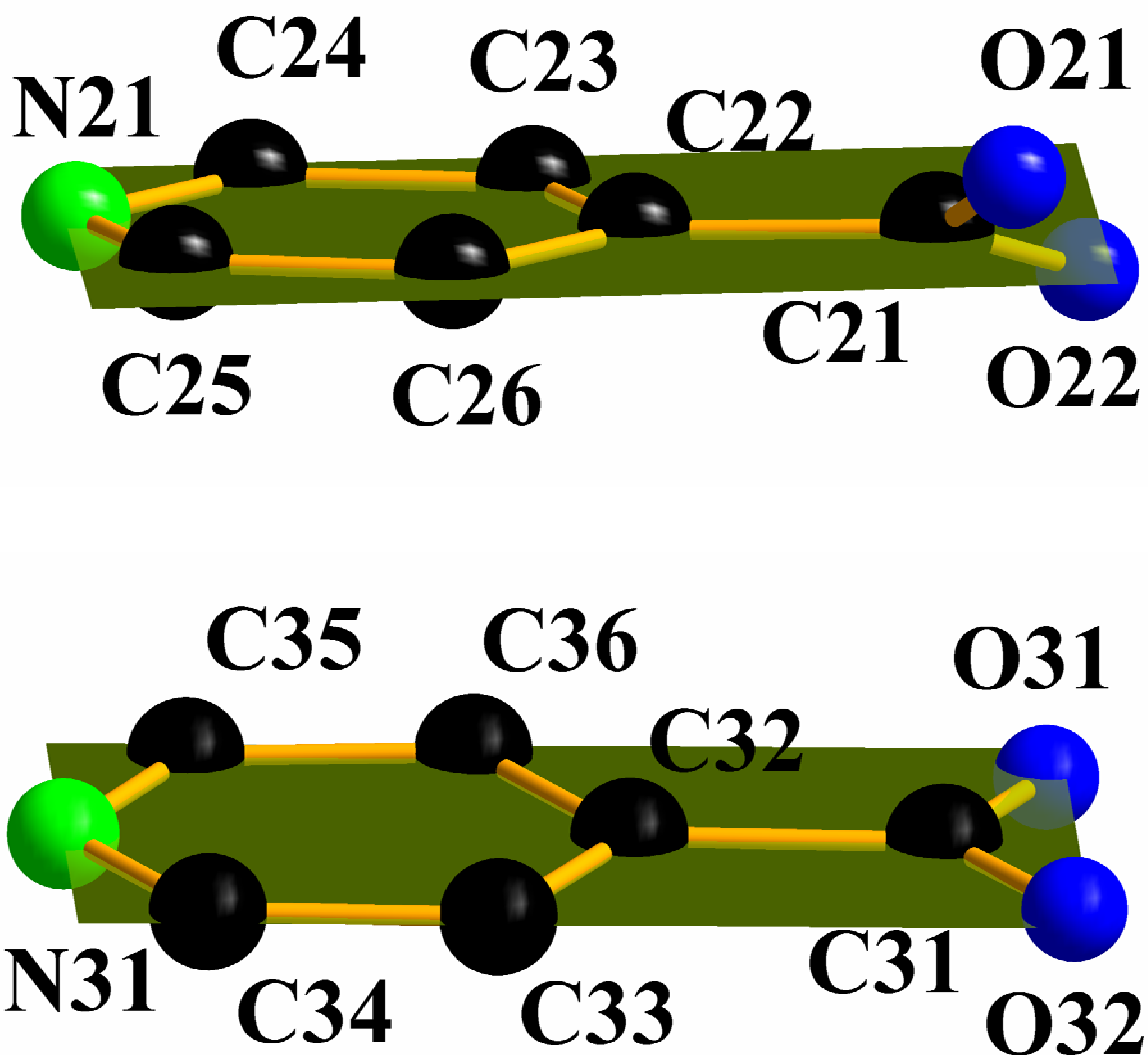
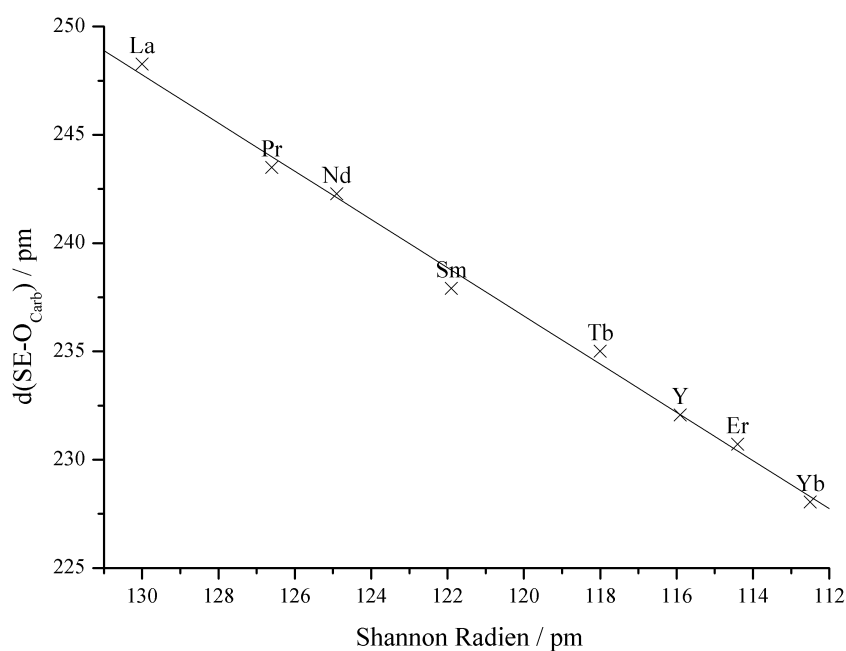
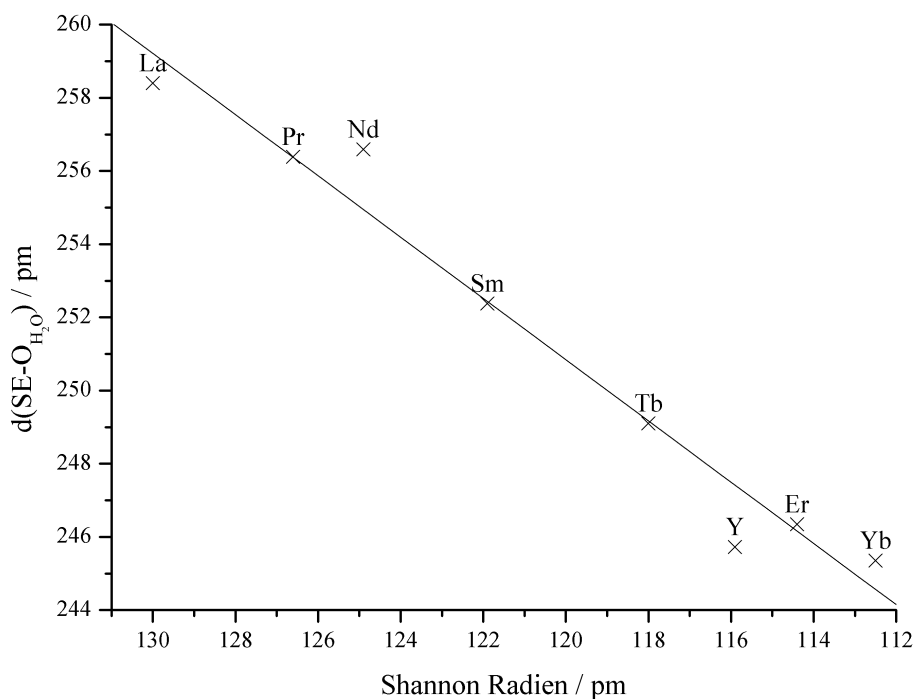


Abb. 27 Torsionswinkel der Carbonylfunktion aus der Pyridinringebene im  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit SE = Er, Ring A2X mit  $23,3^\circ$  (oben), Ring A3x mit  $3,6^\circ$  (unten)

Die Seltenerdsauerstoffabstände nehmen der Lanthanidenkontraktion folgend ab (Abb. 28). In der Lanthanverbindung reichen die koordinierenden Seltenerdsauerstoffabstände von 248,73(4) pm bis zu 251,73(4) pm. Die Beträge für die Ytterbiumverbindung betragen 227,69(4) pm bis 233,12(4) pm. Die Seltenerdsauerstoffabstände der Wassermoleküle entsprechen für Lanthan 256,26(4) pm bzw. 260,53(4) pm und nehmen bis zum Ytterbium auf 242,46(4) pm und 248,23(4) pm ab. Auch sie folgen dem abnehmenden Ionenradius der Lanthaniden mit steigender Ordnungszahl (Abb. 29).



**Abb. 28** Auftragung der Shannon-Radien für SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y gegen die interatomaren Abstände der koordinierenden Sauerstoffatome der Isonicotinsäure für Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$



**Abb. 29** Auftragung der Shannon-Radien der SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y gegen die interatomaren Abstände der koordinierenden Sauerstoffatome der Wassermoleküle bei Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

Die gemittelten C-O-Abstände der Carbonylfunktionen betragen 125,0 pm. Die C-C-Bindung von der Carbonylfunktion zum Ring entspricht 142,0 pm, die C-C Bindungen im aromatischen Ringsystem betragen 139,0 pm und die C-N-Bindung entspricht 132,6 pm. Die Abstände weichen von diesen Mittelwerten nur minimal ab und sind, wie nicht anders erwartet, nahezu unabhängig vom Seltenerd-kation. Die Protonen am Aromaten wurden mit dem HFIX-Befehl aus ShelxL <sup>[31]</sup> an das entsprechende Kohlenstoffatom herangerechnet. Gleiches gilt für die Protonen an den beiden Wassermolekülen in der Koordinationssphäre der Seltenerd-kationen, nur dass hier der Befehl DFIX aus dem Programm SHELXL <sup>[31]</sup> verwendet wurde. Die Carbonylfunktion ist trigonal-planar mit einem mittleren  $\angle \text{O}-\text{C}-\text{O}$ -Winkel von  $125,8^\circ$  und einem  $\angle \text{O}-\text{C}_{\text{carb}}-\text{C}_{\text{Ring}}$  von  $118,9^\circ$ , so dass sich im Mittel für die Carbonylfunktion ein Winkel von  $122,3^\circ$  ergibt. Die Innenwinkel des Pyridingerüsts weisen einen Idealwert von  $120,0^\circ$  auf.

Mit Blick entlang  $[100]$  bilden jeweils sechs Seltenerdnicotinatketten einen Kanal (s. Abb. 25), in dem sich verkippte Triiodomercurateinheiten befinden, von denen jeweils zwei über

eine koordinative Iod-Quecksilberbindung ein Hexaiododimercuratdianion bilden. Näherungsweise kann diese Einheit als Dimer aus zwei kantenverknüpften Tetraedern beschrieben werden. Der Mittelwert über alle I-Hg-I-Winkel liegt mit  $109,1^\circ$  sehr nah beim Idealwert des Tetraeders. Werden jedoch die einzelnen Winkel einer individuellen Betrachtung unterzogen, so zeigt sich, dass die Winkel zwischen den beiden an der koordinativen Wechselwirkung beteiligten Iodatome zueinander einen gemittelten Winkel von  $87,1^\circ$  aufweisen. Dafür ist dann der Winkel  $\angle I_2\text{—Hg—}I_{3_{\text{gem}}}$  entsprechend größer mit einem gemittelten Wert von  $123,1^\circ$ . Für diese Betrachtung wurde zwischen den auf einer Splitlage liegenden Iodatomen I31 und I32 eine Mittelwertlage errechnet. Mit abnehmendem Ionenradius der Seltenerd-kationen nimmt der Winkel  $\angle I_2\text{—Hg—}I_{3_{\text{gem}}}$  zu, während der Winkel  $\angle I_1\text{—Hg—}I_{3_{\text{gem}}}$  abnimmt. Korrespondierend zu diesem Trend nimmt der kurze Abstand Hg- $I_{3_{\text{gem}}}$  entsprechend der Lanthanidenkontraktion von La mit 280,7 pm zu Yb mit 269,0 pm ab. Wohingegen der lange Abstand zu  $I_{3_{\text{gem}}}$  des gegenüberliegenden Quecksilberiodtetraeders von La mit 310,5 pm bis zu Yb mit 323,2 pm abnimmt. Der durch die Seltenerdisonicotinatketten begrenzte Kanal weist eine Maximal-Breite von 1326 pm bei der Lanthanverbindung auf und nimmt dann auf 1310 pm bei der Ytterbiumverbindung ab. Die Höhe des Kanals verhält sich analog von 655 pm bei der Lanthanverbindung zu 639 pm bei der Ytterbiumverbindung. Da die übrigen Hg-I-Abstände im Anion bis auf die oben angeführten Änderungen bezüglich  $I_{3_{\text{gem}}}$  nahezu konstant sind, erfolgt eine Torsion des komplexen Anions aufgrund der Reduktion des freien Zwischenraumes. Die Ausdehnung des Anions bleibt ebenfalls gleich. Das  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ -Ion weist eine Gesamtlänge vom 725 pm und eine Höhe von 446 pm auf.

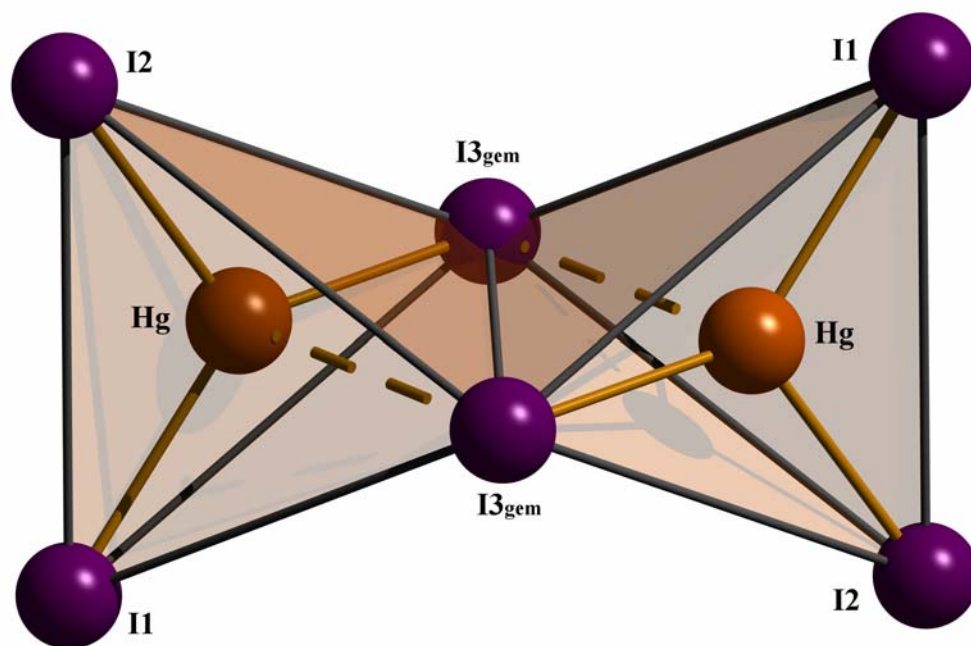


Abb. 30 Ansicht des komplexen Anions  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$

Tab. 24 Ausgewählte interatomare Abstände für  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit La, Pr, Nd, Sm

	La	Pr	Nd	Sm
SE-O11	248,73(4)	241,29(5)	242,61(3)	237,79(4)
SE-O12	244,91(6)	238,36(8)	239,43(4)	234,04(6)
SE-O21	252,43(3)	246,84(4)	245,31(2)	241,25(4)
SE-O22	245,19(5)	239,95(6)	236,72(3)	233,47(5)
SE-O31	246,61(5)	244,47(7)	242,39(3)	238,27(6)
SE-O32	251,73(4)	250,07(6)	247,17(2)	242,59(5)
SE-O1	256,26(4)	255,24(6)	253,74(3)	249,61(5)
SE-O2	260,53(4)	257,52(5)	259,43(2)	255,13(4)
C11-O11	124,11(1)	125,08(2)	125,98(1)	126,91(2)
C11-O12	125,72(3)	126,84(4)	122,56(2)	124,69(3)
C11-C12	148,47(3)	148,48(4)	152,01(2)	151,92(4)
C12-C13	138,93(3)	140,82(5)	137,30(2)	139,08(4)
C13-C14	142,10(3)	139,69(4)	136,35(2)	139,99(3)
C14-N11	132,67(1)	127,64(2)	131,40(1)	129,79(2)
N11-C15	133,45(3)	130,55(4)	134,42(2)	130,90(4)
C15-C16	141,68(3)	138,33(4)	138,24(2)	137,62(3)
C16-C12	140,19(2)	141,42(2)	139,58(1)	138,47(2)
C21-O21	123,43(1)	124,08(2)	126,02(1)	125,13(2)
C21-O22	127,88(2)	122,34(3)	126,20(2)	124,73(3)

	La	Pr	Nd	Sm
C21-C22	148,12(2)	151,85(3)	150,24(2)	148,65(3)
C22-C23	136,92(2)	138,19(3)	140,21(1)	139,15(2)
C23-C24	141,94(2)	142,53(3)	140,83(2)	141,26(3)
C24-N2	132,75(2)	135,02(3)	135,07(2)	132,22(3)
N2-C25	137,28(2)	131,76(3)	132,11(1)	132,11(2)
C25-C26	138,27(2)	137,51(3)	138,97(2)	139,83(3)
C26-C22	139,21(2)	140,14(3)	138,29(2)	141,00(3)
C31-O31	127,37(3)	124,24(3)	125,54(2)	125,45(3)
C31-O32	123,86(2)	123,37(2)	125,29(1)	124,41(2)
C31-C32	148,42(3)	150,68(4)	150,65(2)	152,25(4)
C32-C33	138,87(3)	137,16(4)	137,04(2)	136,57(3)
C33-C34	142,14(3)	136,07(4)	139,76(2)	140,77(3)
C34-N3	132,09(2)	128,24(2)	130,90(1)	129,65(2)
N3-C35	131,74(3)	131,37(4)	133,32(2)	130,79(3)
C35-C36	141,41(3)	143,36(4)	139,65(2)	138,59(3)
C36-C32	137,30(2)	132,16(3)	136,79(1)	138,41(2)
Hg-I1	269,70(4)	270,03(5)	270,95(3)	270,20(5)
Hg-I2	273,91(4)	272,61(5)	274,88(3)	273,18(4)
Hg-I31	280,72(5)	276,76(7)	278,12(4)	275,33(6)
Hg-I32	279,24(4)	279,12(6)	279,86(3)	278,01(5)
Hg-I31*	310,47(6)	314,40(9)	314,27(4)	316,49(8)

**Tab. 25** Ausgewählte interatomare Abstände für  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit Tb, Er, Y, Yb

	Tb	Er	Y	Yb
SE-O11	235,40(4)	231,05(4)	233,02(4)	227,69(4)
SE-O12	230,80(5)	225,83(6)	227,09(5)	223,96(6)
SE-O21	238,26(3)	234,22(3)	235,29(4)	230,23(3)
SE-O22	231,38(5)	225,97(5)	228,69(4)	223,45(5)
SE-O31	235,09(5)	231,19(5)	232,40(4)	229,83(5)
SE-O32	239,11(4)	236,05(4)	235,85(4)	233,12(4)
SE-O1	246,23(4)	243,71(4)	242,66(4)	242,46(4)
SE-O2	251,96(3)	248,97(4)	248,79(3)	248,23(4)
C11-O11	125,60(1)	124,59(2)	125,53(2)	126,37(2)
C11-O12	125,85(3)	124,50(3)	125,03(3)	123,64(3)
C11-C12	148,02(3)	151,96(3)	150,62(3)	150,70(4)
C12-C13	140,71(3)	139,44(4)	139,69(3)	140,30(4)



	Tb	Er	Y	Yb
C13-C14	141,09(3)	139,11(3)	137,63(3)	136,92(3)
C14-N11	131,75(2)	130,99(2)	133,66(2)	133,24(2)
N11-C15	133,83(3)	131,65(3)	134,55(3)	134,07(4)
C15-C16	139,98(3)	138,24(3)	136,80(3)	137,71(3)
C16-C12	138,89(2)	137,22(2)	138,82(2)	138,49(2)
C21-O21	124,52(1)	123,39(2)	126,72(2)	124,64(2)
C21-O22	124,26(2)	125,08(3)	122,29(2)	126,46(3)
C21-C22	150,87(3)	150,43(3)	150,44(3)	149,43(3)
C22-C23	139,32(2)	138,44(2)	140,09(2)	138,00(2)
C23-C24	139,48(3)	140,31(3)	138,79(3)	139,43(3)
C24-N2	134,13(2)	135,61(3)	133,70(2)	133,48(3)
N2-C25	133,96(2)	132,85(2)	137,04(2)	134,12(2)
C25-C26	139,52(2)	138,87(3)	136,14(3)	136,43(2)
C26-C22	139,68(3)	140,13(3)	137,68(2)	141,84(3)
C31-O31	126,06(2)	126,24(3)	125,43(2)	124,44(3)
C31-O32	124,17(2)	124,45(2)	125,45(2)	126,09(2)
C31-C32	151,90(3)	150,90(3)	151,80(3)	150,37(3)
C32-C33	140,17(3)	137,33(3)	139,77(3)	138,26(3)
C33-C34	139,41(3)	139,14(3)	134,76(3)	138,92(3)
C34-N3	132,37(2)	131,57(2)	133,55(2)	133,30(2)
N3-C35	133,01(3)	132,50(3)	131,25(3)	130,79(3)
C35-C36	138,76(3)	137,81(3)	138,18(3)	141,75(3)
C36-C32	137,79(2)	137,28(2)	139,25(2)	137,63(2)
Hg-I1	269,14(4)	269,08(4)	269,46(4)	269,16(4)
Hg-I2	272,77(4)	272,55(4)	272,90(4)	272,17(4)
Hg-I31	272,44(5)	269,40(5)	271,71(5)	268,95(5)
Hg-I32	279,21(5)	279,33(5)	280,08(5)	279,66(5)
Hg-I31*	319,26(6)	322,02(7)	319,59(6)	323,18(8)

**Tab. 26** Ausgewählte Winkel für  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit La, Pr, Nd, Sm

	La	Pr	Nd	Sm
$\angle \text{I1—Hg—I31}$	108,669(10)	110,296(13)	110,214(7)	111,493(12)
$\angle \text{I2—Hg—I32}$	107,000(11)	108,813(15)	108,636(8)	109,840(13)
$\angle \text{I1—Hg—I2}$	110,575(10)	110,877(13)	110,474(7)	110,636(11)
$\angle \text{I1—Hg—I31}^*$	114,921(6)	112,839(8)	97,644(4)	112,332(6)
$\angle \text{O11—C11—O12}$	124,408(23)	124,013(31)	125,239(18)	125,869(27)
$\angle \text{O11—C11—C12}$	118,198(16)	117,755(21)	115,844(10)	116,900(18)

	La	Pr	Nd	Sm
∠ O12—C11—C12	117,356(14)	118,181(19)	118,895(9)	117,213(17)
∠ C11—C12—C13	119,289(12)	122,471(16)	121,894(7)	120,055(14)
∠ C11—C12—C16	121,592(16)	122,112(22)	120,654(11)	122,593(19)
∠ C12—C13—C14	117,381(12)	118,822(17)	119,365(8)	117,972(15)
∠ C13—C14—N11	123,653(17)	121,536(25)	123,601(12)	122,488(21)
∠ C14—N11—C15	118,576(19)	124,153(27)	118,845(13)	120,695(23)
∠ C16—C15—N11	121,967(12)	118,593(18)	120,778(8)	121,113(15)
∠ C12—C16—C15	118,703(17)	121,480(23)	119,870(11)	120,317(20)
∠ C13—C12—C16	119,118(18)	115,399(24)	117,452(13)	117,349(21)
∠ O21—C21—O22	123,702(24)	127,037(33)	124,698(18)	123,790(28)
∠ O21—C21—C22	117,782(22)	115,415(27)	116,833(14)	117,426(24)
∠ O22—C21—C22	118,510(21)	117,345(30)	118,418(15)	118,784(26)
∠ C21—C22—C23	123,077(17)	121,149(23)	120,308(11)	120,982(20)
∠ C21—C22—C26	118,845(23)	121,313(30)	120,465(15)	120,480(26)
∠ C22—C23—C24	120,573(17)	120,809(23)	117,565(11)	119,207(19)
∠ C23—C24—N21	120,877(24)	119,652(31)	122,732(16)	121,665(27)
∠ C24—N21—C25	118,937(17)	118,670(24)	117,998(12)	119,345(21)
∠ C26—C25—N21	121,660(17)	125,040(24)	123,866(11)	124,096(20)
∠ C22—C26—C25	119,815(24)	118,349(31)	118,553(16)	117,166(26)
∠ C23—C22—C26	117,927(17)	117,376(23)	119,225(11)	118,478(20)
∠ O31—C31—O32	125,100(24)	126,694(33)	127,671(18)	127,471(28)
∠ O32—C31—C32	119,875(12)	118,049(17)	115,739(8)	115,411(14)
∠ O31—C31—C32	114,940(12)	115,255(17)	116,590(7)	117,099(14)
∠ C31—C32—C33	118,913(11)	121,369(16)	120,863(7)	120,248(14)
∠ C31—C32—C36	121,488(12)	121,702(16)	120,140(7)	119,749(13)
∠ C32—C33—C34	119,124(12)	122,427(17)	118,655(7)	117,505(14)
∠ C33—C34—N31	118,479(12)	118,907(17)	121,722(8)	121,468(15)
∠ C34—N31—C35	124,239(23)	123,383(31)	120,543(17)	121,639(26)
∠ C36—C35—N31	119,394(12)	118,012(17)	120,281(8)	121,229(15)
∠ C32—C36—C35	119,031(12)	120,281(16)	119,657(7)	118,085(14)
∠ C33—C32—C36	119,562(21)	116,867(29)	118,997(16)	119,989(25)
∠ O1—SE—O12i	71,171(7)	71,466(10)	71,623(5)	71,978(9)
∠ O1—SE—O31	71,536(7)	71,097(10)	70,728(5)	70,987(9)
∠ O2—SE—O11	72,425(7)	73,355(10)	73,049(5)	73,562(8)
∠ O2—SE—O12	72,626(8)	71,787(11)	71,752(5)	71,539(9)
∠ O2—SE—O32	67,886(7)	68,095(10)	68,724(5)	69,382(9)
∠ O11—SE—O22	82,353(9)	81,893(13)	81,264(6)	80,841(11)
∠ O12—SE—O21	77,048(9)	77,983(13)	78,648(6)	79,141(11)

	La	Pr	Nd	Sm
∠ O21—SE—O31	80,991(8)	79,865(11)	78,952(5)	79,289(9)
∠ O21—SE—O32	78,030(7)	77,086(10)	76,719(5)	75,099(9)
∠ O22—SE—O31	71,786(7)	72,436(10)	72,713(5)	72,779(9)
∠ O22—SE—O32	77,698(7)	77,918(10)	78,480(5)	78,126(9)

**Tab. 27** Ausgewählte Winkel für  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit Tb, Er, Y, Yb

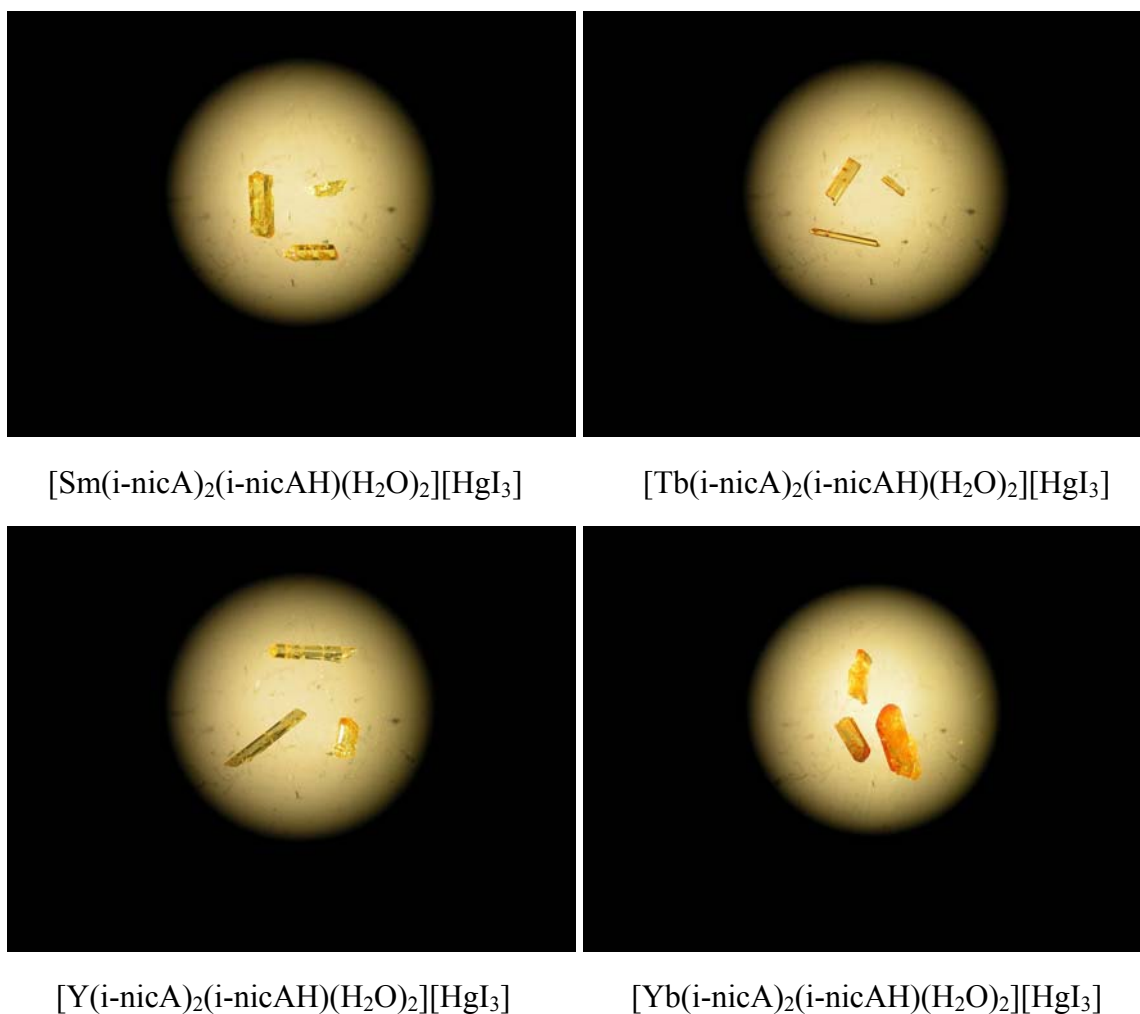
	Tb	Er	Y	Yb
∠ I1—Hg—I31	114,54(1)	116,565(11)	114,942(10)	118,691(12)
∠ I2—Hg—I32	109,581(11)	109,980(12)	109,685(10)	109,659(12)
∠ I1—Hg—I2	110,600(9)	110,619(10)	110,771(9)	110,447(10)
∠ I1—Hg—I31*	97,921(7)	108,701(5)	109,857(5)	99,293(8)
∠ O11—C11—O12	124,251(25)	125,651(27)	125,431(22)	125,420(27)
∠ O11—C11—C12	117,768(15)	117,046(16)	116,811(15)	116,806(17)
∠ O12—C11—C12	117,977(13)	117,300(14)	117,757(14)	117,773(16)
∠ C11—C12—C13	120,365(11)	119,640(12)	120,483(12)	120,278(13)
∠ C11—C12—C16	121,238(16)	121,917(17)	121,236(16)	121,948(18)
∠ C12—C13—C14	117,939(12)	117,107(12)	117,908(12)	118,227(14)
∠ C13—C14—N11	122,360(17)	123,792(18)	124,006(17)	123,140(19)
∠ C14—N11—C15	120,531(19)	118,939(21)	117,506(18)	119,699(21)
∠ C16—C15—N11	120,971(12)	121,994(13)	122,526(13)	120,273(14)
∠ C12—C16—C15	119,772(17)	119,654(17)	119,711(16)	120,862(19)
∠ C13—C12—C16	118,363(18)	118,439(20)	118,279(18)	117,758(21)
∠ O21—C21—O22	125,814(26)	126,064(27)	124,948(23)	124,755(27)
∠ O21—C21—C22	116,697(20)	117,178(22)	115,805(19)	118,437(22)
∠ O22—C21—C22	117,402(22)	116,696(23)	119,232(21)	116,671(23)
∠ C21—C22—C23	120,443(16)	120,481(17)	119,058(16)	121,144(18)
∠ C21—C22—C26	119,927(22)	120,595(23)	122,664(21)	119,982(23)
∠ C22—C23—C24	118,225(16)	120,233(17)	118,216(16)	119,378(18)
∠ C23—C24—N21	122,717(23)	120,395(24)	123,622(22)	121,617(25)
∠ C24—N21—C25	118,425(17)	118,744(19)	117,041(17)	118,678(19)
∠ C26—C25—N21	123,299(17)	124,521(18)	122,444(17)	124,183(19)
∠ C22—C26—C25	117,638(22)	117,208(23)	120,383(21)	117,257(24)
∠ C23—C22—C26	119,630(17)	118,897(18)	118,264(16)	118,865(19)
∠ O31—C31—O32	128,233(26)	126,909(27)	128,184(22)	127,163(27)
∠ O32—C31—C32	114,727(12)	115,878(12)	115,219(12)	116,742(13)
∠ O31—C31—C32	117,012(11)	117,213(12)	116,592(12)	116,094(13)

	Tb	Er	Y	Yb
∠ C31—C32—C33	119,975(11)	120,120(12)	120,803(11)	120,524(13)
∠ C31—C32—C36	120,466(11)	120,125(11)	120,732(11)	118,896(12)
∠ C32—C33—C34	118,510(11)	118,354(12)	119,005(12)	118,318(13)
∠ C33—C34—N31	119,803(12)	120,551(12)	121,440(12)	120,191(13)
∠ C34—N31—C35	123,018(24)	122,008(25)	121,642(21)	123,042(25)
∠ C36—C35—N31	119,984(12)	120,147(13)	120,494(13)	119,812(13)
∠ C32—C36—C35	119,070(11)	119,176(12)	118,940(12)	118,058(13)
∠ C33—C32—C36	119,549(22)	119,752(24)	118,458(19)	120,569(24)
∠ O1—SE—O12	71,534(7)	71,810(8)	71,915(7)	71,853(8)
∠ O1—SE—O31	71,449(8)	71,342(8)	71,213(7)	71,386(9)
∠ O2—SE—O11	73,413(7)	73,285(8)	72,915(7)	73,011(8)
∠ O2—SE—O12	71,704(8)	71,352(8)	71,581(8)	71,136(9)
∠ O2—SE—O32	69,538(8)	69,997(8)	70,325(7)	70,123(8)
∠ O11—SE—O22	80,513(9)	80,534(10)	81,048(9)	80,464(11)
∠ O12—SE—O21	79,327(10)	80,647(10)	79,955(9)	80,620(11)
∠ O21—SE—O31	79,156(8)	78,187(8)	78,246(8)	78,045(9)
∠ O21—SE—O32	74,720(7)	74,413(8)	74,234(7)	74,207(8)
∠ O22—SE—O31	73,022(8)	73,781(8)	73,355(7)	74,117(9)
∠ O22—SE—O32	78,288(8)	78,124(8)	77,995(8)	77,983(9)

### 2.3.4 Spektroskopische Untersuchungen an

**[SE(i-nicA)<sub>2</sub>(i-nicAH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][HgI<sub>3</sub>] mit SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y, Yb**

Nach abgeschlossener Röntgenstrukturanalyse blieb das Problem, dass ein Kation zum Ladungsausgleich fehlte, denn die Seltenerd-kationen glichen lediglich die Ladungen der Isonicotinsäure aus, so dass eine negative Ladung pro Formeleinheit verblieb. Bei bestimmten Seltenerdverbindungen liegt die Annahme nahe, dass es sich um ein Exzess-Elektron handelt wie z.B. im LaI<sub>2</sub> <sup>[121]</sup>. Dagegen spricht allerdings die Farbe und Transparenz der Verbindungen. Bisher bekannte Verbindungen mit einem Exzess-Elektron sind oftmals im VIS-Bereich nicht transparent, die Seltenerdisonicotinate hingegen sind durchweg gelb bis orange.



**Abb. 31 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Zusammensetzung  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit SE = Sm, Tb, Y, Yb**

Für eine ionische Verbindung mit dreiwertigen Seltenerdionen folgt, dass der Ladungsausgleich über ein Proton erfolgt, das in der Röntgenstrukturanalyse nicht immer zu lokalisieren ist. Mit dem Solvent-Water-Befehl von Platon konnte ein Hohlraum mit einer Größe von ca.  $43 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  identifiziert werden, der ausreichend Platz für ein Wasser- oder Hydroxoniummolekül bietet. Auf der von Platon vorgeschlagenen Position konnte ein Sauerstoffatom im Kanal mit ausgesprochen hohem isotropen Temperaturfaktor  $>16 \text{ \AA}^2$  ermittelt werden. Das Sauerstoffatom hatte zu einem Iodatomb des komplexen  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ -Anions einen für eine Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Atomen geeigneten I-O<sub>w</sub> Abstand, ebenso war ein ebenso geeigneter Abstand für eine Wasserstoffbrücke zu einem Stickstoff der Isonicotinsäure vorhanden. Der viel zu hohe Temperaturfaktor sprach für eine Unterbesetzung dieser Lage und damit gegen diese Lösung. Zur weiteren

Charakterisierung wurden IR- und RAMAN-Spektren sowie ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen.

### 2.3.4.1 IR- und Raman-Spektroskopische Untersuchungen an $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ mit SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y, Yb

In den IR-Spektren (in Abb. 32 für die Wellenzahlen von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $3200\text{ cm}^{-1}$ ) sind zwei Schultern zu sehen, die ein Indiz für die  $\nu(\text{O-H})$ -Banden der beiden Kristallwassermoleküle sind. Sehr deutlich treten sie im Spektrum der Yttrium-Verbindung (blaue Kurve) bei  $3536\text{ cm}^{-1}$  und bei  $3403\text{ cm}^{-1}$  auf, noch gut zu sehen bei „Neodym“ (rosa Kurve) bei  $3637\text{ cm}^{-1}$  und bei  $3530\text{ cm}^{-1}$  und bei „Samarium“ (schwarze Kurve) nur noch in einer leichten Änderung der Steigung zu bemerken bei  $3625\text{ cm}^{-1}$  und  $3534\text{ cm}^{-1}$ . Bei „Terbium“ (rote Kurve) kann nur noch eine Schulter bei  $3526\text{ cm}^{-1}$  und eine leichte Steigungsänderung bei  $3603\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, bei „Ytterbium“ (grüne Kurve) ist nur noch eine Schulter bei  $3568\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Es ist jedoch keine weitere Schulter, insbesondere bathochrom verschoben (OH-Brücken), zu sehen, die auf ein weiteres koordiniertes Wasser hindeuten würde.

**Tab. 28 Zuordnungsvorschlag für die Schwingungsbanden im IR-Spektrum von  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit SE = Nd, Sm, Tb, Y, Yb [ $4000\text{ cm}^{-1} - 2175\text{ cm}^{-1}$ ]**

Gruppe	Nd	Sm	Tb	Y	Yb
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3637	3625	3603	3536	3568
	3530	3534	3526	3403	
$\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$	3053	3071	3071	3071	3052
$\nu(\text{COOH})$	2410	(2448)	2440	(2452)	2410

Die breiten Peaks in den Spektren der Neodym-, der Ytterbium- und weniger ausgeprägt der Terbiumverbindung bei  $2410\text{ cm}^{-1}$  und bei letzterem  $2440\text{ cm}^{-1}$  sind nach SPINNER <sup>[111]</sup> ein Indiz für das Vorhandensein eines protonierten Sauerstoffatoms der Isonicotinsäure. Es handelt sich hierbei um eine charakteristische Schwingungsbande für eine OH-Wasserstoffbrücke zu einem  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Sauerstoffatom. Beim „Samarium“ und beim „Yttrium“ ist diese Schwingung nicht zu erkennen, es sei denn als schwache Schulter. Aus diesem Grund wurden die Werte in Tab. 28 auch in Klammern angegeben.

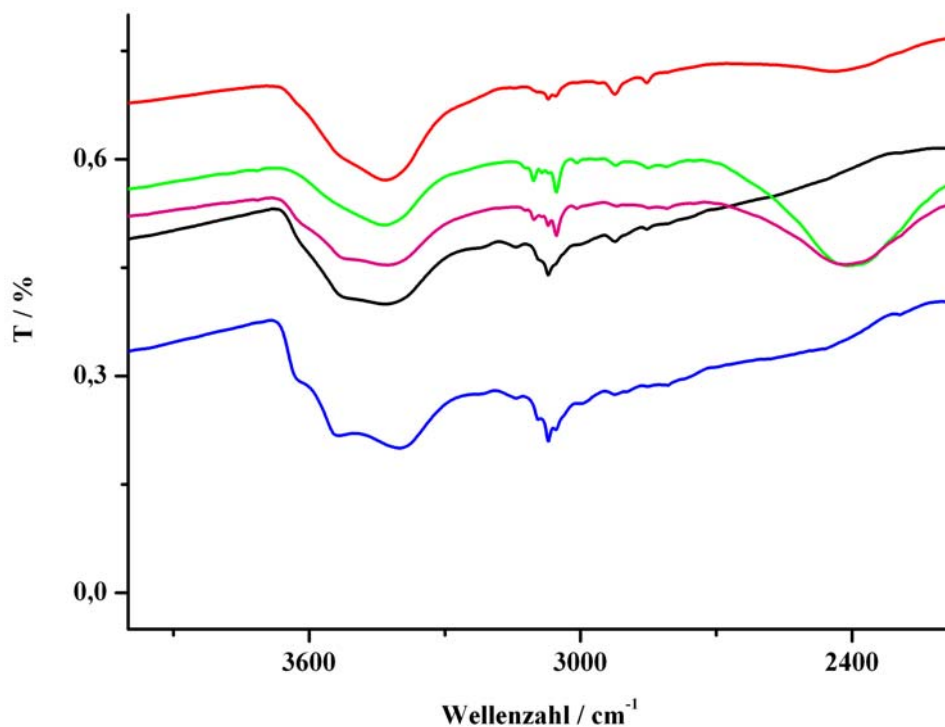


Abb. 32 IR-Spektren für Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit  $\text{SE} = \text{Nd}$  (rosa),  $\text{Sm}$  (schwarz),  $\text{Tb}$  (rot),  $\text{Y}$  (blau),  $\text{Yb}$  (grün)  $[4000\text{-}2175 \text{ cm}^{-1}]$

Bei  $1330 \text{ cm}^{-1}$  (s. Abb. 33) verhält es sich analog zu  $\nu(\text{COOH})$ . Für „Neodym“, „Ytterbium“ und weniger ausgeprägt „Terbium“ ist die charakteristische Schwingungsbande bei  $1330 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Bei den Spektren des „Yttriums“ und des „Samariums“ ist diese Bande nur als Schulter zu erkennen.

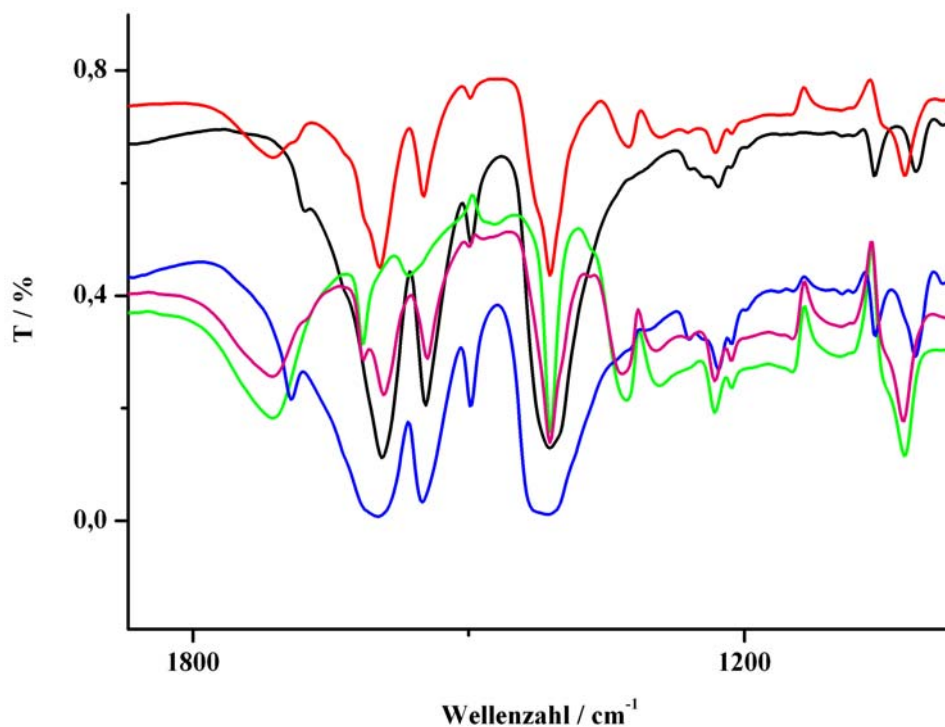


Abb. 33 IR-Spektren für Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit SE = Nd (rosa), Sm (schwarz), Tb (rot), Y (blau), Yb (grün)  $[2175\text{-}650\text{ cm}^{-1}]$

Die Zuordnung der Schwingungen erfolgte nach den von WILSON<sup>[112]</sup> für Benzol und von LORD et al.<sup>[113]</sup> für Diazine aufgestellten Schwingungsmustern.

Tab. 29 Zuordnungsvorschlag für die Schwingungsbanden in den IR-Spektren von  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit SE = Nd, Sm, Tb, Y, Yb  $[2175\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}]$  (# = Bezeichnung analog zu Lit.<sup>[111]</sup>)

Gruppe <sup>#</sup>	Nd	Sm	Tb	Y	Yb
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1714	(1725)	1718	(1729)	1712
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	(1678)	1680	(1687)	1693	(1684)
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1593	1591	1597	1597	1616
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1544	1546	1546	1553	1563
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1499	1495	1497	1495	(1503)
$\delta(\text{C}-\text{H})$	1412	1405	1412	1419	1412
$\delta(\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}-\text{OH})$	1330	(1326)	1330	(1326)	1330
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1232	1227	1227	1227	1232
$\delta(\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}-\text{O})$	(1099)	1061	(1099)	1055	(1099)



Gruppe <sup>#</sup>	Nd	Sm	Tb	Y	Yb
$\delta$ (C-C)	1026	1011	1023	1017	1023
$\tau$ (C-H)	857	857	857	857	857
$\omega$ (C-H)	768	768	768	768	768
$\omega$ (C-H)	698	710	698	710	698
$\nu$ (C-N=C)	685	685	685	685	673

Im FIR von  $550\text{ cm}^{-1}$  bis  $100\text{ cm}^{-1}$  sind neben den Gitterschwingungen der Isonicotinsäure die Metall-Ligand-Schwingungen zu erkennen. Bei  $488\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) und bei  $404\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) sind die Yb-O-Schwingungen <sup>[115]</sup> zu beobachten. Die Hg-I-Schwingung ist bei  $240\text{ cm}^{-1}$  und  $183\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Die Schwingung bei  $240\text{ cm}^{-1}$  sollte dabei der Schwingung der terminalen Iodatome entsprechen <sup>[116]</sup> und die Schwingung bei  $183\text{ cm}^{-1}$  entspricht der Schwingung der beiden verbrückenden Iodatome der kantenverknüpften Quecksilberiodtetraeder <sup>[117][122]</sup>. Aus der Energie der FIR-Streckschwingung kann durch den Vergleich mit den Energien der Streckschwingungen des gelben Quecksilber(II)-Iodids ( $200\text{ cm}^{-1}$ ) und des Tetramethylammoniumtriiodomercurats ( $151\text{ cm}^{-1}$ ) eine Aussage über die Art der Bindung getroffen werden. Denn die verbrückende Natur der Hg-I<sub>3</sub>-Bindung muss zwischen diesen beiden liegen und deutet damit auf zwei terminale Iodatome (kurze Abstände, hypochrome Verschiebung) und zwei verbrückende Iodatome hin, was für jeden Tetraeder betrachtet mit den Erkenntnissen der Röntgenstrukturanalyse korreliert.

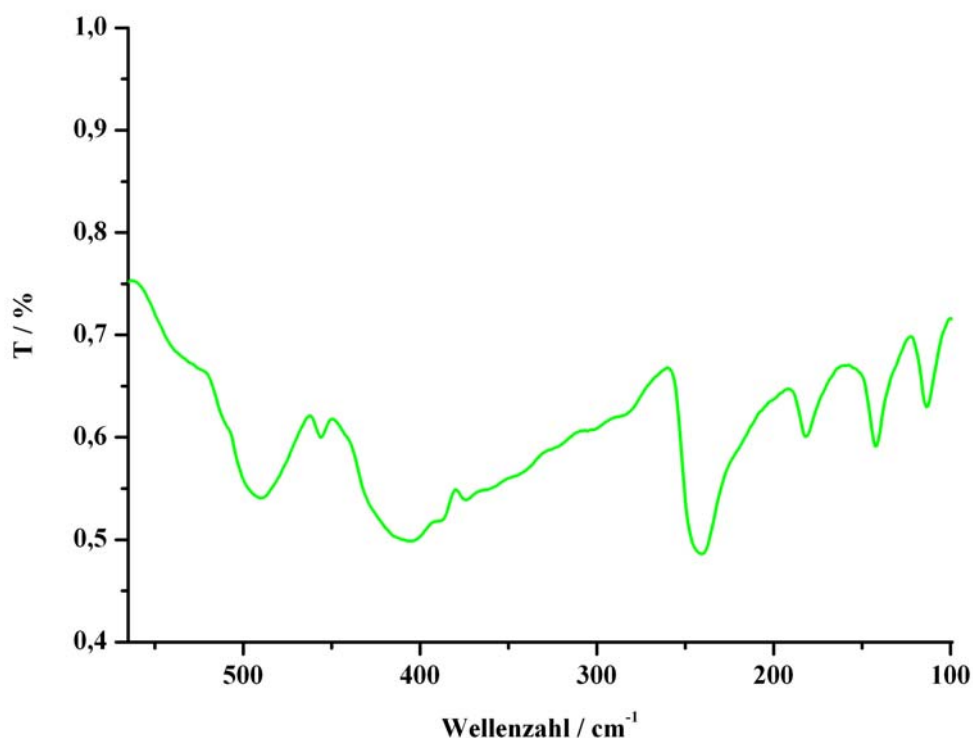


Abb. 34 FIR-Spektrum für die Verbindung  $[\text{Yb}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

Das Raman-Spektrum entspricht dem der Isonicotinsäure, welches von SPINNER<sup>[111]</sup> diskutiert wurde. Die Nomenklatur, insbesondere der durch Zifferngruppen beschriebenen Schwingungen des aromatischen Systems, folgen dem Vorschlag von LORD et al.<sup>[113]</sup> (s. a. Abb. 44). C-C-O<sub>as, st</sub> bei  $1326\text{ cm}^{-1}$  ist eine Mischung der out-of-phase-Streckschwingung  $\nu(\text{COOH})$  und der in-plane- und bending-Schwingung der Hydroxidgruppe. Das Fehlen der O-C-O-Scherschwingung, die im Raman-Spektrum bei  $823\text{ cm}^{-1}$  als mittelstarke Bande erwartet wird, korreliert mit der Abwesenheit der entsprechenden Bande im IR-Spektrum. Die Scherbewegung scheint durch die Koordination zu den Seltenerd-kationen unterdrückt zu sein, während sie in den entsprechenden Spektren der freien Säure auftritt. Die mit S/18a gekennzeichnete Schwingung (Tab. 30, 99) ist eine Überlagerung der C<sub>ar</sub>-C-O-in-phase-Streckschwingung (S) und der Ringschwingung 18a, was zum Auftreten von zwei Banden, bei  $1164\text{ cm}^{-1}$  und bei  $662\text{ cm}^{-1}$ , führt. Die eingeklammerten Schwingungen des Spektrums der Samariumverbindung bei  $3040\text{ cm}^{-1}$ ,  $1326\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1310\text{ cm}^{-1}$  bedeuten, dass diese Schwingung nur als Schulter zu sehen ist, bei den Verbindungen des Terbiums, Yttriums und

Ytterbiums aber als Bande auftritt. Die Bande bei  $1633\text{ cm}^{-1}$  entspricht der C=O-Streckschwingung und die Banden bei  $128\text{ cm}^{-1}$  und bei  $98\text{ cm}^{-1}$  entsprechen Gitterschwingungen. Bei  $128\text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um eine Translationschwingung senkrecht zur Molekülebene. Die Schwingung bei  $98\text{ cm}^{-1}$  wird einer Librationsschwingung des Gitters zugeordnet.

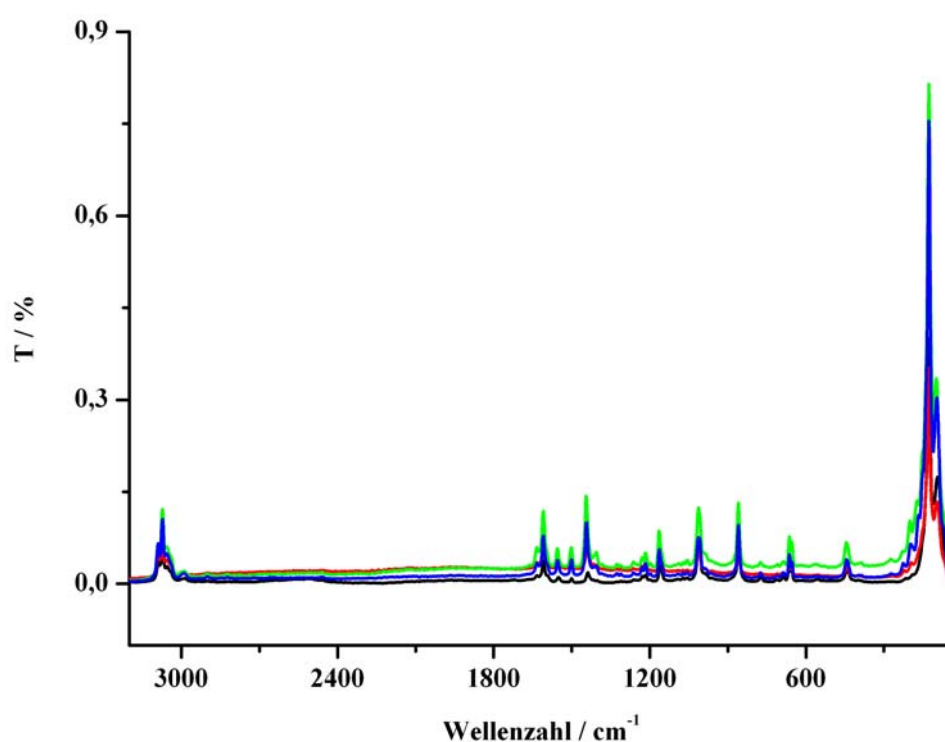


Abb. 35 RAMAN-Spektren für Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit SE = Nd (rosa), Sm (schwarz), Tb (rot), Y (blau), Yb (grün)  $[1700\text{-}50\text{ cm}^{-1}]$

Tab. 30 Zuordnungsvorschlag für die Schwingungsbanden im RAMAN-Spektrum des  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit SE = Sm, Tb, Y, Yb  $[3200\text{ cm}^{-1}\text{ -}50\text{ cm}^{-1}]$

Gruppe	Sm	Tb	Y	Yb
20b	3090	3090	3090	3090
2	3073	3073	3073	3073

Gruppe	Sm	Tb	Y	Yb
7b	3054	3054	3054	3054
13	(3040)	3040	3040	3040
C=O <sub>st</sub>	1633	1633	1633	1633
8a	1610	1610	1610	1610
8b	1555	1555	1555	1555
19a	1501	1501	1501	1501
19b	1444	1444	1444	1444
C-C-O <sub>as,st</sub>	(1326)	1325	1325	1325
14	(1310)	1311	1311	1311
15	1229	1229	1229	1229
9a	1216	1216	1216	1216
S/18a I	1164	1164	1164	1164
1	1012	1012	1012	1012
5	859	859	859	859
10a	775	775	775	775
11	708	708	708	708
C-CO <sub>2</sub> <sub>be, ip</sub>	683	683	683	683
S/18 II	662	662	662	662
CO <sub>2</sub> <sub>op, be</sub>	443	443	443	443
16a	203	203	203	203
tr <sub>c</sub>	128	128	128	128
1	98	98	98	98

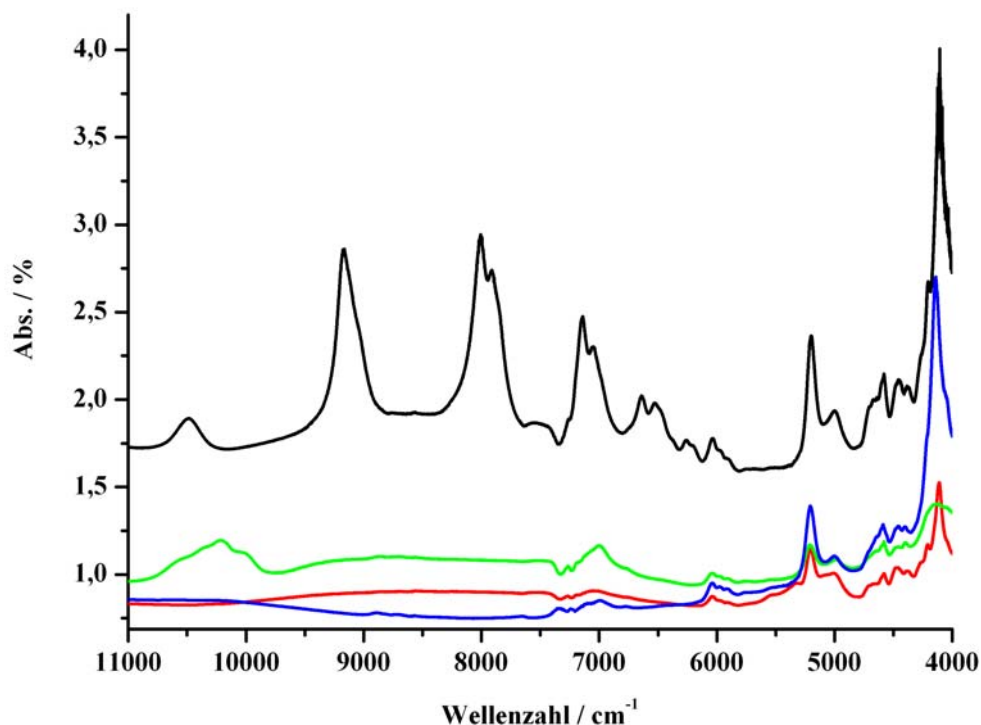


Abb. 36 NIR-Spektrum für Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit SE = Sm (schwarz), Tb (rot), Y (blau), Yb (grün)  $[11000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}]$

Im NIR-Spektrum sind in der schwarzen Kurve für die Samarium-Verbindung die Übergänge entsprechend des DIEKE-Diagramms <sup>[114]</sup> zu sehen.

Tab. 31 Zuordnungsvorschlag für die Schwingungsbanden und Übergänge im NIR- und UV/VIS-Spektrum für  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit SE =  $\text{Sm}^{3+}$

Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$	Übergang	Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$	Übergang
NIR		UV/VIS	
10483	${}^6\text{F}_{11/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	21551	${}^4\text{G}_{13/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$
9177	${}^6\text{F}_{9/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	21105	${}^4\text{G}_{11/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$
8008	${}^6\text{F}_{7/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	20840	${}^4\text{G}_{9/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$
7931		19974	${}^4\text{G}_{7/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$
7142	${}^6\text{F}_{5/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	18968	${}^4\text{F}_{3/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$
7051		17881	${}^4\text{G}_{5/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$
6641	${}^6\text{H}_{15/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$		
6519			
6216	${}^6\text{F}_{3/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$		

Im Spektrum der Ytterbium-Verbindung (grün) ist der Übergang  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  bei  $10241\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Überraschend ist, dass im Spektrum des Terbioms die vier möglichen Übergänge nicht zu sehen sind, nämlich  $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^7F_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^7F_0 \rightarrow ^7F_2$  und  $^7F_0 \rightarrow ^7F_3$  zwischen  $6000\text{ cm}^{-1}$  und  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Allerdings ist die Zuordnung in diesem Bereich durch die Obertöne der Isonicotinsäure erschwert, wie an dem identisch aussehenden Bereich für alle Verbindungen dieses Typs zu sehen ist. Dass es sich hier um die Obertöne der Isonicotinsäure handelt, ist durch den Vergleich mit der blauen Kurve des „Yttriums“ zu sehen, da hier das Metallzentrum keine Übergänge beisteuert. Eine zur Kontrolle durchgeführte EDX-Messung belegt aber das Vorhandensein von Tb in der Verbindung.

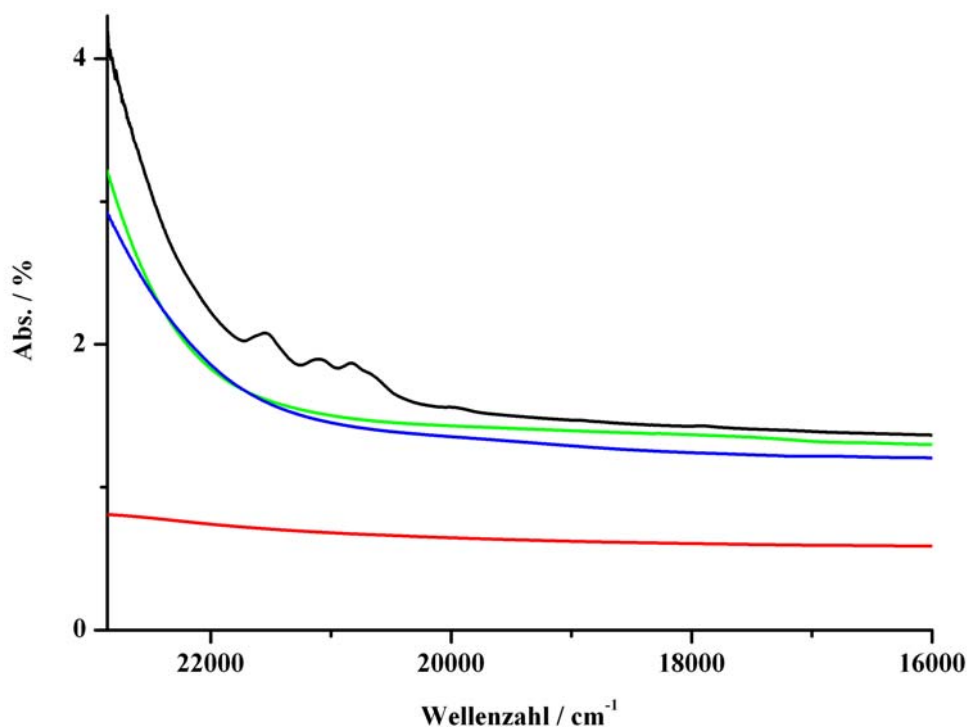
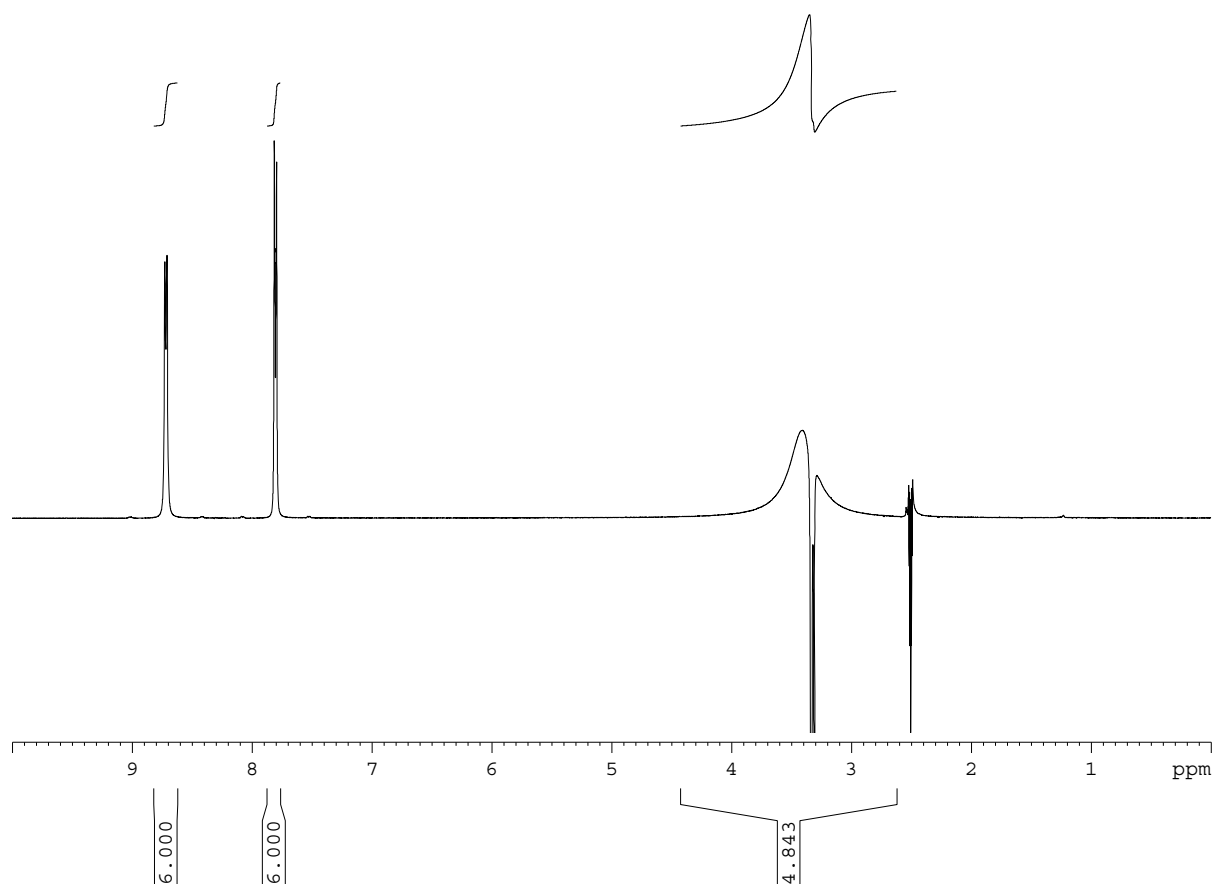


Abb. 37 UV/VIS-Spektren für Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  mit SE = Sm (schwarz), Tb (rot), Y (blau), Yb (grün)  $[23000\text{-}16000\text{ cm}^{-1}]$

### 2.3.4.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen an $[\text{Y}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

Yttrium besitzt kein magnetisches Moment, im Gegensatz zu den übrigen hier in  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  eingebauten Seltenerdelementen. Ein Einkristall von  $[\text{Y}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  wurde in Acetonitril aufgelöst und mittels NMR-

Spektroskopie untersucht. Es wurde ein  $^1\text{H}$ -Spektrum aufgenommen, um die Anzahl der vorhandenen Protonen durch Integration aus den Flächen unter den Peaks zu ermitteln.



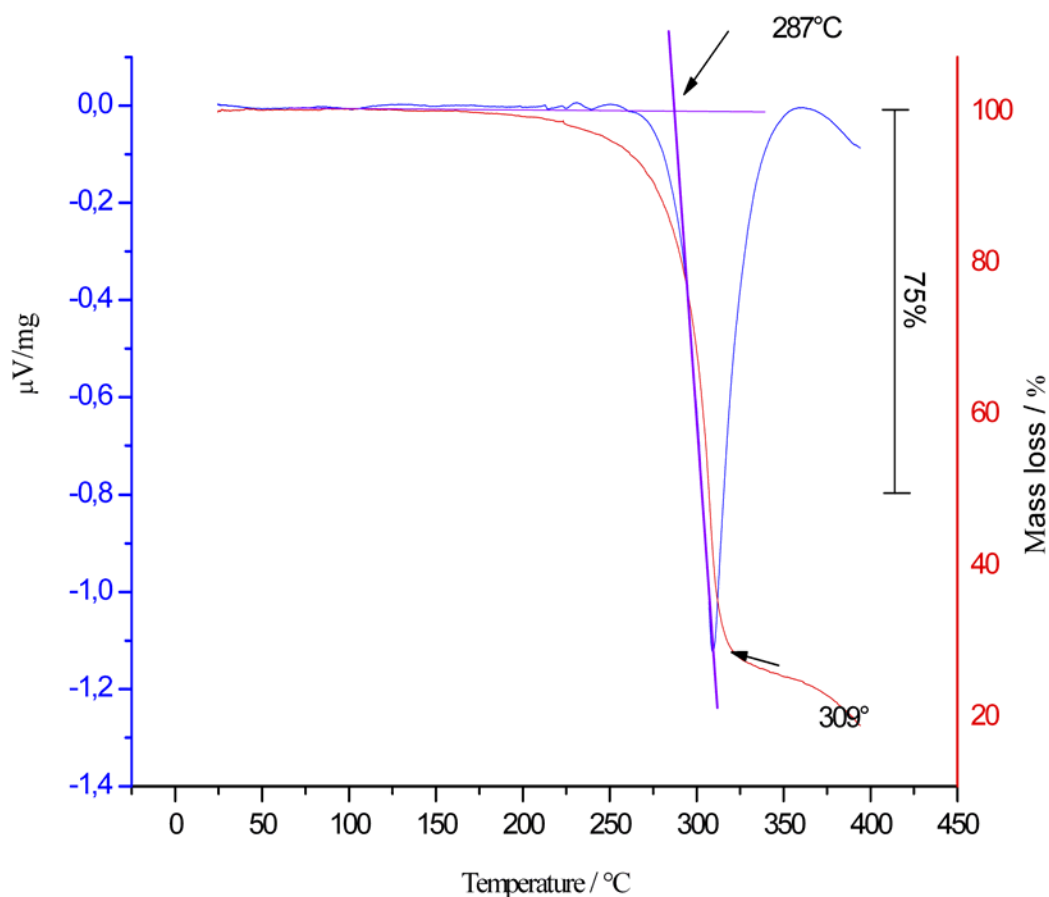
**Abb. 38**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Y}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

Es ergibt sich ein Flächenverhältnis von 6:6:5, wobei die Signale bei 8,7 ppm durch die dem Stickstoffatom im Ring benachbarten Protonen und bei 7,8 ppm durch die Wasserstoffatome, die der Carbonylfunktion <sup>[118][119]</sup> benachbart sind, zustande kommen. Von den fünf Protonen bei 3,5 ppm gehören vier zu den beiden am Yttrium-Ion koordinierten Wassermolekülen. Die Zugehörigkeit des fünften Protons ist nicht eindeutig zu klären, aber sein Vorhandensein stellt die Ladungsneutralität her.

### 2.3.5 Thermoanalytische Untersuchungen am Beispiel des $[\text{Nd}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

Der thermische Abbau wurde am Beispiel des  $[\text{Nd}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  untersucht. Die Probe wurde dazu unter Argon mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt und gleichzeitig der Massenverlust detektiert. Die Probe verliert 75 % ihrer Masse in einem

Schritt zwischen 287°C und 309°C. Wird dieses mit dem theoretischen Massenverlust bezogen auf ein Mol Substanz verglichen, entspricht dies der Masse von zwei Mol  $\text{HgI}_2$ , drei Mol Isonicotinsäure und zwei Mol Wasser (74%). Es bleiben zwei Mol Neodymoxydiodid zurück (entspricht 26%).



**Abb. 39** DTA/TG Kurve für die Verbindung  $[\text{Nd}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

Das Abbauverhalten der komplexen Anionen weist Analogien zum Abbauverhalten von  $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{I}_8$  auf, dessen Abbau unter kontinuierlicher Abgabe von flüchtigem Quecksilberiodid erfolgt, bis letztendlich Cäsiumiodid zurück bleibt. <sup>[120]</sup>



### 3 Zusammenfassung und Ausblick

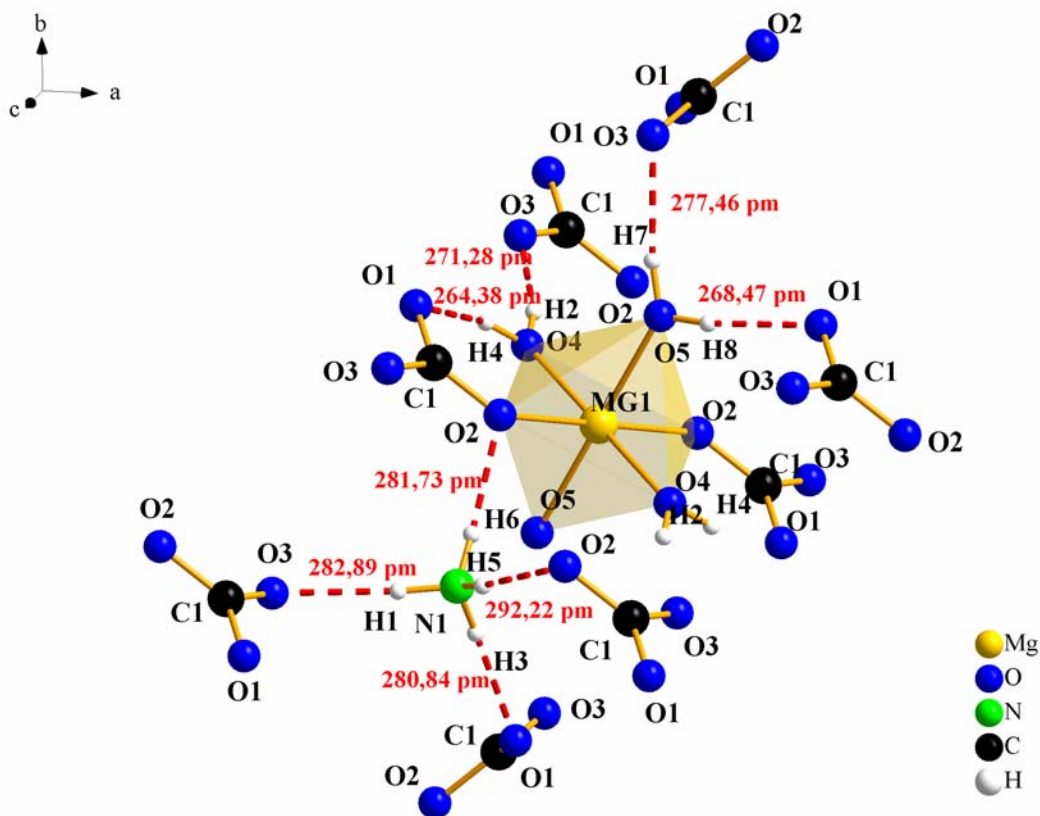
Von den zehn in dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen weisen die beiden Carbonate – das im *BAYLISSIT*-Typ <sup>[132]</sup> kristallisierende  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]_4$  und das hexagonale  $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$  Wasserstoffbrücken als strukturgebendes Element auf. Die gerichtet vorliegende Wasserstoffbrückenbindung ermöglicht das Auffinden der Protonen mittels Röntgenstrukturanalyse. Hingegen konnte aus der Betrachtung der Atomabstände für die acht Verbindungen des  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  eine Vielzahl von geeigneten Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken aufgezeigt werden. Dennoch konnte keine eindeutige Zuordnung ermittelt werden. Im Folgenden werden die einzelnen Charakteristika der drei unterschiedlichen Strukturtypen zusammengefasst.

$(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]_4$  kristallisiert im *BAYLISSIT*-Typ, der im Kabelstollen Gerstenegg-Sommerloch im Grimselgebiet gefunden wird, nur dass die Ammoniumlagen im Mineral durch Kalium besetzt sind. Das Zellvolumen von  $522,3(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  ist gegenüber *BALISSIT* um 10% vergrößert.

**Tab. 32 Übersicht über die Wasserstoffbrücken in  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]_4$  und ihre Abweichung vom idealen Winkel von  $180^\circ$**

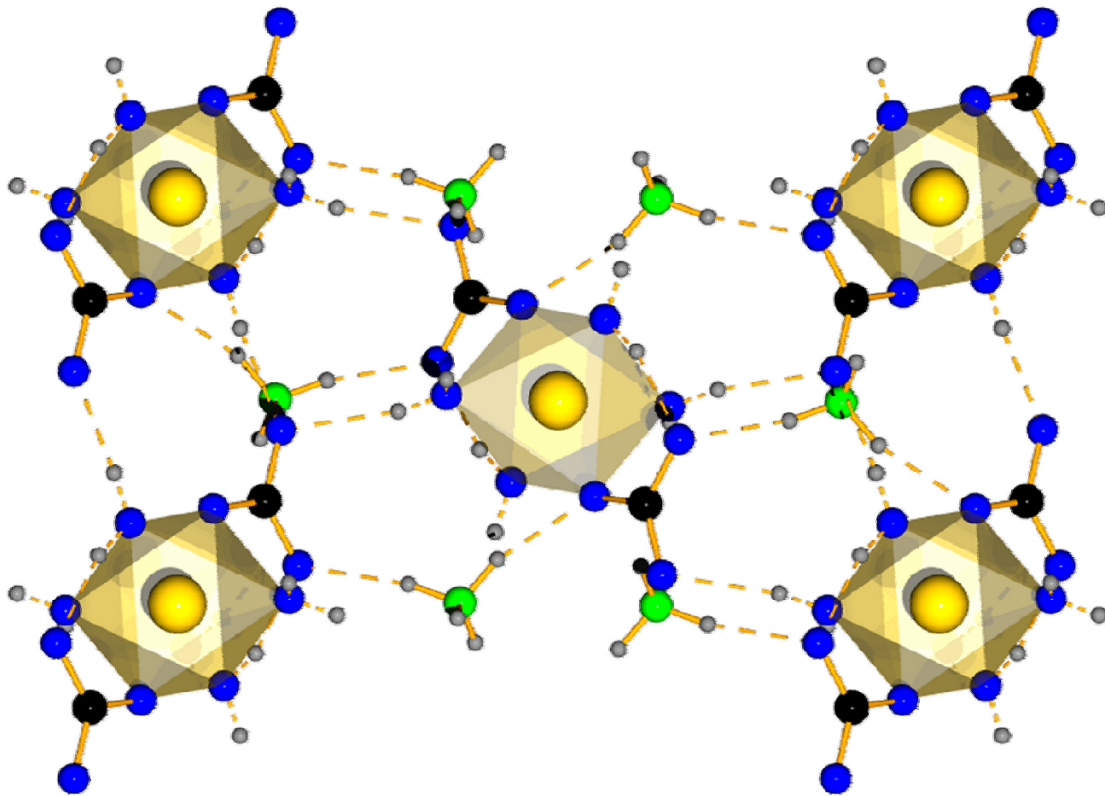
Wasserstoffbrücke	Abstand /pm	Winkel / °	Abweichung von $180^\circ$ / °
O5-H8-O1	268,47(8)	170,39(2)	9,61
O5-H7-O3	277,48(8)	165,51(1)	14,49
O4-H4-O1	264,38(6)	161,66(1)	18,34
O4-H1-O3	271,28(7)	166,96(1)	13,04
N1-H1-O3	282,89(8)	171,17(1)	8,83
N1-H3-O1	280,84(5)	169,95(1)	10,05
N1-H5-O2	292,22(8)	165,70(1)	14,30
N1-H6-O2	281,73(5)	163,94(1)	16,06

Die Ammoniumionen bilden über ihre vier Protonen Stickstoff-Wasserstoff-Sauerstoff-Brücken aus und sorgen damit für eine gerichtete Vernetzung in vier Richtungen jeweils zum nächsten Carbonation. Die Protonen der axial stehenden Wasserliganden im Koordinationsoktaeder des Magnesiums verbrücken über ihre Protonen jeweils zu benachbarten Carbonatgruppen.



**Abb. 40** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  mit Darstellung der H-Brücken (rot) und der dazugehörigen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände

Die N–O-Abstände, die die Mg–O-Polyeder über die in Abb. 40 fragmentiert dargestellten Wasserstoffbrücken untereinander vernetzen, betragen 280,84(5) pm und 292,22(8) pm. Die an der Vernetzung beteiligten H-Brücken sind zwischen den nicht am Magnesium koordinierenden Sauerstoffatomen der Carbonatgruppen und den Sauerstoffatomen des benachbarten Mg–O-Polyeders zwischen 264,38(6) pm und 277,48(8) pm lang. Dies entspricht den von STEINER<sup>[71]</sup> tabellierten Werten für Wasserstoffbrückenbindungen, der einen Bereich von 249 pm bis 279 pm für den Abstand einer O–O-Wechselwirkung an einem Carbonation angibt. Für den N–O-Abstand wird ein mittlerer Wert von 255 pm angegeben. Hier liegen die beobachteten Abstände in  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  deutlich höher. Doch sprechen die Röntgendaten für eine gerichtete Wasserstoffbrückenbindung, da sich die Protonen auf der direkten Verbindungsachse zwischen dem Stickstoffatom und dem Sauerstoffatom lokalisieren und verfeinern lassen. Die Vernetzung der Polyeder ist in einem vergrößerten Ausschnitt in Abb. 41 dargestellt.



**Abb. 41 Vernetzung der Mg-O-Okttaeder über Wasserstoffbrücken mit Blick entlang [001]**

$\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ , welches in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P6_3$  kristallisiert, ist zusätzlich zu den bereits beschriebenen ecken- und kantenverknüpften Polyedern auch durch die Wasserstoffbrücken zwischen O1 und O4 über das Wasserstoffatom H42 sowie zwischen O2 und O4 über das Wasserstoffatom H41 verknüpft. Der Abstand beträgt 272,62(3) pm für O1 zu O4. Die kürzeste Distanz von O2 nach O4 beträgt 294,90(2) pm. Die Wasserstoffbrückenbindung ist gewinkelt und zwar mit einem Winkel von 154,90(6)°. Entlang des tatsächlichen Brückenverlaufes hat das dem O4 zugeordnete Proton H41 einen Abstand von 97,14(1) pm und einen Brückenabstand von 204,48(8) pm zu O1 (s. Abb. 42). Der Abstand für die Brückenbindung von H41 zu O1 liegt ca. 30 pm über dem von STEINER tabellierten Wert.

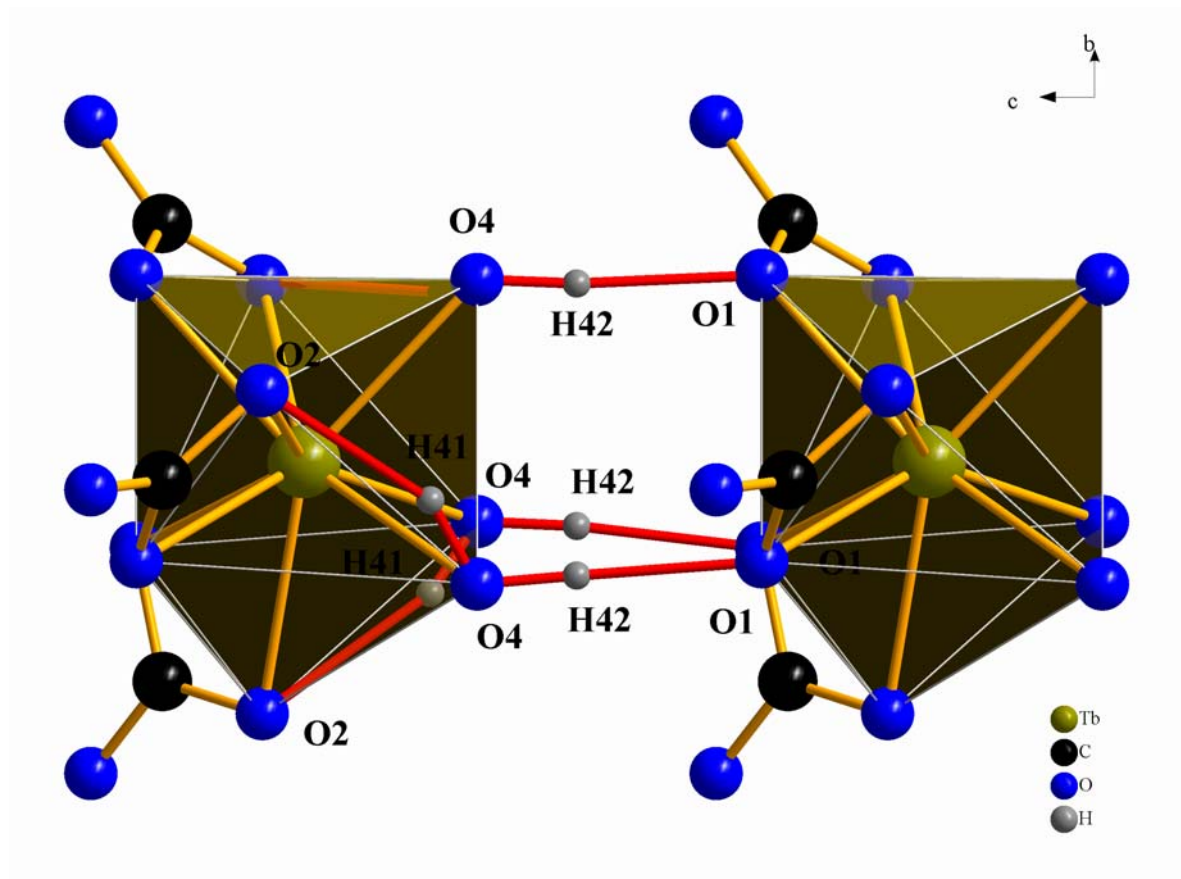


Abb. 42 Darstellung des  $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$  mit Blick entlang  $[001]$  (H-Brücken: rot)

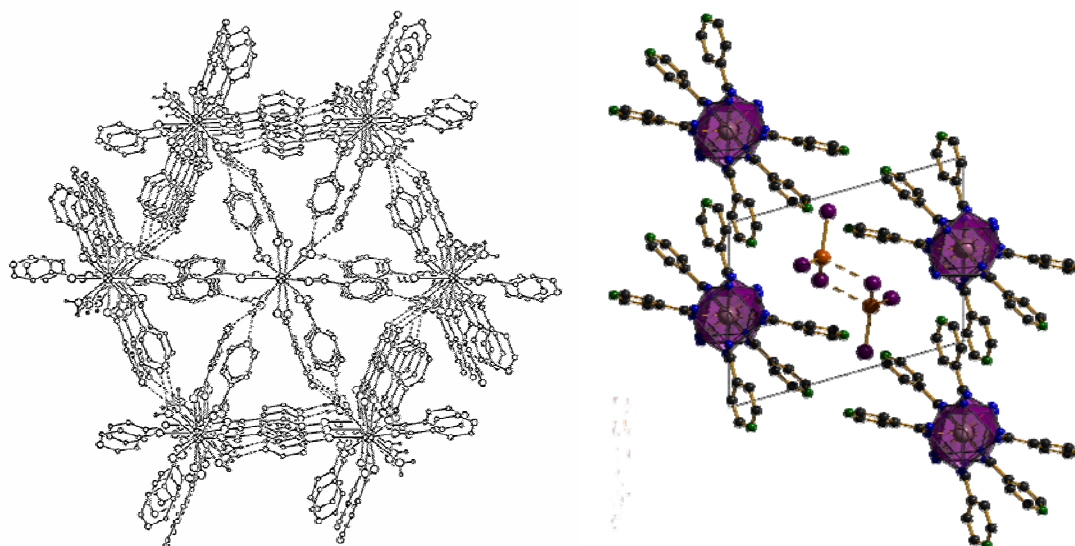
Trotz der Winkelung und des größeren Abstandes lässt sich das Proton lokalisieren, was für eine starke Wechselwirkung zwischen O1 und H41 spricht (s. Tab. 33). Die isotropen Temperaturfaktoren sind für H41 0,036 und für H42 0,071. Beide Werte sind für Protonen völlig akzeptabel, so dass sich auch aus den Röntgendaten kein Widerspruch gegen die Annahme einer starken Wechselwirkung ergibt.

Tab. 33 Übersicht über die Wasserstoffbrücken in  $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$  und ihre Abweichung vom idealen Winkel von  $180^\circ$

Wasserstoffbrücke	Abstand /pm	Winkel / °	Abweichung von $180^\circ$ / °
O1—H42-O4	272,62(3)	153,9(5)	26,1
O2—H41-O4	294,90(2)	174,7(3)	15,3

Die acht Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ , die durchweg in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  kristallisieren, zeigen, dass es möglich ist, das komplexes Anion  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  in diese Struktur einzubauen. Die in Kap. 2.3.1 diskutierten Verbindungen der

Seltenerdisonicotinate des Typs II weisen dasselbe Verknüpfungsmuster innerhalb der Seltenerdisonicotinatketten auf: Wechselnde Kettenglieder mit zwei einfach-verbrückenden und im nächsten Glied vier einfach-verbrückenden Isonicotinaten. In den Hohlraum der zwei einfach-verbrückten Isonicotinate ragen von jedem der beiden Seltenerd-kationen aus je zwei koordinierende Wassermoleküle hinein. Jeweils sechs solcher Ketten bilden die Begrenzung des Kanals, in dem in den Verbindungen des Seltenerdisonicotinats vom Typ II <sup>[124]</sup> ein weiterer identischer Strang von Seltenerdisonicotinaten verläuft (s Abb. 43,links), der in den Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  statt dessen das komplexe Anion  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  beinhaltet und der Kanal nur noch aus vier umgebenden 1-D-Ketten besteht. In den Seltenerdisonicotinaten, so MA ET AL., <sup>[nct14]</sup> liegen in den Verbindungen des Typs I und Typs II Wasserstoffbrückenbindungen vor, die die Autoren zwar nicht in den Daten der Röntgenstrukturanalyse nachweisen konnten, die sie aber aus dem N-O-Abstand der Stickstoffatome der Isonicotinsäure und den koordinierenden Aqualiganden der nächsten 1-D-Kette ableiten. Die Wasserstoffbrücken lassen sich in den Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  auch spektroskopisch nicht nachweisen. Es gibt keine Hinweise auf eine Wasserstoffbrücke zwischen den Sauerstoffatomen der koordinierenden Wassermoleküle und den Stickstoffatomen der Isonicotinsäure. Ein ebenfalls in Frage kommender Abstand ist die Distanz zwischen den terminalen Iodaten von  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  und dem nächstgelegenen Stickstoff der Isonicotinsäure, der ebenfalls im Bereich der von STEINER <sup>[71]</sup> tabellierten Abstände liegt. Im Kanal bleibt ein ausreichender Hohlraum von  $43 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  für ein weiteres Wassermolekül, welches aber aus Strukturdaten nicht bestätigt werden kann, jedenfalls keine Vollbesetzung dieser Lage.



**Abb. 43**  $\text{Tb}(\text{i-nicA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  (links) und  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  (rechts) mit  $\text{SE} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y, Yb}$  mit Blick entlang [100]

Das „fehlende Proton“ in den Verbindungen des Typs  $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$  ist durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Messung nachgewiesen worden. Durch Integration der Flächen unter den Kurven wurde ein Verhältnis von 6:6:5 ermittelt, welches sich auf die sechs dem Stickstoffatom im Isonicotinsäurering und die sechs der Carbonylfunktion benachbarten Protonen bezieht. Die fünf verbleibenden Protonen sind an Sauerstoffatomen lokalisiert, wobei vier auf die das Seltenerd kation koordinierenden Wasser entfallen und damit ein Proton übrig bleibt. In den IR-Spektren sind Hinweise darauf enthalten, dass es eine Wasserstoffbrücke an einer Carbonylfunktion der Isonicotinsäure gibt. Daher wird dies in der Formelschreibweise entsprechend einer freien Isonicotinsäure zur Wahrung der Ladungsneutralität berücksichtigt.

Zukünftige Versuche mit den Verbindungen dieses Typs sollten darauf angelegt sein, andere Bauelemente in den gebildeten Kanal einzubauen. In Frage kommen hier sicherlich Versuche mit  $\text{ZrF}_6^{2-}$  und  $\text{TaF}_6^{2-}$  oder aber mit Nickel(II)-Chlorid, wobei mit letzterem interessante magnetische Eigenschaften erreicht werden könnten. Ebenso kann der Einfluss der Orientierung des Stickstoffatoms auf die Lage des Anions im Kanal untersucht werden, in dem der Ligand gegen die Nicotinsäure (Stickstoff in ortho-Position zur Carbonylfunktion) oder gegen Picolinsäure (Stickstoff in meta-Position zur Carbonylfunktion) ausgetauscht

werden kann. Im Zusammenhang mit den Carbonaten der Seltenen Erden bleibt die Frage, ob die höheren Seltenerdelemente bis zum Lutetium ebenfalls die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe  $P6_3$  zur Kristallisation bevorzugen, oder ob sie wie das korrespondierende Europiumsalz eine zentrosymmetrische Raumgruppe einnehmen, was aber bisher bekannten Tendenzen innerhalb der Reihe der Lanthaniden nicht zu erwarten ist.

## 4 Literaturverzeichnis

- [1] W. Massa, Kristallstrukturbestimmung, 2. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart **1996**.
- [2] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, Röntgenstrukturanalyse und Rietveld-Methode, 5. neubearbeitete Auflage, Vieweg, Braunschweig, **1994**.
- [3] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, Einführung in die Kristallographie, 18. Aufl., Verlag Technik, Berlin, **1998**.
- [4] A. W. Lehmann, U. Flörke, Manuskripte des Intensivkurses „Grundlagen der Einkristallstrukturbestimmung“, Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, **2004**.
- [5] H. Flemig, Dissertation, Köln **2006**.
- [6] F. Hahn, T. Hartmann, Fa. Stoe & Cie, mündl.Mitteilung, **2004**.
- [7] J. Hulliger, Angew. Chem. **106**, (1994), 151. (9).
- [8] M. A. Larson, J. Garside, J. Cryst. Growth **76**, (1986), 88.
- [9] P. van der Sluis, J. Kroon, J. Cryst. Growth **97**, (1989), 645.
- [10] A. Rabenau., Angew. Chem. **97**, (1985), 1017.
- [11] K. T. Wilke, Kristallzüchtung, 2. Aufl., Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, **1988**.
- [12] P. W. Atkins, Physikalische Chemie, 3. Aufl., 2001, VCH-Verlag.
- [13] A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki, Y. Koizumi, Coord. Chem. Rev. **92**, (1988), 29.
- [14] D. M. de Leeuw, T. Kovats, S.P. Herko, J. Electrochem. Soc. **134**, (1987), 491.
- [15] H. von Seggern, T. Voigt, W. Knüpfer, G. Lange, J. Appl. Phys. **64**, (**1988**), 1405.
- [16] K. Takahashi, J. Miyahara, Y. Shibahara, J. Electrochem. Soc. **132**, (1985), 1492.



- 
- [17] M. Dahm, Dissertation, Köln, **2000**.
- [18] N. Cesur, Dissertation, Köln, **2006**.
- [19] O. Büchner, Dissertation, Oldenburg, **2005**.
- [20] J. Zeeman, Fortschr. Mineral. **59**, (1981), 95.
- [21] V. Cirpus, Dissertation, Köln, **1997**.
- [22] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnike, *Schwingungsspektroskopie*, 2. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlage, Stuttgart, New York, **1988**.
- [23] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Third Edition, Wiley Interscience, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, **1978**.
- [24] Crystal Impact GbR, Diamond 3.1d, Bonn, **2006**.
- [25] Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd., POV-Ray for Windows 3.6.1.icl.win32, **2004**.
- [26] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. korr. Nachdruck 1990 der 1. Auflage 1988, Verlag Chemie, Weinheim **1990**.
- [27] O. Kerp, Dissertation, Köln, **2007**.
- [28] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1995**.
- [29] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim **1962**
- [30] G. Sheldrick: SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal structures, Göttingen, **1997**.
- [31] G. Sheldrick: SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal structures, Göttingen, **1997**.

- [32] Stoe & Cie: X-RED 1.01, STOE Data Reduction Program, Darmstadt, **1996**.
- [33] Stoe & Cie: X-SHAPE 1.01, Darmstadt, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, **1996**.
- [34] Stoe & Cie: WINXPOW 1.07, Darmstadt, **1996**.
- [35] J. Zeemann, Fortschr. Miner. **59**, (1981), 95.
- [36] *International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4*, The International Union of Crystallography, **1987**.
- [37] P. Gloss, Dissertationsschrift, (**1938**), Berlin.
- [38] E. Erdös, H. Altorfer, J. Witt, J. Appl. Cryst. **12**, (1979), 611.
- [39] R. Kh. Khamizov et al., Ind. Eng. Chem. Res. **37**, (1998), 2496-2501.
- [40] E. O. Wilson, Y. Ch'iu, J. Ind. Eng. Chem. **26**, (1934), 1099-1104.
- [41] H. Erdmann, P. Kothner, Liebigs Ann.Chem. **294**, (1896), 71-79.
- [42] H. E. Saint-Claire Deville, Ann. chim. phys. **33**, (1851), 75-86.
- [43] H. E. Saint-Claire Deville, Ann. chim. phys. **35**, (1852), 454-455.
- [44] G. Urbain, Compt. rend. **191**, (1930), 1339-40.
- [45] B. Maurer, DD87772, (**1972**).
- [46] G. Claude, DE553925, (**1932**).
- [47] F. Rüsberg, DE556779, (**1932**).
- [48] Chemieverfahren Gesellschaft, DE579625, (**1933**).

- 
- [49] G. Eyber, DE1073462, **(1960)**.
- [50] A. Wünsche, US303962, **(1884)**.
- [51] Brünjes, US376366, **(1888)**.
- [52] T. Thorssell, A. Kristensson, US1794259, **(1928)**.
- [53] N. Rotte, R. Woode, R. Rothon, EP207750, **(1986)**.
- [54] W. P. Langworthy, US2779699, **(1953)**.
- [55] G. H. Lafontaine, H. Le Chatelier, Compt. rend. **180**, (1925), 2045-2047.
- [56] Solvay & Cie, BE719453, **(1968)**.
- [57] A. Stutzer, Z. Anal. Chem. **35**, (1896), 493-450
- [58] E. Urbain, FR728951, **(1932)**.
- [59] T. Duval, T. Duval, Anal. Chim. Acta **2**, (1948), 45-52.
- [60] R. M. Dell, S. W. Weller, J. Chem. Soc. Farad. Trans. **55**, (1959), 2203-20.
- [61] A. R. Davis, B.G. Oliver, J. Solut. Chem. **1(4)**, (1972), 329-39.
- [62] J. B. Bates et al., J. Phys. Chem. **76**, (1972), 1565.
- [63] A. K. Sengupta, A. K. Nandi, J. Ind. Chem. Soc. **52(9)**, (1975), 797-799.
- [64] T. C. Waddington, J. Chem. Soc., **(1958)**, 4340-4344.
- [65] L. E. Drain, Discuss. Faraday Soc. **19**, (1955), 200 – 207.
- [66] D. Pendred, R. E. Richards, Trans. Faraday. Soc. **51**, (1955), 468 – 475.

- [67] J. C. Hisatsume, *Can. J. Chem.* **62**, (1984), 945-948.
- [68] N. Wen, M. H. Brooker, *J. Phys. Chem.* **99**, (1959), 359-368.
- [69] D. J. Gardiner, R. E. Hester, W. E. Grossman, *J. Raman Spectrosc.* **1**, (1973), 87-95.
- [70] T. Birchall, I. Drummond, *J. Chem. Soc. A*, (1970), 1859 – 1862.
- [71] T. Steiner, *Angew. Chem.* **114**, (2002), 50 – 80.
- [72] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, (1976), 751 – 767.
- [73] V. D. Savin, N. P. Mikailova, Z. V. Eremenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **32**, (1987), 1550 – 1552.
- [74] J. J. Glass, H. T. Evans, M. K. Carron, F. A. Hildebrand, *Amer. Miner.* **43**, (1958), 460 – 475.
- [75] M. Fleischer, *Can. Miner.* **16**, (1978), 361 – 363.
- [76] L. Farkas, Z. Maksimovic, G. Panto, *N. Jb. Miner. Mh.*, (1985), 299 – 304.
- [77] P. M. de Wolff, *J. Appl. Crystallogr.* **1**, (1968), 108 – 113.
- [78] J. Sawyer, P. Caro, L. Eyring, *Rev. Chim. Min.* **10**, (1973), 93 – 104.
- [79] I. Mayer, E. Levy, A. Glasner, *Acta Cryst.* **17**, (1964), 1071 – 1072.
- [80] N. Mercier, M. Leblanc, *J. Sol. State Chem.* **132**, (1997), 33-40.
- [81] L. Moscardini D'Assunção, I. Giolito, M. Ionashiro, *Thermochim. Acta* **137**, (1989), 319 – 330.
- [82] A. N. Christensen, R. G. Hazell, *Acta Chim. Scand. A* **38**, (1984), 157 – 161.
- [83] A. N. Christensen, *Acta. Chim. Scand.* **27**, (1973), 2973 – 2982.

- 
- [84] I. Kutlu, G.Meyer, *Z. anorg. Allg Chem.* **625**, (1999), 402 – 406.
- [85] S. R. Kami, *Acta Crystallogr.* **16**, (1963), 770.
- [86] H. J. Meyer, *Z. Kristallogr.* **128**, (1969), 183.
- [87] H. Dexpert, P. Caro, *Mat. Res. Bull.* **9**, (1974), 1577-1586.
- [88] J. M. Haschke, L. Eyring, *Inorg. Chem.* **10**, (1971), 2267 – 2274.
- [89] M. W. Schafer, R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.* **42**, (1959), 563 – 570.
- [90] H. Wakita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, (1978), 2879 -2881.
- [91] D. B. Shinn, H. A. Eick, *Inorg. Chem.* **7**, (1968), 1340 – 1345.
- [92] H. J. Nickl, H. K. Henisch, *J. Electrochem. Soc.* **116**, (1969), 1258 – 1260.
- [93] H. K. Henisch, *Crystal Growth in Gels*, The Pennsylvania State University Press, (1979), London.
- [94] H. Wakita, K. Nagashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, (1972), 2476 -2479.
- [95] M. L. Salutsky, L. L. Quill, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, (1950), 3306.
- [96] A. Ben Ali, V. Maisonneuve, S. Houlibert, G. Silly, J. Y.Buzaré, M.Leb Blanc, *Sol. State Sci.* **6**, (2004), 1237 – 1243.
- [97] N. Mercier, M. Leblanc, *J. Sol. State Chem.* **132**, (1997), 33-40.
- [98] M. O. Awaleh, A. Ben Ali, V. Maisonneuve, M. Leblanc, *J. Alloys Compd.* **349**, (2003), 114-120.
- [99] A. Mochizuki, K. Nagashima, H. Wakita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, (1974), 755 – 756.
- [100] N. A. Bas'kova, A. I. Maier, M. Kh. Karapet'yants, *Inorg.Mat.* **10**, (1974), 906 – 908.

- [101] N. Mercier, M. Leblanc, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31**, (1994), 423-430.
- [102] H. Schweer, H. Seidel, *ZAAC* **477**, (1981), 196 - 204.
- [103] J. D. Grice, J. van Velthuisen, R. A. Gault, *Can. Mineral.* **32**, (1994), 405 – 414.
- [104] H. J. Kalz, H. Seidel, *ZAAC* **486**, (1982), 221 – 228.
- [105] I. Kutlu, H. J. Kalz, R. Wartchow, H. Erhardt, H. Seidel, G. Meyer, *ZAAC* **623**, (1997), 1753 – 1758.
- [106] I. Kutlu, Dissertation, Univ. Hannover (**1997**).
- [107] H. Schweer, H. Seidel, *ZAAC* **498**, (1983), 205 – 217.
- [108] A. Lossin, G. Meyer, *ZAAC* **619**, (1993), 2031 – 2037.
- [109] A. Dal Negro, L. Ungaretti, *Am. Mineral.* **56**, (1971), 768 – 772.
- [110] W. Fischer, J. Müller, K. E. Niemann, *ZAAC* **282**, (1955), 63 – 79.
- [111] E. Spinner, *J. Phys. Chem.* **92**, (1988), 337 – 386.
- [112] E. B. Wilson, *Phys. Rev.* **45**, (1934), 706 – 714.
- [113] R. Lord, A. Marston, F. Miller, *Spectrochim. Acta* **9**, (1957), 113 – 125.
- [114] B. Henderson, G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solid*, Clarendon Press, Oxford **1989**.
- [115] C. R. Gopinath, I. D. Brown, *J. Raman Spectr.* **12**, (1982), 278 – 281.
- [116] M. A. Hooper, D. W. James, *Austr. J. Chem.* **24**, (1971), 1331-1344.
- [117] J. G. Contreras, G. V. Seguel, *Spectrochim. Acta* **37A**, (1981), 1011-1014.

- 
- [118] H. Friebolin, Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, VCH, Weinheim **1992**.
- [119] M. Kon et al., J. Mol. Struct. **268**, (1992), 155 – 167.
- [120] R. Sjövall, Thermochim. Acta **153**, (1989), 165 – 172.
- [121] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walther de Gruyter, Berlin **1995**.
- [122] J. G. Contreras, G. V. Seguel, J. Mol. Struct. **68**, (1980), 1-9.
- [123] Q. Zhou, Y. Wang, X. Zhao, Rengong Jingti Xuebao (J.Synth.Cryst.) **32**, (2003), 310.
- [124] L. Ma et al., Inorg.Chem. **38**, (1999), 5837.
- [125] H. Gao, P. Cheng, Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.) **20**, (2004), 1145.
- [126] B. Yan, Q. Xie, J.Mol.Struct. **688**, (2004), 73.
- [127] X. Zeng et al., Acta Crystallogr. C **56**, (2000), e325.
- [128] M. Zhang, S. Zheng, G. Yang, Jiegou Huaxue (Chinese J.Struct.Chem.) **24**, (2005), 816.
- [129] B. Yan, Q. Xie, Inorg.Chem.Commun. **6**, (2003), 1448.
- [130] I.K.Abdul'minev et al., Zh.Strukt.Khim. (J.Struct.Chem.) **14**, (1973), 383ff.
- [131] H. Zheng et al., Inorg.Chem. **44**, (2005), 862-874.
- [132] K. Walenta, Schweiz. Mineral.petrogr. Mitt. **56**, (1976), 187 – 194.

## 5 Anhang

### 5.1 Zuordnung der IR- und Ramanschwingungen nach Lord <sup>[113]</sup> und Spinner <sup>[111]</sup> Schwingungen für die Isonicotinsäure

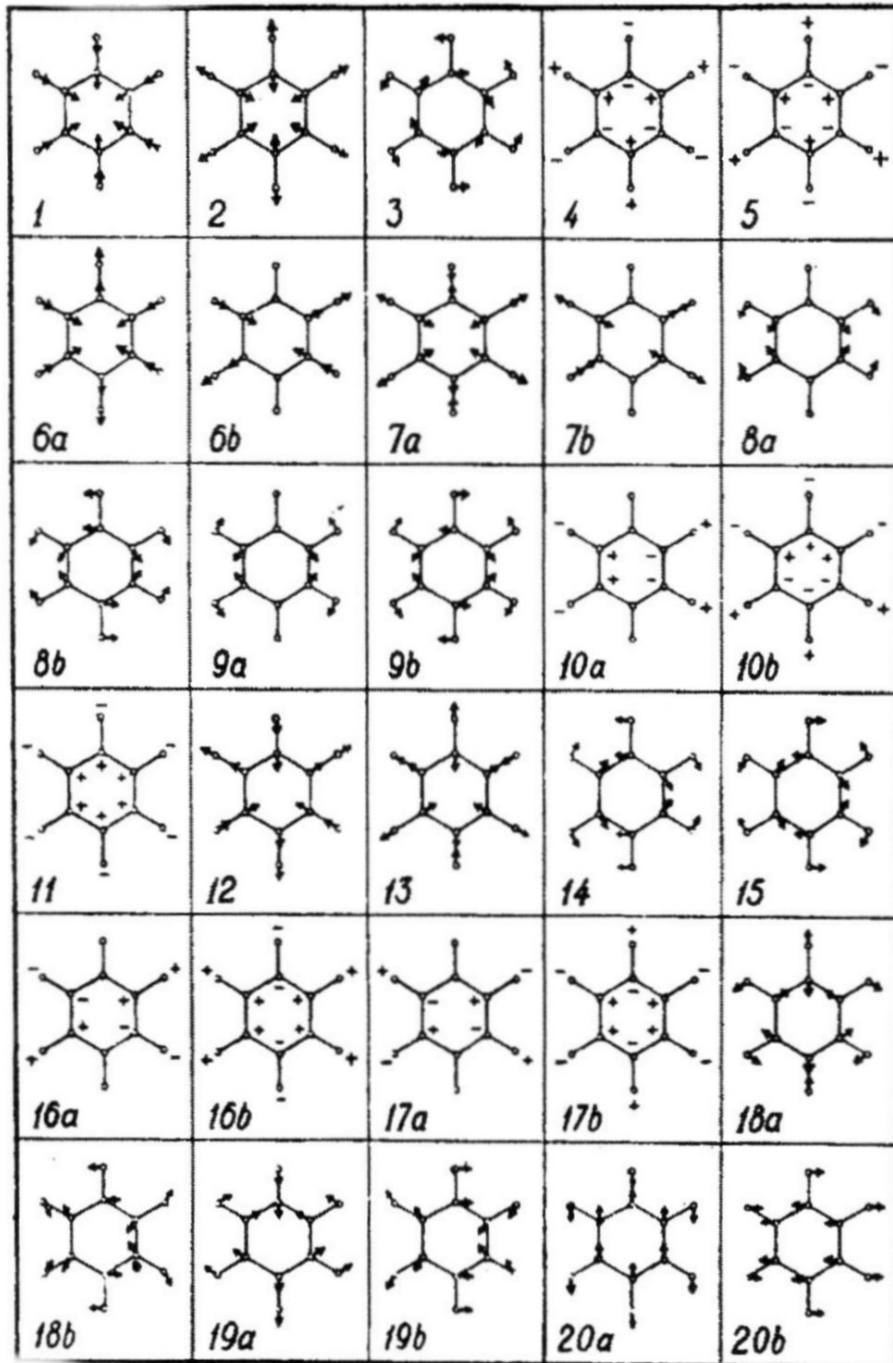


Abb. 44 Schwingungen des Benzols nach LORD <sup>[113]</sup>



## 5.2 Lageparameter und äquivalente Koeffizienten der mittleren Auslenkungsparameter $U_{eq}$

### 5.2.1 Ammoniumcarbonatomagnesiat-tetrahydrat $(NH_4)_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$

Tab. 34 Lageparameter,  $U_{eq}$  und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für  $(NH_4)_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$

Atom		x/a	y/b	z/c	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Mg	2a	0	0	0	0,0198(4)
O1	4e	0,4140(3)	-0,1587(2)	-0,0950(3)	0,0233(5)
O2	4e	0,1650(3)	-0,0476(2)	-0,2351(3)	0,0227(5)
O3	4e	0,3756(3)	-0,1357(2)	-0,4279(3)	0,0242(5)
O4	4e	0,2390(3)	-0,0613(2)	0,1999(4)	0,0280(6)
O5	4e	0,1622(4)	0,1465(2)	0,0144(2)	0,0303(6)
N	4e	-0,1920(4)	-0,1287(2)	-0,5038(4)	0,0223(6)
C	4e	0,3196(4)	-0,1144(4)	-0,2532(4)	0,0196(6)
H1	4e	-0,326(5)	-0,132(2)	-0,466(5)	0,014(7)
H2	4e	0,263(5)	-0,083(3)	0,323(6)	0,030(9)
H3	4e	-0,163(6)	-0,196(4)	-0,549(6)	0,038(1)
H4	4e	0,314(8)	-0,103(4)	0,120(8)	0,067(15)
H5	4e	-0,097(8)	-0,109(4)	-0,406(8)	0,057(13)
H6	4e	-0,189(6)	-0,080(4)	-0,610(7)	0,045(11)
H7	4e	0,132(6)	0,210(4)	-0,026(6)	0,038(11)
H8	4e	0,292(8)	0,146(4)	0,052(7)	0,050(14)

### 5.2.2 Natriumtricarbonatoterbat(III) - hexahydrat $Na_3[Tb(CO_3)_3(H_2O)_6]$

Tab. 35 Lageparameter,  $U'$  und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für  $Na_3[Tb(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Tb	2b	2/3	1/3	0,46888(11)	0,01386(6)
Na	6c	0,3736(2)	0,0107(2)	0,1942(4)	0,0255(4)
C	6c	0,8796(4)	0,3154(4)	0,6956(8)	0,0157(8)
O1	6c	0,7503(3)	0,2363(3)	0,7372(7)	0,0199(8)
O2	6c	0,9108(3)	0,4022(3)	0,5358(5)	0,0200(7)
O3	6c	0,0312(3)	0,6940(4)	0,3099(7)	0,0228(7)

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
O4	6c	0.7852(4)	0.5099(4)	0.1922(8)	0.0240(9)
O5	6c	0.1570(6)	-0.0183(6)	0.3129(14)	0.071(2)
H41	6c	0.704(4)	0.498(7)	0.267(11)	0.036
H42	6c	0.777(6)	0.506(7)	0.033(6)	0.036

### 5.2.3 Seltenerdisonicotinat-triiodomercurat-dihydrate der Zusammensetzung $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ mit SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y, Yb

Tab. 36 Lageparameter,  $U_{eq}$  und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für  $[\text{La}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
La	2i	0.77126(9)	0.49592(6)	0.00713(5)	0.0186(2)
Hg	2i	0.32414(13)	0.33348(12)	0.40042(9)	0.1221(6)
I1	2i	0.0668(2)	0.33728(14)	0.31335(11)	0.0861(5)
I2	2i	0.2706(2)	0.0890(2)	0.4053(2)	0.1441(10)
I31	2i	0.5828(5)	0.5431(5)	0.3807(3)	0.079(2)
I32	2i	0.6344(9)	0.4609(13)	0.3912(3)	0.154(6)
O1	2i	0.6041(12)	0.4252(10)	0.1302(8)	0.041(2)
O2	2i	0.7140(13)	0.6135(9)	-0.1149(7)	0.034(2)
O11	2i	0.7490(11)	0.6867(7)	0.0995(7)	0.037(2)
O12	2i	0.4978(10)	0.6313(8)	0.0764(7)	0.037(2)
C11	2i	0.6352(15)	0.7031(10)	0.1186(8)	0.021(3)
C12	2i	0.6626(14)	0.8185(11)	0.1951(9)	0.026(3)
C13	2i	0.7995(19)	0.8788(15)	0.2617(10)	0.050(4)
H13	2i	0.8744	0.8483	0.2600	1.500
C14	2i	0.821(2)	0.9886(16)	0.3322(11)	0.064(5)
H14	2i	0.9159	0.0334	0.3746	1.500
C15	2i	0.585(2)	0.9769(16)	0.2760(12)	0.055(5)
H15	2i	0.5148	0.0120	0.2784	1.500
C16	2i	0.5522(18)	0.8667(13)	0.2023(10)	0.041(4)
H16	2i	0.4583	0.8267	0.1591	1.500
N11	2i	0.7141(17)	0.0318(14)	0.3418(10)	0.055(4)
O21	2i	0.7263(11)	0.2706(8)	0.0080(7)	0.036(2)
O22	2i	0.9717(10)	0.3427(8)	-0.0051(7)	0.036(2)
C21	2i	0.8399(16)	0.2528(10)	-0.0082(9)	0.025(3)
C22	2i	0.8241(14)	0.1197(11)	-0.0338(9)	0.025(3)

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
C23	2i	0.9167(17)	0.0841(12)	-0.0860(10)	0.039(3)
H23	2i	0.9982	0.1457	-0.1034	1.500
C24	2i	0.889(2)	-0.0466(13)	-0.1141(12)	0.051(4)
H24	2i	0.9546	-0.0694	-0.1483	1.500
C25	2i	0.6814(19)	-0.1008(12)	-0.0365(12)	0.046(4)
H25	2i	0.6048	-0.1626	-0.0160	1.500
C26	2i	0.7015(18)	0.0240(12)	-0.0105(12)	0.045(4)
H26	2i	0.6336	0.0446	0.0225	1.500
N21	2i	0.7710(15)	-0.1369(10)	-0.0918(10)	0.045(3)
O31	2i	0.9426(10)	0.5423(8)	0.1603(6)	0.033(2)
O32	2i	0.1895(10)	0.5872(8)	0.1563(6)	0.030(2)
C31	2i	0.0860(15)	0.5915(12)	0.1986(8)	0.027(3)
C32	2i	0.1261(14)	0.6614(11)	0.3010(8)	0.023(3)
C33	2i	0.2763(17)	0.7121(14)	0.3502(9)	0.040(4)
H33	2i	0.3522	0.7025	0.3193	1.500
C34	2i	0.314(2)	0.7788(17)	0.4479(11)	0.058(5)
H34	2i	0.4146	0.8111	0.4826	1.500
C35	2i	0.059(2)	0.7453(18)	0.4443(12)	0.061(5)
H35	2i	0.9849	0.7546	0.4773	1.500
C36	2i	0.0164(18)	0.6798(14)	0.3472(10)	0.044(4)
H36	2i	0.9154	0.6492	0.3145	1.500
N31	2i	0.2051(18)	0.7942(13)	0.4891(9)	0.058(4)
HW12	2i	0.536(12)	0.428(14)	0.159(10)	0.04(4)
HW11	2i	0.57(3)	0.48(2)	0.12(2)	0.15(12)
HW22	2i	0.748(18)	0.608(15)	-0.164(7)	0.05(5)
HW21	2i	0.73(3)	0.688(9)	-0.091(18)	0.16(12)

**Tab. 37** Lageparameter,  $U_{eq}$  und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für  $[\text{Pr}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
Pr	2i	0.77060(9)	0.49755(7)	0.00708(6)	0.0208(3)
Hg	2i	0.32261(16)	0.33076(13)	0.39763(11)	0.1145(6)
I1	2i	0.0654(3)	0.33954(15)	0.31224(14)	0.0822(6)
I2	2i	0.2635(3)	0.0889(3)	0.4130(2)	0.1351(11)
I31	2i	0.5837(7)	0.5334(10)	0.3813(4)	0.093(4)
I32	2i	0.6339(9)	0.4564(12)	0.3906(3)	0.115(4)
O1	2i	0.6070(15)	0.4276(13)	0.1307(10)	0.045(3)

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
O2	2i	0.7051(14)	0.6082(10)	-0.1178(9)	0.035(3)
O11	2i	0.7435(13)	0.6827(10)	0.0955(9)	0.042(3)
O12	2i	0.4907(13)	0.6294(9)	0.0739(8)	0.037(3)
C11	2i	0.6299(16)	0.7031(11)	0.1144(10)	0.022(3)
C12	2i	0.6577(17)	0.8193(12)	0.1920(10)	0.027(3)
C13	2i	0.798(2)	0.8835(17)	0.2607(13)	0.051(5)
H13	2i	0.8743	0.8537	0.2593	1.500
C14	2i	0.818(2)	0.9935(18)	0.3310(13)	0.057(6)
H14	2i	0.9093	0.0371	0.3763	1.500
C15	2i	0.581(2)	0.9807(16)	0.2732(14)	0.046(5)
H15	2i	0.5085	0.0149	0.2776	1.500
C16	2i	0.5499(19)	0.8710(15)	0.2014(13)	0.042(4)
H16	2i	0.4553	0.8312	0.1587	1.500
N11	2i	0.712(2)	0.0353(14)	0.3342(12)	0.051(4)
O21	2i	0.7380(14)	0.2791(10)	0.0096(9)	0.040(3)
O22	2i	0.9821(14)	0.3414(9)	-0.0044(9)	0.041(3)
C21	2i	0.8509(18)	0.2595(12)	-0.0089(11)	0.028(3)
C22	2i	0.827(2)	0.1197(13)	-0.0339(13)	0.035(4)
C23	2i	0.922(2)	0.0807(13)	-0.0845(13)	0.045(5)
H23	2i	0.0072	0.1411	-0.1000	1.500
C24	2i	0.891(3)	-0.0505(15)	-0.1126(17)	0.057(6)
H24	2i	0.9573	-0.0756	-0.1449	1.500
C25	2i	0.679(3)	-0.1007(16)	-0.0434(16)	0.057(6)
H25	2i	0.5960	-0.1629	-0.0280	1.500
C26	2i	0.701(2)	0.0259(14)	-0.0119(15)	0.047(5)
H26	2i	0.6346	0.0476	0.0226	1.500
N21	2i	0.7668(19)	-0.1402(11)	-0.0936(13)	0.049(4)
O31	2i	0.9426(14)	0.5450(10)	0.1592(8)	0.040(3)
O32	2i	0.1872(13)	0.5883(10)	0.1541(8)	0.037(3)
C31	2i	0.0825(19)	0.5932(13)	0.1947(11)	0.029(3)
C32	2i	0.1245(19)	0.6634(12)	0.3000(11)	0.029(3)
C33	2i	0.273(2)	0.7090(18)	0.3519(13)	0.047(5)
H33	2i	0.3470	0.6939	0.3217	1.500
C34	2i	0.313(2)	0.7754(19)	0.4457(15)	0.056(5)
H34	2i	0.4149	0.8100	0.4779	1.500
C35	2i	0.062(3)	0.746(2)	0.4469(15)	0.060(6)
H35	2i	0.9891	0.7568	0.4806	1.500
C36	2i	0.020(2)	0.6801(17)	0.3479(13)	0.049(5)
H36	2i	0.9183	0.6485	0.3161	1.500

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
N31	2i	0.209(2)	0.7903(13)	0.4900(10)	0.048(4)
HW12	2i	0.636(19)	0.412(14)	0.180(7)	0.03(5)
HW11	2i	0.61(3)	0.40(2)	0.073(5)	0.07(8)
HW22	2i	0.736(14)	0.576(11)	-0.163(7)	0.01(3)
HW21	2i	0.718(14)	0.603(11)	-0.062(4)	0.00(3)

**Tab. 38** Lageparameter,  $U_{eq}$  und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für  $[\text{Nd}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
Nd	2i	0.77001(5)	0.49782(3)	0.00666(3)	0.0194(2)
Hg	2i	0.32285(12)	0.33192(11)	0.39857(8)	0.1139(4)
I1	2i	0.06458(18)	0.33879(11)	0.31139(9)	0.0806(4)
I2	2i	0.2649(2)	0.0874(2)	0.41058(18)	0.1275(8)
I31	2i	0.5840(5)	0.5337(6)	0.3800(2)	0.090(2)
I32	2i	0.6334(7)	0.4582(9)	0.3902(2)	0.123(4)
O1	2i	0.6096(10)	0.4288(9)	0.1299(5)	0.0427(17)
O2	2i	0.7034(9)	0.6080(6)	-0.1179(5)	0.0323(14)
O11	2i	0.7418(9)	0.6832(6)	0.0955(5)	0.0363(16)
O12	2i	0.4918(9)	0.6295(6)	0.0752(5)	0.0356(15)
C11	2i	0.6261(10)	0.7006(7)	0.1151(6)	0.0234(16)
C12	2i	0.6572(11)	0.8197(8)	0.1924(6)	0.0298(18)
C13	2i	0.7949(14)	0.8841(10)	0.2588(7)	0.041(2)
H13	2i	0.8726	0.8560	0.2549	1.500
C14	2i	0.8169(18)	0.9884(13)	0.3296(9)	0.060(4)
H14	2i	0.9096	0.0286	0.3740	1.500
C15	2i	0.5808(17)	0.9792(12)	0.2726(10)	0.055(3)
H15	2i	0.5090	0.0140	0.2758	1.500
C16	2i	0.5489(13)	0.8704(11)	0.1999(8)	0.044(3)
H16	2i	0.4553	0.8314	0.1564	1.500
N11	2i	0.7129(12)	0.0356(8)	0.3386(6)	0.044(2)
O21	2i	0.7410(9)	0.2818(6)	0.0098(6)	0.0385(16)
O22	2i	0.9873(9)	0.3423(6)	-0.0045(5)	0.0384(16)
C21	2i	0.8543(12)	0.2581(8)	-0.0067(6)	0.0295(19)
C22	2i	0.8266(11)	0.1196(8)	-0.0346(7)	0.0294(18)
C23	2i	0.9241(13)	0.0807(9)	-0.0855(8)	0.039(2)
H23	2i	0.0108	0.1401	-0.0999	1.500
C24	2i	0.8860(16)	-0.0506(10)	-0.1138(10)	0.049(3)

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
H24	2i	0.9483	-0.0776	-0.1490	1.500
C25	2i	0.6761(15)	-0.1000(9)	-0.0419(11)	0.051(3)
H25	2i	0.5920	-0.1612	-0.0267	1.500
C26	2i	0.7028(15)	0.0278(9)	-0.0102(9)	0.042(2)
H26	2i	0.6398	0.0516	0.0263	1.500
N21	2i	0.7638(14)	-0.1403(8)	-0.0928(8)	0.048(2)
O31	2i	0.9400(8)	0.5439(7)	0.1579(4)	0.0354(15)
O32	2i	0.1885(8)	0.5882(6)	0.1525(4)	0.0310(14)
C31	2i	0.0810(10)	0.5917(8)	0.1933(5)	0.0242(16)
C32	2i	0.1257(11)	0.6623(8)	0.2988(5)	0.0272(18)
C33	2i	0.2758(15)	0.7100(12)	0.3473(8)	0.048(3)
H33	2i	0.3509	0.6971	0.3169	1.500
C34	2i	0.3117(17)	0.7784(14)	0.4436(8)	0.057(3)
H34	2i	0.4142	0.8169	0.4757	1.500
C35	2i	0.0603(17)	0.7449(14)	0.4440(9)	0.057(3)
H35	2i	0.9868	0.7571	0.4766	1.500
C36	2i	0.0182(15)	0.6794(12)	0.3473(7)	0.045(3)
H36	2i	0.9163	0.6471	0.3155	1.500
N31	2i	0.2075(14)	0.7905(10)	0.4905(6)	0.049(3)
HW12	2i	0.67(2)	0.44(2)	0.093(13)	0.07(6)
HW11	2i	0.60(3)	0.388(19)	0.074(6)	0.08(7)
HW22	2i	0.72(2)	0.557(14)	-0.161(9)	0.07(5)
HW21	2i	0.655(11)	0.650(9)	-0.104(7)	0.02(2)

**Tab. 39** Lageparameter,  $U_{eq}$  und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für  $[\text{Sm}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
Sm	2i	0.76929(6)	0.49887(4)	0.00648(4)	0.01842(19)
Hg	2i	0.32164(12)	0.33093(10)	0.39737(8)	0.1056(4)
I1	2i	0.06352(19)	0.34041(11)	0.31124(10)	0.0764(4)
I2	2i	0.26158(19)	0.08899(19)	0.41546(18)	0.1206(8)
I31	2i	0.5842(7)	0.5273(10)	0.3798(4)	0.089(3)
I32	2i	0.6310(8)	0.4569(10)	0.3898(2)	0.109(3)
O1	2i	0.6122(11)	0.4289(9)	0.1286(7)	0.042(2)
O2	2i	0.7001(10)	0.6046(7)	-0.1183(6)	0.0308(18)
O11	2i	0.7409(10)	0.6820(7)	0.0939(6)	0.037(2)
O12	2i	0.4864(9)	0.6285(6)	0.0744(6)	0.0332(19)

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
C11	2i	0.6235(12)	0.6999(9)	0.1138(7)	0.023(2)
C12	2i	0.6533(13)	0.8211(9)	0.1909(7)	0.026(2)
C13	2i	0.7927(16)	0.8840(12)	0.2571(9)	0.042(3)
H13	2i	0.8702	0.8546	0.2538	1.500
C14	2i	0.8128(18)	0.9928(14)	0.3288(11)	0.058(4)
H14	2i	0.9058	1.0359	0.3732	1.500
C15	2i	0.5765(19)	0.9808(13)	0.2724(11)	0.052(4)
H15	2i	0.5035	1.0151	0.2770	1.500
C16	2i	0.5456(14)	0.8730(11)	0.1994(9)	0.036(3)
H16	2i	0.4520	0.8348	0.1556	1.500
N11	2i	0.7067(15)	1.0358(10)	0.3356(8)	0.049(3)
O21	2i	0.7501(10)	0.2874(7)	0.0092(6)	0.0323(18)
O22	2i	0.9938(9)	0.3413(6)	-0.0023(6)	0.0332(19)
C21	2i	0.8607(12)	0.2597(9)	-0.0074(8)	0.024(2)
C22	2i	0.8300(13)	0.1211(9)	-0.0344(8)	0.027(2)
C23	2i	0.9233(16)	0.0782(10)	-0.0862(10)	0.042(3)
H23	2i	1.0104	0.1365	-0.1010	1.500
C24	2i	0.884(2)	-0.0552(11)	-0.1159(13)	0.054(4)
H24	2i	0.9448	-0.0840	-0.1522	1.500
C25	2i	0.6744(17)	-0.0998(10)	-0.0445(12)	0.047(4)
H25	2i	0.5885	-0.1613	-0.0311	1.500
C26	2i	0.7011(16)	0.0295(10)	-0.0116(11)	0.042(3)
H26	2i	0.6366	0.0540	0.0238	1.500
N21	2i	0.7637(16)	-0.1400(9)	-0.0935(10)	0.051(3)
O31	2i	0.9385(9)	0.5477(8)	0.1557(6)	0.0350(19)
O32	2i	1.1854(10)	0.5879(7)	0.1492(6)	0.0314(18)
C31	2i	1.0799(13)	0.5925(9)	0.1914(7)	0.025(2)
C32	2i	1.1259(13)	0.6629(8)	0.2982(8)	0.025(2)
C33	2i	1.2759(16)	0.7109(12)	0.3452(9)	0.042(3)
H33	2i	1.3518	0.7008	0.3134	1.500
C34	2i	1.3113(19)	0.7761(14)	0.4437(10)	0.054(4)
H34	2i	1.4131	0.8118	0.4770	1.500
C35	2i	1.0617(18)	0.7445(15)	0.4444(11)	0.054(4)
H35	2i	0.9893	0.7570	0.4786	1.500
C36	2i	1.0156(16)	0.6806(12)	0.3471(9)	0.040(3)
H36	2i	0.9136	0.6505	0.3156	1.500
N31	2i	1.2052(16)	0.7874(10)	0.4889(7)	0.048(3)
HW12	2i	0.65(2)	0.423(19)	0.179(9)	0.08(7)
HW11	2i	0.683(16)	0.444(14)	0.081(10)	0.10(5)

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
HW22	2i	0.683(14)	0.663(8)	-0.132(8)	0.02(3)
HW21	2i	0.712(18)	0.590(14)	-0.174(4)	0.04(4)

**Tab. 40** Lageparameter,  $U_{eq}$  und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für  $[\text{Tb}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
Tb	2i	0.76861(5)	0.49984(4)	0.00613(3)	0.01467(12)
Hg	2i	0.32017(9)	0.33050(8)	0.39619(6)	0.0963(3)
I1	2i	0.06217(14)	0.34133(9)	0.31112(7)	0.0696(3)
I2	2i	0.25914(13)	0.09050(14)	0.41922(12)	0.1091(5)
I31	2i	0.5882(8)	0.5159(12)	0.3804(3)	0.099(4)
I32	2i	0.6314(7)	0.4517(9)	0.3888(2)	0.092(2)
O1	2i	0.6142(8)	0.4292(8)	0.1263(5)	0.0362(17)
O2	2i	0.6970(8)	0.6024(6)	-0.1181(4)	0.0261(14)
O11	2i	0.7359(7)	0.6809(6)	0.0918(4)	0.0287(14)
O12	2i	0.4831(7)	0.6276(6)	0.0733(4)	0.0287(14)
C11	2i	0.6210(10)	0.7012(8)	0.1128(6)	0.0211(18)
C12	2i	0.6500(10)	0.8186(8)	0.1896(5)	0.0222(19)
C13	2i	0.7921(12)	0.8827(11)	0.2557(7)	0.039(3)
H13	2i	0.8701	0.8532	0.2517	1.500
C14	2i	0.8126(15)	0.9931(12)	0.3283(7)	0.052(3)
H14	2i	0.9043	1.0344	0.3740	1.500
C15	2i	0.5717(14)	0.9817(11)	0.2702(8)	0.044(3)
H15	2i	0.4977	1.0156	0.2751	1.500
C16	2i	0.5407(11)	0.8707(9)	0.1965(7)	0.032(2)
H16	2i	0.4473	0.8319	0.1524	1.500
N11	2i	0.7064(12)	1.0398(9)	0.3336(6)	0.043(2)
O21	2i	0.7555(7)	0.2919(6)	0.0093(4)	0.0266(14)
O22	2i	1.0001(7)	0.3396(6)	-0.0011(4)	0.0294(15)
C21	2i	0.8660(10)	0.2627(8)	-0.0051(6)	0.0222(19)
C22	2i	0.8309(10)	0.1209(8)	-0.0353(6)	0.0219(18)
C23	2i	0.9259(13)	0.0773(9)	-0.0862(7)	0.035(2)
H23	2i	1.0143	0.1350	-0.0999	1.500
C24	2i	0.8847(15)	-0.0551(10)	-0.1162(9)	0.047(3)
H24	2i	0.9448	-0.0851	-0.1529	1.500
C25	2i	0.6734(13)	-0.0978(10)	-0.0436(8)	0.042(3)
H25	2i	0.5882	-0.1575	-0.0286	1.500



Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C26	2i	0.7025(12)	0.0325(10)	-0.0122(8)	0.038(2)
H26	2i	0.6387	0.0594	0.0229	1.500
N21	2i	0.7620(11)	-0.1411(8)	-0.0943(7)	0.041(2)
O31	2i	0.9376(7)	0.5502(6)	0.1535(4)	0.0299(15)
O32	2i	1.1853(7)	0.5872(6)	0.1473(4)	0.0242(13)
C31	2i	1.0796(10)	0.5928(8)	0.1891(5)	0.0202(18)
C32	2i	1.1248(10)	0.6630(8)	0.2960(6)	0.0232(19)
C33	2i	1.2783(12)	0.7091(10)	0.3448(6)	0.035(2)
H33	2i	1.3533	0.6973	0.3124	1.500
C34	2i	1.3159(15)	0.7732(11)	0.4429(7)	0.048(3)
H34	2i	1.4175	0.8068	0.4764	1.500
C35	2i	1.0605(14)	0.7445(12)	0.4437(7)	0.046(3)
H35	2i	0.9885	0.7589	0.4780	1.500
C36	2i	1.0154(12)	0.6797(10)	0.3462(6)	0.033(2)
H36	2i	0.9127	0.6480	0.3150	1.500
N31	2i	1.2066(12)	0.7859(9)	0.4883(5)	0.045(2)
HW12	2i	0.62(2)	0.421(16)	0.180(5)	0.10(6)
HW11	2i	0.60(6)	0.37(3)	0.08(2)	0.4(3)
HW22	2i	0.73(3)	0.60(2)	-0.170(8)	0.14(9)
HW21	2i	0.71(8)	0.68(2)	-0.06(4)	0.8(4)

Tab. 41 Lageparameter,  $U_{eq}$  und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für  $[\text{Er}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Er	2i	0.76843(5)	0.50053(3)	0.00595(3)	0.01613(14)
Hg	2i	0.31925(10)	0.32996(8)	0.39511(7)	0.0915(3)
I1	2i	0.05971(16)	0.34189(9)	0.31082(8)	0.0673(3)
I2	2i	0.25706(16)	0.09056(14)	0.42131(14)	0.0990(6)
I31	2i	0.5907(11)	0.5074(16)	0.3800(4)	0.109(5)
I32	2i	0.6317(10)	0.4513(9)	0.3884(3)	0.086(2)
O1	2i	0.6172(10)	0.4297(8)	0.1247(6)	0.0394(19)
O2	2i	0.6944(9)	0.6008(7)	-0.1171(5)	0.0273(14)
O11	2i	0.7317(9)	0.6768(6)	0.0893(5)	0.0306(15)
O12	2i	0.4779(8)	0.6246(6)	0.0733(5)	0.0284(15)
C11	2i	0.6149(11)	0.6978(8)	0.1108(6)	0.0205(17)
C12	2i	0.6471(11)	0.8197(8)	0.1879(6)	0.0225(18)
C13	2i	0.7889(15)	0.8832(11)	0.2540(8)	0.039(3)

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
H13	2i	0.8665	0.8524	0.2502	1.500
C14	2i	0.8107(16)	0.9926(12)	0.3250(9)	0.046(3)
H14	2i	0.9050	0.0350	0.3688	1.500
C15	2i	0.5710(17)	0.9831(11)	0.2703(9)	0.045(3)
H15	2i	0.4971	0.0180	0.2752	1.500
C16	2i	0.5383(13)	0.8729(10)	0.1969(8)	0.034(2)
H16	2i	0.4434	0.8344	0.1536	1.500
N11	2i	0.7035(13)	0.0408(9)	0.3339(7)	0.043(2)
O21	2i	0.7623(8)	0.2978(6)	0.0097(5)	0.0282(15)
O22	2i	0.0074(9)	0.3399(6)	-0.0004(5)	0.0317(16)
C21	2i	0.8702(11)	0.2641(8)	-0.0041(6)	0.0202(17)
C22	2i	0.8336(11)	0.1229(8)	-0.0342(7)	0.0237(19)
C23	2i	0.9263(15)	0.0765(10)	-0.0864(9)	0.041(3)
H23	2i	0.0141	0.1335	-0.1013	1.500
C24	2i	0.8857(16)	-0.0572(10)	-0.1163(10)	0.044(3)
H24	2i	0.9471	-0.0880	-0.1520	1.500
C25	2i	0.6736(15)	-0.0968(10)	-0.0448(10)	0.043(3)
H25	2i	0.5876	-0.1565	-0.0302	1.500
C26	2i	0.7011(14)	0.0334(9)	-0.0124(10)	0.041(3)
H26	2i	0.6357	0.0603	0.0219	1.500
N21	2i	0.7606(14)	-0.1422(8)	-0.0949(8)	0.044(3)
O31	2i	0.9360(9)	0.5509(7)	0.1516(5)	0.0329(16)
O32	2i	0.1837(8)	0.5861(6)	0.1450(5)	0.0282(15)
C31	2i	0.0783(11)	0.5937(8)	0.1879(6)	0.0208(17)
C32	2i	0.1251(12)	0.6629(8)	0.2950(6)	0.0246(19)
C33	2i	0.2765(14)	0.7085(11)	0.3420(8)	0.038(2)
H33	2i	0.3522	0.6982	0.3089	1.500
C34	2i	0.3135(16)	0.7708(12)	0.4413(8)	0.047(3)
H34	2i	0.4154	0.8030	0.4748	1.500
C35	2i	0.0598(16)	0.7424(12)	0.4436(9)	0.045(3)
H35	2i	0.9868	0.7541	0.4787	1.500
C36	2i	0.0153(14)	0.6815(10)	0.3455(7)	0.034(2)
H36	2i	0.9130	0.6534	0.3138	1.500
N31	2i	0.2058(14)	0.7843(9)	0.4880(6)	0.043(3)
HW12	2i	0.668(11)	0.433(9)	0.176(4)	0.01(2)
HW11	2i	0.59(3)	0.43(2)	0.067(5)	0.10(7)
HW22	2i	0.705(14)	0.571(11)	-0.171(4)	0.03(3)
HW21	2i	0.68(2)	0.667(10)	-0.120(12)	0.07(5)

**Tab. 42** Lageparameter,  $U_{eq}$  und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für  $[Y(i-nicA)_2(i-nicAH)(H_2O)_2][HgI_3]$

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
Y	2i	0.76822(8)	0.50047(7)	0.00582(5)	0.0272(2)
Hg	2i	0.31969(9)	0.33047(8)	0.39631(6)	0.1062(3)
I1	2i	0.06114(14)	0.34189(9)	0.31119(7)	0.0815(4)
I2	2i	0.25902(13)	0.09041(15)	0.41992(13)	0.1162(5)
I31	2i	0.5883(8)	0.5129(12)	0.3799(3)	0.113(4)
I32	2i	0.6316(7)	0.4518(9)	0.3882(2)	0.102(2)
O1	2i	0.6180(8)	0.4287(8)	0.1244(6)	0.0484(16)
O2	2i	0.6952(8)	0.6016(6)	-0.1164(5)	0.0384(13)
O11	2i	0.7321(7)	0.6789(6)	0.0902(5)	0.0418(15)
O12	2i	0.4790(7)	0.6265(6)	0.0734(5)	0.0387(13)
C11	2i	0.6170(10)	0.6986(8)	0.1115(6)	0.0324(16)
C12	2i	0.6491(10)	0.8199(8)	0.1892(6)	0.0334(17)
C13	2i	0.7909(11)	0.8833(10)	0.2546(7)	0.047(2)
H13	2i	0.8683	0.8529	0.2504	1.500
C14	2i	0.8124(14)	0.9921(12)	0.3254(9)	0.061(3)
H14	2i	0.9064	0.0339	0.3693	1.500
C15	2i	0.5726(13)	0.9821(11)	0.2693(8)	0.055(3)
H15	2i	0.4993	0.0171	0.2731	1.500
C16	2i	0.5401(11)	0.8723(10)	0.1974(7)	0.047(2)
H16	2i	0.4453	0.8330	0.1543	1.500
N11	2i	0.7066(11)	0.0414(9)	0.3348(6)	0.054(2)
O21	2i	0.7606(7)	0.2963(6)	0.0093(5)	0.0381(13)
O22	2i	0.0042(7)	0.3402(6)	-0.0004(5)	0.0409(14)
C21	2i	0.8716(10)	0.2645(8)	-0.0057(6)	0.0320(16)
C22	2i	0.8321(10)	0.1219(8)	-0.0341(7)	0.0370(18)
C23	2i	0.9252(13)	0.0761(10)	-0.0867(8)	0.049(2)
H23	2i	0.0124	0.1328	-0.1021	1.500
C24	2i	0.8837(14)	-0.0562(10)	-0.1152(9)	0.056(3)
H24	2i	0.9441	-0.0867	-0.1514	1.500
C25	2i	0.6721(14)	-0.0950(11)	-0.0424(10)	0.059(3)
H25	2i	0.5850	-0.1529	-0.0278	1.500
C26	2i	0.7059(12)	0.0335(10)	-0.0122(9)	0.051(2)
H26	2i	0.6432	0.0617	0.0235	1.500
N21	2i	0.7617(11)	-0.1422(8)	-0.0934(7)	0.055(2)
O31	2i	0.9362(7)	0.5498(7)	0.1515(4)	0.0387(13)
O32	2i	0.1845(7)	0.5862(6)	0.1451(4)	0.0362(13)
C31	2i	0.0777(10)	0.5929(8)	0.1871(6)	0.0328(17)

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
C32	2i	0.1242(10)	0.6631(8)	0.2944(6)	0.0324(16)
C33	2i	0.2770(11)	0.7092(10)	0.3439(7)	0.047(2)
H33	2i	0.3526	0.6986	0.3114	1.500
C34	2i	0.3131(14)	0.7691(13)	0.4394(7)	0.059(3)
H34	2i	0.4148	0.8005	0.4726	1.500
C35	2i	0.0616(14)	0.7445(12)	0.4438(7)	0.057(3)
H35	2i	0.9902	0.7586	0.4788	1.500
C36	2i	0.0150(12)	0.6814(10)	0.3460(7)	0.044(2)
H36	2i	0.9123	0.6517	0.3151	1.500
N31	2i	0.2060(12)	0.7845(9)	0.4876(6)	0.053(2)
HW12	2i	0.64(3)	0.41(2)	0.173(9)	0.13(8)
HW11	2i	0.539(10)	0.441(14)	0.118(10)	0.07(4)
HW22	2i	0.715(16)	0.679(5)	-0.094(9)	0.07(4)
HW21	2i	0.752(14)	0.621(15)	-0.155(9)	0.07(4)

**Tab. 43** Lageparameter,  $U_{eq}$  und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für  $[\text{Yb}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$

Atom	Wyck	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
Yb	2i	0.76832(5)	0.50082(3)	0.00600(3)	0.01462(16)
Hg	2i	0.31834(10)	0.33016(8)	0.39476(7)	0.0870(3)
I1	2i	0.05769(16)	0.34229(10)	0.31080(9)	0.0647(4)
I2	2i	0.25608(15)	0.09100(14)	0.42207(14)	0.0922(6)
I31	2i	0.5945(14)	0.501(2)	0.3806(5)	0.112(6)
I32	2i	0.6323(11)	0.4487(11)	0.3878(5)	0.082(2)
O1	2i	0.6167(11)	0.4300(9)	0.1250(7)	0.039(2)
O2	2i	0.6928(10)	0.5999(7)	-0.1175(6)	0.0271(16)
O11	2i	0.7299(9)	0.6760(6)	0.0880(6)	0.0282(17)
O12	2i	0.4763(8)	0.6250(6)	0.0724(6)	0.0274(17)
C11	2i	0.6133(11)	0.6966(8)	0.1098(7)	0.0166(19)
C12	2i	0.6453(12)	0.8193(9)	0.1875(7)	0.022(2)
C13	2i	0.7873(14)	0.8813(12)	0.2544(9)	0.037(3)
H13	2i	0.8639	0.8488	0.2509	1.500
C14	2i	0.8100(17)	0.9912(12)	0.3249(9)	0.043(3)
H14	2i	0.9043	0.0329	0.3689	1.500
C15	2i	0.5679(16)	0.9847(11)	0.2693(10)	0.039(3)
H15	2i	0.4948	0.0212	0.2736	1.500
C16	2i	0.5363(13)	0.8730(10)	0.1973(8)	0.031(3)

Atom	Wyck	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$
H16	2i	0.4406	0.8331	0.1546	1.500
N11	2i	0.7034(15)	0.0411(9)	0.3333(7)	0.041(3)
O21	2i	0.7654(9)	0.3012(6)	0.0103(6)	0.0289(17)
O22	2i	0.0117(8)	0.3409(6)	0.0008(6)	0.0282(17)
C21	2i	0.8730(12)	0.2655(8)	-0.0036(7)	0.020(2)
C22	2i	0.8356(12)	0.1233(8)	-0.0345(8)	0.023(2)
C23	2i	0.9264(15)	0.0756(9)	-0.0870(10)	0.036(3)
H23	2i	0.0143	0.1320	-0.1025	1.500
C24	2i	0.8851(18)	-0.0580(11)	-0.1168(12)	0.048(4)
H24	2i	0.9459	-0.0900	-0.1527	1.500
C25	2i	0.6742(17)	-0.0940(11)	-0.0424(12)	0.045(3)
H25	2i	0.5892	-0.1527	-0.0261	1.500
C26	2i	0.7034(15)	0.0347(10)	-0.0112(10)	0.038(3)
H26	2i	0.6392	0.0632	0.0239	1.500
N21	2i	0.7603(15)	-0.1412(9)	-0.0949(9)	0.044(3)
O31	2i	0.9351(9)	0.5513(7)	0.1509(5)	0.0303(18)
O32	2i	0.1830(9)	0.5857(6)	0.1437(5)	0.0237(15)
C31	2i	0.0759(12)	0.5939(8)	0.1869(7)	0.0180(19)
C32	2i	0.1247(12)	0.6633(9)	0.2938(7)	0.022(2)
C33	2i	0.2775(14)	0.7074(12)	0.3408(8)	0.034(3)
H33	2i	0.3523	0.6956	0.3071	1.500
C34	2i	0.3164(17)	0.7697(13)	0.4398(9)	0.044(3)
H34	2i	0.4187	0.8016	0.4728	1.500
C35	2i	0.0619(17)	0.7436(12)	0.4453(9)	0.040(3)
H35	2i	0.9900	0.7564	0.4815	1.500
C36	2i	0.0143(14)	0.6802(11)	0.3443(8)	0.030(2)
H36	2i	0.9113	0.6509	0.3130	1.500
N31	2i	0.2074(16)	0.7841(9)	0.4876(7)	0.043(3)
HW12	2i	0.64(3)	0.42(3)	0.179(9)	0.12(11)
HW11	2i	0.57(3)	0.41(2)	0.070(8)	0.12(10)
HW22	2i	0.714(15)	0.588(12)	-0.172(5)	0.04(4)
HW21	2i	0.723(17)	0.541(10)	-0.113(11)	0.14(4)

### 5.3 Atomare Auslenkungsparameter

#### 5.3.1 Auslenkungsparameter der Atomlagen von Ammoniumcarbonatomagnesi- tetrahydrat $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tab. 44 Atomare Auslenkungsparameter in  $\text{\AA}^2$  für  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Mg1	0.0208(7)	0.0194(7)	0.0193(7)	0.0007(6)	0.0028(5)	0.0019(5)
O1	0.0241(10)	0.0228(11)	0.0229(11)	0.0049(9)	0.0021(8)	0.0040(8)
O2	0.0206(10)	0.0250(11)	0.0231(11)	0.0019(9)	0.0051(8)	0.0059(8)
O3	0.0259(10)	0.0246(11)	0.0225(11)	-0.0031(9)	0.0049(8)	0.0033(8)
O4	0.0297(11)	0.0344(13)	0.0197(12)	0.0010(10)	0.0021(9)	0.0097(10)
O5	0.0227(12)	0.0213(13)	0.0462(15)	0.0046(11)	-0.0005(10)	0.0000(9)
N1	0.0226(14)	0.0215(15)	0.0230(14)	0.0000(12)	0.0032(10)	0.0007(10)
C1	0.0170(12)	0.0180(15)	0.0238(15)	-0.0013(12)	0.0026(11)	-0.0040(11)

#### 5.3.2 Auslenkungsparameter der Atomlagen im Natriumtricarbonatoterbat(III) - hexahydrat $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$

Tab. 45 Atomare Auslenkungsparameter in  $\text{\AA}^2$  für  $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Tb	0.01483(7)	0.01483(7)	0.01192(12)	0.000	0.000	0.00741(4)
C	0.0171(14)	0.0190(15)	0.0136(19)	-0.0030(14)	-0.0041(15)	0.0110(12)
O1	0.0154(12)	0.0185(13)	0.0216(17)	0.0041(13)	0.0020(13)	0.0053(10)
O2	0.0201(12)	0.0205(12)	0.0186(16)	0.0028(10)	0.0011(10)	0.0096(10)
O3	0.0169(12)	0.0263(16)	0.0224(16)	-0.0045(13)	0.0048(13)	0.0086(12)
Na	0.0322(9)	0.0243(8)	0.0195(10)	0.0000(7)	-0.0009(9)	0.0136(7)
O4	0.0191(14)	0.0269(17)	0.023(2)	0.0044(16)	0.0006(15)	0.0089(13)
O5	0.057(3)	0.043(2)	0.120(6)	0.009(3)	0.014(3)	0.031(2)

### 5.3.3 Auslenkungsparameter der Atomlagen im Seltenerdisonicotinat-triiodomercurat-dihydrate der Zusammensetzung

[SE(i-nicA)<sub>2</sub>(i-nicAH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][HgI<sub>3</sub>] mit SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y, Yb

Tab. 46 Atomare Auslenkungsparameter in Å<sup>2</sup> für [La(i nicA)<sub>2</sub>(i nicAH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][HgI<sub>3</sub>]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
La	0.0171(4)	0.0152(3)	0.0196(4)	-0.0005(2)	0.0030(3)	0.0058(3)
Hg	0.0794(8)	0.1254(10)	0.1094(9)	0.0469(8)	0.0049(6)	-0.0112(7)
I1	0.1231(14)	0.0727(9)	0.0878(11)	0.0469(8)	0.0454(10)	0.0499(9)
I2	0.0701(13)	0.161(2)	0.213(3)	0.0866(19)	-0.0097(14)	0.0527(13)
I31	0.056(2)	0.102(3)	0.0432(18)	0.0078(15)	0.0181(14)	0.0016(18)
I32	0.087(4)	0.217(10)	0.061(2)	0.046(3)	0.018(2)	-0.036(5)
O1	0.028(6)	0.050(6)	0.054(7)	0.022(5)	0.020(5)	0.018(5)
O2	0.050(7)	0.022(5)	0.035(6)	0.008(4)	0.014(5)	0.020(5)
O11	0.022(5)	0.017(4)	0.058(6)	-0.013(4)	0.001(4)	0.006(4)
O12	0.011(5)	0.027(5)	0.050(6)	-0.012(4)	-0.008(4)	0.000(4)
C11	0.026(7)	0.020(6)	0.015(6)	-0.003(4)	0.005(5)	0.010(5)
C12	0.021(7)	0.020(6)	0.031(7)	0.001(5)	0.012(5)	0.004(5)
C13	0.043(10)	0.061(10)	0.023(7)	-0.024(7)	-0.009(6)	0.017(8)
C14	0.068(13)	0.056(10)	0.035(9)	-0.030(8)	0.000(8)	0.015(9)
C15	0.052(11)	0.061(10)	0.053(10)	-0.015(8)	0.001(8)	0.040(9)
C16	0.037(9)	0.033(7)	0.045(9)	-0.015(6)	0.005(7)	0.019(7)
N11	0.040(9)	0.066(9)	0.056(9)	0.007(7)	0.007(7)	0.024(8)
O21	0.031(6)	0.020(4)	0.061(7)	0.013(4)	0.013(5)	0.013(4)
O22	0.023(5)	0.023(4)	0.044(6)	0.010(4)	0.004(4)	-0.007(4)
C21	0.030(8)	0.011(5)	0.029(7)	-0.003(5)	0.001(5)	0.008(5)
C22	0.014(6)	0.020(6)	0.045(8)	0.013(5)	0.005(5)	0.009(5)
C23	0.037(9)	0.025(7)	0.048(9)	0.001(6)	0.006(7)	0.011(6)
C24	0.055(11)	0.025(7)	0.065(11)	0.008(7)	0.009(8)	0.011(7)
C25	0.045(10)	0.021(7)	0.079(12)	0.019(7)	0.018(8)	0.017(7)
C26	0.040(9)	0.025(7)	0.076(11)	0.027(7)	0.028(8)	0.009(6)
N21	0.041(8)	0.024(6)	0.071(9)	0.011(6)	0.013(7)	0.017(6)
O31	0.024(5)	0.047(5)	0.016(4)	-0.003(4)	-0.009(4)	0.011(4)
O32	0.029(5)	0.040(5)	0.022(5)	0.003(4)	0.007(4)	0.018(4)
C31	0.029(8)	0.040(7)	0.012(6)	0.007(5)	0.004(5)	0.014(6)
C32	0.023(7)	0.025(6)	0.018(6)	0.003(5)	0.000(5)	0.009(5)
C33	0.030(8)	0.051(9)	0.024(7)	-0.016(6)	-0.011(6)	0.017(7)
C34	0.054(12)	0.069(12)	0.033(9)	-0.013(8)	-0.001(8)	0.024(9)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
C35	0.052(12)	0.076(12)	0.041(10)	-0.017(8)	0.016(8)	0.026(10)
C36	0.043(10)	0.054(9)	0.029(8)	-0.005(7)	0.014(7)	0.020(8)
N31	0.060(10)	0.050(8)	0.040(8)	-0.003(6)	0.007(7)	0.008(7)

Tab. 47 Atomare Auslenkungsparameter in Å<sup>2</sup> für [Pr(i-nicA)<sub>2</sub>(i-nicAH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][HgI<sub>3</sub>]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Pr	0.0195(5)	0.0170(3)	0.0231(4)	0.0002(2)	0.0056(3)	0.0071(3)
Hg	0.0811(10)	0.1108(10)	0.1166(11)	0.0503(8)	0.0130(8)	-0.0035(7)
I1	0.1195(16)	0.0669(9)	0.0853(12)	0.0413(9)	0.0433(11)	0.0492(10)
I2	0.0676(15)	0.140(2)	0.214(3)	0.094(2)	0.0011(16)	0.0440(13)
I31	0.059(3)	0.123(6)	0.048(2)	0.005(2)	0.021(2)	-0.005(3)
I32	0.075(4)	0.152(7)	0.067(3)	0.041(3)	0.021(2)	-0.010(4)
O1	0.033(7)	0.061(8)	0.044(9)	0.016(7)	0.017(6)	0.019(6)
O2	0.049(8)	0.030(5)	0.034(7)	0.005(5)	0.010(6)	0.024(5)
O11	0.025(7)	0.032(5)	0.067(9)	0.012(5)	0.016(6)	0.009(5)
O12	0.035(7)	0.023(5)	0.041(7)	-0.004(4)	-0.001(5)	0.010(4)
C11	0.012(7)	0.017(6)	0.029(8)	-0.001(5)	-0.003(5)	0.002(5)
C12	0.026(8)	0.022(6)	0.019(7)	-0.010(5)	0.001(6)	0.003(5)
C13	0.052(13)	0.056(11)	0.035(10)	-0.017(8)	-0.006(8)	0.029(9)
C14	0.053(13)	0.056(11)	0.030(10)	-0.029(8)	-0.002(9)	0.014(9)
C15	0.048(12)	0.041(9)	0.048(11)	-0.008(8)	0.007(9)	0.027(8)
C16	0.021(9)	0.038(8)	0.056(12)	-0.016(7)	-0.003(7)	0.019(7)
N11	0.052(11)	0.049(8)	0.043(9)	-0.012(7)	0.007(8)	0.024(8)
O21	0.033(7)	0.035(5)	0.054(8)	0.004(5)	0.020(6)	0.016(5)
O22	0.046(8)	0.020(5)	0.054(8)	0.007(5)	0.011(6)	0.009(5)
C21	0.024(9)	0.017(6)	0.033(8)	-0.005(5)	0.005(6)	0.004(6)
C22	0.035(10)	0.026(7)	0.050(11)	0.016(7)	0.016(8)	0.014(6)
C23	0.046(11)	0.021(7)	0.053(11)	-0.001(7)	0.019(9)	0.003(7)
C24	0.064(14)	0.026(8)	0.088(16)	0.016(9)	0.031(12)	0.021(8)
C25	0.074(15)	0.027(8)	0.073(14)	0.018(8)	0.030(12)	0.017(9)
C26	0.035(11)	0.024(7)	0.086(15)	0.019(8)	0.015(9)	0.015(7)
N21	0.050(10)	0.018(6)	0.077(12)	0.003(6)	0.019(8)	0.015(6)
O31	0.030(7)	0.045(6)	0.041(7)	0.002(5)	0.011(5)	0.016(5)
O32	0.030(7)	0.038(6)	0.038(7)	0.005(5)	0.005(5)	0.014(5)
C31	0.034(10)	0.026(7)	0.031(8)	0.004(6)	0.011(7)	0.017(6)
C32	0.032(9)	0.021(6)	0.036(9)	0.007(6)	0.013(7)	0.013(6)
C33	0.046(12)	0.061(11)	0.035(10)	-0.007(8)	-0.002(8)	0.034(9)



Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
C34	0.037(12)	0.066(12)	0.054(13)	-0.008(9)	-0.003(9)	0.025(9)
C35	0.065(16)	0.075(13)	0.036(11)	-0.006(9)	0.010(10)	0.035(11)
C36	0.028(10)	0.060(11)	0.039(10)	-0.026(8)	-0.003(8)	0.019(8)
N31	0.062(12)	0.044(8)	0.028(8)	-0.009(6)	0.007(7)	0.020(7)

**Tab. 48** Atomare Auslenkungsparameter in Å<sup>2</sup> für [Nd(i-nicA)<sub>2</sub>(i-nicAH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][HgI<sub>3</sub>]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Nd	0.0212(3)	0.0084(2)	0.0204(3)	-0.00317(14)	0.00199(15)	0.00177(16)
Hg	0.0827(7)	0.1016(7)	0.1103(7)	0.0427(6)	0.0066(5)	-0.0134(5)
I1	0.1204(11)	0.0558(6)	0.0819(7)	0.0360(5)	0.0391(7)	0.0409(6)
I2	0.0683(10)	0.1214(14)	0.1941(19)	0.0745(14)	-0.0084(10)	0.0339(9)
I31	0.0644(18)	0.109(3)	0.0443(13)	0.0042(13)	0.0178(11)	-0.0112(18)
I32	0.082(3)	0.154(5)	0.0606(13)	0.0356(18)	0.0148(12)	-0.027(3)
O1	0.038(4)	0.051(5)	0.039(4)	0.015(3)	0.015(3)	0.015(4)
O2	0.042(4)	0.021(3)	0.035(3)	0.005(2)	0.010(3)	0.014(3)
O11	0.034(4)	0.016(3)	0.048(4)	-0.007(3)	0.011(3)	0.006(3)
O12	0.033(4)	0.021(3)	0.037(3)	-0.007(2)	-0.001(3)	0.005(3)
C11	0.022(4)	0.013(3)	0.026(3)	-0.003(3)	0.002(3)	0.003(3)
C12	0.032(5)	0.014(3)	0.028(4)	-0.006(3)	0.005(3)	0.001(3)
C13	0.042(6)	0.024(4)	0.041(5)	-0.016(4)	-0.008(4)	0.013(4)
C14	0.058(8)	0.044(7)	0.046(6)	-0.022(5)	-0.009(5)	0.011(6)
C15	0.051(8)	0.035(6)	0.066(7)	-0.017(5)	0.004(6)	0.020(5)
C16	0.035(6)	0.035(5)	0.044(5)	-0.023(4)	-0.002(4)	0.016(4)
N11	0.054(6)	0.026(4)	0.033(4)	-0.021(3)	0.003(4)	0.013(4)
O21	0.038(4)	0.022(3)	0.054(4)	0.007(3)	0.010(3)	0.011(3)
O22	0.034(4)	0.016(3)	0.046(4)	0.007(3)	0.005(3)	-0.007(3)
C21	0.035(5)	0.013(3)	0.031(4)	0.005(3)	0.003(3)	0.003(3)
C22	0.030(5)	0.013(3)	0.039(4)	0.003(3)	0.003(3)	0.005(3)
C23	0.034(6)	0.017(4)	0.055(6)	0.001(4)	0.009(4)	0.005(4)
C24	0.050(7)	0.021(5)	0.071(7)	0.003(5)	0.018(6)	0.014(4)
C25	0.045(7)	0.013(4)	0.087(9)	0.018(5)	0.019(6)	0.003(4)
C26	0.051(7)	0.015(4)	0.060(6)	0.010(4)	0.017(5)	0.011(4)
N21	0.058(7)	0.016(4)	0.067(6)	0.007(4)	0.016(5)	0.013(4)
O31	0.030(4)	0.041(4)	0.021(3)	-0.006(2)	-0.004(2)	0.010(3)
O32	0.038(4)	0.026(3)	0.024(3)	-0.001(2)	0.008(2)	0.012(3)
C31	0.027(4)	0.025(4)	0.016(3)	-0.002(3)	0.002(3)	0.011(3)
C32	0.038(5)	0.018(3)	0.018(3)	-0.005(3)	0.003(3)	0.009(3)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
C33	0.043(7)	0.049(6)	0.032(5)	-0.014(4)	-0.002(4)	0.012(5)
C34	0.054(8)	0.057(7)	0.034(5)	-0.022(5)	-0.012(5)	0.017(6)
C35	0.048(8)	0.055(7)	0.046(6)	-0.011(5)	0.015(5)	0.010(6)
C36	0.043(7)	0.047(6)	0.033(5)	-0.001(4)	0.012(4)	0.013(5)
N31	0.065(7)	0.038(5)	0.027(4)	-0.014(3)	0.003(4)	0.016(5)

**Tab. 49** Atomare Auslenkungsparameter in Å<sup>2</sup> für [Sm(i-nicA)<sub>2</sub>(i-nicAH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][HgI<sub>3</sub>]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Sm	0.0162(3)	0.0096(2)	0.0220(3)	-0.00350(15)	0.00173(17)	0.00182(16)
Hg	0.0748(7)	0.0918(7)	0.1128(8)	0.0419(6)	0.0073(5)	-0.0093(5)
I1	0.1110(12)	0.0518(6)	0.0813(9)	0.0325(6)	0.0346(8)	0.0384(7)
I2	0.0582(10)	0.1122(13)	0.196(2)	0.0776(14)	-0.0045(11)	0.0296(9)
I31	0.058(2)	0.112(5)	0.0437(19)	0.002(2)	0.0163(15)	-0.013(3)
I32	0.071(3)	0.135(5)	0.0655(17)	0.033(2)	0.0145(14)	-0.020(3)
O1	0.034(5)	0.048(5)	0.044(5)	0.017(4)	0.011(4)	0.013(4)
O2	0.034(5)	0.016(3)	0.041(5)	0.005(3)	0.012(4)	0.009(3)
O11	0.028(5)	0.022(4)	0.048(5)	-0.008(3)	0.008(4)	0.004(3)
O12	0.029(4)	0.014(3)	0.039(4)	-0.008(3)	-0.001(3)	-0.001(3)
C11	0.022(5)	0.014(4)	0.023(5)	0.001(3)	-0.001(4)	0.000(4)
C12	0.029(6)	0.018(4)	0.018(5)	-0.004(4)	0.001(4)	0.001(4)
C13	0.038(7)	0.034(6)	0.036(6)	-0.021(5)	-0.007(5)	0.015(5)
C14	0.041(9)	0.046(8)	0.047(8)	-0.021(6)	-0.009(6)	-0.003(7)
C15	0.058(10)	0.034(6)	0.054(9)	-0.014(6)	0.010(7)	0.020(6)
C16	0.024(6)	0.029(5)	0.040(7)	-0.024(5)	-0.006(5)	0.015(4)
N11	0.056(8)	0.036(6)	0.032(6)	-0.025(4)	-0.005(5)	0.016(5)
O21	0.027(5)	0.023(4)	0.043(5)	0.003(3)	0.009(3)	0.008(3)
O22	0.021(4)	0.013(3)	0.049(5)	-0.001(3)	0.002(3)	-0.005(3)
C21	0.020(5)	0.014(4)	0.032(5)	0.003(4)	0.004(4)	0.002(4)
C22	0.021(5)	0.012(4)	0.041(6)	0.003(4)	0.001(4)	0.004(4)
C23	0.038(8)	0.012(5)	0.064(9)	0.000(5)	0.008(6)	0.004(4)
C24	0.058(10)	0.018(5)	0.084(11)	0.004(6)	0.018(8)	0.017(6)
C25	0.042(8)	0.012(5)	0.080(10)	0.011(5)	0.016(7)	0.003(5)
C26	0.043(8)	0.010(4)	0.072(9)	0.014(5)	0.019(6)	0.005(4)
N21	0.053(8)	0.019(5)	0.078(9)	0.009(5)	0.011(6)	0.015(5)
O31	0.022(4)	0.040(4)	0.033(4)	-0.003(3)	0.001(3)	0.009(3)
O32	0.030(4)	0.024(4)	0.033(4)	-0.001(3)	0.008(3)	0.007(3)
C31	0.027(6)	0.023(5)	0.022(5)	-0.002(4)	-0.002(4)	0.014(4)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
C32	0.030(6)	0.012(4)	0.028(5)	0.003(4)	0.003(4)	0.005(4)
C33	0.038(8)	0.040(6)	0.034(7)	-0.008(5)	-0.008(5)	0.015(5)
C34	0.051(9)	0.047(8)	0.040(8)	-0.016(6)	-0.011(6)	0.013(7)
C35	0.041(9)	0.051(8)	0.048(8)	-0.014(6)	0.012(6)	0.007(6)
C36	0.039(7)	0.037(6)	0.031(6)	-0.010(5)	0.008(5)	0.011(5)
N31	0.070(9)	0.035(5)	0.024(5)	-0.013(4)	0.004(5)	0.017(5)

**Tab. 50** Atomare Auslenkungsparameter in Å<sup>2</sup> für [Tb(i-nicA)<sub>2</sub>(i-nicAH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][HgI<sub>3</sub>]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Tb	0.0121(2)	0.01449(19)	0.01390(18)	-0.00113(12)	0.00160(13)	0.00440(15)
Hg	0.0710(5)	0.0943(6)	0.1005(5)	0.0469(4)	0.0094(4)	-0.0003(4)
I1	0.1033(8)	0.0566(6)	0.0683(6)	0.0340(5)	0.0325(5)	0.0406(6)
I2	0.0524(7)	0.1154(10)	0.1742(13)	0.0812(10)	0.0004(8)	0.0336(7)
I31	0.063(2)	0.135(5)	0.0377(14)	0.0032(18)	0.0204(13)	-0.018(3)
I32	0.066(2)	0.126(4)	0.0547(13)	0.0391(16)	0.0170(11)	-0.003(2)
O1	0.029(4)	0.055(5)	0.031(4)	0.021(3)	0.014(3)	0.017(4)
O2	0.033(4)	0.026(3)	0.026(3)	0.013(3)	0.010(3)	0.014(3)
O11	0.019(3)	0.026(3)	0.037(3)	-0.008(3)	0.010(3)	0.012(3)
O12	0.014(3)	0.025(3)	0.031(3)	-0.010(3)	-0.007(2)	0.003(3)
C11	0.019(4)	0.025(5)	0.020(4)	0.006(3)	0.004(3)	0.010(4)
C12	0.017(4)	0.017(4)	0.018(4)	-0.007(3)	0.000(3)	-0.001(4)
C13	0.023(5)	0.048(6)	0.036(5)	-0.008(4)	-0.002(4)	0.015(5)
C14	0.051(8)	0.053(7)	0.031(5)	-0.016(5)	-0.010(5)	0.016(6)
C15	0.040(7)	0.040(6)	0.045(6)	-0.005(5)	0.005(5)	0.019(5)
C16	0.024(5)	0.023(5)	0.036(5)	-0.013(4)	-0.001(4)	0.010(4)
N11	0.048(6)	0.041(5)	0.030(4)	-0.012(4)	0.002(4)	0.019(5)
O21	0.026(4)	0.019(3)	0.042(4)	0.012(3)	0.010(3)	0.014(3)
O22	0.021(3)	0.019(3)	0.037(3)	0.005(3)	0.006(3)	-0.002(3)
C21	0.021(5)	0.026(5)	0.022(4)	0.010(3)	0.004(3)	0.011(4)
C22	0.022(5)	0.014(4)	0.029(4)	0.006(3)	0.002(4)	0.008(4)
C23	0.043(6)	0.018(5)	0.042(5)	0.002(4)	0.010(5)	0.012(4)
C24	0.052(8)	0.027(6)	0.061(7)	0.010(5)	0.013(6)	0.017(5)
C25	0.036(6)	0.026(5)	0.066(7)	0.016(5)	0.018(5)	0.011(5)
C26	0.030(6)	0.024(5)	0.056(6)	0.014(5)	0.011(5)	0.005(4)
N21	0.044(6)	0.021(4)	0.059(5)	0.009(4)	0.005(4)	0.017(4)
O31	0.023(3)	0.043(4)	0.015(3)	0.000(3)	-0.003(2)	0.010(3)
O32	0.027(3)	0.031(3)	0.012(2)	-0.002(2)	0.006(2)	0.013(3)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
C31	0.022(5)	0.025(4)	0.011(3)	-0.003(3)	0.001(3)	0.012(4)
C32	0.021(5)	0.018(4)	0.022(4)	-0.001(3)	0.000(3)	0.004(4)
C33	0.027(5)	0.045(6)	0.023(4)	-0.007(4)	-0.003(4)	0.013(5)
C34	0.051(7)	0.049(7)	0.026(5)	-0.010(5)	-0.010(5)	0.016(6)
C35	0.047(7)	0.061(8)	0.025(5)	-0.005(5)	0.013(5)	0.024(6)
C36	0.034(6)	0.037(6)	0.025(4)	-0.003(4)	0.011(4)	0.013(5)
N31	0.058(7)	0.044(5)	0.020(4)	-0.007(4)	0.001(4)	0.016(5)

**Tab. 51** Atomare Auslenkungsparameter in Å<sup>2</sup> für [Er(i-nicA)<sub>2</sub>(i-nicAH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][HgI<sub>3</sub>]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Er	0.0130(2)	0.01023(18)	0.0214(2)	-0.00066(12)	0.00342(12)	0.00320(13)
Hg	0.0694(6)	0.0773(5)	0.1083(6)	0.0444(5)	0.0125(4)	-0.0009(4)
I1	0.0961(9)	0.0465(5)	0.0754(7)	0.0314(5)	0.0299(6)	0.0351(5)
I2	0.0490(8)	0.0909(9)	0.1676(15)	0.0714(10)	0.0033(8)	0.0247(6)
I31	0.066(3)	0.143(7)	0.0454(17)	0.000(2)	0.0211(16)	-0.028(4)
I32	0.059(3)	0.109(3)	0.0668(19)	0.041(2)	0.0169(14)	-0.004(2)
O1	0.033(5)	0.046(5)	0.038(4)	0.017(4)	0.005(3)	0.012(4)
O2	0.027(4)	0.022(3)	0.034(4)	0.009(3)	0.009(3)	0.011(3)
O11	0.022(4)	0.019(3)	0.045(4)	-0.003(3)	0.013(3)	0.007(3)
O12	0.020(4)	0.016(3)	0.038(4)	-0.003(3)	0.002(3)	0.001(2)
C11	0.016(5)	0.015(4)	0.026(4)	0.003(3)	0.002(3)	0.003(3)
C12	0.022(5)	0.018(4)	0.024(4)	0.001(3)	0.007(3)	0.006(3)
C13	0.036(7)	0.038(6)	0.031(5)	-0.010(4)	-0.005(4)	0.016(5)
C14	0.036(8)	0.040(6)	0.039(6)	-0.013(5)	-0.008(5)	0.007(5)
C15	0.046(8)	0.030(6)	0.055(7)	-0.006(5)	0.012(6)	0.020(5)
C16	0.024(6)	0.027(5)	0.038(5)	-0.017(4)	-0.004(4)	0.012(4)
N11	0.049(7)	0.029(5)	0.032(5)	-0.018(4)	0.000(4)	0.012(4)
O21	0.023(4)	0.020(3)	0.044(4)	0.013(3)	0.010(3)	0.007(3)
O22	0.026(4)	0.017(3)	0.045(4)	0.006(3)	0.007(3)	0.002(3)
C21	0.014(5)	0.018(4)	0.027(4)	0.007(3)	0.005(3)	0.003(3)
C22	0.018(5)	0.010(4)	0.032(4)	0.000(3)	0.000(3)	-0.002(3)
C23	0.036(7)	0.018(5)	0.060(7)	0.002(4)	0.013(5)	0.007(4)
C24	0.044(8)	0.019(5)	0.070(8)	0.001(5)	0.015(6)	0.018(5)
C25	0.033(7)	0.018(5)	0.080(9)	0.021(5)	0.019(6)	0.006(4)
C26	0.036(7)	0.010(4)	0.075(8)	0.015(5)	0.019(6)	0.004(4)
N21	0.052(7)	0.012(4)	0.065(6)	0.008(4)	0.010(5)	0.009(4)
O31	0.029(4)	0.031(4)	0.029(3)	-0.003(3)	0.005(3)	0.008(3)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
O32	0.022(4)	0.026(3)	0.035(4)	0.004(3)	0.008(3)	0.009(3)
C31	0.018(5)	0.019(4)	0.023(4)	0.001(3)	0.001(3)	0.007(3)
C32	0.031(6)	0.014(4)	0.024(4)	0.002(3)	0.003(4)	0.008(3)
C33	0.027(6)	0.040(6)	0.035(5)	-0.002(4)	-0.003(4)	0.010(5)
C34	0.039(8)	0.045(7)	0.035(6)	-0.013(5)	-0.010(5)	0.011(5)
C35	0.038(8)	0.044(6)	0.043(6)	-0.004(5)	0.015(5)	0.012(5)
C36	0.034(7)	0.034(5)	0.030(5)	0.001(4)	0.012(4)	0.011(4)
N31	0.066(8)	0.028(4)	0.026(4)	-0.003(3)	0.008(4)	0.014(4)

Tab. 52 Atomare Auslenkungsparameter in Å<sup>2</sup> für [Y(i-nicA)<sub>2</sub>(i-nicAH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][HgI<sub>3</sub>]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Y	0.0246(4)	0.0254(4)	0.0320(4)	0.0030(3)	0.0057(3)	0.0132(3)
Hg	0.0818(5)	0.0988(6)	0.1213(6)	0.0506(5)	0.0149(4)	0.0089(4)
I1	0.1160(9)	0.0642(6)	0.0887(7)	0.0378(5)	0.0374(6)	0.0497(6)
I2	0.0610(6)	0.1159(10)	0.1885(14)	0.0806(10)	0.0049(7)	0.0383(6)
I31	0.075(2)	0.150(6)	0.0550(16)	0.0047(18)	0.0238(14)	-0.011(3)
I32	0.075(2)	0.132(3)	0.0768(16)	0.0442(17)	0.0209(12)	0.007(2)
O1	0.037(4)	0.063(5)	0.055(4)	0.022(3)	0.019(3)	0.026(4)
O2	0.039(3)	0.029(3)	0.053(4)	0.012(3)	0.014(3)	0.018(3)
O11	0.035(3)	0.032(3)	0.058(4)	-0.006(3)	0.013(3)	0.022(3)
O12	0.026(3)	0.029(3)	0.049(3)	-0.002(2)	0.000(2)	0.008(2)
C11	0.040(5)	0.026(4)	0.036(4)	0.010(3)	0.009(3)	0.017(4)
C12	0.034(4)	0.033(4)	0.035(4)	0.001(3)	0.011(3)	0.018(4)
C13	0.037(5)	0.045(5)	0.051(5)	-0.007(4)	-0.005(4)	0.022(4)
C14	0.048(6)	0.059(7)	0.063(7)	-0.007(5)	-0.003(5)	0.023(5)
C15	0.052(6)	0.051(6)	0.059(6)	-0.006(5)	0.011(5)	0.030(5)
C16	0.035(5)	0.047(5)	0.056(5)	-0.003(4)	0.004(4)	0.026(4)
N11	0.060(6)	0.047(5)	0.045(4)	-0.008(4)	0.006(4)	0.024(4)
O21	0.037(3)	0.030(3)	0.059(4)	0.015(3)	0.017(3)	0.023(3)
O22	0.029(3)	0.030(3)	0.053(4)	0.006(3)	0.006(3)	0.004(3)
C21	0.030(4)	0.030(4)	0.039(4)	0.010(3)	0.007(3)	0.014(3)
C22	0.031(4)	0.029(4)	0.053(5)	0.009(4)	0.005(4)	0.016(4)
C23	0.055(6)	0.038(5)	0.061(6)	0.010(4)	0.022(5)	0.026(5)
C24	0.057(7)	0.039(5)	0.080(7)	0.009(5)	0.018(5)	0.031(5)
C25	0.054(6)	0.043(6)	0.087(8)	0.028(5)	0.018(6)	0.021(5)
C26	0.044(6)	0.037(5)	0.079(7)	0.015(5)	0.015(5)	0.023(4)
N21	0.056(5)	0.032(4)	0.077(6)	0.015(4)	0.009(4)	0.018(4)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
O31	0.029(3)	0.054(4)	0.029(3)	0.003(2)	-0.001(2)	0.019(3)
O32	0.038(3)	0.040(3)	0.033(3)	0.002(2)	0.013(2)	0.022(3)
C31	0.034(4)	0.040(4)	0.032(4)	0.010(3)	0.007(3)	0.023(4)
C32	0.029(4)	0.035(4)	0.034(4)	0.006(3)	0.002(3)	0.017(3)
C33	0.037(5)	0.052(6)	0.046(5)	-0.003(4)	0.005(4)	0.020(4)
C34	0.057(7)	0.070(7)	0.039(5)	-0.009(5)	-0.004(4)	0.032(6)
C35	0.061(7)	0.064(7)	0.039(5)	-0.006(5)	0.011(5)	0.030(6)
C36	0.045(5)	0.052(5)	0.037(4)	0.007(4)	0.016(4)	0.023(4)
N31	0.069(6)	0.047(5)	0.037(4)	-0.007(3)	0.001(4)	0.029(5)

Tab. 53 Atomare Auslenkungsparameter in Å<sup>2</sup> für [Yb(i-nicA)<sub>2</sub>(i-nicAH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][HgI<sub>3</sub>]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Yb	0.0131(2)	0.00819(19)	0.0151(2)	-0.00390(12)	-0.00054(13)	0.00075(13)
Hg	0.0672(5)	0.0725(5)	0.0994(7)	0.0396(5)	0.0079(5)	-0.0032(4)
I1	0.0944(9)	0.0429(5)	0.0674(7)	0.0270(5)	0.0234(6)	0.0306(5)
I2	0.0475(7)	0.0829(9)	0.1507(15)	0.0614(10)	-0.0016(8)	0.0201(6)
I31	0.071(3)	0.141(8)	0.0389(19)	-0.007(3)	0.0190(19)	-0.038(5)
I32	0.060(3)	0.100(4)	0.063(3)	0.040(3)	0.0137(17)	-0.004(3)
O1	0.036(5)	0.047(5)	0.031(5)	0.011(4)	0.007(4)	0.014(4)
O2	0.029(4)	0.016(3)	0.033(5)	0.002(3)	0.007(3)	0.007(3)
O11	0.022(4)	0.014(3)	0.036(4)	-0.011(3)	0.003(3)	0.004(3)
O12	0.016(4)	0.011(3)	0.037(4)	-0.007(3)	-0.007(3)	-0.005(2)
C11	0.013(5)	0.011(4)	0.020(5)	0.004(3)	-0.001(4)	0.000(3)
C12	0.016(5)	0.019(4)	0.017(5)	-0.006(4)	-0.001(4)	-0.002(4)
C13	0.027(6)	0.039(6)	0.026(6)	-0.016(5)	-0.010(5)	0.011(5)
C14	0.044(8)	0.032(6)	0.029(6)	-0.013(5)	-0.010(5)	0.006(5)
C15	0.040(8)	0.028(6)	0.042(7)	-0.009(5)	0.005(6)	0.016(5)
C16	0.024(6)	0.019(4)	0.031(6)	-0.015(4)	-0.009(4)	0.002(4)
N11	0.058(7)	0.023(4)	0.019(5)	-0.018(4)	-0.004(5)	0.006(4)
O21	0.028(4)	0.015(3)	0.043(5)	0.010(3)	0.007(3)	0.008(3)
O22	0.012(3)	0.015(3)	0.047(5)	0.005(3)	0.006(3)	-0.005(3)
C21	0.022(5)	0.013(4)	0.018(5)	0.000(3)	-0.002(4)	0.003(3)
C22	0.019(5)	0.008(4)	0.030(5)	-0.002(4)	-0.003(4)	-0.003(3)
C23	0.037(7)	0.007(4)	0.055(8)	0.001(4)	0.006(6)	0.002(4)
C24	0.053(9)	0.016(5)	0.068(10)	-0.002(5)	0.022(7)	0.012(5)
C25	0.040(8)	0.018(5)	0.070(10)	0.017(6)	0.010(7)	0.002(5)
C26	0.039(7)	0.012(4)	0.054(8)	0.008(5)	0.012(6)	0.001(4)

---

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
N21	0.049(7)	0.015(4)	0.062(8)	0.003(4)	0.012(6)	0.012(4)
O31	0.024(4)	0.036(4)	0.017(4)	-0.007(3)	-0.009(3)	0.008(3)
O32	0.026(4)	0.021(3)	0.020(4)	-0.002(3)	0.007(3)	0.009(3)
C31	0.022(5)	0.015(4)	0.014(4)	-0.002(3)	0.002(4)	0.007(3)
C32	0.024(5)	0.015(4)	0.017(5)	-0.004(3)	-0.005(4)	0.003(4)
C33	0.026(6)	0.043(6)	0.023(6)	-0.003(5)	-0.004(5)	0.011(5)
C34	0.042(8)	0.042(7)	0.026(6)	-0.012(5)	-0.011(5)	0.009(6)
C35	0.040(8)	0.041(6)	0.024(6)	-0.007(5)	0.003(5)	0.009(5)
C36	0.032(6)	0.031(5)	0.019(5)	-0.003(4)	0.005(4)	0.008(4)
N31	0.072(9)	0.026(5)	0.014(5)	-0.015(4)	0.000(5)	0.015(5)

## 6 Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen

### 6.1 Tabellen

Tab. 1	Verwendete Software	33
Tab. 2	Verwendete Geräte	34
Tab. 3:	Ausgewählte Winkel und Abstände von $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	42
Tab. 4	Kristallographische Daten von $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ und ihre Bestimmung	43
Tab. 5	Temperaturbereiche der Abbaustufen von $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ im Überblick zwischen den Arbeiten von WELLER, DELL <sup>[60]</sup> bzw. DUVAL <sup>[59]</sup> und dieser Arbeit	46
Tab. 6	Schwingungsspektroskopische Unterscheidungsmerkmale für die planare Punktgruppe $D_{3h}$ und die pyramidale Punktgruppe $C_{3v}$	46
Tab. 7	IR- und Ramanfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ mit Zuordnungsvorschlag	47
Tab. 8	Kristallsystem und Zellparameter der bisher bekannten ternären Natrium-Seltenerdcarbonate ( <sup>#</sup> = aus Pulverdaten bestimmt) ( <sup>*</sup> = Raumgruppe in Literatur nicht bestimmt)	56
Tab. 9	Temperaturbereiche für die einzelnen Abbaustufen der Verbindungen des Typs $\text{NaSE}(\text{CO}_3)_2$ mit $\text{SE} = \text{La, Ce, Ho}$ <sup>[102]</sup>	57
Tab. 10:	Kristallsystem und Zellparameter der ternären Kalium-Seltenerdcarbonate aus Pulverdaten ( <sup>#</sup> = angegebene Raumgruppe aus Einkristalldaten <sup>[105]</sup> , restliche ohne Angabe von Raumgruppen aus Pulverdaten)	58
Tab. 11	Kristallographische Daten von $\text{Na}_3\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$ und ihre Bestimmung	62
Tab. 12:	Atomabstände und ausgewählte Winkel von $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$	65
Tab. 13	Verbindungen des Typs $[\text{Se}(\text{i-nicA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	66
Tab. 14	Zellparameter von $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ mit La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y, Yb	68
Tab. 15	Kristallographische Daten von $[\text{La}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ und ihre Bestimmung	69
Tab. 16	Kristallographische Daten von $[\text{Pr}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ und ihre Bestimmung	70
Tab. 17	Kristallographische Daten von $[\text{Nd}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ und ihre Bestimmung	71
Tab. 18	Kristallographische Daten von $[\text{Sm}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ und ihre Bestimmung	72
Tab. 19	Kristallographische Daten von $[\text{Tb}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ und ihre Bestimmung	73
Tab. 20	Kristallographische Daten von $[\text{Er}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ und ihre Bestimmung	74
Tab. 21	Kristallographische Daten von $[\text{Y}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ und ihre Bestimmung	75
Tab. 22	Kristallographische Daten von $[\text{Yb}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ und ihre Bestimmung	76
Tab. 23	Torsionswinkel zwischen der Carbonylfunktion $\text{A}_n$ und dem Pyridingerüst $\text{X}_n$ in $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$	82
Tab. 24	Ausgewählte interatomare Abstände für $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ mit La, Pr, Nd, Sm	87
Tab. 25	Ausgewählte interatomare Abstände für $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ mit Tb, Er, Y, Yb	88
Tab. 26	Ausgewählte Winkel für $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ mit La, Pr, Nd, Sm	89
Tab. 27	Ausgewählte Winkel für $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ mit Tb, Er, Y, Yb	91
Tab. 28	Zuordnungsvorschlag für die Schwingungsbanden im IR-Spektrum von $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ mit $\text{SE} = \text{Nd, Sm, Tb, Y, Yb}$ [ $4000 \text{ cm}^{-1} - 2175 \text{ cm}^{-1}$ ]	94



Tab. 29 Zuordnungsvorschlag für die Schwingungsbanden in den IR-Spektren von [SE(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ] mit SE = Nd, Sm, Tb, Y, Yb [2175 cm <sup>-1</sup> – 650 cm <sup>-1</sup> ] (# = Bezeichnung analog zu Lit. <sup>[111]</sup> )	96
Tab. 30 Zuordnungsvorschlag für die Schwingungsbanden im RAMAN-Spektrum des [SE(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ] mit SE = Sm, Tb, Y, Yb [3200 cm <sup>-1</sup> – 50 cm <sup>-1</sup> ]	99
Tab. 31 Zuordnungsvorschlag für die Schwingungsbanden und Übergänge im NIR- und UV/VIS-Spektrum für [SE(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ] mit SE = Sm <sup>3+</sup>	101
Tab. 32 Übersicht über die Wasserstoffbrücken in (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>4</sub> und ihre Abweichung vom idealen Winkel von 180°	105
Tab. 33 Übersicht über die Wasserstoffbrücken in Na <sub>3</sub> [Tb(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] und ihre Abweichung vom idealen Winkel von 180°	108
Tab. 34 Lageparameter, U <sub>eq</sub> und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	121
Tab. 35 Lageparameter, U' und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für Na <sub>3</sub> [Tb(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]•6H <sub>2</sub> O	121
Tab. 36 Lageparameter, U <sub>eq</sub> und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für [La(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	122
Tab. 37 Lageparameter, U <sub>eq</sub> und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für [Pr(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	123
Tab. 38 Lageparameter, U <sub>eq</sub> und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für [Nd(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	125
Tab. 39 Lageparameter, U <sub>eq</sub> und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für [Sm(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	126
Tab. 40 Lageparameter, U <sub>eq</sub> und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für [Tb(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	128
Tab. 41 Lageparameter, U <sub>eq</sub> und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für [Er(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	129
Tab. 42 Lageparameter, U <sub>eq</sub> und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für [Y(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	131
Tab. 43 Lageparameter, U <sub>eq</sub> und Wyckoff-Symbol der einzelnen Atomlagen für [Yb(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	132
Tab. 44 Atomare Auslenkungsparameter in Å <sup>2</sup> für (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	134
Tab. 45 Atomare Auslenkungsparameter in Å <sup>2</sup> für Na <sub>3</sub> [Tb(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]•6H <sub>2</sub> O	134
Tab. 46 Atomare Auslenkungsparameter in Å <sup>2</sup> für [La(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	135
Tab. 47 Atomare Auslenkungsparameter in Å <sup>2</sup> für [Pr(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	136
Tab. 48 Atomare Auslenkungsparameter in Å <sup>2</sup> für [Nd(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	137
Tab. 49 Atomare Auslenkungsparameter in Å <sup>2</sup> für [Sm(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	138
Tab. 50 Atomare Auslenkungsparameter in Å <sup>2</sup> für [Tb(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	139
Tab. 51 Atomare Auslenkungsparameter in Å <sup>2</sup> für [Er(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	140
Tab. 52 Atomare Auslenkungsparameter in Å <sup>2</sup> für [Y(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	141
Tab. 53 Atomare Auslenkungsparameter in Å <sup>2</sup> für [Yb(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	142

## 6.2 Abbildungen

Abb. 1 Konstruktion nach EWALD im zweidimensionalen Fall. <sup>[5]</sup>	18
Abb. 2 Ansicht des IPDS I (links) und des IPDS II (rechts) <sup>[5]</sup>	21
Abb. 3 Temperaturabhängigkeit des pH-Werts von Wasser (oben), V, T-Diagramm des Wassers (unten links), p, T-Diagramm des Wassers (unten rechts) <sup>[5]</sup>	30
Abb. 4 Phasendiagramm des Wassers <sup>[5]</sup>	31
Abb. 6: Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Trockenschrank (links) und die Öfen (rechts) <sup>[5]</sup> .	32
Abb. 7 Koordinationsmotive von SE-Carboxylaten <sup>[5][13]</sup> .	33
Abb. 8 Koordination von Magnesium in $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	40
Abb. 9 Vom Ammoniumion ausgehende Wasserstoffbrücken zu Sauerstoffatomen der Carbonatgruppen in $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	41
Abb. 10 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ , Projektion auf (010)	42
Abb. 11 DSC- (schwarz) und TG-Kurve (blau) von $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	45
Abb. 12 IR-Spektrum von $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ mit Zuordnungsvorschlag	49
Abb. 13 RAMAN-Spektrum von $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ mit Zuordnungsvorschlag	50
Abb. 14: Temperaturprogramm zur Synthese von $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$	60
Abb. 15 Koordinationspolyeder des Terbioms in $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$	61
Abb. 16 Elementarzelle von $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ mit Blick entlang [001]	63
Abb. 17 $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ , Darstellung der in der Elementarzelle enthaltenen Carbonatgruppen und der Spiegelebene, die in der zentrosymmetrischen Raumgruppe zusätzlich zum Inversionszentrum vorhanden wäre.	64
Abb. 18 Auftragung der Shannon-Radien für SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y gegen die Gitterkonstante a für $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$	77
Abb. 19 Auftragung der Shannon-Radien für SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y gegen die Gitterkonstante b für $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$	77
Abb. 20 Auftragung der Shannon-Radien für SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y gegen die Gitterkonstante c für $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$	78
Abb. 21 Auftragung der Shannon-Radien für SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y; Yb gegen den Winkel $\alpha$ für $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$	78
Abb. 22 Auftragung der Shannon-Radien für SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y gegen den Winkel $\beta$ für $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$	79
Abb. 23 Auftragung der Shannon-Radien für SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y gegen den Winkel $\gamma$ für $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$	79
Abb. 24 Auftragung der Shannon-Radien für SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y gegen das Zellvolumen V für $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$	80
Abb. 25 Elementarzelle der Verbindungen des Typs $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ mit La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y, Yb	81
Abb. 26 Verknüpfungsschema der Isonicotinsäure an den Seltenerdionen in $[\text{SE}(\text{i-nicA})_2(\text{i-nicAH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{HgI}_3]$ mit SE = Er	82

<b>Abb. 27</b> Torsionswinkel der Carbonylfunktion aus der Pyridinringebene im [SE(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ] mit SE = Er, Ring A2X mit 23,3° (oben), Ring A3x mit 3,6° (unten)	83
<b>Abb. 28</b> Auftragung der Shannon-Radien für SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y gegen die interatomaren Abstände der koordinierenden Sauerstoffatome der Isonicotinsäure für Verbindungen des Typs [SE(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	84
<b>Abb. 29</b> Auftragung der Shannon-Radien der SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y gegen die interatomaren Abstände der koordinierenden Sauerstoffatome der Wassermoleküle bei Verbindungen des Typs [SE(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	85
<b>Abb. 30</b> Ansicht des komplexen Anions [Hg <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	87
<b>Abb. 31</b> Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Zusammensetzung [SE(i-nicA) <sub>2</sub> (i- nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ] mit SE = Sm, Tb, Y, Yb	93
<b>Abb. 32</b> IR-Spektren für Verbindungen des Typs [SE(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ] mit SE = Nd (rosa), Sm (schwarz), Tb (rot), Y (blau), Yb (grün) [4000-2175 cm <sup>-1</sup> ]	95
<b>Abb. 33</b> IR-Spektren für Verbindungen des Typs [SE(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ] mit SE = Nd (rosa), Sm (schwarz), Tb (rot), Y (blau), Yb (grün) [2175-650 cm <sup>-1</sup> ]	96
<b>Abb. 34</b> FIR-Spektrum für die Verbindung [Yb(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	98
<b>Abb. 35</b> RAMAN-Spektren für Verbindungen des Typs [SE(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ] mit SE = Nd (rosa), Sm (schwarz), Tb (rot), Y (blau), Yb (grün) [1700-50 cm <sup>-1</sup> ]	99
<b>Abb. 36</b> NIR-Spektrum für Verbindungen des Typs [SE(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ] mit SE = Sm (schwarz), Tb (rot), Y (blau), Yb (grün) [11000-4000 cm <sup>-1</sup> ]	101
<b>Abb. 37</b> UV/VIS-Spektren für Verbindungen des Typs [SE(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ] mit SE = Sm (schwarz), Tb (rot), Y (blau), Yb (grün) [23000-16000 cm <sup>-1</sup> ]	102
<b>Abb. 38</b> <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von [Y(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	103
<b>Abb. 39</b> DTA/TG Kurve für die Verbindung [Nd(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ]	104
<b>Abb. 40</b> Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>4</sub> mit Darstellung der H-Brücken (rot) und der dazugehörigen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände	106
<b>Abb. 41</b> Vernetzung der Mg-O-Oktaeder über Wasserstoffbrücken mit Blick entlang [001]	107
<b>Abb. 42</b> Darstellung des Na <sub>3</sub> [Tb(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] mit Blick entlang [001] (H-Brücken: rot)	108
<b>Abb. 43</b> Tb(i-nicA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (links) und [SE(i-nicA) <sub>2</sub> (i-nicAH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][HgI <sub>3</sub> ] (rechts) mit SE = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Y, Yb mit Blick entlang [100]	110
<b>Abb. 44</b> Schwingungen des Benzols nach LORD <sup>[113]</sup>	120

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, deren Unterstützung und Freundlichkeit mich über Durststrecken hinweg getragen hat - für all die freundlichen Worte, wohlwollende Kritik und die zahlreichen Anregungen.

Prof. G. Meyer und Prof. A. Adam für die Möglichkeit die Arbeiten in ihren Räumlichkeiten durchzuführen, für die finanzielle Förderung und für die vielen Ratschläge in allen Lebenslagen.

In Clausthal:

Dr. Mimoza Gjika und Dirk Ritter für die nette Laborgemeinschaft, Michael Bähr und Niels Schretthuser für zahllose feinmechanische Erzeugnisse, Jürgen Seiffert für seine Vielzahl an Hilfeleistungen als Hausmeister. Adelgunde Strohschein und Karin Bode für die Raman- und IR-Messungen und Claus Erhardt und Dr. Björn Blaschkowski für die Unterstützung im Strahlenschutz und bei der Betreuung der Röntgengeräte, Petra Becker und Renate Poga für die freundliche Verwaltung und nicht zuletzt Prof. W. Brockner und Prof. G. Schwedt für die Anregungen und Anleitungen bei der Interpretation von Messergebnissen.

In Köln:

Dr. Holger Flemig und Jennyfer Sierau für die gute Stimmung in Labor 109a und den Spaß an der Arbeit, Priv. Doz. Dr. Angela Möller, Priv. Doz. Klaus Müller-Buschbaum, Dr. Ingo Pantenburg und Dr. Wieland Tyrra für Anregungen, Kritik und dafür, dass ihr nie die Geduld mit mir verloren habt. Ingrid Müller, Regina Schulze, Peter Kliesen und Horst Schuhmacher für all die Messungen, Dr. Axel Czybulka für die technische Unterstützung bei den Ofensteuerungen, Roswitha Baumeister, die mich sicher durch die Irrwege der öffentlichen Verwaltung gelotst hat und mich an manches erinnert hat, was sonst vergessen worden wäre. Der Glasbläserei, der Werkstatt und der Chemikalienausgabe sowie last but not least den Hausmeistern.

Für all den Spass an der Arbeit und für schöne Tagungen:

Christoph Höller, Alexander Zurawski, Dr. Arash Babai, Tudor Timofte, Anna Getsis, Dr. Franziska Rieger, Dr. Muhammet Sehabi, Dr. Yassin Mokkadem, Dr. Stefanie Hammerich,

---

Sina Zimmermann, Sonia Gomez-Torres, Dr. Nasife Cesur, Nina Herzmann, Dr. Oliver Kerp, Timo Taetz, Oliver Fastje, Dr. Jan Beekhuizen, Kathrin Daub, Christine Walbaum, Caroline Link, Klaus Rottländer, Nesibe Ucal, Dr. Volker von der Gönna, Dr. Alfred Kremer und Silke Kremer.

Nicht unerwähnt bleiben dürfen an dieser Stelle meine Fortgeschrittenen Praktikanten und Praktikantinnen.

Dem Team bei Kelly Scientific Resources für die psychische Unterstützung und Geduld, wenn die Wissenschaft gerade mal wieder die höchste Priorität bekam.

Meiner Frau und meinen Eltern, deren Geduld manchmal auf eine harte Probe gestellt wurde sowie meiner Schwester, die mir so manches Mal mit Literatur aus der Bibliothek der Universität Graz (Österreich) ausgeholfen hat, wenn wieder eine Zeitschrift nicht verfügbar war.

Und all jenen, die ich jetzt nicht aufgezählt habe, die meinen Dank aber ohne Zweifel auch verdient haben.

## 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 – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.

Köln, im August 2007

Heinz-Hubert Fischer

### Posterpräsentationen:

H. H. Fischer, A. Adam, *Darstellung, Struktur und Eigenschaften von  $(NH_4)_2[Mg(CO_3)_2(H_2O)_4]$* , Gemeinsame Jahrestagung der DGK, DGKK und NKK-ÖAW, Köln, Februar/März 2005

H. H. Fischer, G. Meyer, *Rare Earth Isonicotinates Incorporating the  $[Hg_2I_6]^{2-}$  Anion*, XIX. Tage der Seltenen Erden – Terra Rarae 2006, Oldenburg, November/Dezember 2006

H. H. Fischer, G. Meyer, *Das Natriumcarbonatoterbiat-hydrat  $Na_3Tb(CO_3)_3(H_2O)_6$* , Gemeinsame Jahrestagung der DGK, DGKK und NKK-ÖAW, Bremen, März 2007

# Lebenslauf

## Heinz-Hubert Fischer

Marienburger Str, 7

51469 Bergisch Gladbach

Geburtsort: Köln

Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schulbildung

<b>1976 – 1979</b>	Besuch der Grundschule Escherstraße in Pulheim
<b>1979 - 1983</b>	Besuch der Deutschen Schule in Bombay, Indien
<b>1983 - 1989</b>	Besuch des Albert-Schweitzer-Gymnasiums in Marl, Westfalen mit Abschluss Abitur

## Beruflicher Werdegang

<b>1989 – 1990</b>	Wehrdienst im FIARakG 24 in Delmenhorst als Fernschreiber, ATN 8
<b>1990</b>	Aufnahme des Studiums in Chemie mit Studienziel Diplom an der Universität zu Köln
<b>1996</b>	Vordiplom in Chemie
<b>2002</b>	Anfertigung der Diplomarbeit an der TU Clausthal, Diplom 02.07.2002
<b>2002 – 2005</b>	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Clausthal betreut mit der Organisation, Durchführung und Betreuung von Praktika für Studierende im Grund- und Hauptstudium sowie eines Projektes für die Chemetall AG
<b>2005 – 2007</b>	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität zu Köln betraut mit der Durchführung und Betreuung von Praktika für Studierende im Grund- und Hauptstudium
<b>seit Feb. 2007</b>	Personaldienstleister Kelly Scientific Resources in Köln Praktikant bis 06/2007, seit 07/2007 Recruitment Assistant

Bergisch Gladbach, 19. August 2007

(Heinz-Hubert Fischer)