

**Synthese und Charakterisierung wasserfreier
Seltenerdmetall-Nitrate, -Acetate und -Oxyacetate**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Christina Heinrichs
aus Mayen

Köln 2013

Berichtersteller:

Prof. Dr. U. Ruschewitz

Prof. Dr. G. Meyer

Tag der mündlichen Prüfung:

29.10.2013

Die experimentellen Untersuchungen für diese Arbeit wurden von Oktober 2010 bis August 2013 unter Anleitung von Prof. Dr. U. Ruschewitz im Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
CN	coordination number
DTA	Differenzthermoanalyse
FT	Fourier-Transformation
Gl.	Gleichung
HT	Hochtemperatur
IR	Infrarot
KZ	Koordinationszahl
Ln	Lanthanid
RE	rare earth metal
Rgl.	Reaktionsgleichung
RT	Raumtemperatur
SE	Seltenerdmetall
Tab.	Tabelle
TG	Thermogravimetrie
TT	Tieftemperatur

Kurzzusammenfassung

Durch thermische Entwässerung der Seltenerdmetall(SE)-Nitrat-Hydrate und der SE-Acetat-Hydrate im Argon-Strom/Vakuum konnten wasserfreie SE-Nitrate und SE-Nitrat-Monohydrate bzw. wasserfreie SE-Acetate erhalten werden. Es gelang zudem, SE-Oxyacetate durch thermische Zersetzung der SE-Acetate darzustellen. Des Weiteren wurde beim Erhitzen von Praseodym-Carbonat-Hydrat ein Pr-Carbonat-Hydroxid erhalten. Die Verbindungen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und an ausgewählten Beispielen auch mit hochauflösender Synchrotronstrahlung untersucht.

Bei den SE-Nitraten konnten drei neue Kristallstrukturtypen erhalten werden: $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$ mit $\text{SE} = \text{La} - \text{Sm}$ (Typ **I**) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 16$ ($\text{KZ} = 12, 11$). $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$ mit $\text{SE} = \text{Y}, \text{Eu} - \text{Yb}$ (Typ **II**) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ ($\text{KZ} = 10$) und $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (Typ **III**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $I2/a$ mit $Z = 16$ ($\text{KZ} = 8, 7$). Mit der Abnahme der Koordinationszahl (KZ) lässt sich ein struktureller Trend bei den SE-Nitraten beobachten: Die SE-Nitrate des Typs I mit den größten SE^{3+} -Kationen bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus, die SE-Nitrate des Typs II dicht gepackte Schichten, und das vorläufige Strukturmodell des Lu-Nitrats (Typ III) mit dem kleinsten SE^{3+} -Kation zeigt Schichten und Ketten. Das Produkt der Entwässerung von $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ konnte monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ indiziert werden. Die Monohydrate $\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{SE} = \text{Dy} - \text{Yb}$ kristallisieren isotyp zu dem bekannten $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ ($\text{KZ} = 9$). $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ kristallisiert nicht im Pr-Acetat-Typ, sondern isotyp zu dem bisher nur bei $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ bekannten La-Acetat-Typ trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit $Z = 18$ ($\text{KZ} = 10$). Außerdem gelang es neben dem schon bekannten Ho-Acetat-Typ, einen neuen Kristallstrukturtyp (Ho-Acetat-Typ **II**) für SE-Acetate $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit $\text{SE} = \text{Y}, \text{Sm} - \text{Er}$ nachzuweisen. Die Indizierung gelang orthorhombisch in der Raumgruppe $Cccm$. Die Elektronendichtekarte zeigt Ähnlichkeiten zum Lu-Acetat-Typ ($\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit $\text{SE} = \text{Tm} - \text{Lu}$), welcher Ketten ausbildet. Bei der Kristallstrukturlösung konnte bisher nur die Metall-Lage lokalisiert werden. Durch Phasenumwandlungen beim Erhitzen und Abkühlen können verschiedene Strukturtypen der wasserfreien SE-Acetate ineinander überführt werden.

SE-Oxyacetate $\text{SE}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ mit $\text{SE} = \text{La} - \text{Dy}$ (ohne Ce) kristallisieren tetragonal in der Raumgruppe $P4/nmm$ mit $Z = 2$ ($\text{KZ} = 8$). Es bilden sich Schichten und die Carboxylat-Gruppe des Acetat-Moleküls weist eine Fehlordnung auf. Außerdem besteht eine strukturelle Verwandtschaft zu SE-Oxychloriden $\text{SE}(\text{O})\text{Cl}$.

$\text{Pr}(\text{CO}_3)\text{OH}$ kristallisiert isotyp zu dem bisher nur bei $\text{Nd}(\text{CO}_3)\text{OH}$ und $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ bekannten orthorhombischen Strukturtyp in der Raumgruppe $Pnma$ mit $Z = 4$ ($\text{KZ} = 10$).

Abstract

Anhydrous rare-earth metal (RE) nitrates, RE nitrate monohydrates and RE acetates were synthesized by thermal dehydration of RE nitrate hydrates and RE acetate hydrates in an argon flow or vacuum. RE oxyacetates were synthesized by thermal decomposition of RE acetates. Furthermore praseodymium carbonate hydroxide was synthesized by heating Pr carbonate hydrate. The compounds were analyzed by X-ray powder diffraction and, for selected examples, measurements with high-resolution synchrotron radiation were performed.

Three new crystal structure types were found for RE nitrates: $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ with RE = La – Sm (type **I**) crystallize monoclinically in space group $C2/c$ with $Z = 16$ (CN = 12, 11). $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ with RE = Y, Eu – Yb (type **II**) crystallize monoclinically in space group $P2_1/c$ with $Z = 4$ (CN = 10) and $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (type **III**) monoclinically in space group $I2/a$ with $Z = 16$ (CN = 8, 7). With decreasing CN (coordination number) a structural trend within the RE nitrates is observed: The RE nitrates of type I with the largest RE^{3+} cations build a three-dimensional network, the RE nitrates of type II form close packed layers and the preliminary structural model of $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (type III) with the smallest RE^{3+} cation shows layers and chains. The product of the dehydration of $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ was indexed monoclinically in space group $P2_1/c$. Monohydrates $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with RE = Dy – Yb crystallize isotypically with $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $Z = 2$ (CN = 9).

$\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ does not crystallize in the known Pr acetate type but in the trigonal space group $R\bar{3}$ with $Z = 18$ (CN = 10) isotypically with the La acetate type which was only known for $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ and $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ up to now. In addition to the known Ho acetate type a new crystal structure type (Ho acetate type **II**) was found for RE acetates $\text{RE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ with RE = Y, Sm – Er. The compounds were indexed orthorhombically in space group $Cccm$. The electron density map shows similarities to the Lu acetate type ($\text{RE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ with RE = Tm – Lu), which consists of chains. Until now only the position of the RE^{3+} cations could be located clearly in the crystal structure. By phase transitions on heating and cooling different structure types of anhydrous RE acetates could be converted into each other.

RE oxyacetates, $\text{RE}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ with RE = La – Dy (without Ce), crystallize in the tetragonal space group $P4/nmm$ with $Z = 2$ (CN = 8). Layers are formed and the carboxylate group of the acetate molecule is disorderd. Besides there is a structural relationship to RE oxychlorides $\text{RE}(\text{O})\text{Cl}$.

$\text{Pr}(\text{CO}_3)\text{OH}$ crystallizes in an orthorhombic structure type in space group $Pnma$ with $Z = 4$ (CN = 10), which was only known for $\text{Nd}(\text{CO}_3)\text{OH}$ and $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ up to now.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
1.1. Allgemeines über Seltenerdmetall-Verbindungen.....	1
1.2. Seltenerdmetall-Nitrate	4
1.3. Seltenerdmetall-Acetate	6
1.4. Seltenerdmetall-Carbonate und -Oxyacetate	8
2. Diskussion der Ergebnisse	11
2.1. Wasserfreie Seltenerdmetall-Nitrate.....	11
2.1.1 SE(NO ₃) ₃ , SE = La – Sm (Typ I)	11
2.1.2 SE(NO ₃) ₃ , SE = Y, Eu – Yb (Typ II)	31
2.1.3 Lu(NO ₃) ₃ (Typ III)	47
2.1.4 „Sc(NO ₃) ₃ “	60
2.2. Seltenerdmetall-Nitrat-Monohydrate.....	69
2.2.1 SE(NO ₃) ₃ · H ₂ O, SE = Dy – Yb	69
2.3. Wasserfreie Seltenerdmetall-Acetate	76
2.3.1 Pr(CH ₃ CO ₂) ₃ (La-Acetat-Typ).....	77
2.3.2 SE(CH ₃ CO ₂) ₃ , SE = Y, Sm – Er (Ho-Acetat-Typ II).....	84
2.4. Seltenerdmetall-Oxyacetate	94
2.4.1 SE(O)CH ₃ CO ₂ , SE = La – Dy, ohne Ce	94
2.5. Weitere Ergebnisse	116
2.5.1 Zersetzung von La ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · n H ₂ O.....	116
2.5.2 Entwässerung von Ln ₂ (CO ₃) ₃ · n H ₂ O, Ln = La – Nd.....	117
2.5.3 Pr(CO ₃)OH.....	121
3. Zusammenfassung und Ausblick	129
3.1. Seltenerdmetall-Nitrate	129
3.2. Seltenerdmetall-Nitrat-Monohydrate.....	132
3.3. Seltenerdmetall-Acetate	133
3.4. Seltenerdmetall-Oxyacetate	135
3.5. Seltenerdmetall-Carbonate und Praseodym-Carbonat-Hydroxid.....	137
4. Analytische Methoden	139
4.1. Labor-Röntgenpulverdiffraktometrie	139
4.2. Synchrotron-Röntgenpulverdiffraktometrie	141
4.3. Verwendete kristallographische Programme	143
4.4. Infrarotspektroskopie (IR)	146

4.5. Elementaranalyse (CHNS)	146
4.6. Massenspektrometrie (MS).....	147
4.7. Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG)	147
4.8. Spezifische Wärmekapazität (c_p).....	147
5. Experimenteller Teil.....	149
5.1. Allgemeines	149
5.2. Darstellung der wasserfreien Seltenerdmetall-Nitrate	153
5.3. Darstellung der Seltenerdmetall-Nitrat-Monohydrate.....	154
5.4. Darstellung der wasserfreien Seltenerdmetall-Acetate.....	155
5.5. Darstellung der Seltenerdmetall-Oxyacetate	156
5.6. Weitere Versuche	157
6. Literaturverzeichnis.....	159
7. Anhang	163
7.1. DTA/TG-Kurven.....	163
7.1.1 Seltenerdmetall-Nitrat-Hydrate.....	163
7.1.2 Seltenerdmetall-Acetat-Hydrate	170
7.1.3 Seltenerdmetall-Carbonat-Hydrate	177
7.1.4 Lanthan-Oxalat-Hydrat.....	179
7.2. Indizierungen	180
7.2.1 Seltenerdmetall-Nitrat-Monohydrate	180
7.2.2 Seltenerdmetall-Acetate.....	183
7.2.3 Dysprosium-Oxyacetat.....	186
7.3. Rietveld-Verfeinerungen	187
7.3.1 Seltenerdmetall-Nitrate	187
7.3.2 Seltenerdmetall-Nitrat-Monohydrate	211
7.3.3 Seltenerdmetall-Oxyacetate.....	215
7.4. Röntgenpulverdiffraktogramme der Edukte	227
7.4.1 Seltenerdmetall-Nitrat-Hydrate.....	227
7.4.2 Seltenerdmetall-Acetat-Hydrate	231
7.4.3 Seltenerdmetall-Carbonat-Hydrate	234
7.4.4 Lanthan-Oxalat-Hydrat.....	235
7.5. Röntgenpulverdiffraktogramme von DTA/TG-Probenrückständen	236
7.6. Weitere Röntgenpulverdiffraktogramme	239

1. Einleitung und Zielsetzung

1.1. Allgemeines über Seltenerdmetall-Verbindungen

Zu den Seltenerdmetallen gehören Scandium, Yttrium und die Lanthanide (Lanthan bis Lutetium)^[1]. Mit der Bezeichnung „Seltene Erden“ sind dabei deren Oxide gemeint^[2]. Die Seltenen Erden sind nicht so selten wie gedacht: Thulium als das seltenste Element der Gruppe ist in der Erdkruste mit 0,48 ppm vorhanden und kommt somit häufiger als die Edelmetalle Gold und Platin^[2] vor. Die Seltenen Erden wurden früher kaum in den üblichen Lagerstätten gefunden. Es gab nur eine Lagerstätte in Skandinavien in der Nähe des schwedischen Ortes Ytterby, nach dem auch vier Elemente der Gruppe benannt sind (Yttrium, Terbium, Erbium und Ytterbium)^[2]. Heutzutage sind große Lagerstätten in Australien, Brasilien, China, Indien, Russland und den USA bekannt^[2]. Außerdem sind die Lanthanide mit gerader Ordnungszahl in der Natur zahlreicher als die mit ungerader Ordnungszahl (Harkin-Regel)^[2]. Das Element Promethium ist radioaktiv und kommt in der Natur nur in Spuren vor^[1].

Auf Grund der großen und ähnlichen Ionenradien der Lanthanidkationen SE^{3+} untereinander, aber auch von Sc^{3+} und insbesondere von Y^{3+} , zeigen deren Verbindungen eine große kristallchemische Verwandtschaft^[1]. Dies ist auch der Grund, dass die SE-Metalle sich nicht in gewöhnliche gesteinsbildende Mineralien einbauen, sondern ihre eigenen Mineralien bilden^[1]: Die wichtigsten SE-Mineralien mit Lanthan und den Ceriterden (Ce – Gd) sind Monazit $(Ce, Th)[(P, Si)O_4]$ und Bastnäsit $CeCO_3F$ ^[2]. Wichtige SE-Mineralien der Yttererden (Y, Tb – Lu) sind Thortveitit $(Y, Sc)_2Si_2O_7$, Xenotim YPO_4 sowie Gadolinit $Be_2Y_2FeO_2(SiO_4)_2$ ^[2].

Zur Trennung der Elemente werden die Mineralien zuerst einem sauren oder basischen Aufschluss unterzogen^[1]. Im Falle des sauren Aufschlusses mit konzentrierter Schwefelsäure liegen die Lanthanide zuerst als Sulfate vor und werden anschließend als Oxalate gefällt^[2]. Beim basischen Aufschluss mit konzentrierter Natronlauge werden die Lanthanide als Hydroxide gefällt^[1]. Nach ihrem Auflösen ist die Trennung der Lanthanide wegen der sehr ähnlichen Eigenschaften schwierig^[1]. Früher gelang dies durch mühselige fraktionierende Kristallisation, wobei ein geringer Unterschied in den Löslichkeiten oder der thermischen Beständigkeit ausgenutzt wurde^[1]. Heute nutzt man im kleinen Maßstab zur Trennung den Ionenaustausch^[1]: Die Tendenz zum Austausch fällt mit abnehmendem Ionenradius; La^{3+} setzt sich am oberen Ende, Lu^{3+} am unteren

Ende der Säule ab^[1]. Der Trenneffekt kann durch einen Komplexbildner zusätzlich verstärkt werden^[1]. Die technische Trennung und Gewinnung gelingt über die flüssig-flüssig-Extraktion mit Tri-*n*-butylphosphat (TBP) aus Nitratlösungen^[1].

Die allgemeine Elektronenkonfiguration der Lanthanid-Elemente ist $[\text{Xe}]6s^25d^14f^n$ mit $n = 0 - 14$. Allerdings sind in Wirklichkeit die 5d-Orbitale nur beim La, Gd und Lu besetzt^[2]. Bei allen anderen Elementen ist die 5d-Schale leer und die 4f-Schale mit einem Elektron mehr als entsprechend der Stellung im PSE besetzt: $[\text{Xe}]6s^24f^{n+1}$. Die Unregelmäßigkeiten bei der Besetzung der Niveaus liegen daran, dass die 6s-, 5d- und 4f-Orbitale der SE-Metalle ähnliche Energien besitzen^[1]. Es werden bevorzugt halbbesetzte ($4f^7$: Eu und Gd) und vollbesetzte ($4f^{14}$: Yb und Lu) Schalen gebildet^[1].

Technische Verfahren zur Gewinnung der SE-Metalle sind die metallothermische Reduktion von SE-Oxiden oder -Fluoriden mit Calcium und die Schmelzflusselektrolyse von SE-Trichloriden^[2]. Die Metalle sind silberglänzend, unedel und reaktionsfreudig und werden an Luft schnell matt^[1]. Sie haben hauptsächlich periodische physikalische Eigenschaften^[1]: Die Dichten, Schmelzpunkte und Sublimationsenthalpien haben Minima, die Atomradien und 3. Ionisierungsenergien Maxima bei Eu und Yb (s. **Abb. 1**). Durch ihre stabilen f^7 - und f^{14} -Konfigurationen tragen nur zwei anstatt drei Elektronen zur metallischen Bindung bei. Dadurch ergibt sich eine verringerte Anziehung zwischen den Metallrümpfen und dem Elektronengas.

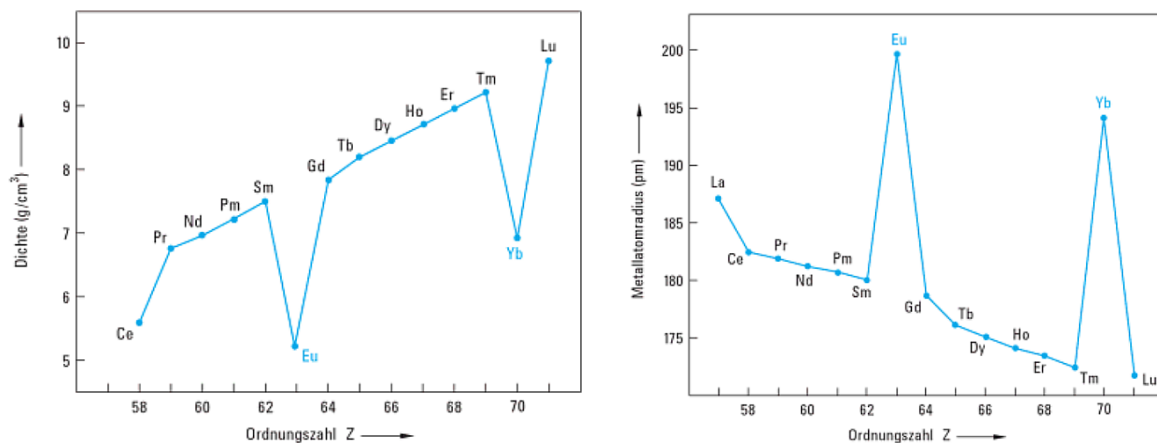


Abb. 1: Dichten und Atomradien der Lanthanide^[3].

Alle Lanthanide kommen in der Oxidationsstufe +III vor, deren allgemeine Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{0-14}$ ist^[1]. Eine wichtige aperiodische Eigenschaft ist die Lanthanidenkontraktion^[2]: Der Ionenradius Ln^{3+} nimmt kontinuierlich mit steigender Ordnungszahl ab (s. **Abb. 2**). Somit ändern sich auch die molaren Volumina und z. B. die

M^{3+} - O^{2-} -Abstände in Verbindungen^[2]. Die Lanthanidenkontraktion lässt sich auf die anziehende Wirkung der Kernladung zurückführen, welche um jeweils eine Einheit zunimmt, aber nur unvollständig durch die innen liegenden f-Elektronen abgeschirmt wird^[2]. Die effektive Kernladung steigt und die Elektronenhülle wird zunehmend fester gebunden^[2].

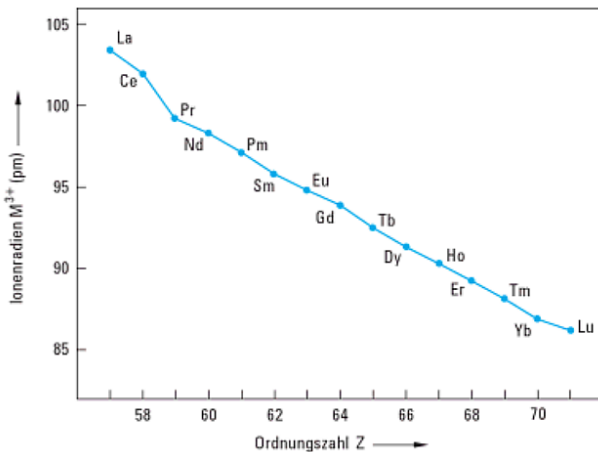


Abb. 2: Ionenradien der Lanthanide^[3].

Es existieren auch Verbindungen in den Oxidationsstufen +IV und +II. So gibt es Verbindungen mit Eu^{2+} und Yb^{2+} , weil sich durch eine halb- und vollbesetzte 4f-Schale stabile Zustände ergeben^[2]. Verbindungen mit Ce^{4+} sind ebenso besonders stabil, da nun Edelgaskonfiguration vorliegt^[1]. Ebenso bildet Tb^{4+} eine stabile halbbesetzte 4f-Schale. Zudem existieren Pr-, Nd- und Dy-Verbindungen mit der Oxidationszahl +IV und Sm- und Tm-Verbindungen mit der Oxidationszahl +II. Schließlich gibt es noch zahlreiche Metall-Cluster-Verbindungen mit Oxidationsstufen unterhalb von +II oder +I^[2].

Der Einsatz von SE-Verbindungen in der heutigen Technik ist wichtig. So finden sie Anwendung in Supraleitern, wie z. B. dem $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Hochtemperatursupraleiter, oder als Magnete (Sm/Co-Legierungen)^[2]. Des Weiteren gibt es Anwendungen in der Kerntechnik (Eu-, Sm-, Dy-, Gd-Regelstäbe) und der Medizintechnik, wie etwa Gd-Diethyltriaminpentaacetat als Kontrastmittel in der Kernspintomographie^[1]. Die Verbindung $LaNi_5$ wird anstelle von Cd in Hydrid-Akkumulatoren von Hybridautos verwendet^[2]. CeO_2 ist ein wichtiger Bestandteil von Spezialgläsern, und farbige Gläser entstehen durch Zugabe von Pr oder Nd^[2]. Im Bereich der Optoelektronik kommen Nd-Laser zum Einsatz^[1]. Außerdem sind Leuchtstoffe, die mit SE-Ionen dotiert sind, für Fernröhren und Lampen im Gebrauch^[2]. Manche SE-Verbindungen können auch als Katalysatoren genutzt werden (z. B. La-Katalysatoren in der Petrochemie)^[2].

1.2. Seltenerdmetall-Nitrate

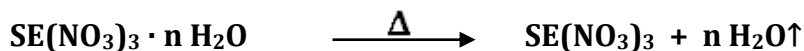
Wasserfreie SE-Nitrate sind stark hygroskopisch und können meistens als Penta- und Hexahydrate erworben werden. Bei den Hydraten handelt es sich um kristalline Substanzen, deren Kristallchemie nahezu vollständig untersucht ist. Sie kristallisieren immer in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ ^[4-9]. Die technische Darstellung der SE-Nitrat-Hydrate gelingt durch Lösen der SE-Oxide in halbkonzentrierter HNO_3 bei 60 – 70 °C und anschließendem Eindampfen und Kristallisation über H_2SO_4 ^[4, 10, 11].

Ein Ziel der Doktorarbeit war die Darstellung der wasserfreien SE-Nitrate und die Aufklärung ihrer Kristallstrukturen. Aus der Literatur- und Datenbankrecherche ergab sich, dass noch keine dieser Kristallstrukturen aufgeklärt ist^[79], was vor allem daran liegt, dass die wasserfreien SE-Nitrate nicht als Einkristalle erhalten werden können. Deshalb sollten alle Kristallstrukturen im Rahmen der Doktorarbeit mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt werden. Ausgehend davon waren auch Beugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung an Großforschungseinrichtungen vorgesehen.

Wasserfreie SE-Nitrate entstehen durch Einwirken von N_2O_4 (bzw. NO_2) in Ethylacetat (1:1) auf frisch zerkleinertes Metall und anschließendes Erhitzen im Vakuum^[12]. Bei der Umsetzung von SE-Oxiden mit N_2O_4 (bzw. NO_2) können neben den Nitraten jedoch auch Nitrite entstehen^[13]. Es gibt eine weitere Möglichkeit zur Darstellung aus den Oxiden: Dabei wird z. B. La_2O_3 bei 170 °C in geschmolzenem NH_4NO_3 gelöst^[14]. Es wird bei höherer Temperatur geglüht bis sich NH_4NO_3 zersetzt. Beim Nd_2O_3 z. B. entsteht allerdings ein anderes Produkt: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ ^[14]. Schließlich lassen sich die wasserfreien SE-Nitrate auch durch Entwässerung der Hydrate herstellen^[15], welches auch die Synthesemethode darstellt, die in dieser Doktorarbeit weiter untersucht und angewendet wurde. Thermoanalytische Untersuchungen der SE-Nitrat-Hydrate wurden von *W. W. Wendlandt* bereits in den 1950er Jahren durchgeführt. Die wasserfreien Verbindungen $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ bilden sich durch Entwässerung der entsprechenden Hydrate bei 240 °C, 300 °C bzw. 290 °C bis 380 °C^{[11][15]}. Bei anderen SE-Nitrat-Hydraten konnte kein solches Verhalten beobachten werden. *Patil et al.* zeigten im Gegensatz zu *Wendlandt*, dass auch bei anderen SE-Nitraten beim thermoanalytischen Abbau wenigstens eine kleine Stufe, passend zur wasserfreien Verbindung, wie z. B. beim $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ (260 °C – 280 °C) beobachtet werden konnte^[16].

Außerdem können wasserfreie SE-Nitrate oder deren Monohydrate durch Trocknung bei erhöhter Temperatur im Vakuum über P_2O_5 erhalten werden^[4, 17, 18].

Generell zeigte sich bei den thermoanalytischen Untersuchungen, dass das SE-Nitrat-Hydrat zuerst entwässert wird und sich dann über das Oxynitrat bis hin zum Oxid zersetzt^[15, 16]. Vermutlich erfolgt die Reaktion unter Freisetzung von nitrosen Gasen gemäß folgender Reaktionsgleichungen:



Rgl. 1: Entwässerung der SE-Nitrat-Hydrate.



Rgl. 2: 1. Schritt: Zersetzung der SE-Nitrate.



Rgl. 3: 2. Schritt: Zersetzung der SE-Oxynitrate.

Bei der Entwässerung können auch mehr oder weniger stabile Hydrate mit geringerem H_2O -Anteil als das Edukt (sog. „Zwischenhydrate“ wie z. B. $SE(NO_3)_3 \cdot n H_2O$ mit $n = 4, 3, 2$ und 1)^[19] entstehen. Diese können außerdem auch keine ganzmolarigen H_2O -Anteile haben, so wie z. B. im Hemihydrat ($n = 0,5$). Die Kristallstruktur des Zersetzungsproduktes $SE(O)NO_3$ ($SE = Y, La, Pr - Yb$) ist bereits literaturbekannt. Die Verbindungen kristallisieren tetragonal in der Raumgruppe $P4/nmm$ ^[19]. In neueren Untersuchungen zeigt sich zudem, dass die Zersetzung auch Atmosphären-abhängig ist^[19]: An Luft reagiert La-Oxynitrat mit CO_2 zu $La_2O_2CO_3$. Außerdem gibt es bei der Zersetzung unter Schutzgas noch ungeklärte Hinweise auf ein metallreicheres Zwischenprodukt $La_3O_4NO_3$ ^[19]. Bei der Zersetzung zum Oxid besteht bei Ce, Pr und Tb auch die Möglichkeit, dass sich anstatt des Sesquioxids Ce_2O_3 , Pr_6O_{11} und Tb_4O_7 bilden^{[15][16]}.

Während der Doktorarbeit sollten zum Vergleich mit den literaturbekannten Untersuchungen eigene thermoanalytische Messungen der SE-Nitrat-Hydrate durchgeführt werden.

1.3. Seltenerdmetall-Acetate

Ebenso wie die SE-Nitrate sind die wasserfreien SE-Acetate hygroskopisch und können als Hydrate erworben werden. Die Kristallchemie der wasserhaltigen SE-Acetate ist ein bereits weit erforschtes Gebiet^[19]. Es sind Verbindungen mit unterschiedlichen Wassergehalten bekannt: $SE(CH_3CO_2)_3(H_2O)_x$ mit $x = 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4$ und 5 ^{[20][21]}. Die Kristallstrukturen konnten aus Einkristallstrukturanalysen erhalten werden. Y-Acetat-Hemihydrat kristallisiert monoklin in der Raumgruppe Cc ^[22], während Pr-Acetat-Monohydrat monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ ^[23] und Pr-Acetat-Sesquihydrat triklin in $P\bar{1}$ ^[24] kristallisieren. Y-Acetat-Dihydrat ist triklin in $P\bar{1}$ ^[22]. Pr-Acetat-Trihydrat kristallisiert monoklin in $P2_1/c$ ^[23] und Dy-Acetat-Tetrahydrat triklin in $P\bar{1}$ ^[25]. Die Darstellung der SE-Acetat-Hydrate gelingt durch Lösen der entsprechenden SE-Oxide oder -Hydroxide in 25 %- oder 50 %-iger Essigsäure und anschließendes Erhitzen auf $70\text{ °C} - 80\text{ °C}$ ^[26 - 28].

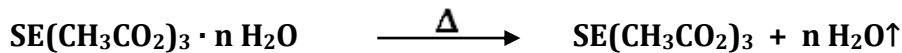
Ein weiteres Ziel der Doktorarbeit bestand in der Darstellung und Strukturaufklärung neuer wasserfreier SE-Acetate. Die Literaturrecherche ergab jedoch zunächst eine lückenlose Kristallchemie^[29 - 33].

Die wasserfreien SE-Acetate können über verschiedene Wege als Einkristalle erhalten werden. Einkristalle von La-Acetat und Pr-Acetat entstehen in einer Schmelze von SE_2O_3 bzw. $SE(CH_3CO_2)_3 \cdot n H_2O$ in $NH_4CH_3CO_2$ in abgeschmolzenen Glasampullen^[29, 30]. Nd-Acetat entsteht bei der direkten Oxidation von Nd mit Malonsäure bei 180 °C ^[31]. Durch Aussalzen von SE_2O_3 mit Cäsiumacetat in essigsaurer Lösung bei 120 °C bilden sich die wasserfreien SE-Acetate von Ho und Lu^[32]. Sc-Acetat kann durch längeres Kochen von Sc_2O_3 in Essigsäureanhydrid unter Rückfluss erhalten werden oder beim Auflösen von Sc-Carbonat in Essigsäure^[33]. Die verschiedenen Kristallstrukturtypen der SE-Acetate sind in **Tab. 1** aufgelistet. Die Koordinationszahlen reichen dabei von $KZ = 10$ bis zu 6. Außerdem lässt sich gut die Veränderung der Kristallstruktur erkennen: Bei den SE-Acetaten mit den größeren SE-Kationen bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk aus. Beim Nd-Acetat entstehen Schichten und bei den SE-Acetaten mit kleineren Kationen bilden sich schließlich Ketten. Bekannt ist außerdem, dass die Acetate des Ho-Acetat und Lu-Acetat-Typs bei ca. 180 °C eine Phasenumwandlung zum Sc-Typ durchlaufen^[32].

Tab. 1: Bekannte Kristallstrukturtypen der SE-Acetate^[29 – 33].

Typ	SE	Kristallsystem	Raumgruppe	KZ	Aufbau
La-Acetat	La & Ce	trigonal	$R\bar{3}$	10	3D Netzwerk
Pr-Acetat	Pr	tetragonal	$P\bar{4}2_1c$	10, 9	"
Nd-Acetat	Nd	monoklin	$P2_1/a$	9, 8	Schichten
Ho-Acetat	Y, Sm – Er	monoklin	$C2/c$	8	Ketten
Lu-Acetat	Tm – Lu	orthorhombisch	$Ccm2_1$	7	"
Sc-Acetat	Sc	hexagonal	$P6_3/mcm$	6	"

Die wasserfreien SE-Acetate lassen sich auch als kristalline Pulver durch Entwässerung entsprechender Hydrate bei ca. 220 °C im Vakuum darstellen^[34] (s. **Rgl. 4**).



Rgl. 4: Entwässerung der SE-Acetat-Hydrate.

Des Weiteren fanden sich in der Literatur Hinweise auf nicht zugeordnete Reflexe in den Diffraktogrammen der wasserfreien SE-Acetate^[32]. Im Laufe der Doktorarbeit sollten deshalb die SE-Acetate festkörperchemisch hergestellt werden und die Produkte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (gegebenenfalls mit Synchrotronstrahlung) untersucht werden.

1.4. Seltenerdmetall-Carbonate und -Oxyacetate

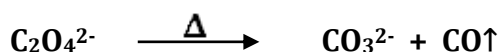
Um wasserfreie SE-Carbonate zu erhalten, wurden auch Entwässerungsversuche der SE-Carbonat-Hydrate während der Doktorarbeit durchgeführt. Außerdem wurde versucht, wasserfreie SE-Carbonate durch Zersetzung von SE-Oxalaten und -Acetaten darzustellen. Schließlich war auch hier beabsichtigt, die Kristallstrukturen aus röntgenpulverdiffraktometrischen Messungen zu bestimmen.

Die Entwässerung der SE-Carbonat-Hydrate gelang in der Vergangenheit durch langes Heizen bei verschiedenen Temperaturen unter CO₂^[35,36]. Das Hauptproblem besteht jedoch darin, dass die Produkte oft röntgenamorph sind und nur spektroskopisch analysiert wurden^[37]. Neuere Erkenntnisse zeigen auch, dass sich z. B. Pr-Carbonat-Hydrat nahezu direkt zum Pr-Carbonat-Hydroxid (Pr(CO₃)OH) zersetzt^[38]. Die Kristallstrukturen der SE-Carbonat-Hydroxide sind literaturbekannt und in **Tab. 2** aufgelistet^[39,40].

Tab. 2: Bekannte Kristallstrukturtypen der SE-Carbonat-Hydroxide^[39,40].

Typ	SE	Kristallsystem	Raumgruppe
1	La – Er	hexagonal	$P\bar{6}$
2	Nd & Sm	orthorhombisch	$Pnma$
3	Y, Eu – Tm	orthorhombisch	$P2_12_12_1$
4	Tm, Yb	tetragonal	$P4_2/nmc$

Glasner und *Steinberg* fanden heraus, dass SE-Carbonate bei der Zersetzung von SE-Oxalaten (SE₂(C₂O₄)₃) der leichteren SE-Elemente im Vakuum bei 390 °C entstehen (s. **Rgl. 5**)^[41].

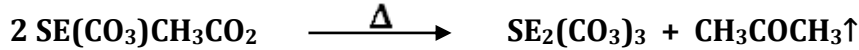


Rgl. 5: Zersetzung eines Oxalats.

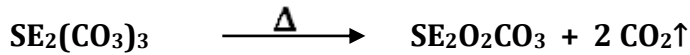
Die Zersetzung der SE-Acetate verläuft unter Freisetzung von CO₂ und Aceton über vier Stufen. Zuerst bildet sich ein SE-Carbonat-Acetat, dann das SE-Carbonat, welches sich über ein SE-Oxycarbonat bis hin zum SE-Oxid zersetzt^[42] (s. **Rgl. 6 – 9**).



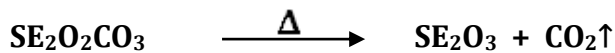
Rgl. 6: 1. Schritt: Zersetzung der SE-Acetate.



Rgl. 7: 2. Schritt: Zersetzung der SE-Carbonat-Acetate.

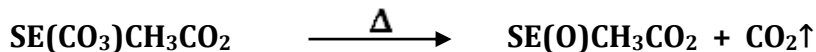


Rgl. 8: 3. Schritt: Zersetzung der SE-Carbonate.

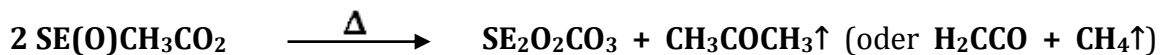


Rgl. 9: 4. Schritt: Zersetzung der SE-Oxycarbonate.

Im Großteil der Literatur wird davon ausgegangen, dass sich bei der Zersetzung von SE-Acetaten die SE-Carbonate bilden^{[29][43]}. *Börger et. al.* schließen jedoch die Bildung des Carbonats aus. Stattdessen sprechen deren massenspektrometrischen Untersuchungen für die Bildung eines SE-Oxyacetats^[44]. Die weitere Zersetzung zum SE-Oxycarbonat sollte mit der Bildung von Aceton bzw. Keten/Methan einhergehen^[44]. Demnach könnten die Reaktionsgleichungen ab der Zersetzung des SE-Carbonat-Acetats folgendermaßen formuliert werden:



Rgl. 10: Variierter 2. Schritt: Zersetzung der SE-Carbonat-Acetate.



Rgl. 11: Variierter 3. Schritt: Zersetzung der SE-Oxyacetate.

Die Kristallstruktur des Zersetzungsproduktes $\text{SE}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ist literaturbekannt. Es kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ ^[45].

Während der Doktorarbeit sollten ebenfalls eigene thermoanalytische Untersuchungen an den SE-Acetat-Hydraten durchgeführt werden, um die Temperaturen für die Entwässerungs- und Zersetzungsversuche zu bestimmen.

2. Diskussion der Ergebnisse

2.1. Wasserfreie Seltenerdmetall-Nitrate

2.1.1 $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$, SE = La – Sm (Typ I)

Die wasserfreien SE-Nitrate sollten durch Entwässerung der entsprechenden Hydrate hergestellt werden. Da die wasserfreien Verbindungen hygroskopisch sind, wurde dabei immer unter Argon-Schutzgas oder Vakuum gearbeitet.

DTA/TG-Messungen

Zu Beginn wurden von allen SE-Nitrat-Hydraten eigene thermoanalytische Messungen durchgeführt.

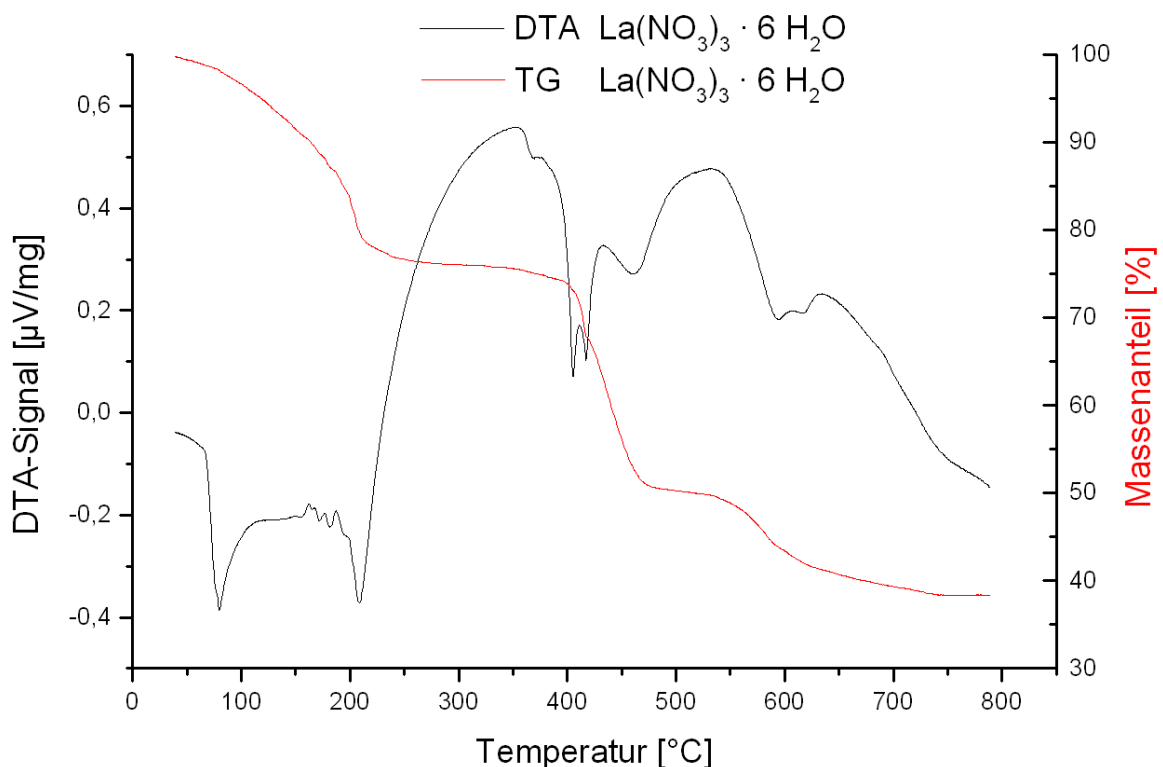


Abb. 3: DTA/TG-Analyse von $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

In **Abb. 3** ist die DTA/TG-Messung von $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ graphisch dargestellt. Dabei zeigt die DTA-Kurve nur endotherme Signale. Das erste Signal liegt bei 80 $^{\circ}\text{C}$ und stammt vom Schmelzen der Verbindung bzw. dem Lösen von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ in seinem eigenen

Kristallwasser. Die weiteren endothermen Signale bei ca. 200 °C, 400 °C – 460 °C und 600 °C – 625 °C lassen sich der Entwässerung der Verbindung und den Zersetzungen zuordnen. Die erfassten Massenanteile stimmen hier perfekt mit den berechneten überein. Die TG-Kurve zeigt zu Beginn einen Massenverlust, bis bei 220 °C – 350 °C ein Plateau mit einem Massenanteil von 75 % erreicht wird, was der wasserfreien Verbindung entspricht. Ein weiteres Plateau mit einem Massenanteil von 50 % befindet sich bei 475 °C – 530 °C und lässt sich dem La(O)NO_3 zuordnen. Dieses entsteht durch Zersetzung von $\text{La(NO}_3)_3$ unter Freisetzung von nitrosen Gasen. Ab ca. 750 °C beträgt der Massenanteil 37,5 %. Die Zersetzung zum thermodynamisch stabilen Endprodukt La_2O_3 ist vollendet.

Die weiteren DTA/TG-Messungen von $\text{SE(NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{SE} = \text{Ce, Pr, Nd und Sm}$ befinden sich im Anhang (S. 163 – S. 165). Dabei zeigt die TG-Kurve von $\text{Pr(NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 225 °C – 350 °C und die TG-Kurve von $\text{Nd(NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 250 °C – 370 °C einen stabilen Temperaturbereich für die entsprechenden wasserfreien Verbindungen. Die TG-Kurve von $\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ hat nur ein vergleichbar kleines Plateau bei 225 °C – 250 °C. Beim $\text{Sm(NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ hingegen kann man keinen stabilen Temperaturbereich für die wasserfreie Verbindung sehen. Die Entwässerung findet dabei kontinuierlich statt und geht in die Zersetzung zum Sm(O)NO_3 über.

Massenspektren

Eine weitere Möglichkeit, die wasserfreien SE-Nitrate (und vor allem die, die in der DTA/TG keinen stabilen Temperaturbereich entsprechend der wasserfreien Verbindung haben) herzustellen, ist die Entwässerung der entsprechenden Hydrate im Vakuum. Da Massenspektrometrie im Vakuum durchgeführt wird, konnten hier über die Maxima der Ionenströme Hinweise auf mögliche Versuchstemperaturen erhalten werden. In **Abb. 4** ist der Ionenstrom des Massenspektrums von $\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Bei ca. 85 °C und 140 °C werden Teilchen mit einem $\frac{m}{Z} = 18$ detektiert. Somit findet hier eine erhöhte Abgabe von H_2O statt. Bei 220 °C und 237 °C werden Teilchen mit $\frac{m}{Z} = 18, 30$ und 46 nachgewiesen. Dabei ist der H_2O -Anteil nur noch gering. Die anderen beiden stärkeren Signale stammen dabei von NO und NO_2 , die bei der Zersetzung der Verbindung entstehen.

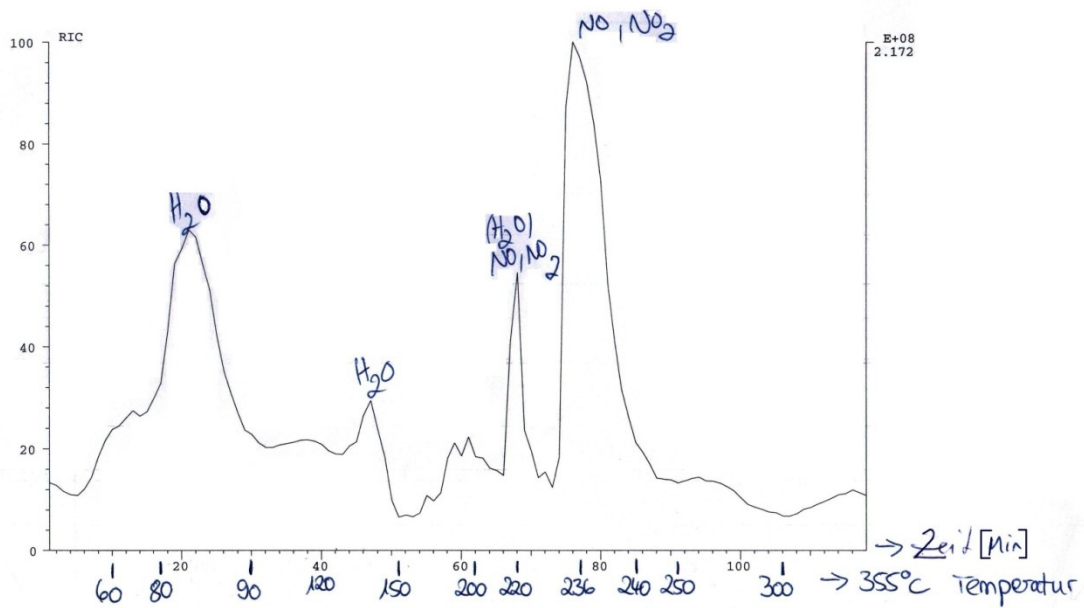


Abb. 4: Ionenstrom des Massenspektrums von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Der Molmassen- oder Metallpeak kann wie erwartet nicht detektiert werden, da bei diesen niedrigen Temperaturen das Salz nicht in die Gasphase übergeht.

Entwässerungsversuche

Bei den Entwässerungsversuchen konnten die optimalen Temperaturen manchmal erst nach mehreren Versuchen gefunden werden, da sich die Temperaturen aus den analytischen Messungen nicht immer direkt übertragen ließen. Eine Erklärung dafür sind die unterschiedlichen Versuchsbedingungen (unterschiedliche Öfen, Heizraten, unterschiedlich starkes Vakuum). Schließlich wurden sowohl Versuche unter Argon-Strom als auch unter Vakuum durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass sich die Versuche unter Argon als die Methode erwies, bei der die Produkte oft eine größere Kristallinität besaßen, was an der Breite und der Aufspaltung der Reflexe in den Röntgenpulverdiffraktogrammen deutlich wurde. Andererseits zersetzten sich die SE-Nitrate im Argon-Strom schneller zum Oxynitrat und es wurden oft keine phasenreinen Produkte erhalten. Dagegen half häufig der Einsatz von Porzellan-Schiffchen, da somit die Substanz nicht so heiß wurde, wie wenn sie direkt an der Glaswand anlag.

Die Entwässerungsversuche im Ar-Strom über Nacht gelangen schließlich mit $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 300 °C und mit $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 290 °C. Die Entwässerung im Vakuum über Nacht glückte mit $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 150 °C, mit $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 140 °C, mit $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 160 °C und mit $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 140 °C, 150 °C und 180 °C. Der Einsatz von P_2O_5 als Trocknungsmittel zeigte dabei keinen Unterschied.

CHNS-Analysen

In **Tab. 3** sind die Ergebnisse der CHNS-Analyse der Produkte der Entwässerungsversuche aufgelistet.

Tab. 3: CHNS-Analysen von $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$, SE = La – Sm.

	N [%] (berechnet)	H [%] (berechnet)	N [%] (gemessen)	H [%] (gemessen)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	12,93	-	12,34	0,26
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	12,88	-	13,31	0,58
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	12,85	-	13,10	0,66
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	12,72	-	12,72	0,96
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$	12,49	-	12,64	0,21

Die gemessenen und berechneten N-Anteile stimmen relativ gut überein. Auffällig ist jedoch, dass, obwohl die Verbindungen wasserfrei sein sollten, noch immer ein kleiner H-Anteil detektiert wird. Der geringe H-Anteil weist somit auf eine sehr geringe Verunreinigung mit Restwasser hin. Um ein mögliches Monohydrat $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kann es sich beim $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ jedoch nicht handeln, da der berechnete H-Anteil von 0,59 % zu hoch und der berechnete N-Anteil von 12,25 % etwas zu niedrig ist. Der H-Anteil z. B. beim $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ist noch höher. Dies kann aber auch an dem Messgerät liegen, da, je älter die stationäre Phase der Säule war, die Werte oft starke Abweichungen zeigten.

IR-Spektren

Des Weiteren wurden auch IR-Spektren mancher SE-Nitrate aufgenommen.

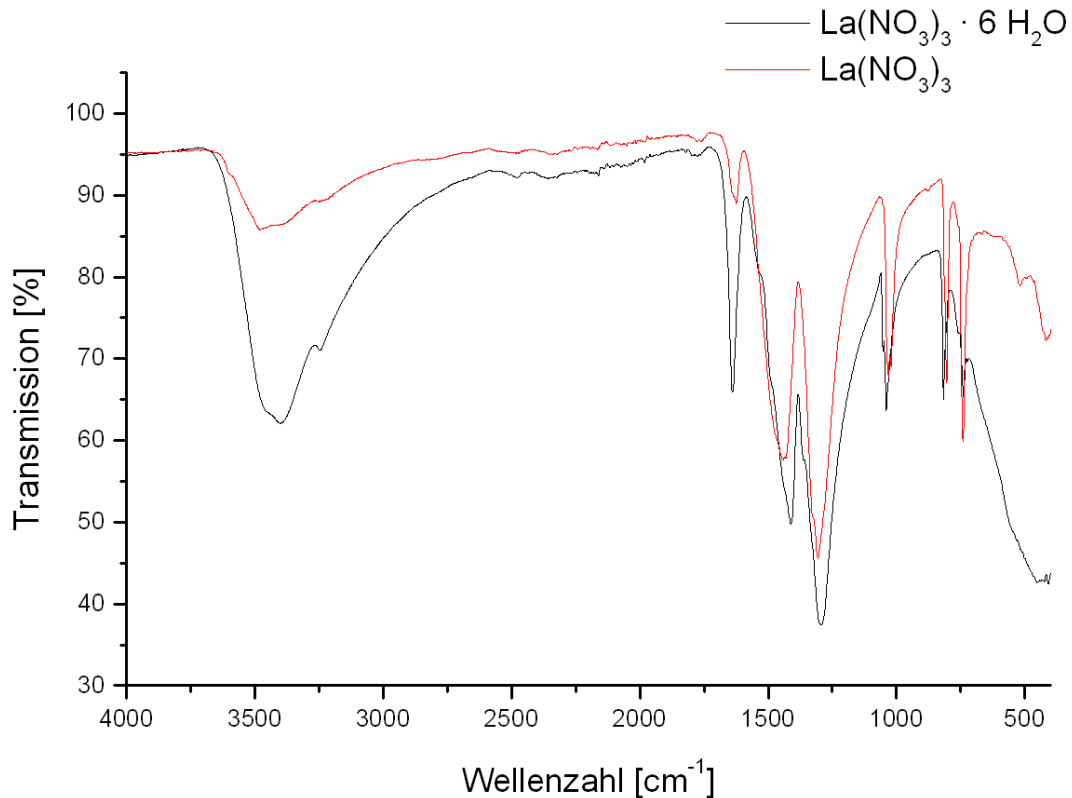


Abb. 5: IR-Spektren von La(NO₃)₃ · 6 H₂O (schwarz) und La(NO₃)₃ (rot).

Tab. 4: Zugeordnete IR-Banden von La(NO₃)₃ · 6 H₂O und La(NO₃)₃; ν Streckschwingung, ν_{as} asymmetrische Streckschwingung, ν_s symmetrische Streckschwingung, δ Deformationsschwingung (2δ Obertonschwingung), ρ Planarschwingung^[46-48]; Intensität der Banden: stark (s), mittel (m), schwach (w); Form der Banden: breit (b), scharf/schmal (sp).

Zuordnung	Schwingungsbanden [cm ⁻¹]	
	La(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	La(NO ₃) ₃
ν (O-H)	3405 (m, b)	3482 (w, b)
2δ (NO ₃ ⁻)	1630 (m, sp)	1625 (w, sp)
ν_{as} (NO ₃ ⁻)	1458 (m), 1336 (s)	1471 (m), 1330 (s)
ν_s (NO ₃ ⁻)	1043 (m, sp)	1037 (w, sp)
δ (NO ₃ ⁻)	817 (m, sp)	800 (m, sp)
ρ (NO ₃ ⁻)	742 (m, sp)	744 (m, sp)

Abb. 5 zeigt den Vergleich der IR-Spektren von $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ und in **Tab. 4** sind die einzelnen Banden ihren Schwingungen zugeordnet worden. Sowohl $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als auch die wasserfreie Verbindung $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ zeigen die charakteristischen Schwingungsbanden des Nitrat-Moleküls. Beim $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ist zudem über 3000 cm^{-1} die typische breite O-H-Schwingungsbande des Wassers zu sehen. Diese ist allerdings auch noch in einem geringeren Maß in der Messung von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ vorhanden. Es zeigt sich somit, dass in der Substanz noch Restwasser enthalten ist.

In **Abb. 6** ist ein IR-Spektrum von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ im Vergleich mit dem von $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, welches mit $\text{Pr}(\text{O})\text{NO}_3$ verunreinigt ist, und dem von $\text{Nd}(\text{O})\text{NO}_3$ dargestellt. Ein Großteil der auch hier zu sehenden O-H-Schwingungsbanden von H_2O stammt bei diesen Messungen vermutlich von dem KBr-Pressling. Es gibt zwei zusätzliche für das Oxynitrat typische Nitrat-Schwingungen, die in **Tab. 5** aufgelistet worden sind. Bei dem IR-Spektrum von $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ mit der $\text{Pr}(\text{O})\text{NO}_3$ -Verunreinigung sind die entsprechenden Banden mit einer geringeren Intensität zu beobachten als in der reinen Oxynitratverbindung $\text{Nd}(\text{O})\text{NO}_3$.

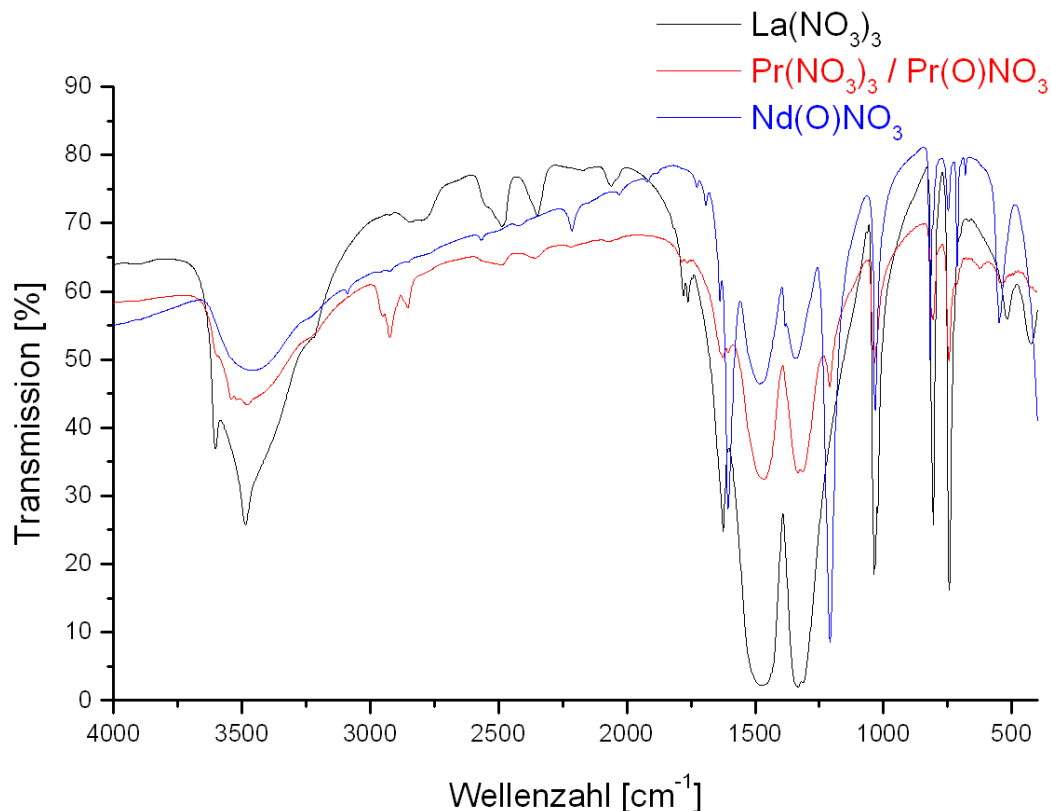


Abb. 6: IR-Spektren von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (schwarz), $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (mit $\text{Pr}(\text{O})\text{NO}_3$ Verunreinigung) (rot) und $\text{Nd}(\text{O})\text{NO}_3$ (blau) (KBr-Presslinge).

Tab. 5: IR-Banden von Pr(O)NO_3 und Nd(O)NO_3 ; ν Streckschwingung^{[16][48]}; Intensität der Banden: stark (s), mittel (m), schwach (w); Form der Banden: breit (b), scharf/schmal (sp), Schulter (sh).

Zuordnung	Schwingungsbanden [cm^{-1}]	
	Pr(O)NO_3	Nd(O)NO_3
$\nu(\text{NO}_3^-)$	1610 (m, sh)	1606 (s, sp)
$\nu(\text{NO}_3^-)$	1211 (m, sp)	1209 (s, sp)

Diffraktogramme

Die wasserfreien SE-Nitrate $\text{SE(NO}_3)_3$ mit $\text{SE} = \text{La} - \text{Sm}$ zeigen in ihren Diffraktogrammen viele Reflexe und ein sehr ähnliches Reflexmuster (**Typ I**) (s. **Abb. 7**). Dabei wurden hier und auch in den folgenden Abbildungen die einzelnen Diffraktogramme mit einem y-Achsenversatz zueinander dargestellt, um diese besser erkennen zu können.

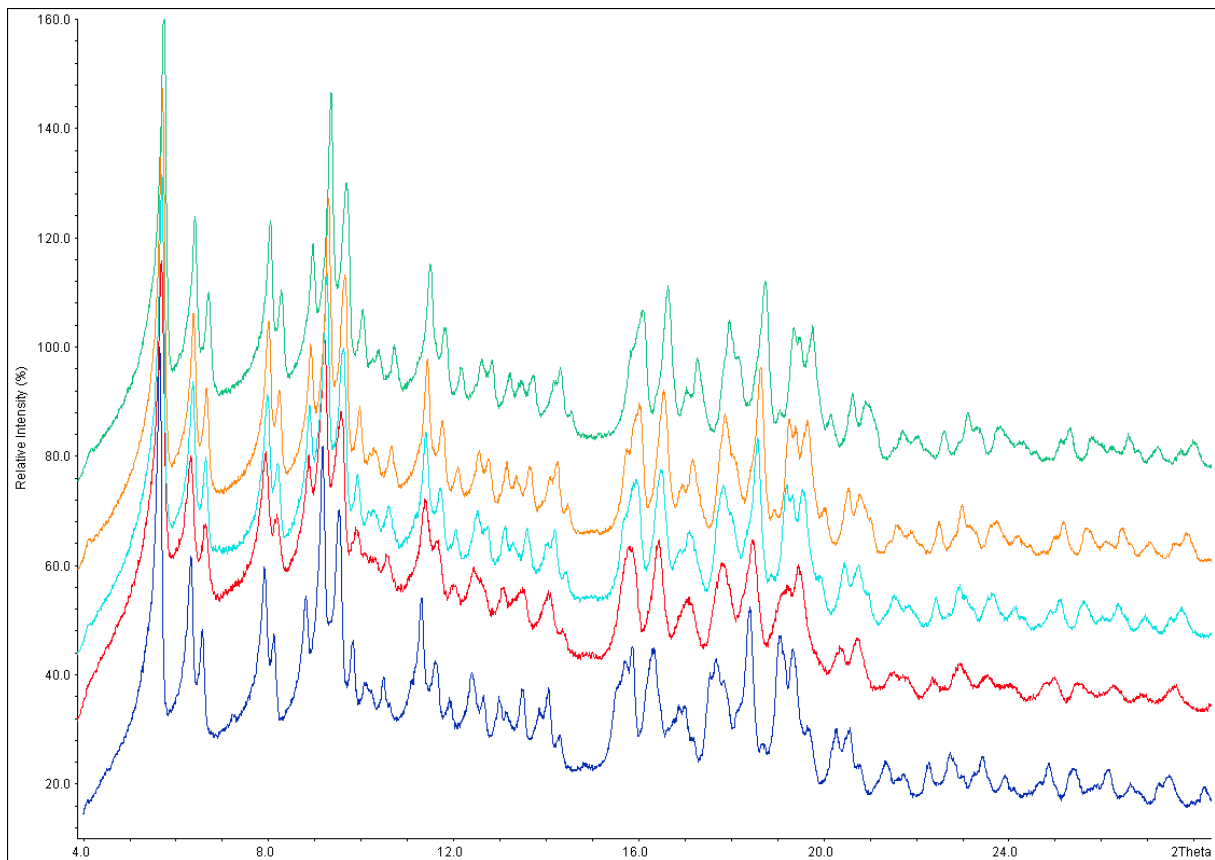


Abb. 7: Röntgenpulverdiffraktogramme ($\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung, *HUBER G670*) von $\text{La(NO}_3)_3$ (dunkelblau), $\text{Ce(NO}_3)_3$ (rot), $\text{Pr(NO}_3)_3$ (türkis), $\text{Nd(NO}_3)_3$ (orange) und $\text{Sm(NO}_3)_3$ (grün).

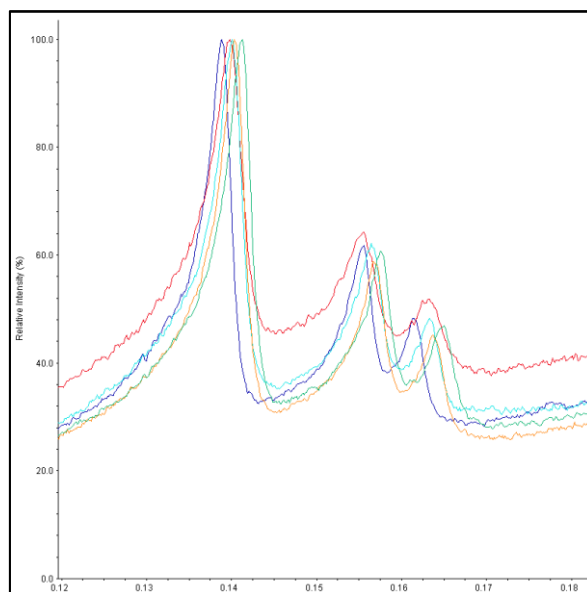


Abb. 8: Ausschnitt aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen (Mo-K_{α1}-Strahlung, HUBER G670) von La(NO₃)₃ (dunkelblau), Ce(NO₃)₃ (rot), Pr(NO₃)₃ (türkis), Nd(NO₃)₃ (orange) und Sm(NO₃)₃ (grün).

Die Reflexe der Diffraktogramme zeigen entsprechend der Braggschen Gleichung^[49] (s. **Gl. 1**) wie erwartet mit Abnahme der Ionengröße von La bis Sm eine Verschiebung zu größeren 2θ -Winkeln (s. **Abb. 8**). Bei einer konstanten Wellenlänge λ und Beugungsordnung ($n = 1$) und einem abnehmendem Netzebenenabstand d muss der Winkel θ in einem Winkelbereich von $0^\circ - 90^\circ$ größer werden.

$$n \lambda = 2 d \sin(\theta) \quad (\text{Gl. 1})$$

Indizierungen

Für die Verschiebung zu größeren Winkeln und damit verbunden eine bessere Aufspaltung der Reflexe wurden zusätzlich Röntgenpulverdiffraktogramme mit Cu-K_{α1}-Strahlung (s. Anhang S. 240) aufgenommen. Die Röntgenpulverdiffraktogramme, welche als Flachpräparate mit Haushaltsfolie gemessen wurden, zeigen zwei breite zusätzliche Reflexe bei ca. $21,4^\circ$ und $23,5^\circ$, die dem Probenträger zuzuordnen sind.

Es konnten alle Diffraktogramme isotyp zueinander monoklin indiziert und verfeinert werden. An Hand der hkl-Werte und mit Hilfe der International Tables for Crystallography^[50] konnte die Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15) bestimmt werden. Es folgte zudem, dass die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle $Z = 16$ ist (s. Volumenberechnung S. 27).

Beugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung

Es wurden schließlich von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ Diffraktionsmessungen mit Synchrotronstrahlung durchgeführt. In **Abb. 9** und **Abb. 10** ist das am ESRF aufgenommene hochaufgelöste Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ dargestellt.

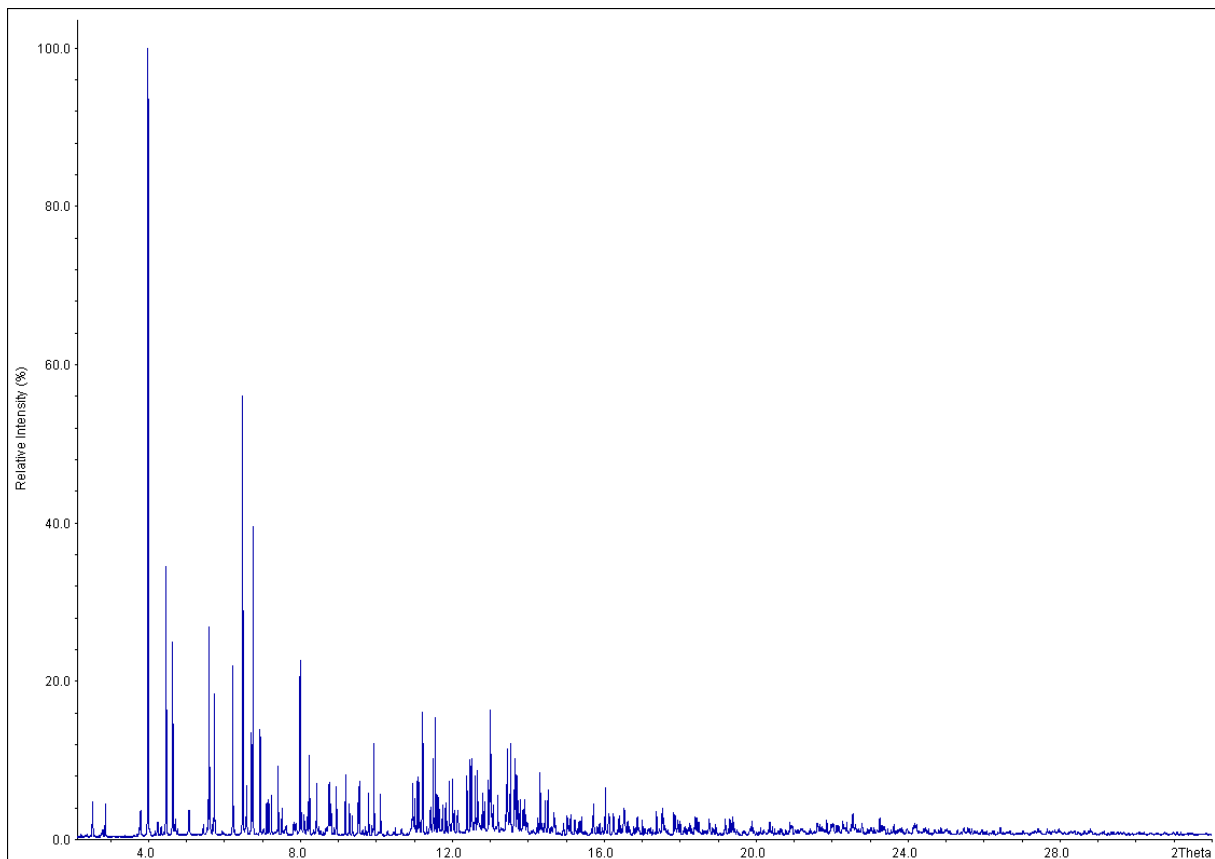


Abb. 9: Röntgenpulverdiffraktogramm ($\lambda = 0,50195 \text{ \AA}$) von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (ESRF, Beamline BM01B, Hochauflösung).

Das Diffraktogramm besitzt einen sehr kleinen Untergrund. Es zeigt eine große Anzahl scharfer Reflexe, welche auch noch bei größeren Winkeln hervorragend aufgespalten sind. Im Gegensatz zur Labormessung konnten noch mehr kleinere Fremdreflexe erkannt werden.

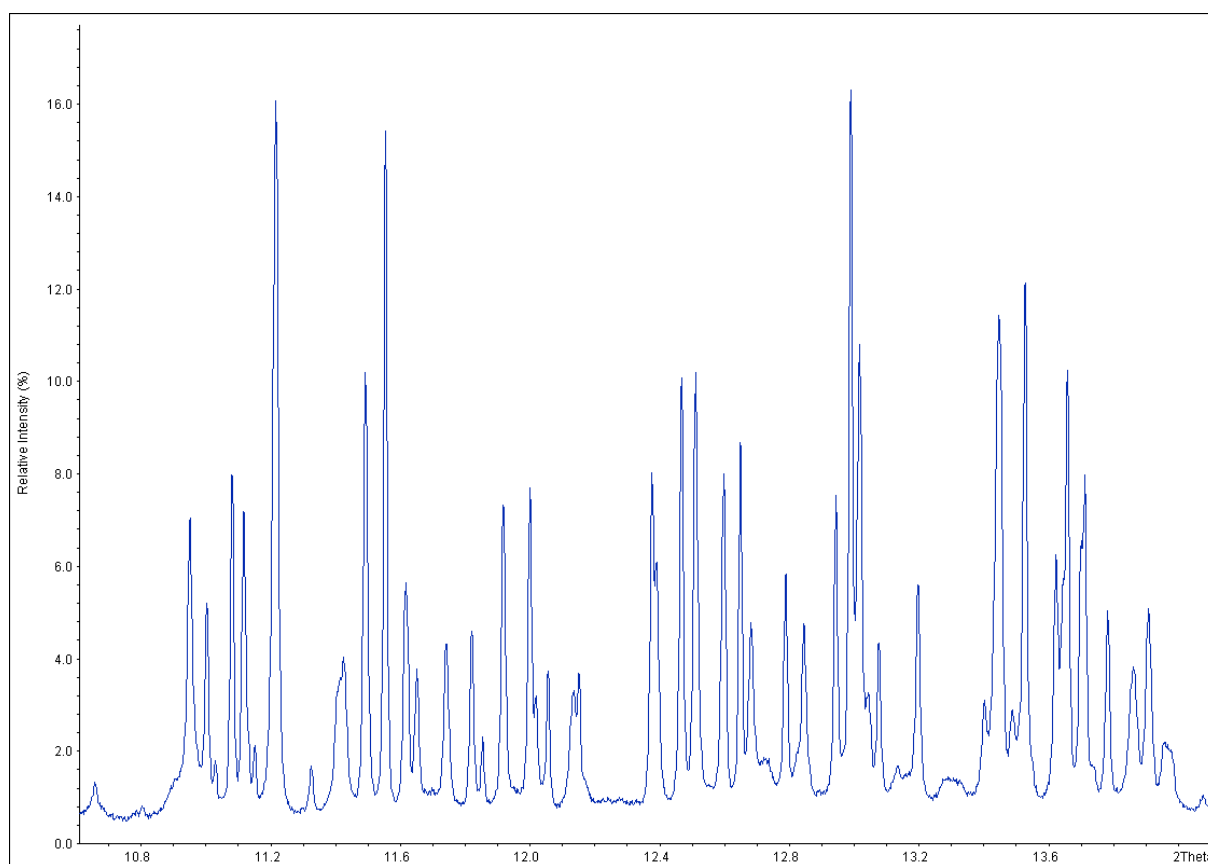


Abb. 10: Ausschnitt aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm ($\lambda = 0,50195 \text{ \AA}$) von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (ESRF, Beamline BM01B, Hochauflösung).

Strukturlösung und Rietveld-Verfeinerungen

Es gelang schließlich, die Kristallstruktur des wasserfreien $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ mit Hilfe einer Kombination der Programme *Endeavour* und *EXPO* zu lösen. Die abschließende Rietveld-Verfeinerung der Struktur ist in **Abb. 11** und **Abb. 12** zu sehen. Die Zellparameter, Atomkoordinaten, isotropen Temperaturfaktoren U_{iso} , Gütefaktoren und weitere Angaben sind in **Tab. 6** aufgelistet. Bei der Anpassung wurden für das Nitrat-Molekül die Bindungslängen von N–O auf $1,23(2) \text{ \AA}$ und die Bindungswinkel O–N–O auf $120(1)^\circ$ festgelegt (soft constraints). Die isotropen Auslenkungsparameter (U_{iso}) aller Nitrat-Atome wurden aneinandergelockt (constraints). Die R_p - und wR_p -Werte liegen zwischen 10 % und 20 %, aber der R_{Bragg} -Wert mit ca. 5,5 % weist auf eine gute Verfeinerung hin. Die Anpassung des berechneten Diffraktogramms an die gemessenen Datenpunkte ist gut gelungen, wie auch an den geringen Abweichungen der Differenzlinie zu sehen ist.

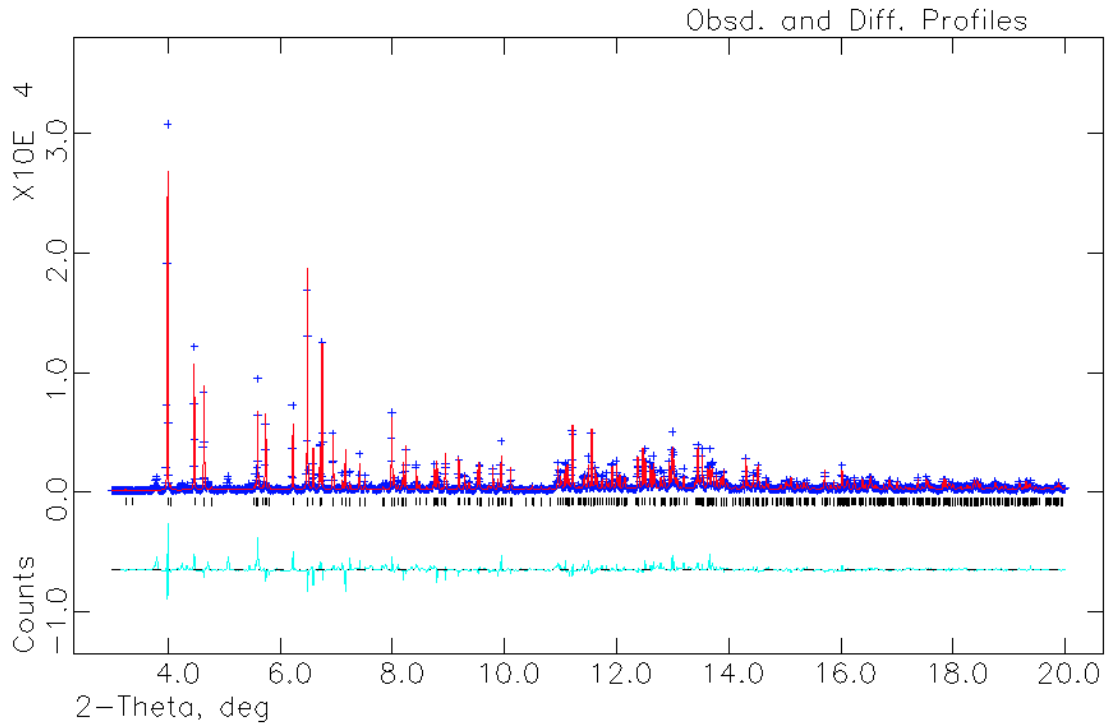


Abb. 11: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms ($\lambda = 0,50195 \text{ \AA}$) von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (ESRF, Beamline BM01B, Hochauflösung); Gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze |), Differenzlinie (türkis).

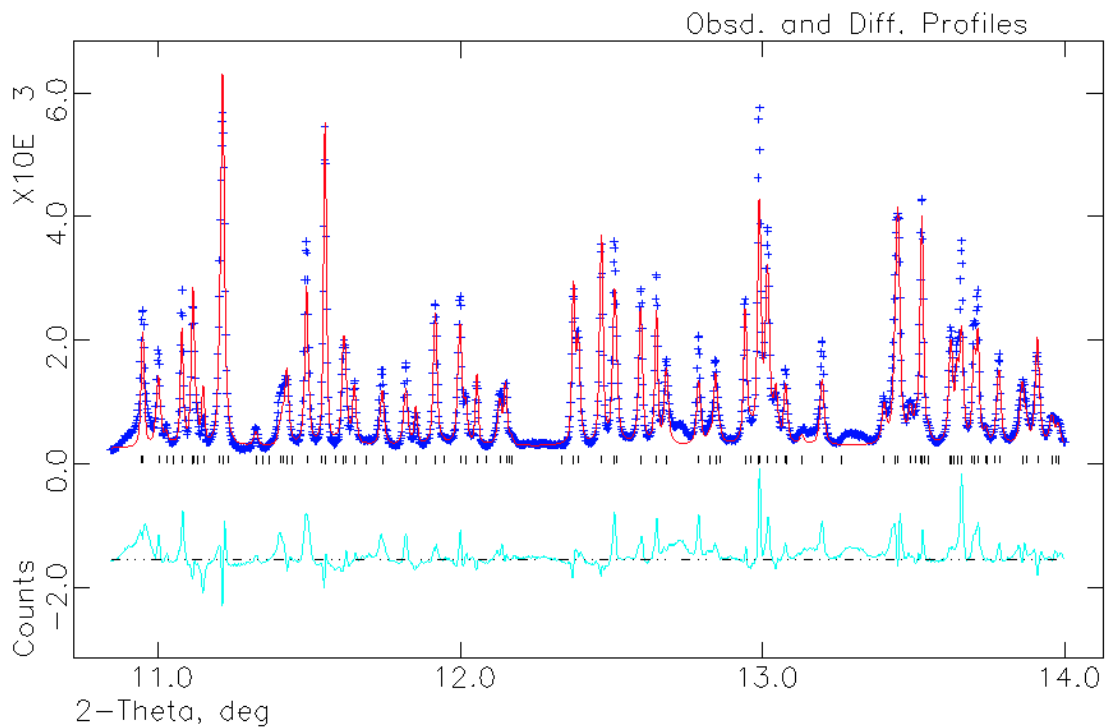


Abb. 12: Ausschnitt der Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms ($\lambda = 0,50195 \text{ \AA}$) von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (ESRF, Beamline BM01B, Hochauflösung); Legende: s. o.

Diskussion der Ergebnisse

Tab. 6: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; $U_{\text{iso}}(\text{N}, \text{O})$ constrained, Bindungslänge N–O auf 1,23(2) Å und Bindungswinkel O–N–O auf 120(1)° soft constrained; Messung: RT, ESRF, Beamline BM01B, Hochauflösung, $\lambda = 0,50195$ Å.

La(NO₃)₃				
Zellparameter:		Gütefaktoren:		
Kristallsystem	monoklin	Anzahl verfeinerter Parameter	109	
Raumgruppe	<i>C2/c</i> (Nr. 15)	Anzahl der Reflexe	2279	
Z	16	R(F ²)	0,1060	
a [Å]	12,8391(1)	R _p	0,1381	
b [Å]	17,0395(1)	wR _p	0,1839	
c [Å]	13,3316(1)	R _{Bragg}	0,0547	
β [°]	105,2139(5)			
V [Å ³]	2814,36(4)			
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å²]
La1	0,25	0,25	0,5	0,0134(9)
La2	0	-0,2788(2)	0,25	0,0136(9)
La3	0,2170(2)	-0,0088(1)	0,2582(2)	0,0110(6)
N1	0,426(1)	0,071(1)	0,340(1)	0,033(2)
O11	0,374(1)	0,093(1)	0,254(1)	0,033(2)
O12	0,513(1)	0,102(1)	0,382(1)	0,033(2)
O13	0,393(1)	0,0161(9)	0,384(1)	0,033(2)
N2	0,0358(9)	-0,219(1)	0,044(1)	0,033(2)
O21	0,103(1)	-0,258(1)	0,107(1)	0,033(2)
O22	0,056(1)	-0,195(1)	-0,036(1)	0,033(2)
O23	-0,049(1)	-0,199(1)	0,064(1)	0,033(2)
N3	0,3460(9)	0,102(1)	0,633(1)	0,033(2)
O31	0,398(1)	0,133(1)	0,577(1)	0,033(2)
O32	0,250(1)	0,119(1)	0,620(2)	0,033(2)
O33	0,389(1)	0,053(1)	0,698(1)	0,033(2)

N4	0,161(1)	0,1635(7)	0,2901(8)	0,033(2)
O41	0,146(1)	0,2348(7)	0,292(1)	0,033(2)
O42	0,124(1)	0,1264(9)	0,209(1)	0,033(2)
O43	0,221(1)	0,1310(9)	0,366(1)	0,033(2)
N5	0,1452(9)	-0,019(1)	0,5317(8)	0,033(2)
O51	0,2351(9)	-0,042(1)	0,581(1)	0,033(2)
O52	0,118(1)	-0,023(1)	0,4362(8)	0,033(2)
O53	0,080(1)	0,004(1)	0,579(1)	0,033(2)
N6	0,212(1)	-0,1818(6)	0,322(1)	0,033(2)
O61	0,292(1)	-0,1416(9)	0,360(1)	0,033(2)
O62	0,216(1)	-0,2534(6)	0,334(1)	0,033(2)
O63	0,131(1)	-0,1511(9)	0,266(1)	0,033(2)

Die Rietveld-Verfeinerungen und Datentabellen von $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$ mit $\text{SE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ und Sm sind im Anhang (S. 187 – S. 194) zu finden. Dabei wurde immer mit den Parametern der Rietveld-Verfeinerung von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ gestartet und diese, soweit es ging, zur Verfeinerung neu freigegeben. Beim $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ wurde die Anpassung auch an einer Synchrotron-Messung (DELTA) durchgeführt, wohingegen bei den anderen Verbindungen die Röntgenpulverdiffraktogramme ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung) der Flachpräparate dazu verwendet wurden. Beim $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ erfolgte keine Freigabe der Atompositionen der Nitrat-Ionen, da sonst keine Konvergenz in der Rechnung erreicht werden konnte. Die Freigabe der Atompositionen der Ln-Kationen gelang jedoch ohne Probleme, was daran liegt, dass Ln-Atome wesentlich mehr Elektronen als N und O besitzen, an denen die Röntgenstrahlung gebeugt wird. Die Qualität der Daten aus den Labordiffraktogrammen war somit für die Verfeinerung der Ln-Kationen ausreichend.

Zellparameter

Zum Vergleich der isotypen SE-Nitrate $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$ (**Typ I**; monoklin, $C2/c$) mit $\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ und Sm sind in **Tab. 7** deren Zellparameter aus den Rietveld-Verfeinerungen zusammen aufgelistet worden.

Tab. 7: Vergleich der Zellparameter der SE-Nitrate $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$ (**Typ I**) mit SE = La, Ce, Pr, Nd und Sm, erhalten aus den Rietveld-Verfeinerungen.

	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$
a [Å]	12,8391(1)	12,7395(7)	12,722(1)	12,6301(5)	12,570(1)
b [Å]	17,0395(1)	16,9652(9)	16,892(1)	16,8157(6)	16,765(1)
c [Å]	13,3316(1)	13,3070(6)	13,2248(8)	13,1855(5)	13,1413(9)
β [°]	105,2139(5)	105,264(4)	105,061(4)	105,023(1)	105,044(5)
V [Å ³]	2814,36(4)	2774,6(2)	2744,3(4)	2704,7(3)	2674,4(4)

In Übereinstimmung mit der Lanthanidenkontraktion nehmen alle Kanten und das Volumen der Elementarzelle ab.

Ln-O-Abstände

Des Weiteren sind in **Tab. 8** die La-O- und die Nd-O-Abstände der Rietveld-Verfeinerungen von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ aufgelistet worden.

Tab. 8: La-O- und Nd-O-Abstände erhalten aus den Rietveld-Verfeinerungen von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$.

La-O-Abstände				[Å]	Nd-O-Abstände				[Å]
La1	022 ^{i,ii}	2x	2,58(2)	Nd1	022 ^{i,ii}	2x	2,53(3)		
	021 ^{i,ii}	2x	2,65(2)		021 ^{i,ii}	2x	2,62(4)		
	043, 043 ⁱⁱⁱ	2x	2,67(2)		043, 043 ⁱⁱⁱ	2x	2,67(4)		
	032, 032 ⁱⁱⁱ	2x	2,75(2)		032, 032 ⁱⁱⁱ	2x	2,77(3)		
	041, 041 ⁱⁱⁱ	2x	2,76(2)		041, 041 ⁱⁱⁱ	2x	2,63(3)		
	031, 031 ⁱⁱⁱ	2x	2,76(2)		031, 031 ⁱⁱⁱ	2x	2,75(3)		
La2	021, 021 ^{vi}	2x	2,61(2)	Nd2	021, 021 ^{vi}	2x	2,53(4)		
	012 ^{iv,v}	2x	2,67(2)		012 ^{iv,v}	2x	2,59(3)		
	063, 063 ^{vi}	2x	2,72(2)		063, 063 ^{vi}	2x	2,82(3)		
	062, 062 ^{vi}	2x	2,74(2)		062, 062 ^{vi}	2x	2,64(3)		
	011 ^{iv,v}	2x	2,74(2)		011 ^{iv,v}	2x	2,89(3)		
	023, 023 ^{vi}	2x	2,75(2)		023, 023 ^{vi}	2x	2,52(3)		

La3	013	2,47(2)	Nd3	013	2,19(3)
	053 ^{vii}	2,58(2)		053 ^{vii}	2,54(3)
	051 ^{vii}	2,59(2)		051 ^{vii}	2,60(3)
	042	2,60(2)		042	2,43(3)
	033 ^{vii}	2,65(2)		033 ^{vii}	2,69(3)
	011	2,66(2)		011	2,48(3)
	063	2,68(2)		063	2,50(3)
	061	2,69(2)		061	2,73(4)
	032 ^{vii}	2,74(2)		032 ^{vii}	2,68(3)
	043	2,77(2)		043	2,67(3)
	052	2,98(2)		052	3,02(2)

(i) $x, -y, z + \frac{1}{2}$; (ii) $-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; (iii) $-x - \frac{1}{2}, -y - \frac{1}{2}, -z + 1$; (iv) $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$;
(v) $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; (vi) $-x, y, -z + \frac{1}{2}$; (vii) $x, -y, z - \frac{1}{2}$.

Die La-O-Abstände beim $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ liegen in einem Bereich von 2,47(2) Å – 2,77(2) Å. Der Abstand La3-052 mit 2,98(2) Å wurde trotz des etwas größeren Abstandes noch mitangegeben, da darüber hinaus alle weiteren La-O-Abstände deutlich größer sind. Somit stimmt die Größenordnung mit Abständen aus der Literatur überein^[51]. In $\text{Cs}_4[\text{La}(\text{NO}_3)_6\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3]$ liegen die La-O-Abstände z. B. zwischen ca. 2,64 Å und 2,67 Å^[52].

Da bei $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ keine Freigabe der Atompositionen der Nitrat-Ionen gelang, macht es hier keinen Sinn, die Ln-O-Abstände zu vergleichen. Beim Vergleich der Ln-O-Abstände von $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ mit $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ zeigt sich innerhalb der Fehlergrenzen eine signifikante Verkleinerung von der La- zur Nd-Verbindung. Die grau gefärbten Ln-O-Abstände (s. **Tab. 8**) sind hingegen größer. Ausgehend von einer dreifachen Standardabweichung, welche realistisch ist, zeigt sich hingegen bei allen Abständen eine Verkleinerung. Im Rahmen der Messgenauigkeit entspricht dies also dem erwarteten Trend der Lanthanidenkontraktion.

Valenz-Bindungs-Theorie

Es ist bekannt, dass es eine starke Abhängigkeit zwischen Valenzen und Bindungsabständen gibt^[53]. Um eine zusätzliche Überprüfung für die Richtigkeit des verfeinerten Strukturmodells zu haben, wurden die Valenzen für La1, La2 und La3 mittels deren La-O-Abständen berechnet. Zur Berechnung wurden folgende Formeln verwendet:

$$v_{ij} = e^{\left[\frac{(R_{ij}-d_{ij})}{b}\right]} \quad (\text{Gl. 2})$$

$$V_i = \sum_j v_{ij} \quad (\text{Gl. 3})$$

v_{ij} = Valenzbindungsanteil zwischen zwei Atomen i und j

V_i = Valenz des Atoms i

R_{ij} = Valenzbindungsparameter (für La(III)-O = 2,172 Å)^[53]

b = „Universal“-Konstante (0,37 Å)^[53]

d_{ij} = Abstand zwischen zwei Atomen i und j

In diesem Fall steht i für das La-Atom und j für die O-Atome. Die Valenz des Metalls ergibt sich schließlich aus der Summe der Einzelvalenzen:

$$V_{\text{La1}} = 2,91$$

$$V_{\text{La2}} = 3,06$$

$$V_{\text{La3}} = 3,10$$

Die berechneten Valenzen für alle drei La-Atome sind nahezu +3 und bestätigen zusätzlich die Korrektheit der Strukturlösung.

Volumenberechnung

Noch vor der Strukturlösung wurde die Anzahl der Formeleinheiten Z in der Elementarzelle von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ über den Vergleich des gefundenen Volumens mit einem theoretisch berechneten Volumen bestimmt. Hierdurch konnte schon zu Beginn zusätzlich bestätigt werden, dass es sich um wasserfreies $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ handelt. Das Volumen von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ wurde dabei über sog. Volumeninkremente^[54] berechnet, welche für die meisten Atome und atomaren Ionen gegeben sind. Das für La^{3+} angegebene Volumeninkrement ist:

$$V_{\text{mol}}(\text{La}^{3+}) = 8 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Nach Umrechnung mit $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$ ergibt sich:

$$V(\text{La}^{3+}) = \frac{V_{\text{mol}}(\text{La}^{3+})}{N_A} = 13,3 \text{ \AA}^3$$

Das Volumen von NO_3^- wurde über das Volumen von KNO_3 ($Z = 16$)^[55] und das auch über Volumeninkremente^[54] bekannte Volumen von K^+ bestimmt:

$$V_{\text{mol}}(\text{K}^+) = 16 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad \text{und} \quad V(\text{KNO}_3) = 1278,31 \text{ \AA}^3$$

$$V(\text{NO}_3^-) = \frac{V(\text{KNO}_3)}{Z} - V(\text{K}^+) = 53,3 \text{ \AA}^3$$

Schließlich resultiert daraus ein theoretisch berechnetes Volumen für eine Formeleinheit $\text{La}(\text{NO}_3)_3$:

$$V(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = V(\text{La}^{3+}) + 3 \cdot V(\text{NO}_3^-) = 173,2 \text{ \AA}^3$$

Somit ergibt sich $Z = 16$, bei dem das Volumen von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ und dessen berechnetes Volumen im Rahmen der Genauigkeit dieses Modells übereinstimmen. Das berechnete Volumen ist etwas kleiner als das verfeinerte Volumen:

$$V_{\text{Rietveld}}(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 2814,36(4) \text{ \AA}^3$$

$$V_{\text{ber}}(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = V(\text{La}(\text{NO}_3)_3) \cdot 16 = 2771,2 \text{ \AA}^3$$

Strukturbeschreibung

$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 16$ (Formeleinheiten pro Elementarzelle). Die Koordinationssphären aller La-Kationen sowie die verbrückenden Koordinationen der Nitrat-Anionen sind in **Abb. 13** gezeigt.

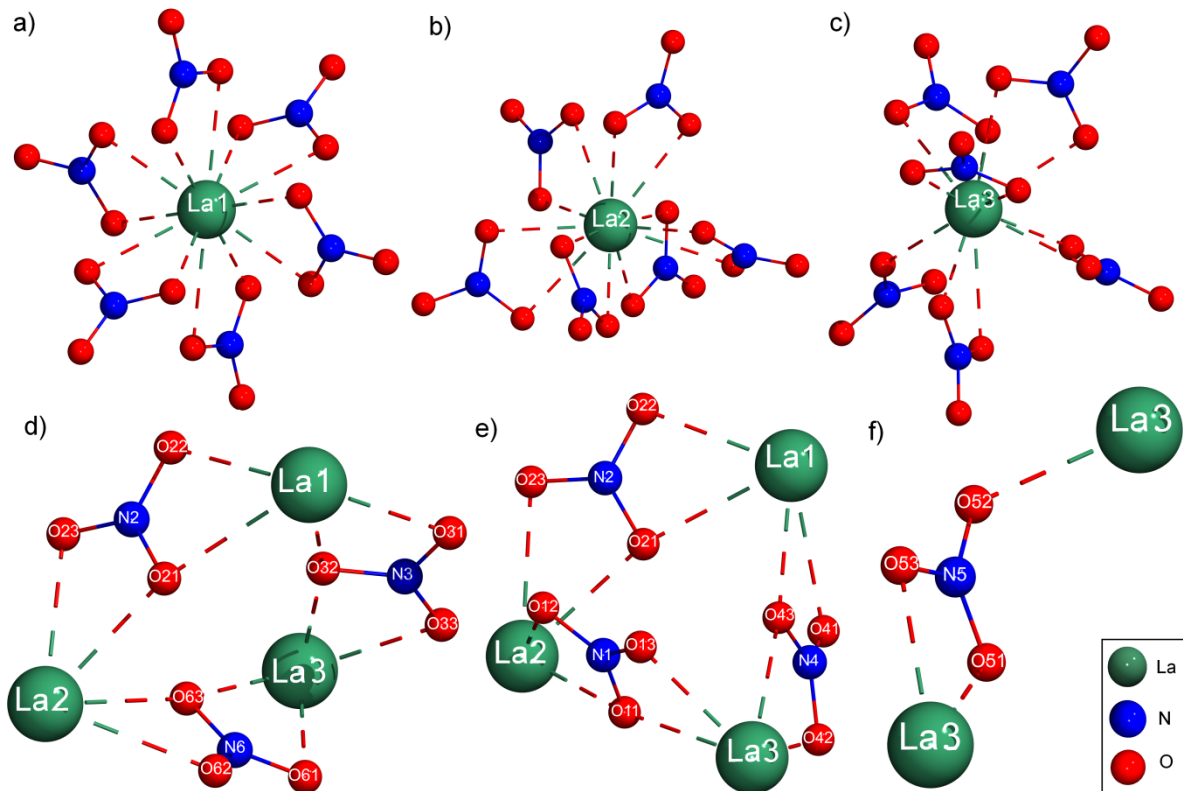


Abb. 13: Koordinationsumgebungen von La^{3+} (a-c); verbrückende Koordination von NO_3^- (d-f).

Es gibt drei kristallographisch unterschiedliche La-Positionen (a-c) und sechs Nitrat-Positionen. Da Nitrate drei mögliche Koordinationsstellen besitzen, sind für die SE-Nitrate hohe Koordinationszahlen zu erwarten. Die O-Atome der Nitrat-Anionen koordinieren an die La-Kationen. Beim La1 und La2 ist KZ = 12. Alle Nitrat-Anionen koordinieren bidentat-chelatisierend. Beim La1 bildet sich ein leicht verzerrter Kuboktaeder aus. La3 besitzt die KZ = 10 + 1 = 11. Ein etwas größerer La-O-Abstand wurde noch hinzugezählt, da darüber hinaus alle weiteren La-O-Abstände wesentlich größer sind. Auch hier koordinieren die Nitrat-Anionen bidentat-chelatisierend, bis auf das Nitrat mit dem erwähnten größeren La-O-Abstand, welches monodentat koordiniert.

Die Verknüpfung untereinander **(d, e)** erfolgt dermaßen, dass ein Nitrat-Anion tetradentat-chelatisierend an zwei La-Kationen (La1 - La2 (N2, O21, O22, O23), La2 - La3 (N1, O11, O12, O13 ebenso N6, O61, O62, O63) und La1 - La3 (N4 O41, O42, O43 ebenso N3, O31, O32, O33) koordiniert. Außerdem verbrücken zwei La3-Kationen **(f)** über ein Nitrat-Anion (N5, O51, O52, O53), welches einmal bidentat-chelatisierend und einmal monodentat koordiniert.

In **Abb. 14** und **Abb. 15** ist die Elementarzelle von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ dargestellt. In einer raumerfüllenden Darstellung zeigen sich zwei kleine Hohlräume in der Mitte der Elementarzelle, die allerdings zu klein sind, als dass sich noch etwas einlagern könnte. Es bildet sich ein komplexes dreidimensionales Netzwerk. Auf Grund der großen Anzahl der Atome (16 La-Atome und 48 Nitrat-Ionen) pro Elementarzelle und aus Übersichtlichkeitsgründen wurden keine weiteren Ansichten abgebildet.

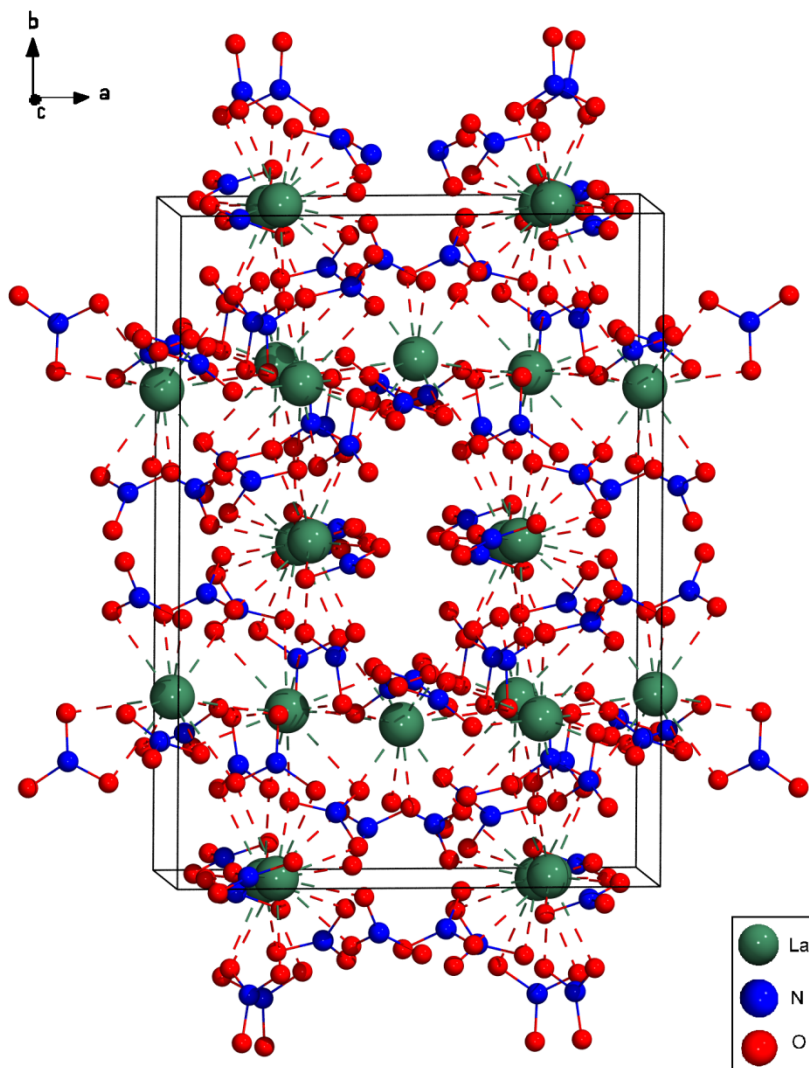


Abb. 14: Elementarzelle von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

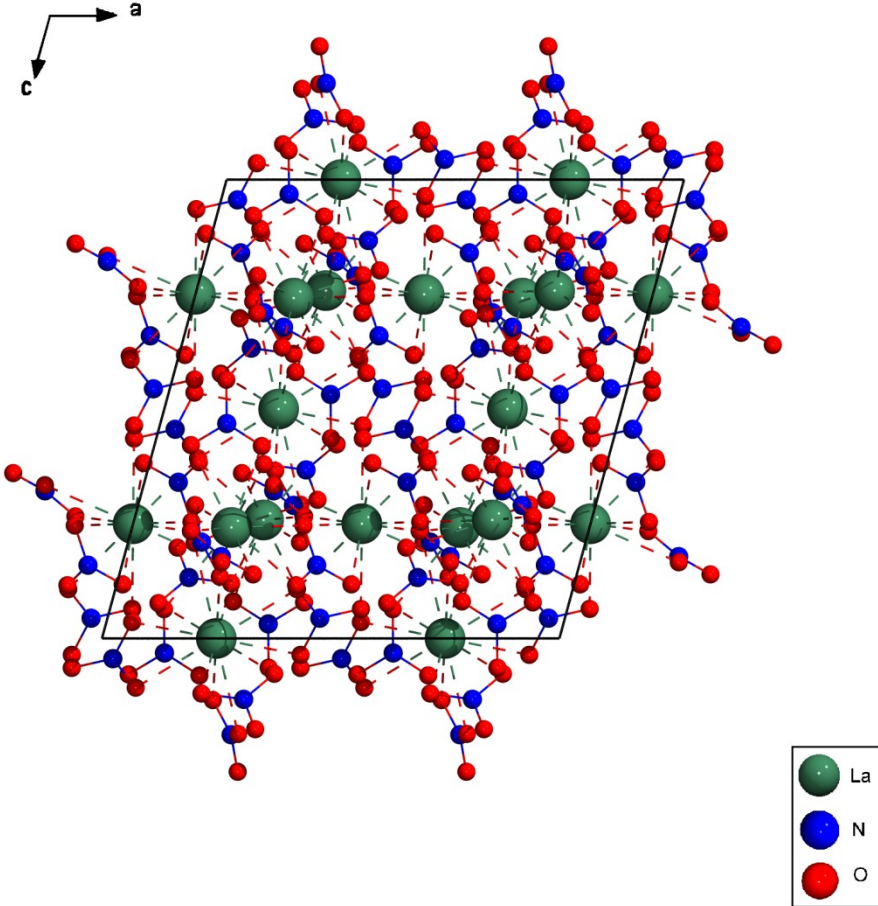


Abb. 15: Elementarzelle von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ in der Projektion entlang der b-Achse.

2.1.2 $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$, SE = Y, Eu – Yb (Typ II)

DTA/TG-Messungen

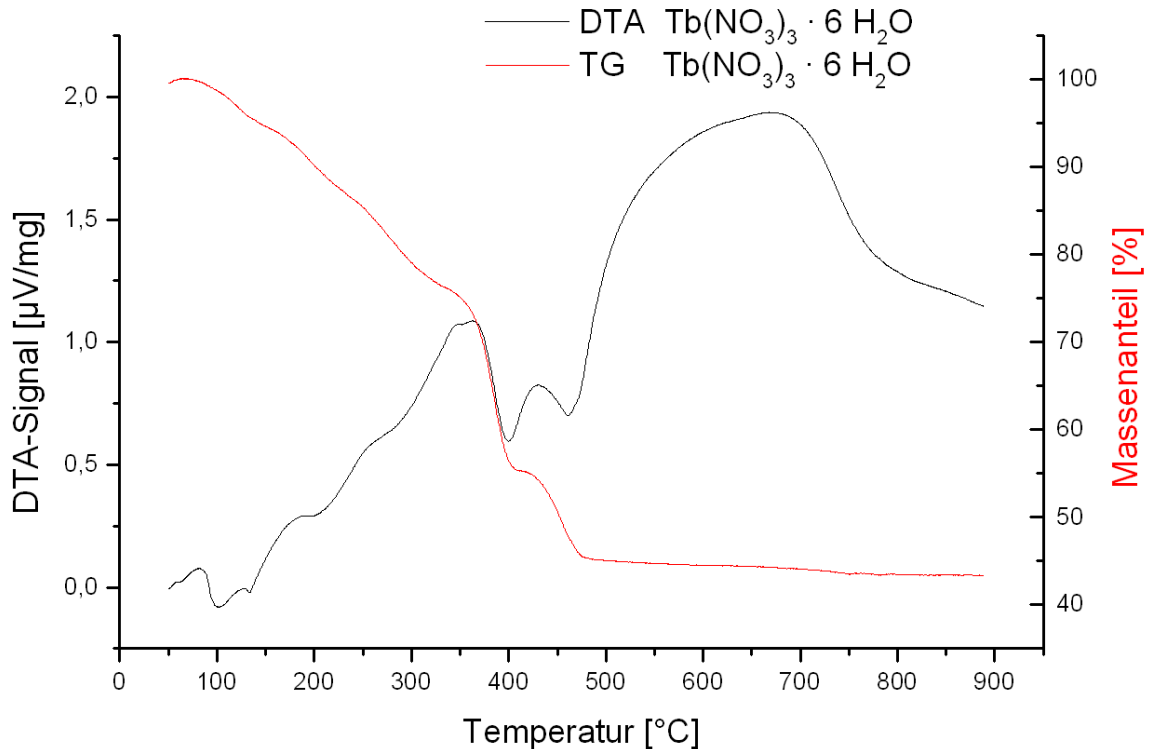


Abb. 16: DTA/TG-Analyse von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

In **Abb. 16** ist die DTA/TG-Messung von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ graphisch dargestellt. Die Entwässerung und Zersetzung der Verbindung erfolgt dabei vergleichbar mit dem des La-Nitrats, dessen DTA/TG-Messung schon ausführlich im vorherigen Kapitel beschrieben wurde. Der einzige Unterschied ist, dass hier und bei den weiteren SE-Nitrat-Hydraten SE = Y, Eu – Yb die Entwässerung kontinuierlich verläuft und kein eindeutiges Plateau für die wasserfreien Verbindungen in der TG-Kurve zu sehen ist. Die weiteren DTA/TG-Messungen von $\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mit SE = Y, Eu – Yb befinden sich im Anhang (S. 165 – S. 169).

Massenspektren

Es konnten über Massenspektren Hinweise auf mögliche Versuchstemperaturen für Entwässerungen im Vakuum erhalten werden. Dabei wurden Temperaturen ausgewählt, bei denen noch keine Teilchen mit $\frac{m}{Z} = 30$ und 46 (NO und NO_2) detektiert wurden, die für eine Zersetzung zum Oxynitrat signifikant sind.

Entwässerungsversuche

Da es für die wasserfreien Verbindungen keine eindeutigen stabilen Temperaturbereiche in den DTA/TG-Messungen gab, wurden ausschließlich Versuche im Vakuum durchgeführt. Auch hier ließen sich die Temperaturen aus den Massenspektren nicht immer direkt übertragen, so dass die optimalen Temperaturen manchmal erst nach mehreren Versuchen gefunden werden konnten. Die größten Probleme machte Eu-Nitrat, welches nur einmal isotyp zu den anderen SE-Nitraten des Typs II (aber phasenunrein) hergestellt werden konnte. Oft zersetzte es sich schon teilweise zum Eu(O)NO_3 .

Die Entwässerung im Vakuum über Nacht gelang mit $\text{Y(NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 200°C und 230°C , mit $\text{Eu(NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 340°C , mit $\text{Gd(NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 230°C , 240°C und 260°C und mit $\text{Tb(NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 200°C , 230°C und 240°C . Des Weiteren glückte die Entwässerung im Vakuum über Nacht mit $\text{Dy(NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 180°C und 200°C , mit $\text{Ho(NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bei 200°C , mit $\text{Er(NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bei 200°C und 220°C , mit $\text{Tm(NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 220°C und mit $\text{Yb(NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bei 240°C .

CHNS-Analysen

Tab. 9 zeigt die Ergebnisse der CHNS-Analysen der Produkte der Entwässerungsversuche.

Von $\text{Eu(NO}_3)_3$ wurde auf Grund der Verunreinigung mit Eu(O)NO_3 und der damit zu erwartenden abweichenden Messergebnisse keine CHNS-Analyse durchgeführt. Die gemessenen und berechneten N-Anteile der anderen SE-Nitrate stimmen gut überein. Wie bei den SE-Nitraten mit größeren SE-Kationen wird ein kleiner H-Anteil detektiert. Der H-Anteil beim $\text{Tm(NO}_3)_3$ ist besonders hoch. Auch hier kann neben einer geringen

Verunreinigung mit Restwasser die Ursache im Messgerät liegen, welches in unterschiedlichen Messungen wieder starke Abweichungen zeigte.

Tab. 9: CHNS-Analysen von $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$, SE = Y, Eu – Yb.

	N [%] (berechnet)	H [%] (berechnet)	N [%] (gemessen)	H [%] (gemessen)
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	15,28	-	14,76	0,34
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	12,43	-		
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	12,24	-	11,93	0,28
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$	12,18	-	12,35	0,31
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$	12,06	-	11,94	0,28
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$	11,97	-	11,83	0,78
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3$	11,89	-	11,68	0,61
$\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$	11,84	-	12,04	1,21
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$	11,70	-	12,15	0,77

Diffraktogramme

Für eine erste Einschätzung wurden immer Röntgenpulverdiffraktogramme mit $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung aufgenommen. Zur genaueren Untersuchung wurden anschließend Röntgenpulverdiffraktogramme mit $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung verwendet (s. **Abb. 17**). Die wasserfreien SE-Nitrate $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$ mit SE = Y, Eu – Yb zeigen in ihren Diffraktogrammen ein sehr ähnliches Reflexmuster (**Typ II**).

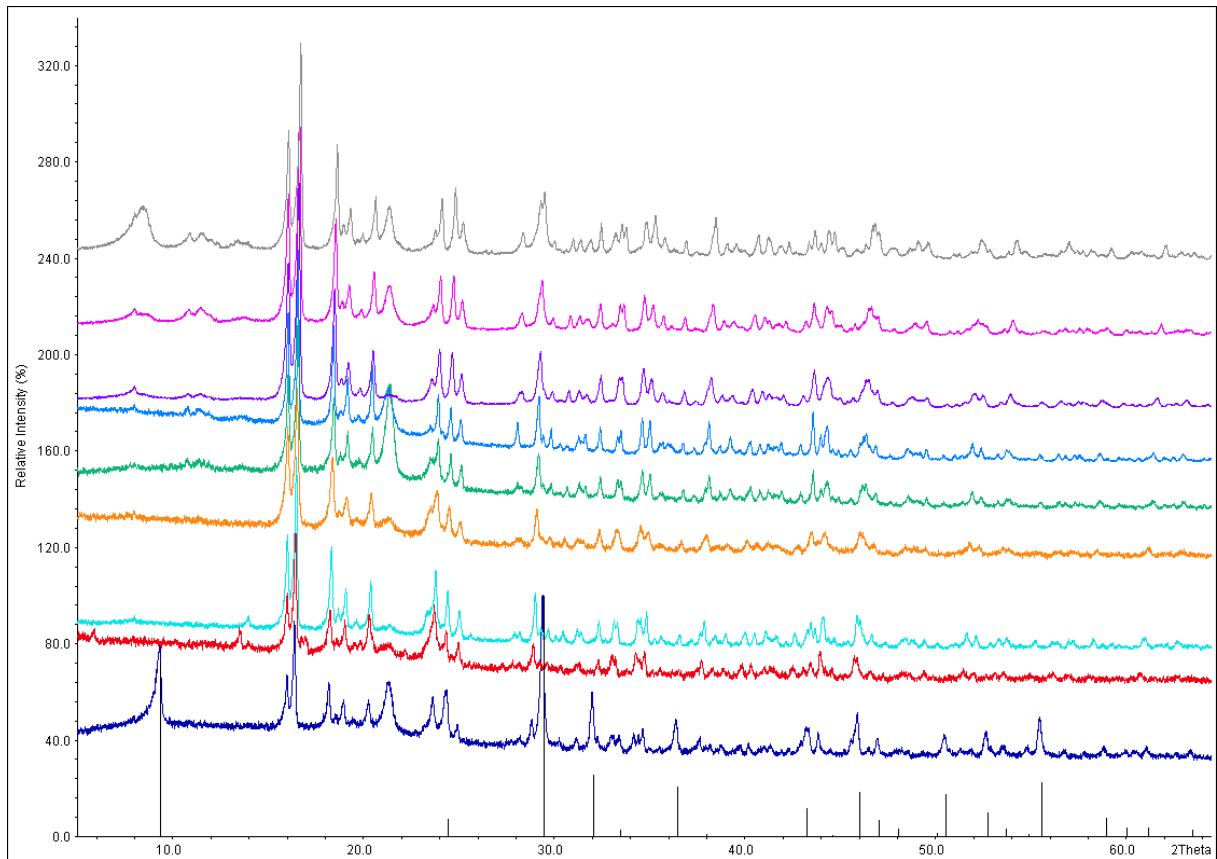


Abb. 17: Röntgenpulverdiffraktogramme (Cu-K α_1 -Strahlung, *HUBER G670*, FP, Haushaltsfolie) von Eu(NO $_3$) $_3$ (dunkelblau), Gd(NO $_3$) $_3$ (rot), Tb(NO $_3$) $_3$ (türkis), Dy(NO $_3$) $_3$ (orange), Ho(NO $_3$) $_3$ (grün), Y(NO $_3$) $_3$ (mittelblau), Er(NO $_3$) $_3$ (lila), Tm(NO $_3$) $_3$ (pink) und Yb(NO $_3$) $_3$ (grau), theoretische Reflexlagen & -intensitäten von Eu(O)NO $_3$ (erzeugt aus den Zellparametern von Eu(O)NO $_3$ und den Atompositionen von Y(O)NO $_3$) (schwarz)^{[56][57]}.

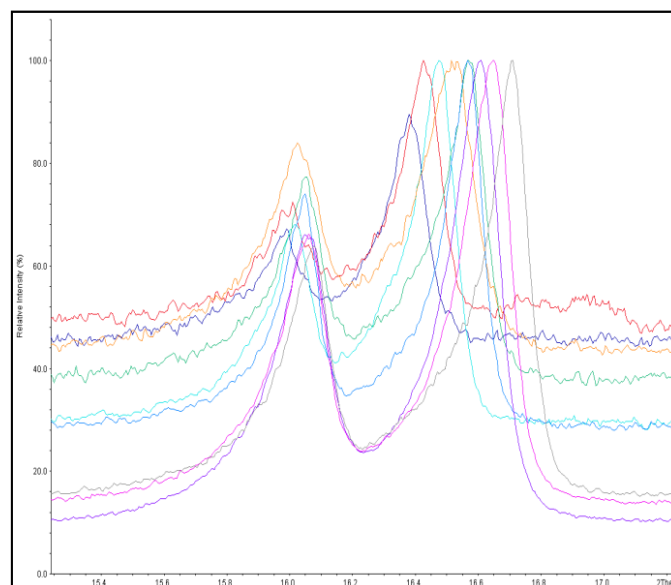


Abb. 18: Ausschnitt aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen (Cu-K α_1 -Strahlung, *HUBER G670*) von Eu(NO $_3$) $_3$ (dunkelblau), Gd(NO $_3$) $_3$ (rot), Tb(NO $_3$) $_3$ (türkis), Dy(NO $_3$) $_3$ (orange), Ho(NO $_3$) $_3$ (grün), Y(NO $_3$) $_3$ (mittelblau), Er(NO $_3$) $_3$ (lila), Tm(NO $_3$) $_3$ (pink) und Yb(NO $_3$) $_3$ (grau).

Beim Vergleich der Diffraktogramme untereinander fällt auf, dass es vereinzelt kleine Reflexe von Nebenprodukten gibt. Bei $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ sind deutlich die Reflexe von $\text{Eu}(\text{O})\text{NO}_3$ zu erkennen. Der verschieden stark ausgeprägte Reflex bei $21,4^\circ$ stammt von der Trägerfolie und ist zu vernachlässigen.

Die Reflexe der Diffraktogramme zeigen entsprechend der Braggschen Gleichung wie erwartet mit Abnahme der Ionengröße von Eu bis Yb eine Verschiebung zu größeren 2θ -Winkeln (s. **Abb. 18**). Das Y-Nitrat reiht sich dabei zwischen dem Ho- und dem Er-Nitrat ein. Dass die Strukturen von Y-Verbindungen isotyp zu denen mit kleineren Ln-Metallen sind, ist ein bekanntes Phänomen. Dies lässt sich leicht durch die ähnlich großen Ionenradien erklären: So ist z. B. für $\text{KZ} = 9$ der Ionenradius $r(\text{Y}^{3+}) = 1,215 \text{ \AA}^{[58]}$ angegeben und damit nahezu gleich groß wie der von $r(\text{Ho}^{3+}) = 1,212 \text{ \AA}^{[58]}$.

Indizierungen

Es konnten alle Diffraktogramme isotyp zueinander monoklin indiziert und verfeinert werden. An Hand der hkl-Werte und mit Hilfe der International Tables for Crystallography^[50] konnte die Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) bestimmt werden. Wiederum wurde die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle über Volumenberechnung ermittelt, und es ergab sich $Z = 4$ (s. Volumenberechnung S. 42).

Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung

Von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ wurde schließlich ein hochaufgelöstes Röntgenpulverdiffraktogramm mit Synchrotronstrahlung (ESRF) aufgenommen (**Abb. 19** und **Abb. 20**).

Das Diffraktogramm besitzt nur einen sehr kleinen Untergrund. Es zeigt viele scharfe Reflexe und eine hervorragende Aufspaltung dieser. Es sind wenige kleinere Reflexe von unbekanntem Nebenphasen zu erkennen wie z. B. der Reflex bei $4,5^\circ$.

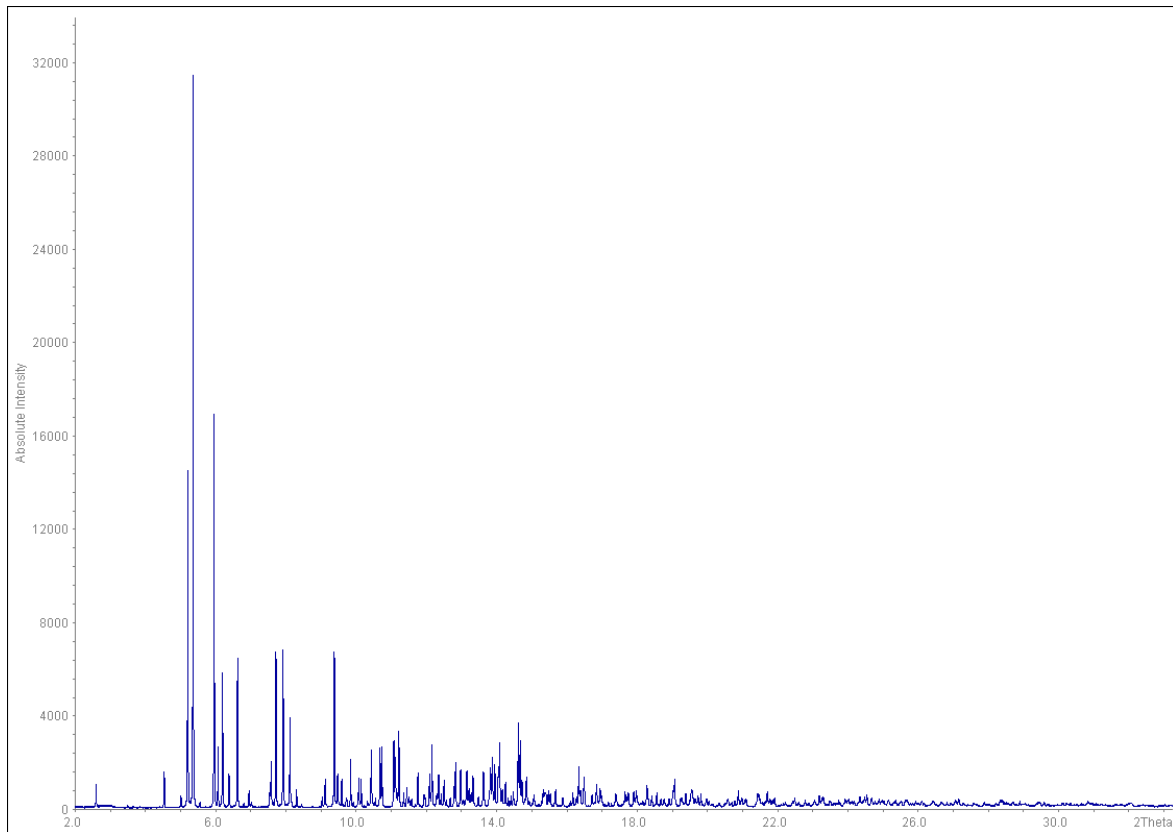


Abb. 19: Röntgenpulverdiffraktogramm ($\lambda = 0,50195 \text{ \AA}$) von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ (ESRF, Beamline BM01B, Hochofflösung).

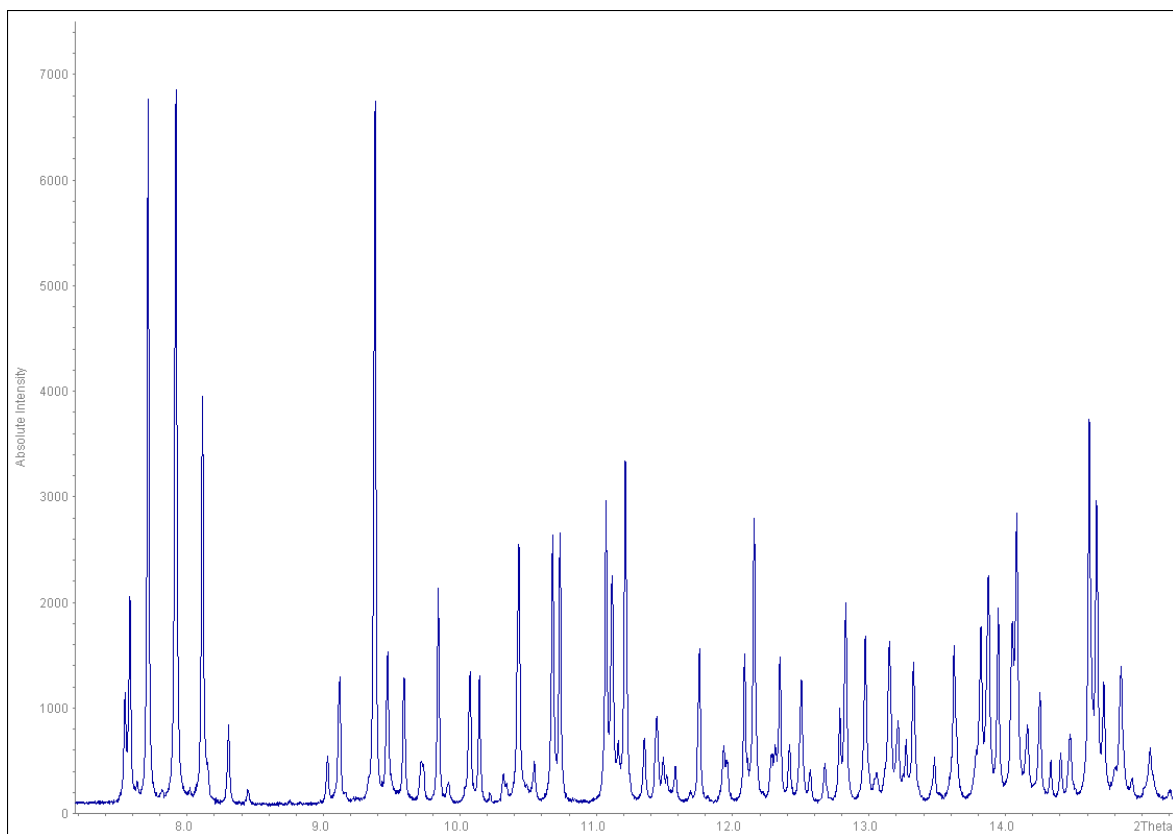


Abb. 20: Ausschnitt aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm ($\lambda = 0,50195 \text{ \AA}$) von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ (ESRF, Beamline BM01B, Hochofflösung).

Strukturlösung & Rietveld-Verfeinerungen

Es gelang, die Kristallstruktur des wasserfreien $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ aus dem Labordiffraktogramm mit dem Programm *Endeavour* zu lösen. Die dazugehörige Rietveld-Verfeinerung (Messung mit Synchrotronstrahlung) ist in **Abb. 21** zu sehen. Die Zellparameter, Atomkoordinaten, isotropen Temperaturfaktoren U_{iso} , Gütefaktoren und weitere Angaben sind in **Tab. 10** aufgelistet. Bei der Anpassung wurden für das Nitrat-Molekül die Bindungslängen von N–O auf $1,23(2) \text{ \AA}$ und die Bindungswinkel O–N–O auf $120(1)^\circ$ festgelegt (soft constraints). Die isotropen Auslenkungsparameter (U_{iso}) der jeweiligen Nitrat-Atome wurden aneinandergelockt (constraints). Die R_p - und wR_p -Werte liegen zwischen 10 % und 15 %. Der R_{Bragg} -Wert mit ca. 5 % weist auf ein gutes Strukturmodell hin und die Anpassung des berechneten Diffraktogramms an die gemessenen Datenpunkte ist gut gelungen, wie es auch an den minimalen Abweichungen der Differenzlinie zu sehen ist.

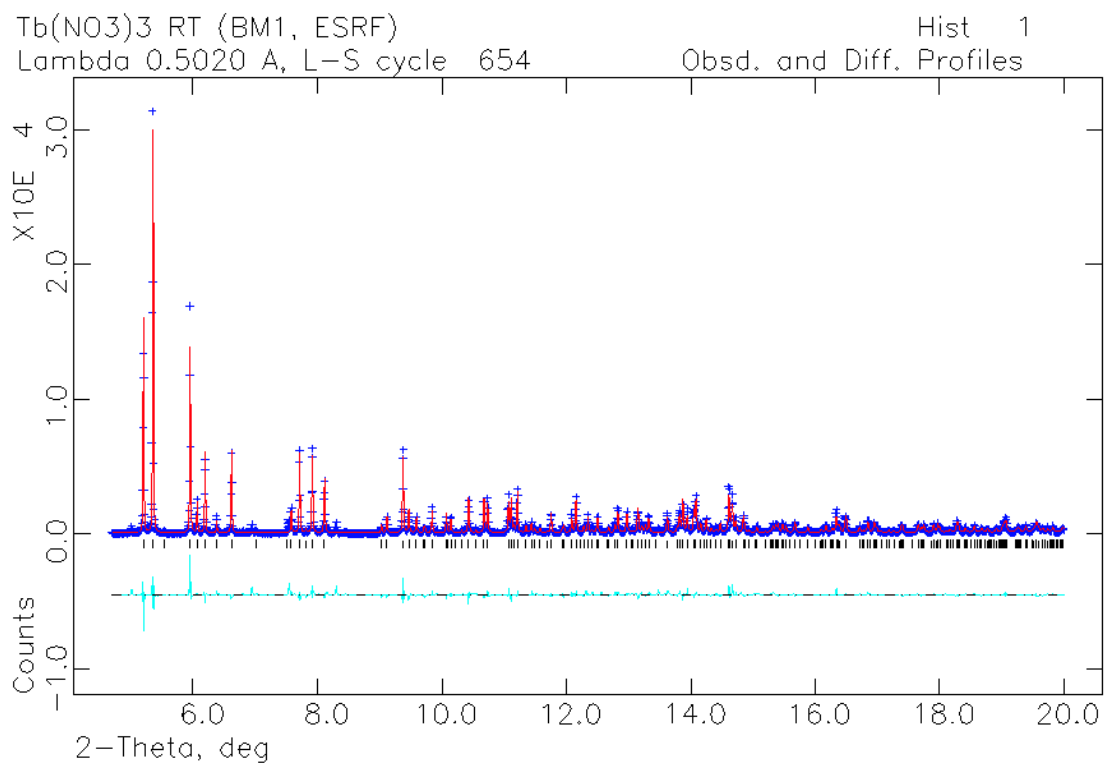


Abb. 21: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms ($\lambda = 0,50195 \text{ \AA}$) von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, (ESRF, Beamline BM01B, Hochauflösung); gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze |), Differenzlinie (türkis).

Tab. 10: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$; $U_{\text{iso}}(\text{NO}_3^-)$ constrained, Bindungslängen N–O auf 1,23(2) Å und Bindungswinkel O–N–O auf 120(1)° soft constrained; Messung: RT, ESRF, Beamline BM01B, Hochauflösung, $\lambda = 0,50195$ Å.

Tb(NO₃)₃				
Zellparameter:		Gütefaktoren:		
Kristallsystem	monoklin	Anzahl verfeinerter Parameter	57	
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	Anzahl der Reflexe	1944	
Z	4	R(F ²)	0,0937	
a [Å]	11,05027(8)	R _p	0,1098	
b [Å]	6,13496(4)	wR _p	0,1538	
c [Å]	9,66234(7)	R _{Bragg}	0,0497	
β [°]	92,9039(5)			
V [Å ³]	654,20(1)			
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å²]
Tb	0,73621(8)	0,1786(2)	0,20941(9)	0,0083(2)
N1	0,4914(5)	0,882(1)	0,3284(6)	0,054(2)
O1	0,4231(7)	0,931(1)	0,2274(7)	0,054(2)
O2	0,4544(7)	0,762(1)	0,4202(7)	0,054(2)
O3	0,5949(6)	0,960(1)	0,3401(8)	0,054(2)
N2	0,2103(5)	0,230(1)	0,3019(6)	0,094(3)
O4	0,2722(8)	0,314(2)	0,3983(7)	0,094(3)
O5	0,1848(9)	0,033(1)	0,306(1)	0,094(3)
O6	0,1701(7)	0,344(1)	0,2041(8)	0,094(3)
N3	0,8813(4)	0,226(2)	0,9679(7)	0,067(2)
O7	0,7691(4)	0,239(2)	0,9593(9)	0,067(2)
O8	0,9342(6)	0,171(2)	1,0788(7)	0,067(2)
O9	0,9407(6)	0,268(2)	0,8655(7)	0,067(2)

Die Rietveld-Verfeinerungen und Datentabellen von den $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$ mit $\text{SE} = \text{Y}$, $\text{Eu} - \text{Yb}$ der Röntgenpulverdiffraktogramme mit Cu-K_{α1}-Strahlung (Flachpräparate) sind im Anhang (S. 195 – S. 210) zu finden. Dabei wurde immer mit den Parametern der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ gestartet und diese, soweit es ging, zur

Verfeinerung freigegeben. Beim $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ mit $\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Yb}$ gelangen die Rietveld-Verfeinerungen mit Freigabe aller Parameter.

Bei $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ erwies es sich u. a. als schwierig die zweite Phase ($\text{Eu}(\text{O})\text{NO}_3$ -Verunreinigung) zu berücksichtigen. Es konnte keine Freigabe der Atompositionen der Nitrat-Ionen erfolgen, da sonst keine Konvergenz in der Rechnung erreicht werden konnte. Außerdem konnten die U_{iso} -Werte nicht verfeinert werden, da bei ihrer Freigabe der Wert negativ wurde, was für die thermische Bewegung keinen Sinn ergibt. In einem solchen Fall wurden entweder die Werte des Startmodells beibehalten oder manuell auf einen Standardwert von $0,025 \text{ \AA}^2$ gesetzt.

Aus denselben Gründen gelang die Rietveld-Verfeinerung von $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ nur ohne die Freigabe der Nitrat-Positionen und des U_{iso} von Gd.

Zellparameter

Zum Vergleich der isotypen SE-Nitrate $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$ (**Typ II**; monoklin, $P2_1/c$) mit $\text{SE} = \text{Y}$, $\text{Eu} - \text{Yb}$ sind in **Tab. 11** deren Zellparameter aus den Rietveld-Verfeinerungen zusammen aufgelistet worden.

In Übereinstimmung mit der Lanthanidenkontraktion nehmen alle Kanten und das Volumen der Elementarzelle ab. Nur die a-Parameter von Er-, Tm- und Yb-Nitrat weichen minimal ab. Außerdem zeigt auch der β -Winkel eine geringe stetige Verkleinerung.

Tab. 11: Vergleich der Zellparameter der SE-Nitrate $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$ (**Typ II**) mit $\text{SE} = \text{Y}$, $\text{Eu} - \text{Yb}$ erhalten aus den Rietveld-Verfeinerungen.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
Eu (NO ₃) ₃	11,094(1)	6,1850(8)	9,752(1)	93,034(9)	668,2(2)
Gd (NO ₃) ₃	11,076(1)	6,1679(6)	9,7220(9)	92,971(7)	663,3(2)
Tb (NO ₃) ₃	11,05027(8)	6,13496(4)	9,66234(7)	92,9039(5)	654,20(1)
Dy (NO ₃) ₃	11,0487(5)	6,1218(3)	9,6452(5)	92,836(3)	651,58(8)
Ho (NO ₃) ₃	11,0431(3)	6,1063(2)	9,6187(3)	92,772(2)	647,85(4)
Y (NO ₃) ₃	11,0211(3)	6,0938(2)	9,6026(2)	92,732(2)	644,18(4)
Er (NO ₃) ₃	11,030(2)	6,0870(1)	9,5891(2)	92,667(1)	643,11(3)
Tm (NO ₃) ₃	11,0329(3)	6,0702(2)	9,5608(2)	92,633(2)	639,63(4)
Yb (NO ₃) ₃	11,0267(4)	6,0472(2)	9,5240(3)	92,593(2)	634,42(5)

Volumina der $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$, Typ I und Typ II

Abschließend sind in **Abb. 22** die molaren Volumina (V/Z) der wasserfreien SE-Nitrate des **Typs I** und des **Typs II** graphisch dargestellt. Die Volumina nehmen wie erwartet ab. Sie liegen jeweils nahezu auf Geraden, und es lässt sich eine kleine Steigungsänderung beim Übergang von Typ I zu Typ II erkennen.

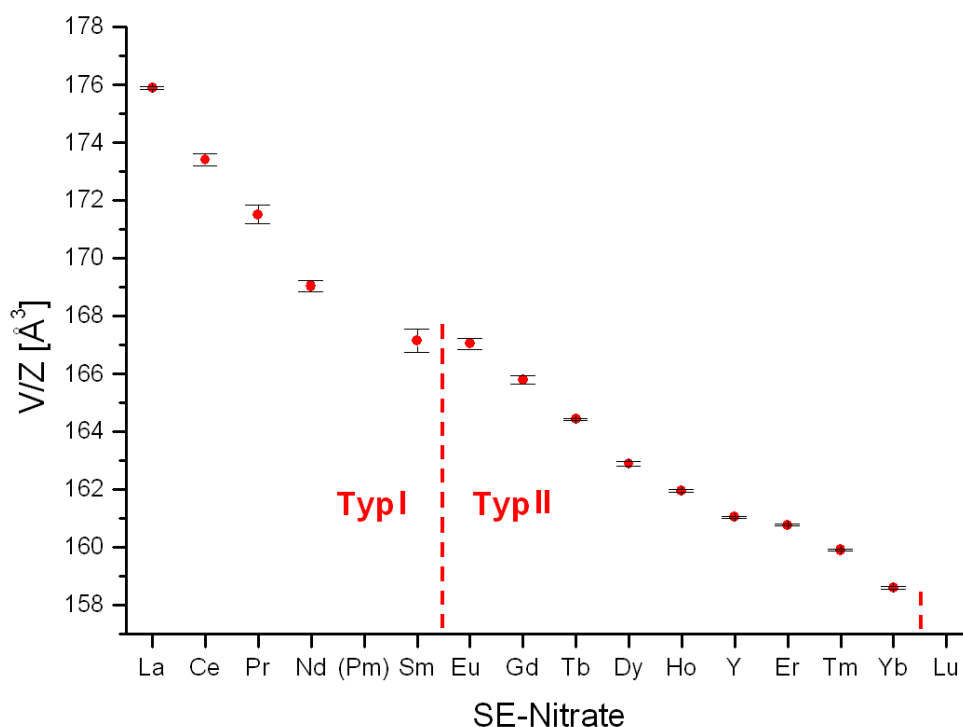


Abb. 22: Volumina (Rietveld-Verfeinerungen) der wasserfreien SE-Nitrate Typ I und Typ II mit Standardabweichungen.

Ln-O-Abstände

In **Tab. 12** sind die Ln-O-Abstände der Rietveld-Verfeinerungen von $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$ mit $\text{SE} = \text{Y}, \text{Tb} - \text{Yb}$ aufgelistet. Die Ln-O-Abstände von $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ wurden nicht mitaufgeführt, da bei den Rietveld-Verfeinerungen keine Freigabe der Atompositionen der Nitrate gelang. Jedoch zeigen auch die anderen Ln-O-Abstände ($\text{SE} = \text{Y}, \text{Tb} - \text{Yb}$) nicht wie erwartet eine Verkleinerung entsprechend der Lanthanidenkontraktion, so wie es beim Vergleich der SE-O-Abstände von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ des Typs I zu sehen war. Dies liegt vermutlich daran, dass dort beide Rietveld-Verfeinerungen an Hand von hochaufgelösten Synchrotrondaten durchgeführt wurden, wohingegen hier mit den Messungen des Labordiffraktometers gearbeitet wurde und die Genauigkeit der

erzielten Ergebnisse deshalb geringer ist. Der mittlere Ln-O-Abstand zeigt hingegen mit Ausnahme des Dy-O- und Yb-O-Abstandes (s. **Tab. 12**, grau) eine Verkleinerung in Übereinstimmung mit der Lanthanidenkontraktion.

Tab. 12: SE-O-Abstände der Rietveld-Verfeinerungen von SE(NO₃)₃ mit SE = Y, Tb – Yb.

	Tb-O [Å]	Dy-O [Å]	Ho-O [Å]	Y-O [Å]	Er-O [Å]	Tm-O [Å]	Yb-O [Å]
05 ⁱ	2,350(7)	2,15(2)	2,23(1)	2,359(9)	2,204(5)	2,240(8)	2,57(1)
06 ⁱⁱ	2,430(9)	2,55(3)	2,59(2)	2,33(1)	2,495(8)	2,42(1)	2,49(2)
01 ⁱⁱ	2,446(8)	2,61(2)	2,40(3)	2,55(1)	2,448(8)	2,37(1)	2,42(1)
02 ⁱⁱ	2,449(7)	2,26(1)	2,39(2)	2,35(1)	2,355(7)	2,336(9)	2,06(1)
03 ⁱⁱⁱ	2,456(7)	2,73(1)	2,58(1)	2,398(9)	2,521(6)	2,534(8)	2,67(1)
04 ⁱⁱ	2,47(1)	2,53(2)	2,37(2)	2,49(1)	2,407(8)	2,47(1)	2,44(2)
07 ^v	2,475(8)	2,86(3)	2,73(2)	2,555(9)	2,479(7)	2,478(9)	2,37(1)
07 ^{iv}	2,490(8)	2,23(3)	2,23(2)	2,383(9)	2,433(7)	2,426(9)	2,57(1)
08 ^{iv}	2,581(8)	2,71(2)	2,54(1)	2,447(9)	2,435(7)	2,351(9)	2,48(1)
09 ^v	2,673(8)	2,75(2)	2,71(2)	2,773(9)	2,715(7)	2,820(9)	2,94(1)
∅ 0	2,482(8)	2,54(2)	2,48(2)	2,464(9)	2,449(7)	2,445(9)	2,50(1)

(i) $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; (ii) $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$;

(iii) $x, y - 1, z$; (iv) $x, y, z - 1$; (v) $x, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$.

Die Y-O-Abstände beispielsweise liegen, bis auf einen etwas größeren Abstand von 2,77 Å, zwischen 2,33 Å und 2,55 Å und stimmen damit sehr gut mit Abständen aus der Literatur überein^[59]. So beträgt z. B. der mittlere Y-O-Abstand im Rb₂[Y(NO₃)₅] 2,44 Å^[51].

Valenz-Bindungs-Theorie

Auch hier wurde am Beispiel des Tb(NO₃)₃ die Valenz des Tb mit dessen Tb-O-Bindungsabständen berechnet:

$$R_{ij} = \text{Valenzbindungsparameter (für Tb(III)-O} = 2,049 \text{ Å)}^{[53]}$$

$$V_{\text{Tb}} = 3,18$$

Die berechnete Valenz für Tb ist ungefähr +3 und bestätigt somit die Strukturlösung.

Volumenberechnung

Das theoretische Volumen von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ wurde, wie das des $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, über Volumeninkremente^[54] berechnet. Ebenfalls galt die Volumenberechnung nur einer ersten Einschätzung, ob die gefundene Zelle zum wasserfreien Nitrat passt. So konnte schon vor der Strukturlösung mit Hilfe des indizierten Volumens Z bestimmt werden. Das für Tb^{3+} angegebene Volumeninkrement ist:

$$V_{\text{mol}}(\text{Tb}^{3+}) = 6,3 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Nach Umrechnung ergibt sich:

$$V(\text{Tb}^{3+}) = 10,5 \text{ \AA}^3$$

Durch Addition dieses Volumens mit dem des Nitrats (s. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$) resultiert daraus ein theoretisch berechnetes Volumen für eine Formeleinheit $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$:

$$V(\text{Tb}(\text{NO}_3)_3) = V(\text{Tb}^{3+}) + 3 \cdot V(\text{NO}_3^-) = 170,4 \text{ \AA}^3$$

Somit ergibt sich $Z = 4$, bei dem das Volumen von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ und dessen berechnetes Volumen im Rahmen der Genauigkeit des Modells übereinstimmen. Hier ist anders als beim $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ das berechnete Volumen etwas größer als das verfeinerte Volumen:

$$V_{\text{Rietveld}}(\text{Tb}(\text{NO}_3)_3) = 654,20(1) \text{ \AA}^3$$

$$V_{\text{ber}}(\text{Tb}(\text{NO}_3)_3) = V(\text{Tb}(\text{NO}_3)_3) \cdot 4 = 681,6 \text{ \AA}^3$$

Strukturbeschreibung

Tb(NO₃)₃ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ (Formeleinheiten pro Elementarzelle). Die Koordinationssphäre des Tb-Kations und die verbrückenden Koordinationen der Nitrat-Anionen sind in **Abb. 23** dargestellt.

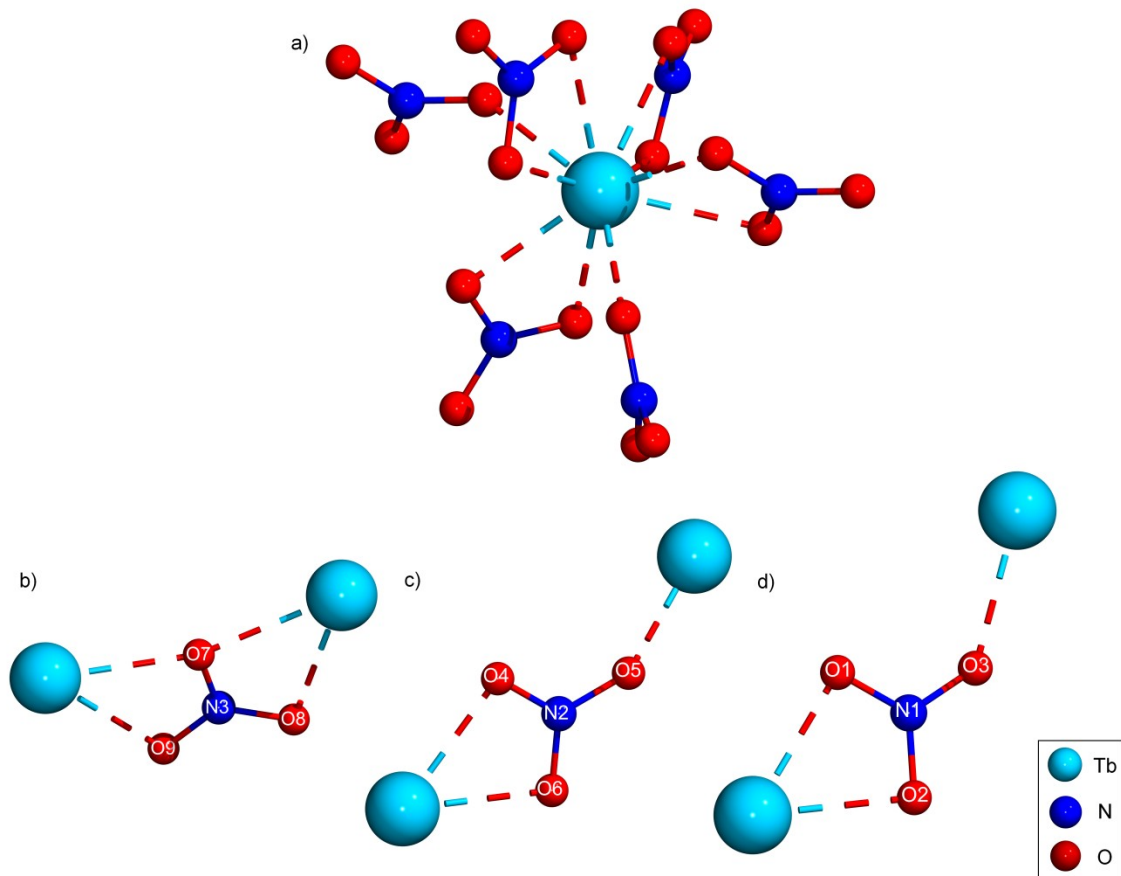


Abb. 23: Koordinationsumgebung von Tb³⁺ **(a)** und verbrückende Koordination von NO₃⁻ **(b-d)**.

Es gibt eine Tb-Position und drei kristallographisch unterschiedliche Nitrat-Positionen. Die O-Atome der Nitrat-Anionen koordinieren an das Tb-Kation. Die Koordinationszahl von Tb ist $KZ = 10$ **(a)**. Vier Nitrat-Anionen koordinieren bidentat-chelatisierend und zwei monodentat.

Die Verknüpfung der Tb-Kationen entlang der kristallographischen *c*-Achse erfolgt tetradentat-chelatisierend über das Nitrat-Anion (N3, O7, O8, O9) **(b)**. Die weitere Verknüpfung erfolgt über die zwei anderen Nitrat-Anionen (N1, O1, O2, O3 und N2, O4, O5, O6), welche jeweils einmal bidentat-chelatisierend und einmal monodentat koordinieren **(c, d)**.

In **Abb. 24** ist die Elementarzelle von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ dargestellt.

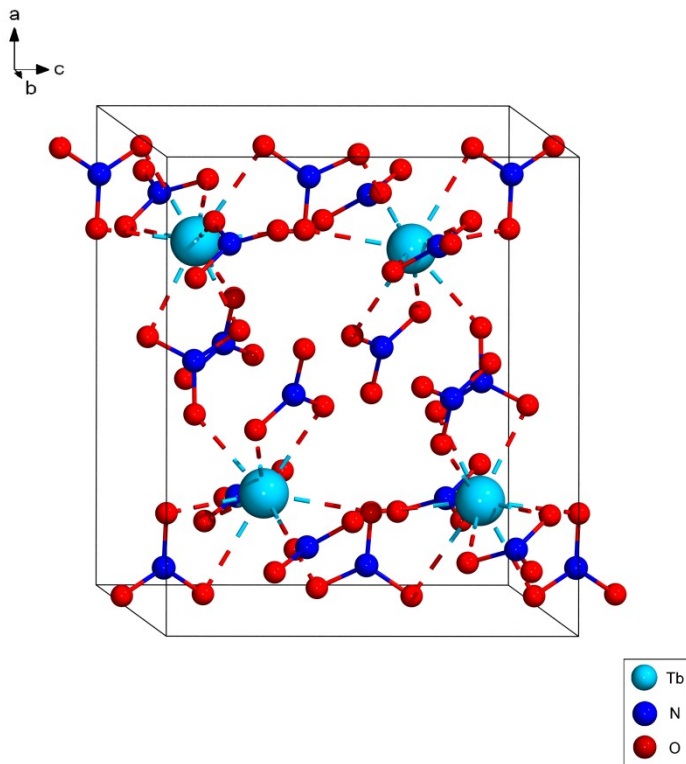


Abb. 24: Elementarzelle von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$.

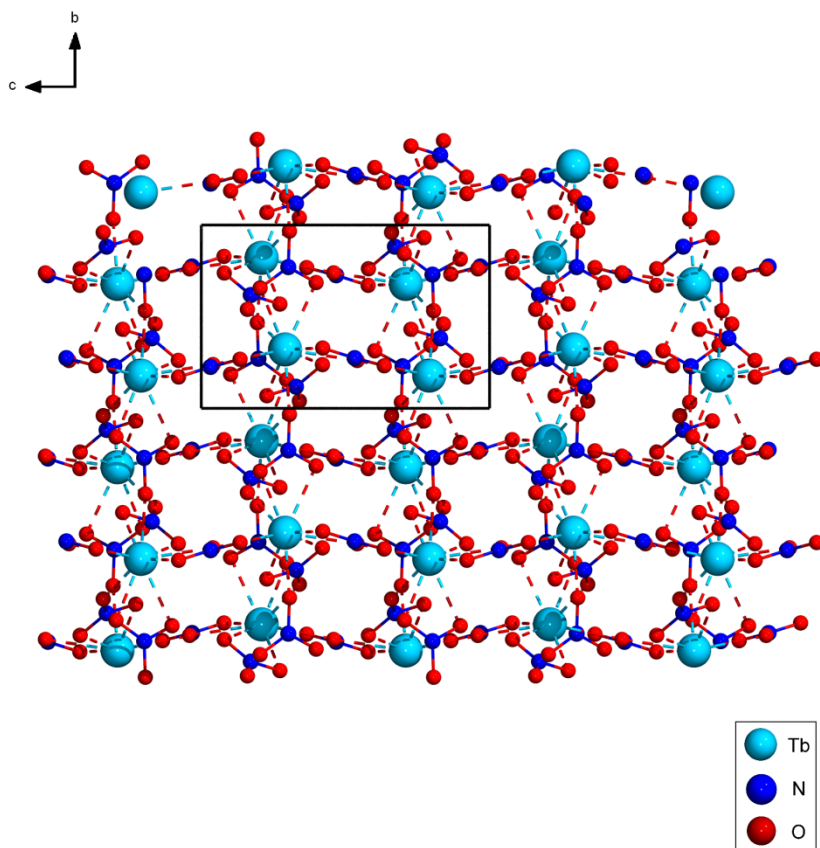


Abb. 25: Blick entlang der a-Achse auf eine Schicht von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$.

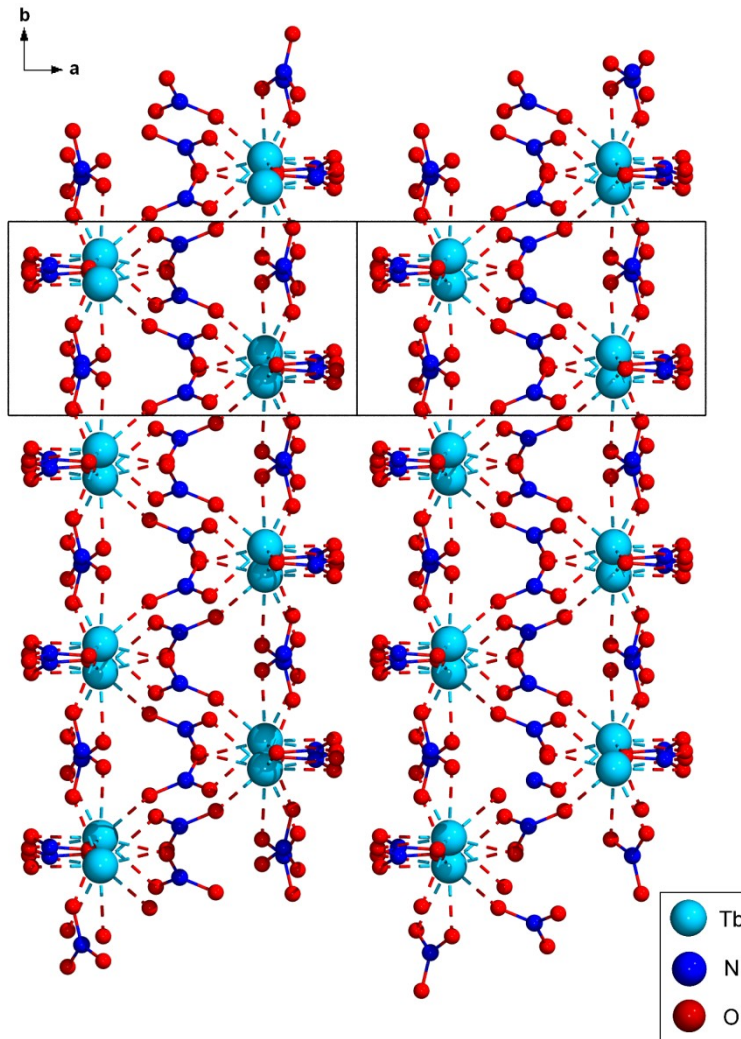


Abb. 26: Schichtstruktur von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ mit Blick entlang der c-Achse.

Abb. 25 und **Abb. 26** zeigen schließlich die Schichtstruktur von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, die sich in der (100)-Ebene ausbildet. Auf Grund der kleineren Metallionen des Typs II im Vergleich zum Typ I und durch die Verringerung der KZ von 12 auf 10 sind die Kationen und Anionen in der Struktur wie erwartet nicht mehr dreidimensional verknüpft, sondern es bilden sich Schichten aus. Die Schichten bestehen aus Doppelsträngen von leicht versetzten Tb-Kationen, welche von Nitrat-Anionen verbrückt werden. Die Nitrate am äußeren Rand einer Schicht sind im Vergleich zur nächsten Schicht versetzt angeordnet, so dass diese abwechselnd ineinander greifen. Dies bestätigt auch die raumerfüllende Darstellung, welche eine dichte Packung zeigt.

Die Schichtstruktur ist auch im Einklang mit der Beobachtung, dass das Mörsern der Substanz leicht gelang. Durch eine leichte Verschiebung der Schichten zueinander beim Mörsern sollten sich diese auf Grund der elektrostatischen Abstoßungskräfte einfacher trennen können.

Fluoreszenz

Abb. 27 zeigt die Fluoreszenz von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und deren wasserfreien Verbindungen unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm). Wie bekannt, zeigen dabei die Tb(III)-Verbindungen eine grüne bzw. die Eu(III)-Verbindungen eine rote Fluoreszenz^[60]. Mit bloßem Auge lässt sich beim Tb-Nitrat-Hexahydrat und dessen wasserfreier Verbindung kein Unterschied in der Intensität des Leuchtens ausmachen. Die Kapillare mit $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ zeigt eine schwächere Fluoreszenz im Vergleich zum Hexahydrat, was an der $\text{Eu}(\text{O})\text{NO}_3$ -Verunreinigung liegen könnte, dessen O-Anion durch „quenching“^[72] die Intensität der Fluoreszenz verringern kann. Es wurden jedoch keine weitergehenden Fluoreszenz-Messungen unternommen, u. a. deshalb, weil dafür phasenreine Substanzen benötigt werden.

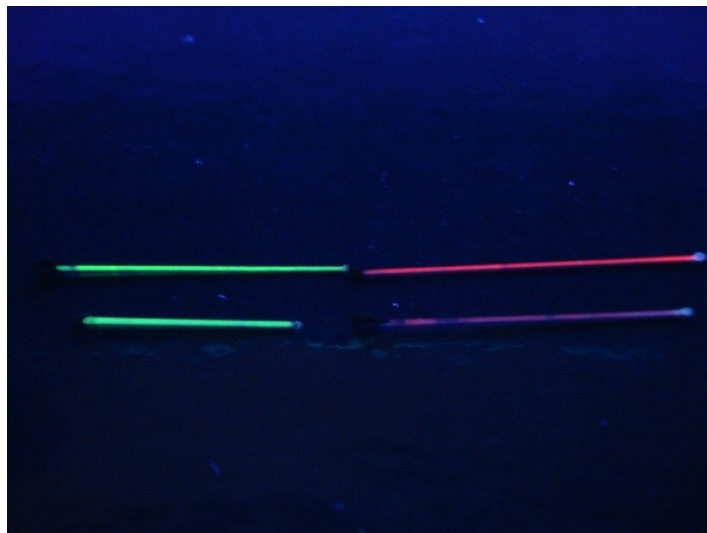


Abb. 27: Grüne Fluoreszenz von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (links oben), $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ (links unten), rote Fluoreszenz von $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (rechts oben) und $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (mit $\text{Eu}(\text{O})\text{NO}_3$ -Verunreinigung (rechts unten); Bestrahlung: UV-Lampe mit 366 nm.

2.1.3 Lu(NO₃)₃ (Typ III)

DTA/TG-Analyse

Die TG-Kurve der DTA/TG-Analyse von Lu(NO₃)₃ · n H₂O (s. Anhang S. 169) zeigt keinen eindeutigen stabilen Temperaturbereich für die wasserfreie Verbindung. Die Entwässerung verläuft kontinuierlich.

Massenspektrum

Das Massenspektrum zeigt bei 235 °C ein starkes Ionenstrommaxima mit $\frac{m}{Z} = 30$ und 46 (NO und NO₂). Dort findet die Zersetzung zum Oxynitrat statt.

Entwässerungsversuche

Da es für die wasserfreie Verbindung kein eindeutiges Plateau in der DTA/TG-Messung unter Argon gab, wurden ausschließlich Versuche im Vakuum durchgeführt. Lu(NO₃)₃ · n H₂O wurde im Vakuum über Nacht bei 205 °C, 210 °C und 220 °C entwässert. Außerdem gab es mehrere Versuche bei Temperaturen oberhalb von 230 °C, bei denen sich jedoch Lu(NO₃)₃ schon teilweise zu Lu(O)NO₃ zersetzt hatte. Die Substanz eines Versuches bei 250 °C zeigte ein weiteres neues Reflexmuster im Diffraktogramm (s. Anhang S. 240). Es gelang jedoch keine Indizierung. Zudem ließ sich die Substanz nicht reproduzieren.

CHNS-Analyse

Tab. 13: CHNS-Analyse von Lu(NO₃)₃.

	N [%] (berechnet)	H [%] (berechnet)	N [%] (gemessen)	H [%] (gemessen)	C [%] (gemessen)
Lu(NO ₃) ₃	11,64	-	7,8	0,2	1,17

Der geringe H-Anteil ist auf Grund bekannter Ungenauigkeiten des Gerätes zu vernachlässigen. Der gemessene N-Anteil ist zu niedrig im Vergleich mit dem berechneten N-Anteil für das wasserfreie Lu(NO₃)₃. Da hier zusätzlich ein großer C-Anteil detektiert wurde, sollte die Messung mit Vorsicht betrachtet werden. Der C-Anteil

muss von einer Verunreinigung stammen. Die Messung der Substanz sollte daher zur Überprüfung der Werte wiederholt werden.

Diffraktogramm

In **Abb. 28** ist das Diffraktogramm von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ dargestellt, welches ein neues Reflexmuster aufweist (**Typ III**). Es zeigt keine Übereinstimmung mit den anderen wasserfreien SE-Nitraten. Auf Grund von starker Absorption hat das Diffraktogramm einen höheren Untergrund.

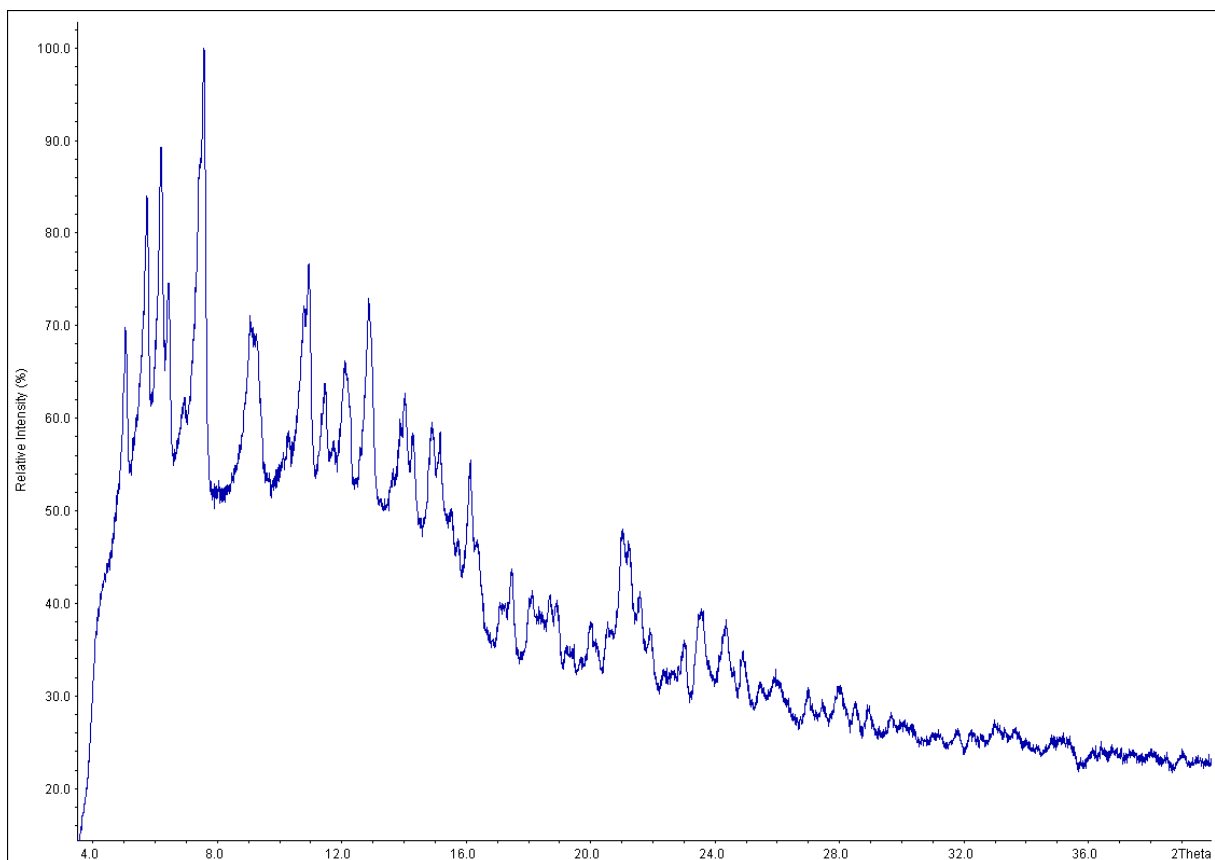


Abb. 28: Röntgenpulverdiffraktogramm ($\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*) von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$.

Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung

In **Abb. 29** und **Abb. 30** ist das am ESRF aufgenommene hochaufgelöste Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ dargestellt.

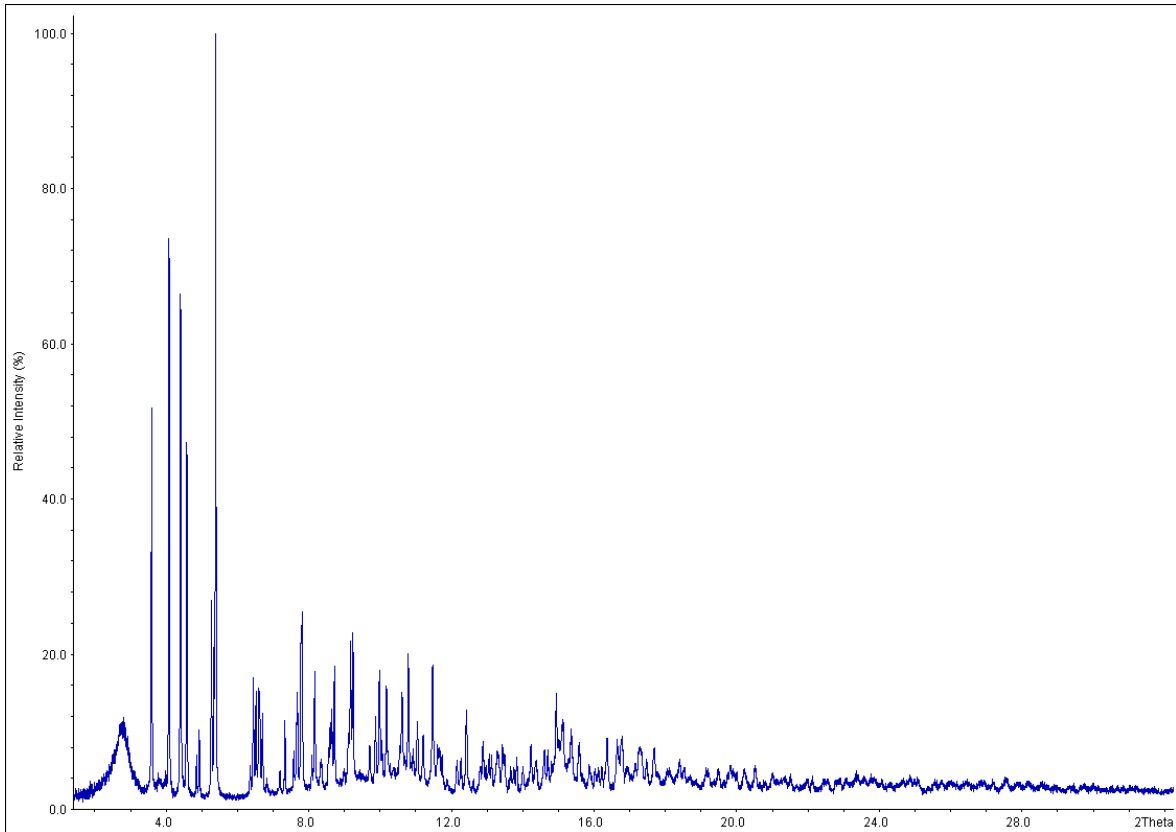


Abb. 29: Röntgenpulverdiffraktogramm ($\lambda = 0,50547 \text{ \AA}$) von Lu(NO₃)₃ (ESRF, Beamline BM01B, Hochauflösung).

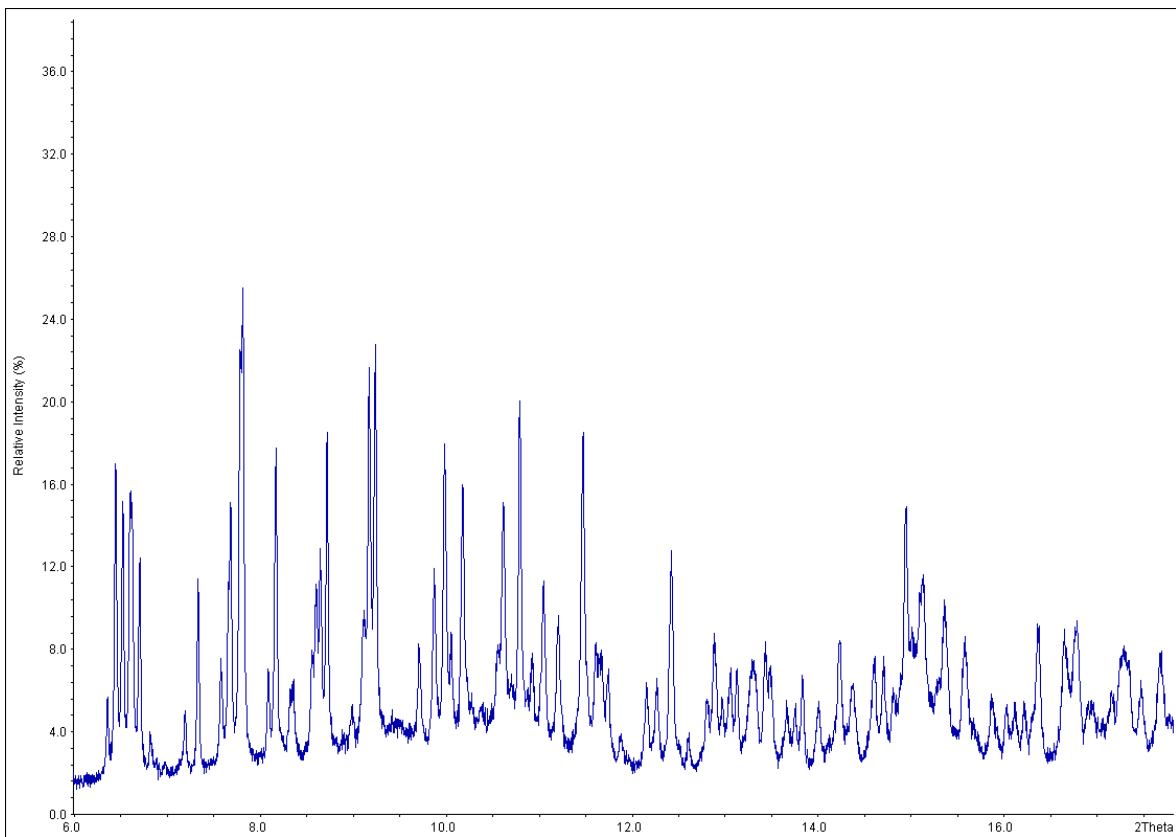


Abb. 30: Ausschnitt aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm ($\lambda = 0,50547 \text{ \AA}$) von Lu(NO₃)₃ (ESRF, Beamline BM01B, Hochauflösung).

Das Diffraktogramm besitzt einen sehr geringen Untergrund. Es zeigt viele scharfe Reflexe und eine gute Aufspaltung dieser. Das breite Signal zwischen $2,5^\circ$ und 3° lässt sich bisher nicht deuten.

Indizierung

Das Diffraktogramm konnte monoklin indiziert und die Gitterparameter verfeinert werden. An Hand der hkl-Werte und mit Hilfe der International Tables for Crystallography^[50] konnte die Raumgruppe $I2/a$ (Nr. 15) bestimmt werden. Es folgte zudem, dass die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle $Z = 16$ ist (s. Volumenberechnung S. 55).

Strukturlösung und Rietveld-Verfeinerung

Es gelang, ein Strukturmodell des wasserfreien $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ aus einer qualitativ durchschnittlichen Messung mit Synchrotronstrahlung (DELTA, Beamline BL9) mit Hilfe des Programms *Endeavour* zu erhalten. Die anschließende Rietveld-Verfeinerung wurde an einer optimierten Messung mit Synchrotronstrahlung (ESRF, Beamline BM01B) durchgeführt und ist in **Abb. 31** und **Abb. 32** zu sehen. Die Zellparameter, Atomkoordinaten, isotropen Temperaturfaktoren U_{iso} , Gütefaktoren und weitere Angaben sind in **Tab. 14** aufgelistet. Bei der Anpassung wurden für das Nitrat-Molekül die Bindungslängen von N–O auf $1,23(2)$ Å und die Bindungswinkel O–N–O auf $120(1)^\circ$ festgelegt sowie alle Nitrat-Anionen als planare Gruppen verfeinert (soft constraints). Die isotropen Auslenkungsparameter (U_{iso}) aller Atome wurden aneinandergelockt (constraints).

Die R_p - und wR_p -Werte sowie der R_{Bragg} -Wert sind akzeptabel. Die Anpassung des berechneten Diffraktogramms an die gemessenen Datenpunkte ist zufriedenstellend gelungen. Es sind auf Grund von nicht ganz perfekt angepassten Intensitäten noch Abweichungen in der Differenzlinie zu sehen.

Die Rietveld-Verfeinerung liefert noch kein optimales Ergebnis bezüglich der Nitrat-Positionen (s. Lu-O-Abstände S. 54). Ein Grund ist, dass die Daten nochmals korrigiert werden müssen, da es bei der Messung ein Normierungsproblem der Intensitäten gab. Die neu normierten Daten liegen noch nicht vor. Von daher sind die folgenden Werte nicht als endgültig zu betrachten.

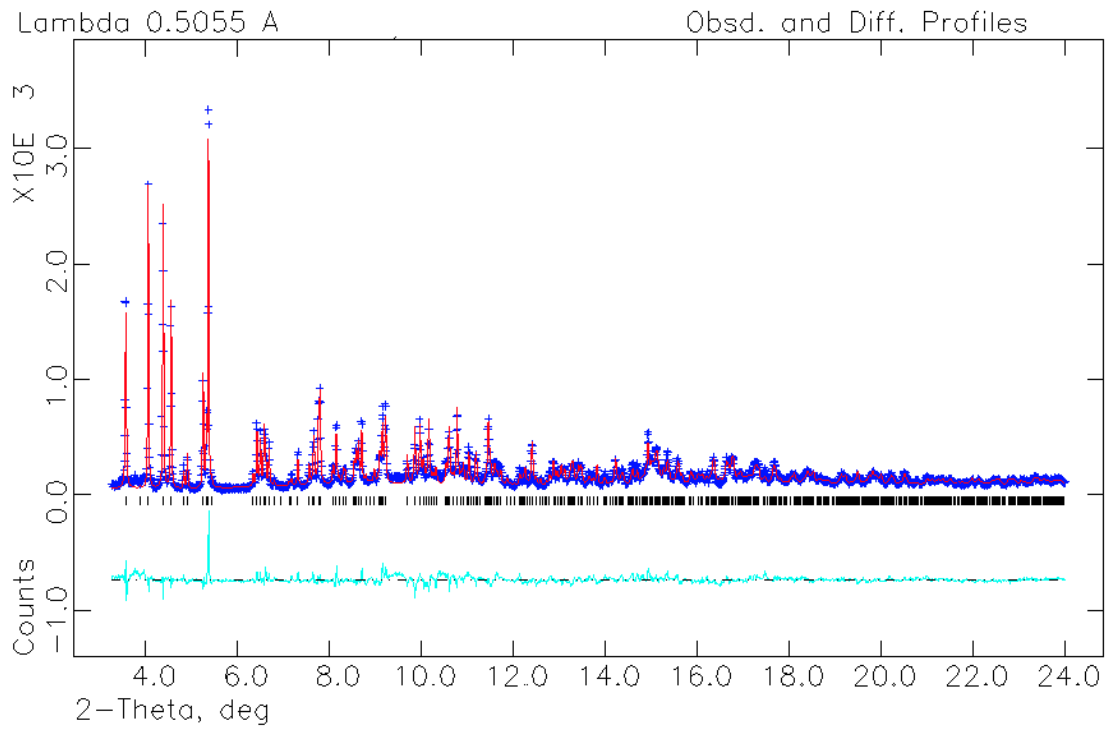


Abb. 31: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms ($\lambda = 0,50547 \text{ \AA}$) von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (ESRF, Beamline BM01B Hochauflösung); gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze |), Differenzlinie (türkis).

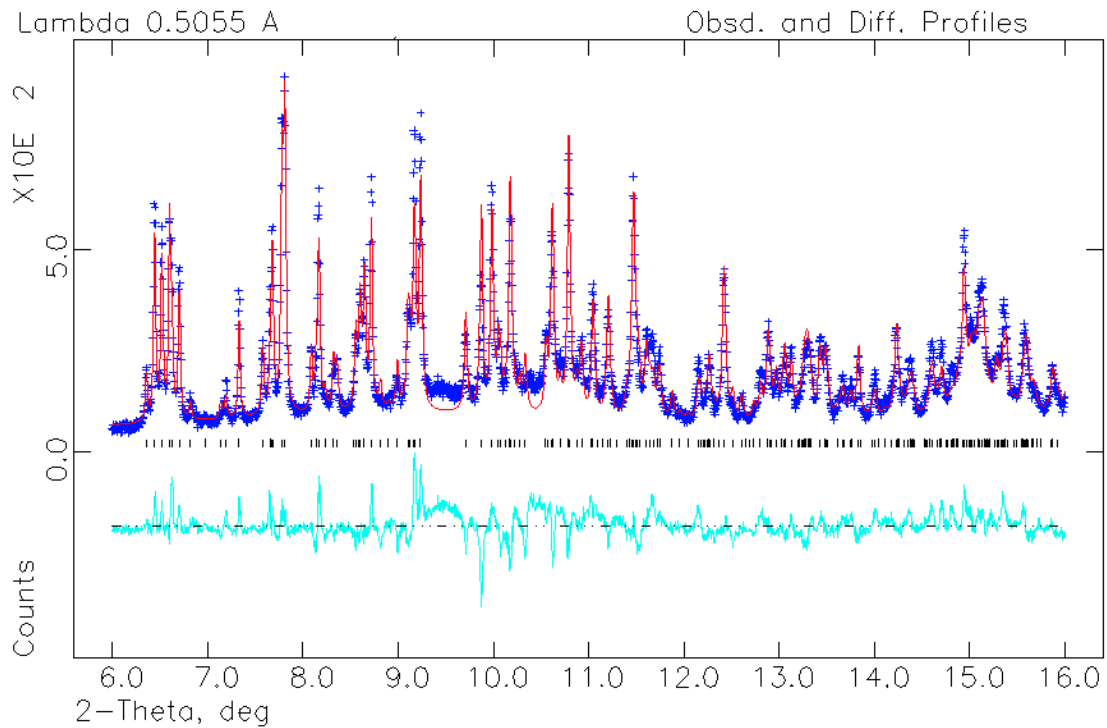


Abb. 32: Ausschnitt der Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms ($\lambda = 0,50547 \text{ \AA}$) von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (ESRF, Beamline BM01B Hochauflösung); Legende: s. o.

Tab. 14: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$; $U_{\text{iso}}(\text{Lu}, \text{N}, \text{O})$ constrained, Bindungslängen N–O auf 1,23(2) Å, Bindungswinkel O–N–O auf 120(1)° und NO_3^- planar soft constrained; Messung: RT, ESRF, Beamline BM01B Hochofflösung, $\lambda = 0,50547$ Å.

Lu(NO₃)₃				
Zellparameter:		Gütefaktoren:		
Kristallsystem	monoklin	Anzahl verfeinerter Parameter	99	
Raumgruppe	<i>I</i> 2/a (Nr. 15)	Anzahl der Reflexe	996	
Z	16	R(F ²)	0,1141	
a [Å]	21,5211(8)	R _p	0,0962	
b [Å]	7,906(2)	wR _p	0,1237	
c [Å]	16,1319(6)	R _{Bragg}	0,0598	
β [°]	92,32(8)			
V [Å ³]	2742,5(1)			
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å²]
Lu1	0,5055(2)	0,1302(5)	0,1062(3)	0,017(1)
Lu2	0,7549(2)	-0,0038(6)	0,2245(3)	0,017(1)
N1	0,2880(8)	0,359(1)	0,881(1)	0,017(1)
O1	0,271(1)	0,262(3)	0,824(2)	0,017(1)
O2	0,271(2)	0,509(2)	0,880(2)	0,017(1)
O3	0,3252(6)	0,310(4)	0,9367(7)	0,017(1)
N2	0,1490(4)	0,837(1)	0,2415(7)	0,017(1)
O4	0,1367(4)	0,975(1)	0,209(1)	0,017(1)
O5	0,192(2)	0,826(1)	0,295(3)	0,017(1)
O6	0,1160(5)	0,712(2)	0,225(2)	0,017(1)
N3	0,0332(7)	0,216(2)	0,541(2)	0,017(1)
O7	0,017(1)	0,127(3)	0,481(2)	0,017(1)
O8	0,0448(8)	0,151(3)	0,610(1)	0,017(1)
O9	0,039(2)	0,371(2)	0,532(2)	0,017(1)
N4	0,516(1)	0,877(1)	0,263(2)	0,017(1)
O10	0,468(2)	0,794(2)	0,277(2)	0,017(1)
O11	0,522(1)	0,945(2)	0,195(2)	0,017(1)
O12	0,5554(6)	0,900(3)	0,3199(4)	0,017(1)

N5	0,3733(5)	0,881(2)	-0,012(1)	0,017(1)
O13	0,3827(8)	0,736(2)	0,014(1)	0,017(1)
O14	0,3834(6)	1,004(2)	0,035(1)	0,017(1)
O15	0,3524(9)	0,905(2)	-0,084(2)	0,017(1)
N6	0,8433(6)	0,925(2)	0,167(1)	0,017(1)
O16	0,8525(7)	1,035(3)	0,221(2)	0,017(1)
O17	0,857(1)	0,775(3)	0,183(2)	0,017(1)
O18	0,819(1)	0,963(3)	0,099(2)	0,017(1)

Das Volumen von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (Typ III) zeigt im Vergleich zum $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ (Typ II) einen Volumensprung hin zu einem größeren Volumen:

$$V(\text{Yb}(\text{NO}_3)_3)/Z = 158,61(1) \text{ \AA}^3$$

$$V(\text{Lu}(\text{NO}_3)_3)/Z = 171,41(1) \text{ \AA}^3$$

Das Volumen von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ reiht sich also nicht in die Volumenabnahme der SE-Nitrate mit SE = La – Sm (Typ I) und SE = Eu – Yb (Typ II) ein. Ein Grund dafür könnte eine weniger dichte Packung in der EZ sein, die durch strukturelle Veränderungen bedingt wäre.

Lu-O-Abstände

In **Tab. 15** sind die Lu-O-Abstände der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ aufgelistet worden. Die Lu-O-Abstände im $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ beispielsweise liegen zwischen ca. 2,27 Å und 2,44 Å^[61]. Einige Lu-O-Abstände von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ aus der Rietveld-Verfeinerung sind im Vergleich dazu noch deutlich zu groß, andere hingegen sind zu klein. Besonders problematisch sind die Abstände der Nitrat-Anionen (N5, O13, O14, O15) und (N6, O16, O17, O18). Das Nitrat-Anion (N5, O13, O14, O15) koordiniert nur monodentat und der Abstand Lu1-O14 ist sehr groß. Bei dem Nitrat-Anion (N6, O16, O17, O18) lässt sich eine fehlerhafte Orientierung zum Lu2-Atom beobachten. Der Lu2-N6 Abstand ist mit 2,25(3) Å zu kurz, so dass, wenn O17 noch dazugezählt wird, alle drei O-Atome an dasselbe Lu2 koordinieren.

Tab. 15: Lu-O-Abstände erhalten aus der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$.

Lu1-O-Abstände[Å]			Lu2-O-Abstände[Å]		
Lu1	O11 ⁱ	2,07(2)	Lu2	O16 ⁱ	2,12(5)
	O10 ⁱⁱ	2,34(4)		O1 ^{vi}	2,25(2)
	O9 ⁱⁱⁱ	2,40(3)		O5 ^{vii}	2,29(5)
	O7 ⁱⁱⁱ	2,42(3)		O1 ^{iv}	2,47(4)
	O9 ^{iv}	2,50(2)		O18 ⁱ	2,52(2)
	O12 ⁱⁱ	2,80(4)		O2 ^{iv}	2,52(4)
	O14 ^v	3,00(3)		O4 ^{vii}	2,56(4)
				O5 ⁱⁱ	2,87(2)
				(O17) ^{viii}	2,91(2)

(i) $x, y-1, z$; (ii) $-x-1/2, y-1/2, -z+1/2$; (iii) $-x-3/2, -y-1/2, -z$; (iv) $x+1/2, y-1/2, z+1$;

(v) $x, -1+y, z$; (vi) $-x-1, -y, -z$; (vii) $x, -y+1, z+1/2$; (viii) $x, y-1, z$.

Valenz-Bindungs-Theorie

Auch hier wurde die Valenz von Lu1 und Lu2 aus den Lu-O-Bindungslängen berechnet:

R_{ij} = Valenzbindungsparameter (für $\text{Lu(III)-O} = 1,971 \text{ \AA}$)^[53]

$$V_{\text{Lu1}} = 2,16$$

$$V_{\text{Lu2}} = 2,64$$

Es lässt sich erkennen, dass die Strukturlösung noch nicht perfekt ist. Durch die zu großen Lu-O-Abstände berechnen sich für die Lu-Atome zu kleine Valenzen.

Volumenberechnung

Das theoretische Volumen von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ wurde über Volumeninkremente^[54] berechnet. Es konnte auch schon vor der Strukturlösung mit Hilfe des indizierten Volumens die Anzahl der Formeleinheiten Z in der Elementarzelle bestimmt werden. Das für Lu^{3+} angegebene Volumeninkrement ist:

$$V_{\text{mol}}(\text{Lu}^{3+}) = 5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Nach Umrechnung ergibt sich:

$$V(\text{Lu}^{3+}) = 8,3 \text{ \AA}^3$$

Durch Addition dieses Volumens mit dem des Nitrat-Anions (s. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$) resultiert daraus ein theoretisch berechnetes Volumen für eine Formeleinheit $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$:

$$V(\text{Lu}(\text{NO}_3)_3) = V(\text{Lu}^{3+}) + 3 \cdot V(\text{NO}_3^-) = 168,2 \text{ \AA}^3$$

Somit ergibt sich $Z = 16$, bei dem das Volumen von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ und dessen berechnetes Volumen im Rahmen der Genauigkeit des Modells übereinstimmen. Hier ist ähnlich wie beim $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ das berechnete Volumen etwas kleiner als das verfeinerte:

$$V_{\text{Rietveld}}(\text{Lu}(\text{NO}_3)_3) = 2742,5(1) \text{ \AA}^3$$

$$V_{\text{ber}}(\text{Lu}(\text{NO}_3)_3) = V(\text{Lu}(\text{NO}_3)_3) \cdot 16 = 2691,2 \text{ \AA}^3$$

Strukturbeschreibung

Die Strukturbeschreibung für $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ ist als vorläufig anzusehen, da die Rietveld-Verfeinerung aus zuvor beschriebenen Gründen noch optimiert werden muss. Hauptproblem sind teilweise zu große Lu-O-Abstände und die ungewöhnliche Orientierung eines Nitrat-Anions zum Lu2-Atom, so dass das N-Atom diesem zu nahe kommt.

$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $I2/a$ mit $Z = 16$ (Formeleinheiten pro Elementarzelle). Die Koordinationssphäre aller Lu-Kationen sowie die verbrückenden Koordinationen der Nitrat-Anionen sind in **Abb. 33** gezeigt.

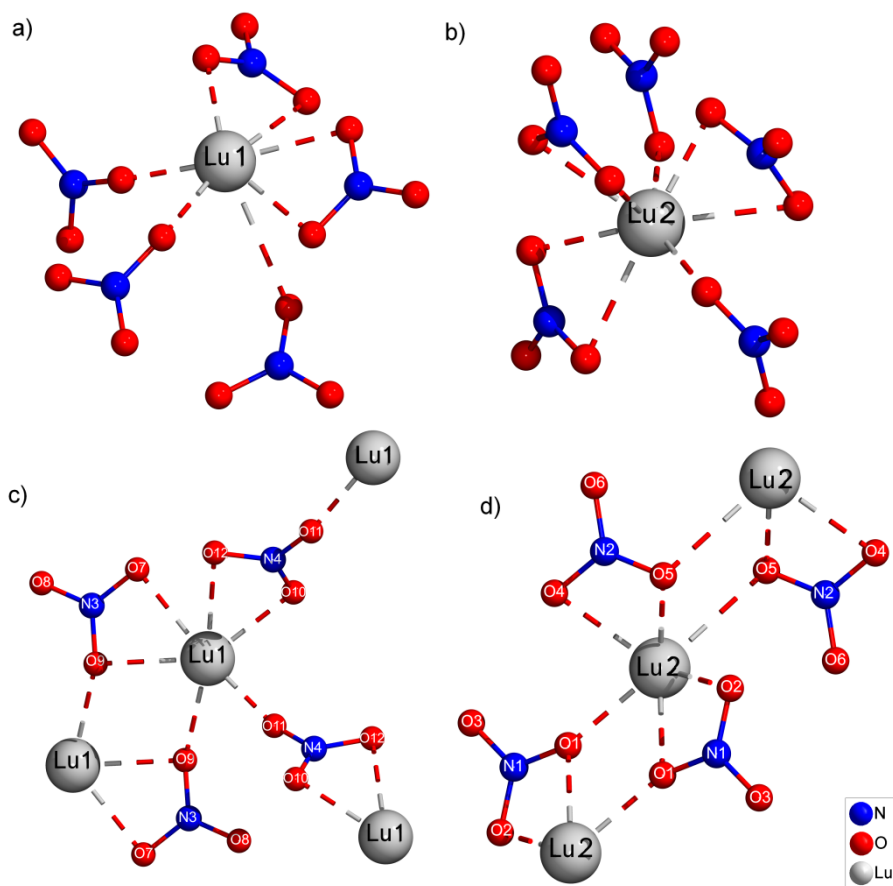


Abb. 33: Koordinationsumgebung von Lu^{3+} (**a**, **b**) und verbrückende Koordination von NO_3^- (**c**, **d**).

Es gibt zwei kristallographisch unterschiedliche Lu-Positionen und sechs Nitrat-Positionen. Die O-Atome der Nitrat-Anionen koordinieren an die Lu-Kationen. Beim Lu1 ist die KZ = 7 (**a**). Die Nitrat-Anionen (N3, O7, O8, O9) und (N4, O10, O11, O12) koordinieren jeweils einmal bidentat-chelatisierend und einmal monodentat. Das Nitrat-Anion (N5, O13, O14, O15), dessen Lu-O-Abstand noch deutlich zu lang ist, koordiniert monodentat. Lu2 besitzt die KZ = 8 (**b**) unter Auslassen des O17-Atoms des Nitrat-

Anions, welches eine widersprüchliche Orientierung zum Lu2-Kation zeigt. Es koordinieren die Nitrat-Anionen (N1, O1, O2, O3) und (N2, O4, O5, O6) jeweils einmal bidentat-chelatisierend und einmal monodentat. Zusätzlich koordiniert das Nitrat-Anion (N6, O16, O17, O18) bidentat-chelatisierend.

Die Nitrat-Anionen (N5, O13, O14, O15) und (N6, O16, O17, O18) nehmen nicht an der verbrückenden Koordination teil. Die Verknüpfung von zwei Lu1-Ionen **(c)** erfolgt über das Nitrat-Anion (N3, O7, O8, O9), welches tridentat-chelatisierend koordiniert. Dabei bilden sich Dimere (Lu1–Lu1: 3,990(6) Å) aus, welche wiederum über das Nitrat-Anion (N4, O10, O11, O12) zum Lu1-Kation (Lu1–Lu1: 6,110(5) Å) des nächsten Dimers tridentat verbrücken. Die Verknüpfung von Lu2-Kationen **(d)** erfolgt tridentat-chelatisierend über die Nitrat-Anionen (N1, O1, O2, O3) und (N2, O4, O5, O6). Dabei kommen sich die Lu2-Kationen durch die Verknüpfung des ersten Nitrat-Anions minimal näher, jedoch noch nicht so stark, als dass man wie beim Lu1 von Dimeren sprechen könnte.

Abb. 34 zeigt schließlich die einzelnen Elemente der Kristallstruktur in Blickrichtung entlang der c-Achse. Es lassen sich Schichten von verknüpften Lu1-Kationen in der (001)-Ebene sowie Ketten von verknüpften Lu2-Kationen entlang der b-Achse erkennen. Ein wenig ungewöhnlich erscheint, dass die Lu1-Kationen (Schichten, KZ = 7) die kleinere KZ im Vergleich zu den Lu2-Kationen (Ketten, KZ = 8) haben.

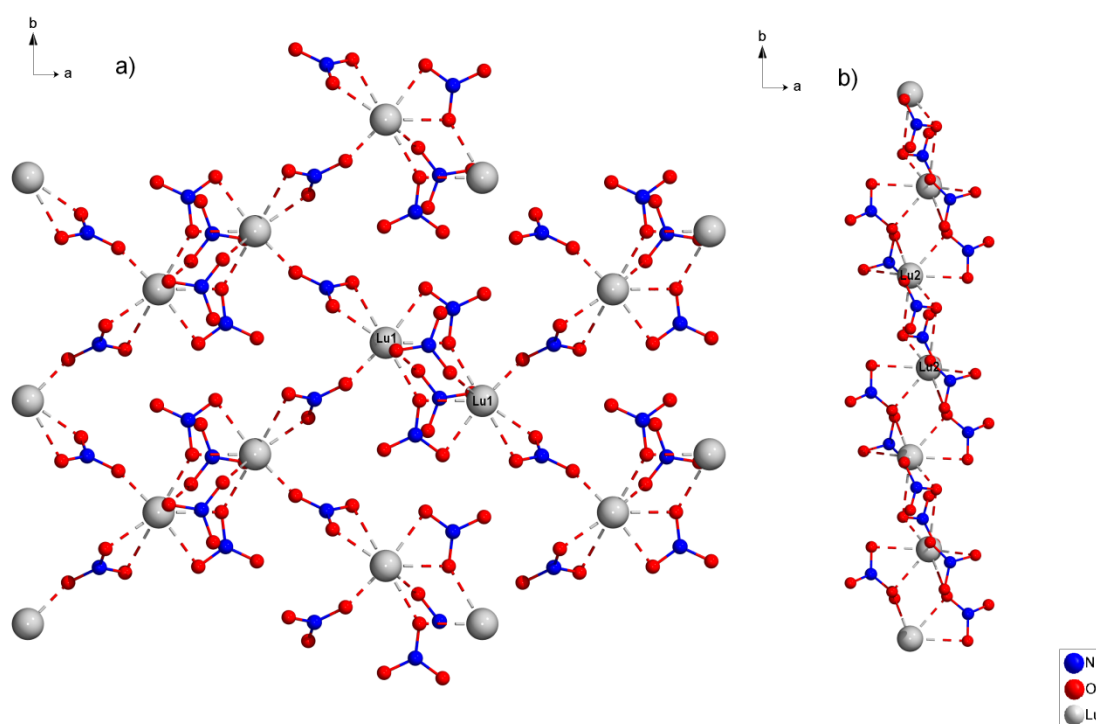


Abb. 34: Blick entlang der c-Achse auf eine Schicht der verknüpften Lu1-Atome **(a)** sowie eine Kette der verknüpften Lu2-Atome **(b)**.

Generell lässt sich hier ein struktureller Trend der SE-Nitrate gut beobachten: Im Vergleich zu den SE-Nitraten mit den größeren SE-Kationen des Typs I (KZ = 12, 11), welche als dreidimensionales Netzwerk vorliegen, über die SE-Nitrate mit den mittelgroßen SE-Kationen des Typs II (KZ = 10), welche eine Schichtstruktur zeigen, bildet das Lu-Nitrat mit dem kleinsten SE-Kation (Typ III, KZ = 8, 7) nun Schichten und Ketten aus.

In **Abb. 35** ist die Elementarzelle von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ dargestellt.

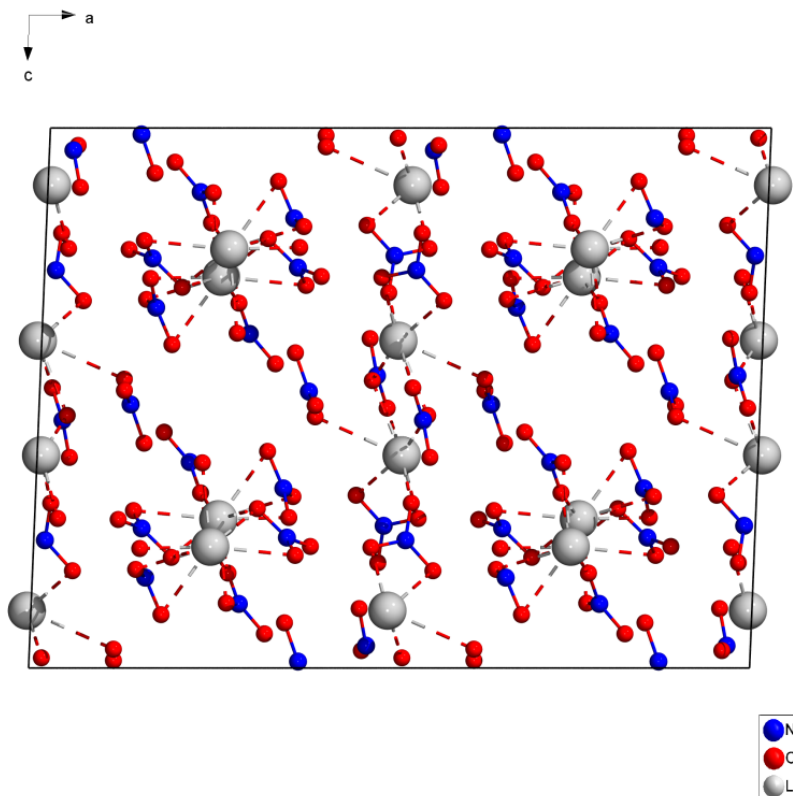


Abb. 35: Elementarzelle von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ mit Blick entlang der b-Achse.

In einer raumerfüllenden Darstellung lassen sich kleine Hohlräume in der Struktur beobachten. Dies steht im Einklang mit dem größeren Volumen von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ im Vergleich zu den SE-Nitraten des Typs II.

Abb. 36 und **Abb. 37** zeigen schließlich die Kristallstruktur von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ in Richtung der kristallographischen c- bzw. b-Achse.

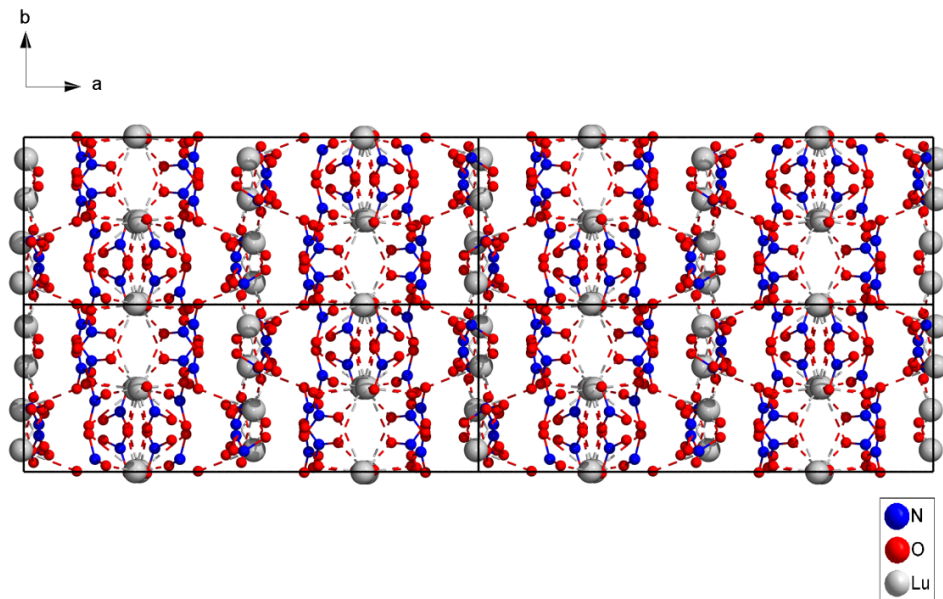


Abb. 36: Kristallstruktur von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ mit Blick entlang der c-Achse.

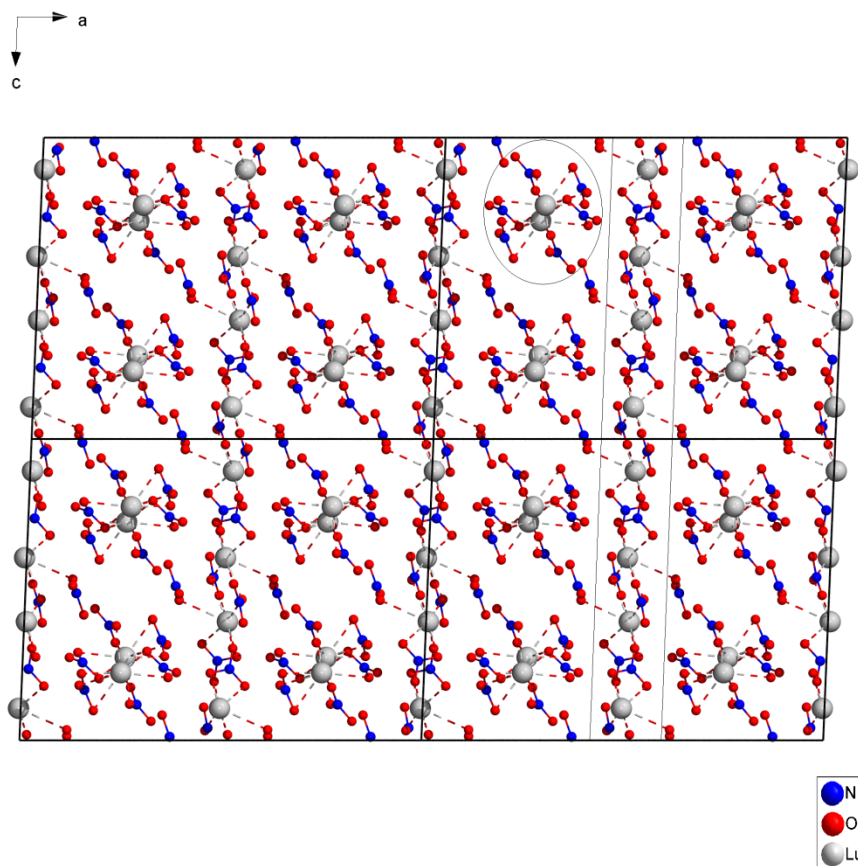


Abb. 37: Kristallstruktur von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ mit Blick entlang der b-Achse.

Es ist zu erkennen, dass zwischen den Schichten jeweils immer eine Kette platziert ist.

2.1.4 „Sc(NO₃)₃“

DTA/TG-Messung

Die DTA/TG-Messung von Sc-Nitrat-Pentahydrat zeigt im Gegensatz zu den anderen SE-Nitrat-Hydraten einige Unterschiede:

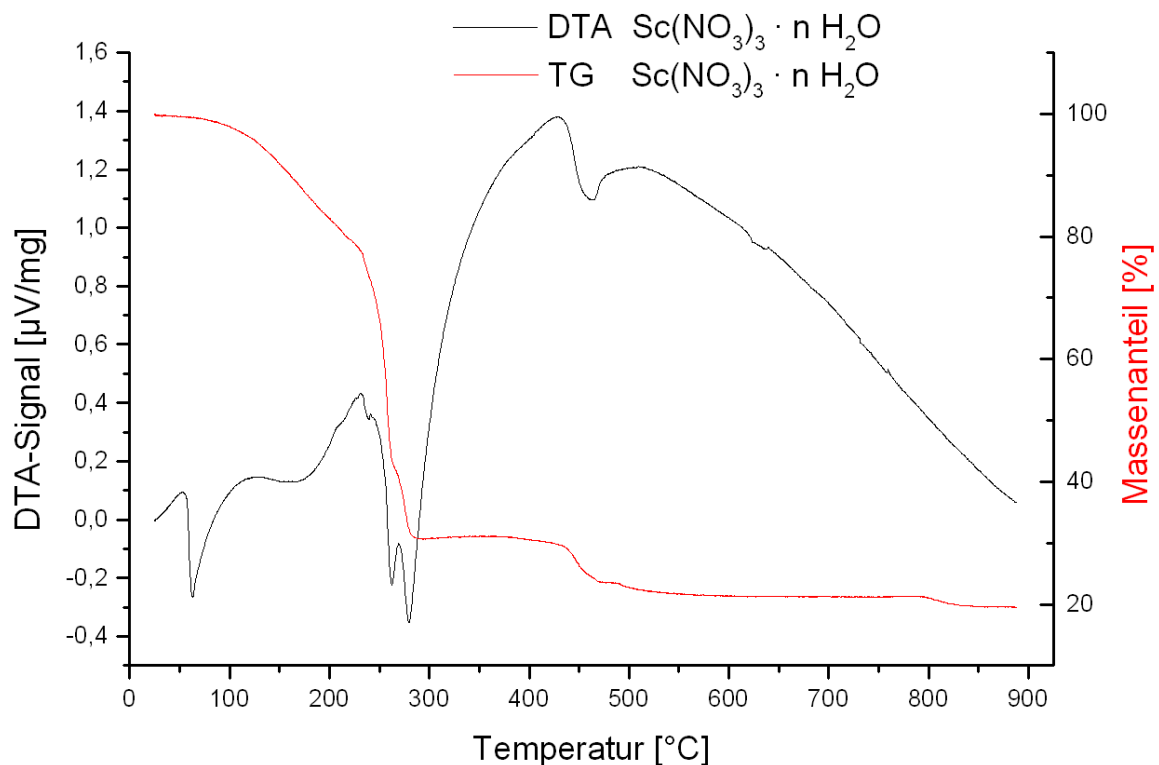


Abb. 38: DTA/TG-Analyse von Sc(NO₃)₃ · 5 H₂O.

Die Entwässerung verläuft kontinuierlich, so dass auch hier für die wasserfreie Verbindung in der TG-Kurve kein stabiler Temperaturbereich bestimmt werden kann. Kurz bevor in der TG-Kurve bei ca. 230 °C ein erster steilerer Abfall zu beobachten ist, liegt der Massenanteil bei 78 %, was sich eher Sc(NO₃)₃ · H₂O zuordnen lässt, welches einen theoretischen Massenanteil von 77,6 % besitzt. Der größte Unterschied ist jedoch das Plateau in der TG-Kurve, welches zwischen 290 °C und 425 °C liegt und dessen Massenanteil 31 % beträgt. Dieses stammt vermutlich von Sc(OH)₃, da dessen theoretisch berechneter Massenanteil bei 29,9 % liegt. Dem zu Folge könnte der Knick bei ca. 260 °C mit einem Massenanteil von 42,8 % von ScNO₃(OH)₂ stammen, dessen theoretisch berechneter Massenanteil 43,9 % beträgt. Ab ca. 500 °C hat sich das Edukt

zu Sc_2O_3 zersetzt und besitzt einen Massenanteil von 21,3 %, welches im Einklang mit dem theoretischen Massenanteil von 21,5 % ist. Bei 800 °C gibt es einen leichten Abfall der Masse auf 19,5 %, der sich nicht erklären lässt. Es lässt sich dort auch kein zugehöriges DTA-Signal finden.

Massenspektrum

Im Massenspektrum wurden ab 140 °C Teilchen mit $\frac{m}{Z} = 30$ und 46 (NO und NO_2) detektiert, die bei der Zersetzung des Nitrat-Anions entstehen.

Entwässerungsversuch

Alle Entwässerungsversuche wurden im Vakuum durchgeführt. Da die Stärke des Vakuums bei der Messung des Massenspektrums vermutlich stärker war, wurden mehrere Versuche durchgeführt. Bei 130 °C und 160 °C zeigten die Produkte Ähnlichkeiten in den Diffraktogrammen. Es gelang schließlich, ein Produkt bei 175 °C und 180 °C darzustellen, dessen Diffraktogramm nur noch wenige Verunreinigungen zeigte. Auf Grund der Ungewissheit, ob es sich dabei um wasserfreies Sc-Nitrat handelt, wird diese in der vorliegenden Arbeit in Anführungszeichen gesetzt. Ein weiterer Versuch, der auf 185 °C geheizt wurde, zeigte im entsprechenden Diffraktogramm nur noch wenige breitere Reflexe, was auf eine Zersetzung hindeutet.

CHNS-Analyse

In **Tab. 16** sind die gemessenen und berechneten Werte der CHNS-Analyse von „ $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ “ aufgelistet sowie berechnete Werte für weitere Sc-Nitrate, die möglicherweise entstanden sein könnten.

Der gemessene N-Anteil des Produkts ist zu niedrig und passt nicht zu dem berechneten N-Anteil für ein wasserfreies Sc-Nitrat. Außerdem wird wieder, obwohl nicht erwartet, ein H-Anteil detektiert. Auch hier besteht die Möglichkeit, dass die Messwerte fehlerhaft sind, da diese erfahrungsgemäß je nach Alter der stationären Phase des Messgerätes sehr anfällig waren. Andererseits kann bei einer solch großen Abweichung in Betracht gezogen werden, dass es sich bei der Substanz auch um eine andere Verbindung handeln

könnte. Keine der anderen postulierten Verbindungen zeigt eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Werten.

Tab. 16: CHNS-Analyse von „Sc(NO₃)₃“ und berechnete Werte für mögliche Verbindungen.

	N [%] (berechnet)	H [%] (berechnet)	N [%] (gemessen)	H [%] (gemessen)
„Sc(NO ₃) ₃ “	18,19	-	11,26	1,08
Sc(NO ₃) ₃ · H ₂ O	16,88	0,81		
Sc(NO ₃) ₂ OH	15,06	0,54		
ScNO ₃ (OH) ₂	9,94	1,43		
Sc(O)NO ₃	11,39	-		

IR-Spektrum

Es wurde jeweils ein IR-Spektrum von Sc(NO₃)₃ · 5 H₂O und „Sc(NO₃)₃“ aufgenommen.

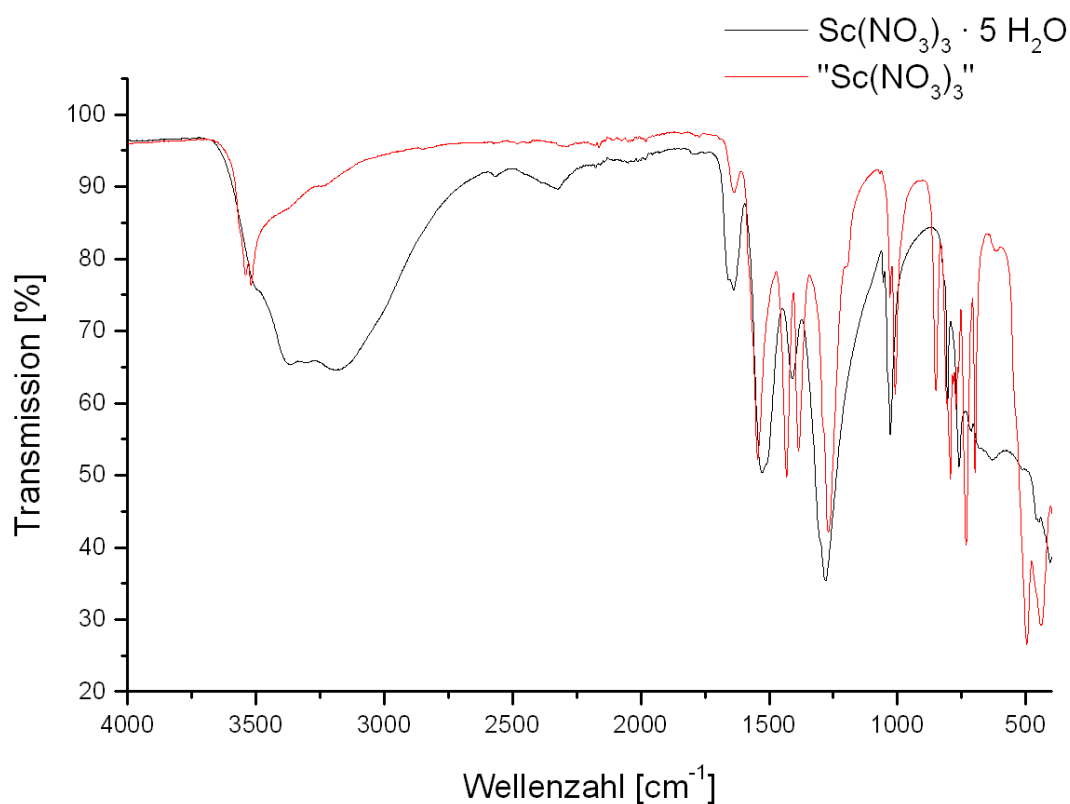


Abb. 39: IR-Spektren von Sc(NO₃)₃ · 5 H₂O (schwarz) und „Sc(NO₃)₃“ (rot).

Tab. 17: Zugeordnete IR-Banden von $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und „ $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ “; ν Streckschwingung, ν_{as} asymmetrische Streckschwingung, ν_{s} symmetrische Streckschwingung, δ Deformationsschwingung (2δ Obertonschwingung), ρ Planarschwingung^[46 – 48, 62, 63]; Intensität der Banden: stark (s), mittel (m), schwach (w); Form der Banden: breit (b), scharf/schmal (sp).

Zuordnung	Schwingungsbanden [cm^{-1}] $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Schwingungsbanden [cm^{-1}] „ $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ “
ν (O-H)	3350 – 3180 (m, b)	3541, 3518 (w, sp)
2δ (NO_3^-)	1640 (w, sp)	1637 (w, sp)
ν_{as} (NO_3^-)	1530 (m), 1410 (m), 1280 (s)	1545 (m), 1433 (m), 1385 (m), 1271 (s)
ν_{s} (NO_3^-)	1028 (m, sp)	1008 (m, sp)
-		850 (m, sp)
δ (NO_3^-)	804 (m, sp)	793 (m, sp)
ρ (NO_3^-)	761 (m, sp)	762 (m, sp)
ν (Sc-O) ?		732 (s, sp)
-		697 (m, sp)

In **Abb. 39** sind die IR-Spektren von $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und „ $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ “ dargestellt und in **Tab. 17** sind die einzelnen Banden ihren Schwingungen zugeordnet worden. Sowohl $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ als auch „ $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ “ zeigen beide die charakteristischen Schwingungsbanden des Nitrat-Moleküls. Dass es sich bei der neuen Verbindung nicht um Sc-Oxynitrat handelt, lässt sich gut durch das Fehlen der typischen Schwingungen bei ca. 1600 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} zeigen. Beim $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ist die über 3000 cm^{-1} liegende typische breite O-H-Schwingungsbande des Wassers zu sehen. Auch beim „ $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ “ findet sich eine O-H-Schwingungsbande, die allerdings an Intensität abgenommen hat und sich durch ihre scharfe Form von der des Edukts unterscheidet. Generell erzeugen OH-Gruppen mit Wasserstoffbrückenbindungen die typische starke Schwingungsbande zwischen 3600 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} ^[62]. Diese ist meistens sehr breit, kann allerdings auch in gewissen Wasserstoff-Brückenbindungen scharf sein^[62], so dass in diesem Fall auch keine genauere Eingrenzung möglich ist. Außerdem gibt es weitere Unterschiede in den Spektren: Die Bande bei 1410 cm^{-1} des Sc-Nitrat-Hydrats scheint sich beim „Sc-Nitrat“ in zwei Banden aufgespalten zu haben. Die neu hinzugekommenen Banden (in der Tabelle in blau) bei 850 cm^{-1} , 732 cm^{-1} und 697 cm^{-1} zeigen keine Übereinstimmung mit dem Sc-Nitrat-Hydrat. Die Bande bei 732 cm^{-1} passt gut zu einer Sc-O-Schwingung,

die auch bei $\text{Sc}(\text{OH})_3$ beobachtet wird^[63]. Die anderen beiden Banden lassen sich jedoch keiner Schwingung zuordnen.

Das IR-Spektrum von „ $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ “ besitzt Nitrat-Schwingungen und weitere Banden, was darauf hindeuten könnte, dass es sich hier nicht um das reine Sc-Nitrat handelt. Die O-H-Schwingungsbande könnte, ähnlich wie beim wasserfreien La-Nitrat, von Restwasser stammen oder sie deutet auf ein Sc-Nitrat-Hydrat hin. Da diese jedoch eine schärfere Form aufweist und es auch noch weitere neue Banden im Fingerprintbereich gibt, scheint auch ein Sc-Hydroxid-Nitrat wie etwa $\text{Sc}(\text{NO}_3)_2\text{OH}$ oder $\text{ScNO}_3(\text{OH})_2$ möglich.

Diffraktogramm

In **Abb. 40** ist das Diffraktogramm von „ $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ “ dargestellt, welches ein unbekanntes Reflexmuster aufweist. Auf Grund von Absorption hat das Diffraktogramm einen hohen Untergrund. Durch die geringere Intensität der Reflexe ist dieser zudem verrauscht.

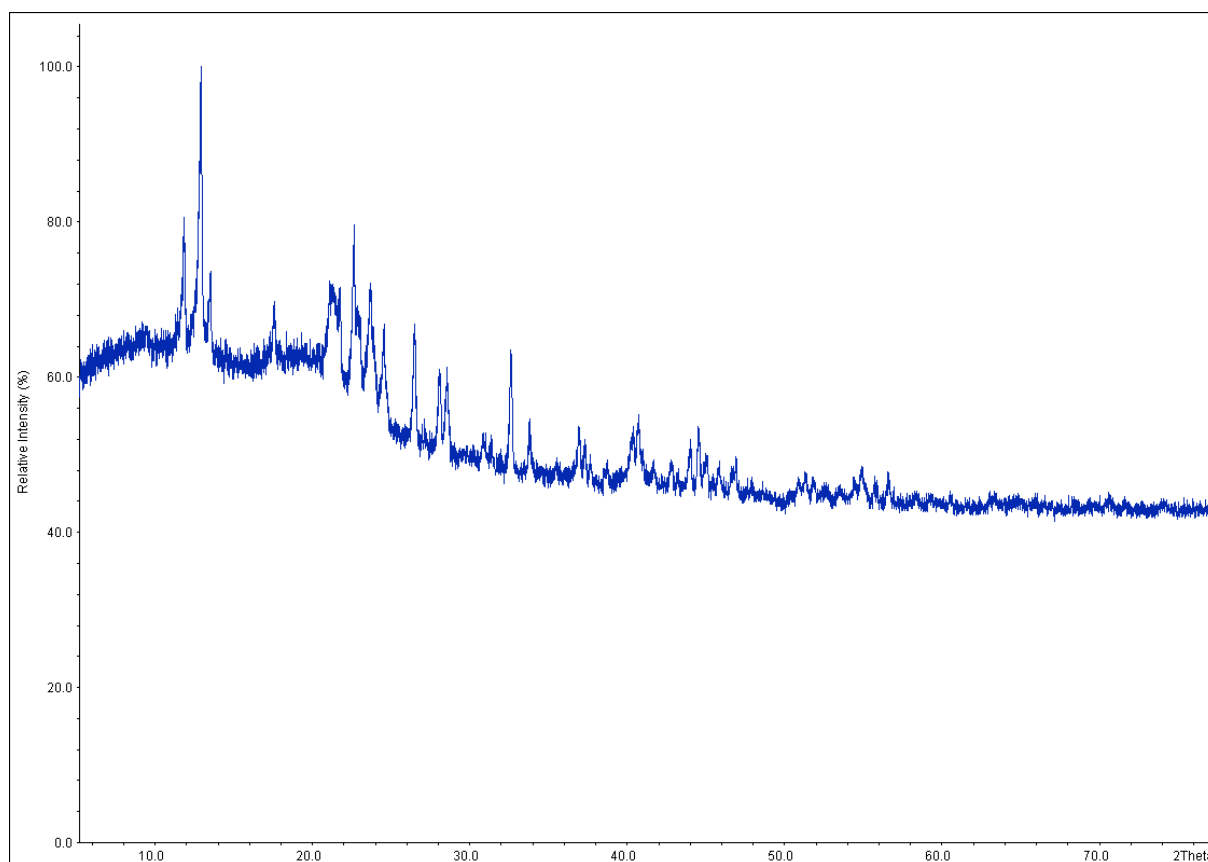


Abb. 40: Röntgenpulverdiffraktogramm ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie) von „ $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ “.

Synchrotron-Messung

In **Abb. 41** ist das am DELTA (Beamline BL09) aufgenommene hochaufgelöste Röntgenpulverdiffraktogramm von „Sc(NO₃)₃“ dargestellt.

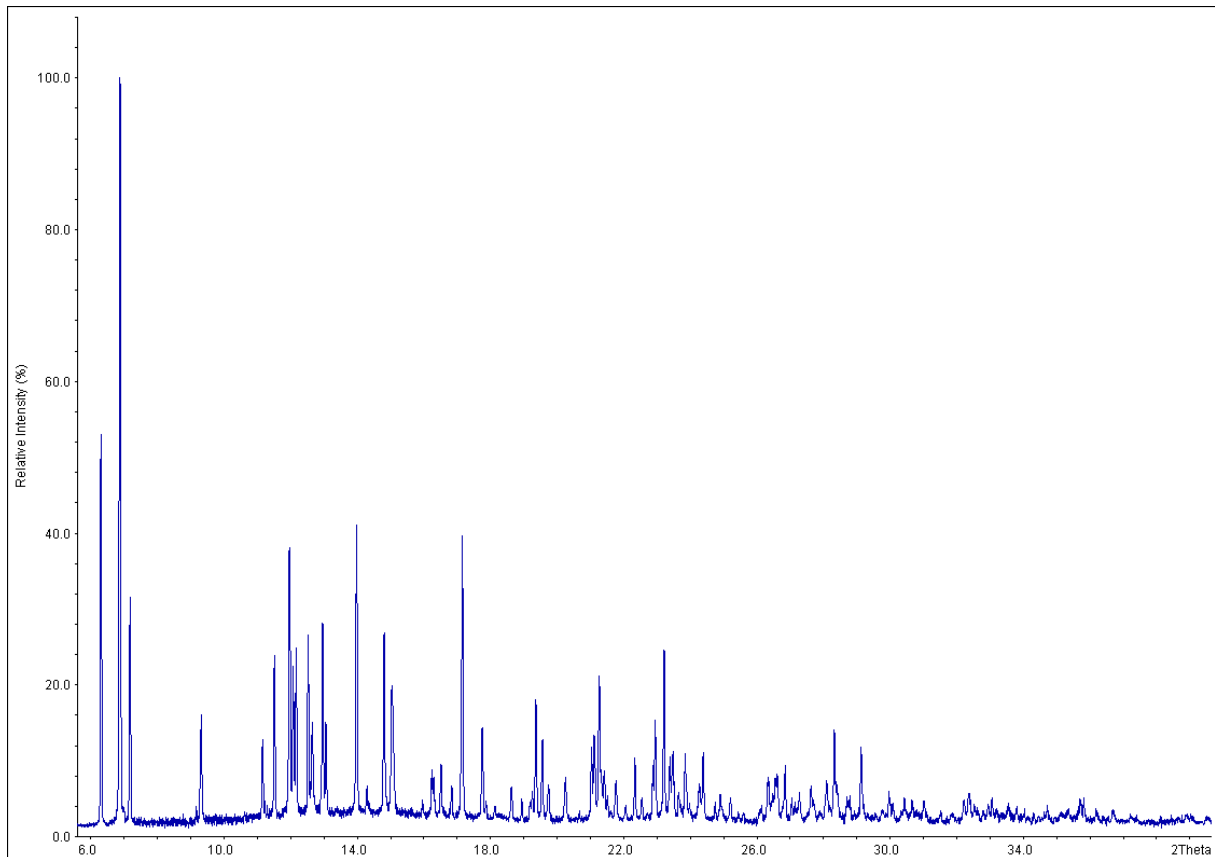


Abb. 41: Röntgenpulverdiffraktogramm ($\lambda = 0,8157 \text{ \AA}$) von „Sc(NO₃)₃“ (DELTA, Beamline BL09, Hochauflösung).

Das Diffraktogramm besitzt einen sehr geringen Untergrund. Es zeigt viele scharfe Reflexe und eine gute Aufspaltung dieser. Kleinere Verunreinigungen sind nur mit sehr schwachen Reflexen zu erkennen.

Indizierung

Die Indizierung des Diffraktogramms gelang, sowohl aus der Labor-Messung als auch aus der Synchrotron-Messung im monoklinen Kristallsystem. An Hand der hkl-Werte und mit Hilfe der International Tables for Crystallography^[50] konnte die Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) bestimmt werden. Es wurde in die Standardaufstellung $P2_1/c$ (Nr. 14) transformiert^[64] und erneut verfeinert. Die Anzahl der Formeleinheiten in der

Elementarzelle steht noch nicht fest, da hier auch über die Volumenberechnung bisher keine sinnvolle Lösung gefunden werden konnte.

Tab. 18: Zellparameter, Gütefaktoren und weitere Angaben der Indizierung und Verfeinerung von „Sc(NO₃)₃“; Messung: RT, DELTA, Beamline BL09, Hochauflösung, $\lambda = 0,8157 \text{ \AA}$.

„Sc(NO ₃) ₃ “			
Zellparameter:		Gütefaktoren:	
Kristallsystem	monoklin	Algorithmus	Visser/Louër
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	Anzahl der Reflexe	112
Z	?	einzelnd indiziert	67
a [Å]	8,5228(9)	2 θ zero [°]	-0,004(2)
b [Å]	13,637(2)	2 θ window [°]	0,02
c [Å]	8,8254(9)	FOM	290
β [°]	119,287(5)		
V [Å ³]	894,6(2)		

Die Indizierung gelang sowohl mit dem Algorithmus von *Visser* als auch mit dem von *Louër* mit einer sehr kleinen Nullpunktverschiebung von $-0,004(2)^\circ$. Es konnten von allen 112 Reflexen 67 einzeln indiziert werden, d. h., dass nur ein möglicher hkl-Wert dem entsprechenden Reflex zugeordnet werden konnte. Dies, der sehr klein gewählte 2 θ -Abweichungsbereich von $0,02^\circ$ und der hohe FOM-Wert von 290 untermauern die Richtigkeit der gefundenen Zelle.

Volumenberechnung

Das theoretische Volumen von Sc(NO₃)₃ sowie weiterer Sc-Nitrat-Verbindungen wurde, wie das des La(NO₃)₃, über Volumeninkremente^[54] berechnet. Das für Sc³⁺ angegebene Volumeninkrement ist:

$$V_{\text{mol}}(\text{Sc}^{3+}) = 2 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Nach Umrechnung folgt:

$$V(\text{Sc}^{3+}) = 3,3 \text{ \AA}^3$$

Schließlich ergibt sich zusammen mit dem Volumen des Nitrates (s. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$) ein theoretisch berechnetes Volumen für eine Formeleinheit $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$:

$$V(\text{Sc}(\text{NO}_3)_3) = V(\text{Sc}^{3+}) + 3 \cdot V(\text{NO}_3^-) = 163,2 \text{ \AA}^3$$

Es findet sich hier kein passendes Z, bei dem das indizierte und theoretisch berechnete Volumen für wasserfreies $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ ähnlich groß sind. Bei $Z = 5$ ist das theoretisch berechnete Volumen zu klein, bei $Z = 6$ ist es zu groß:

$$V_{\text{Ind}}(\text{„Sc}(\text{NO}_3)_3\text{“}) = 894,6(2) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 5: V_{\text{ber}}(\text{Sc}(\text{NO}_3)_3) = V(\text{Sc}(\text{NO}_3)_3) \cdot 5 = 816 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 6: V_{\text{ber}}(\text{Sc}(\text{NO}_3)_3) = V(\text{Sc}(\text{NO}_3)_3) \cdot 6 = 979,2 \text{ \AA}^3$$

Es wurden weitere SE-Nitrat-Verbindungen in Betracht gezogen und theoretische Volumina zum Vergleich berechnet. Für die Verbindungen mit H_2O und OH^- wurde das O^{2-} -Volumeninkrement^[54] verwendet:

$$V_{\text{mol}}(\text{O}^{2-}) = 11 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Nach Umrechnung folgt:

$$V(\text{O}^{2-}) = 18,3 \text{ \AA}^3$$

In **Tab. 19** sind die Volumina möglicher Sc-Nitrat-Verbindungen mit entsprechendem Z aufgelistet, welche eine ähnliche Größe wie das beobachtete Volumen $V_{\text{Ind}}(\text{„Sc}(\text{NO}_3)_3\text{“}) = 894,6(2) \text{ \AA}^3$ haben.

Tab. 19: Berechnete Volumina möglicher Sc-Nitrat-Verbindungen mit entsprechendem Z, dessen Volumina in der Größenordnung des indizierten Volumens liegen.

	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Z = 5)	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_2\text{OH}$ (Z = 7)	$\text{ScNO}_3(\text{OH})_2$ (Z = 10)	$\text{Sc}(\text{O})\text{NO}_3$ (Z = 12)
$V_{\text{ber}} [\text{\AA}^3]$	907,75	897,62	931,81	898,93

Gegen das Sc-Oxynitrat spricht jedoch das IR-Spektrum von „Sc(NO₃)₃“. Die Vorschläge mit einer ungeraden Anzahl an Formeleinheiten in der Elementarzelle ($Z = 5$ und $Z = 7$) sind äußerst unwahrscheinlich. Lediglich ScNO₃(OH)₂ hat mit $Z = 10$ einen Wert, welcher sich in der ICSD-Datenbank^[79] mehrfach finden lässt. Eine weitere Möglichkeit ist, dass es sich um eine Verbindung handelt, die keine dichte Packung bildet und sich somit kein sinnvolles theoretisches Volumen berechnen lässt.

Strukturlösungsversuch

Es gab mehrere Strukturlösungsversuche mit den Programmen *Endeavour* und *EXPO* mit verschiedenen Überlegungsansätzen. Auf Grund der Tatsache, dass die genaue Zusammensetzung der Sc-Nitrat-Verbindung und die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle unklar ist, konnte trotz der guten Messung mit Synchrotronstrahlung die Kristallstruktur bisher nicht gelöst werden.

2.2. Seltenerdmetall-Nitrat-Monohydrate

2.2.1 $SE(NO_3)_3 \cdot H_2O$, SE = Dy – Yb

Entwässerungsversuche

Wenn bei den Entwässerungsversuchen der SE-Nitrat-Hexahydrate die Temperaturen für die vollständige Entwässerung nicht hoch genug gewählt wurden, entstanden SE-Nitrat-Monohydrate. Dies gelang durch Entwässerung der entsprechenden $SE(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ im Vakuum für mehrere SE-Nitrat-Hydrate mit kleineren Kationen SE = Y, Dy – Lu: $Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$ konnte bei 140 °C und 160 °C dargestellt werden. $Dy(NO_3)_3 \cdot H_2O$, $Ho(NO_3)_3 \cdot H_2O$ und $Er(NO_3)_3 \cdot H_2O$ konnten bei 140 °C erhalten werden. $Tm(NO_3)_3 \cdot H_2O$ und $Yb(NO_3)_3 \cdot H_2O$ entstanden jedoch nicht phasenrein bei 140 °C sowie $Lu(NO_3)_3 \cdot H_2O$ mit noch stärkeren Verunreinigungen.

CHNS

In **Tab. 20** sind die CHNS-Analysen der SE-Nitrat-Monohydrate $SE(NO_3)_3 \cdot H_2O$ mit SE = Y, Dy – Tm aufgelistet.

Tab. 20: CHNS-Analysen von $SE(NO_3)_3 \cdot H_2O$, SE = Y, Dy – Tm.

	N [%] (berechnet)	H [%] (berechnet)	N [%] (gemessen)	H [%] (gemessen)	C [%] (gemessen)
$Y(NO_3)_3 \cdot 1 H_2O$	14,34	0,69	14	1,8	
$Dy(NO_3)_3 \cdot 1 H_2O$	11,46	0,55	11,4	0,9	
$Ho(NO_3)_3 \cdot 1 H_2O$	11,39	0,55	11,19	1,42	0,19
$Er(NO_3)_3 \cdot 1 H_2O$	11,32	0,54	8,17	1,33	0,18
$Tm(NO_3)_3 \cdot 1 H_2O$	11,27	0,54	15,67	1,07	
$Yb(NO_3)_3 \cdot 1 H_2O$	11,14	0,53	-	-	

Die gemessenen und berechneten N-Anteile von Y-, Dy- und Ho-Nitrat-Monohydrat stimmen gut überein. Anders als bei den wasserfreien SE-Nitraten wird hier ein H-Anteil erwartet. Die gemessenen H-Anteile liegen allerdings zu hoch. Auch hier kommen als Ursache geringe Verunreinigungen oder Fehler des Messgerätes in Frage. Außerdem wird beim Ho-Nitrat-Monohydrat noch ein geringer C-Anteil detektiert, der z. B. von

Verunreinigungen des Sn-Tiegels stammen könnte. Die gemessenen N-Anteile von Er- und Tm-Nitrat-Monohydrat zeigen keine Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Substanzen nicht phasenrein erhalten werden konnten. Da die Abweichungen jedoch enorm sind, muss es sich hier um einen gerätebedingten Fehler handeln.

Diffraktogramme

In **Abb. 42** sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der SE-Nitrat-Monohydrate $SE(NO_3)_3 \cdot H_2O$ mit $SE = Dy - Lu$ dargestellt.

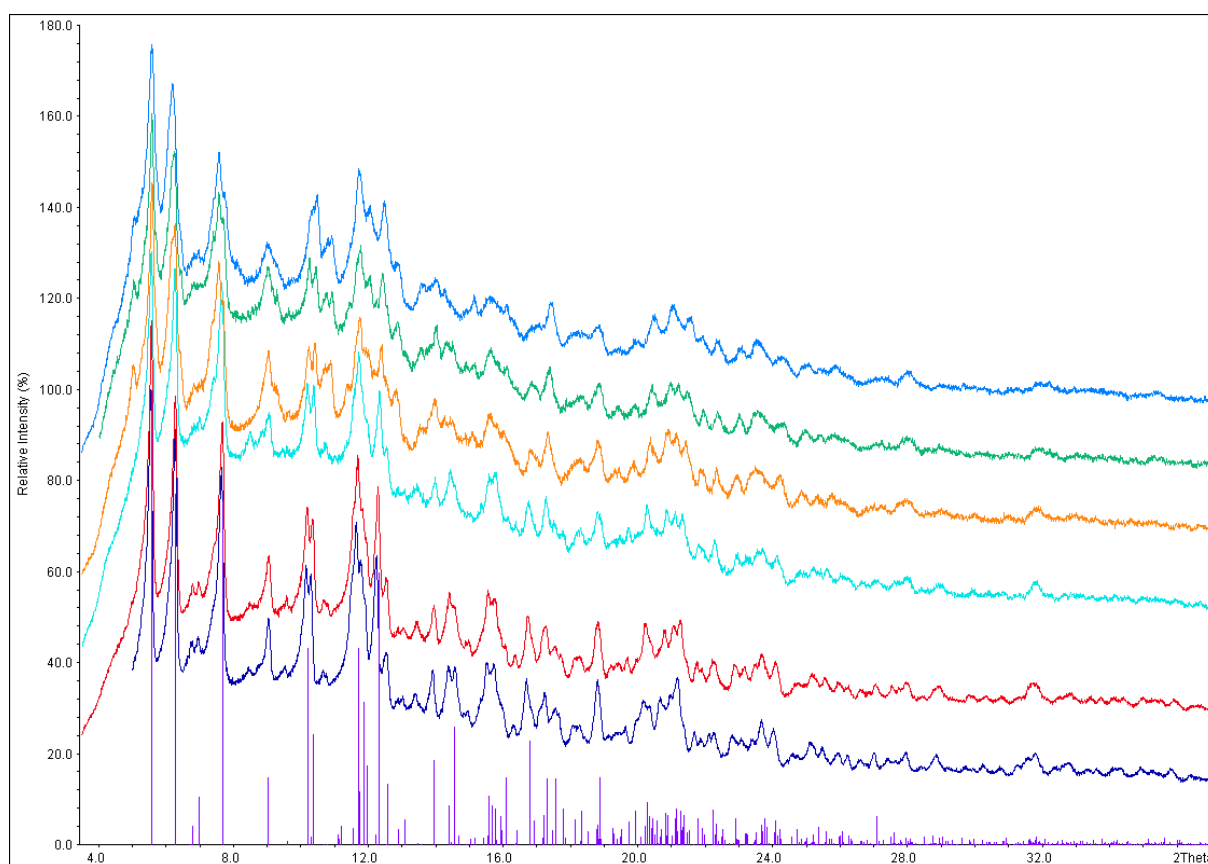


Abb. 42: Röntgenpulverdiffraktogramme (Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*) von $Dy(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (dunkelblau), $Ho(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (rot), $Er(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (türkis), $Tm(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (orange), $Yb(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (grün) und $Lu(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (mittelblau), theoretische Reflexlagen & -intensitäten von $Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (lila).

Die SE-Nitrat-Monohydrate $SE(NO_3)_3 \cdot H_2O$ mit $SE = Dy - Lu$ zeigen in ihren Diffraktogrammen ein sehr ähnliches Reflexmuster, welches mit dem des bereits literaturbekannten $Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$ übereinstimmt^[9]. Auch hier zeigt sich mit

abnehmendem Ionenradius eine Verschiebung der Reflexe zu größeren 2θ -Winkeln. Beim Vergleich der Diffraktogramme mit den theoretischen Reflexlagen und -intensitäten von Y-Nitrat-Monohydrat fällt auf, dass es einige kleinere Fremdreﬂexe gibt, welche bei den Verbindungen mit den kleineren Kationen stärker beobachtet werden. Dies lässt sich sehr gut durch die thermoanalytischen Untersuchungen erklären, da es für die Bildung der SE-Nitrat-Monohydrate keine stabilen Temperaturbereiche gibt.

Indizierungen und Rietveld-Verfeinerungen

Es wurden Röntgenpulverdiffraktogramme mit Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung gemessen. Die Indizierungen und Verfeinerungen für die SE-Nitrat-Monohydrate $SE(NO_3)_3 \cdot H_2O$ mit $SE = Dy - Yb$ gelangen triklin in $P\bar{1}$ (Nr. 2) isotyp zu dem schon bekannten $Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$ ⁹¹.

Dabei musste vor allem bei den Verbindungen mit den kleineren Kationen auf den Ausschluss der Fremdreﬂexe geachtet werden. Da $Er(NO_3)_3 \cdot H_2O$ als Flachpräparat mit Polyacetatfolie gemessen wurde und diese oft nicht lange genug dicht hielt (die Substanz ist hygroskopisch), zeigten sich hier besonders viele Fremdreﬂexe. Dies kann auch ein Grund sein, warum sich die Zellparameter und das Volumen von $Er(NO_3)_3 \cdot H_2O$ im Vergleich zu den anderen SE-Nitrat-Monohydraten nicht perfekt in die Reihe einfügen. Die beiden ersten Verbindungen mit $SE = Dy, Ho$ haben die wenigsten Verunreinigungen, und es konnten qualitativ gute Diffraktogramme erhalten werden. Dementsprechend wurden hier noch Rietveld-Verfeinerungen durchgeführt, die jeweils gut gelungen sind. Es wurden allerdings nur die Metall-Positionen und die isotropen Temperaturfaktoren U_{iso} zur Verfeinerung freigegeben. Die Nitrat-Positionen und die Wasserposition wurden von $Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$ übernommen und beibehalten. Sowohl bei den Indizierungen als auch bei den Rietveld-Verfeinerungen musste die Asymmetrie der Reflexe berücksichtigt werden. Die Einzeltabellen für die Indizierungen (S. 180 – S. 182) und Rietveld-Verfeinerungen (S. 211 – S. 214) sowie die dazugehörenden Abbildungen befinden sich im Anhang.

Auf Grund der Verunreinigungen und der breiten Reflexe ist die Indizierung des Diffraktogramms der Lu-Verbindung nicht geglückt. Wenn dieses jedoch mit den anderen Diffraktogrammen verglichen wird, kann man die große Ähnlichkeit deutlich erkennen.

Zellparameter

In **Tab. 21** sind die Zellparameter der SE-Nitrat-Monohydrate aus den Indizierungen bzw. den Rietveld-Verfeinerungen zum Vergleich aufgelistet. Die Volumina der SE-Nitrat-Monohydrate $\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nehmen innerhalb der Fehlergrenzen entsprechend der Lanthanidenkontraktion ab. Eine Ausnahme bildet $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dessen Volumen zu gering ist. Dies liegt vermutlich an der erschwerten Anpassung des Diffraktogramms für die Indizierung, da die Substanz nicht phasenrein war. Das Volumen des literaturbekannten Y-Nitrat-Monohydrats liegt analog den SE-Nitraten zwischen den Volumina von Ho- und Er-Nitrat-Monohydrat. Nur die Rietveld-verfeinerten SE-Nitrat-Monohydrate zeigen entsprechend den Erwartungen bei den Gitterkonstanten a, b, c eine Verringerung.

Tab. 21: Zellparameter von $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[9]; Zellparameter erhalten aus den Rietveld-Verfeinerungen der $\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit SE = Dy & Ho; Zellparameter erhalten aus den Indizierungen und Verfeinerungen der $\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit SE = Er – Yb.

$\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb
a [Å]	7,4114(4)	7,3971(3)	7,388(1)	7,35(2)	7,42(1)	7,400(7)
b [Å]	7,9463(4)	7,9066(2)	7,889(1)	7,82(1)	7,80(2)	7,828(6)
c [Å]	8,2502(5)	8,2252(3)	8,204(2)	8,16(1)	8,205(9)	8,180(6)
α [°]	64,472(4)	64,474(2)	64,43(2)	64,68(6)	64,02(9)	64,32(4)
β [°]	70,581(4)	70,756(2)	70,90(1)	71,11(8)	71,2(1)	71,18(4)
γ [°]	62,620(3)	62,745(2)	62,74(1)	63,02(8)	62,40(8)	62,78(6)
V [Å ³]	383,83(4)	380,62(2)	378,4(2)	373(2)	374(2)	375,2(7)

Strukturbeschreibung

$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ (Formeleinheiten pro Elementarzelle). Die Koordinationssphäre des Dy-Kations und die verbrückenden Koordinationen der Nitrat-Anionen sind in **Abb. 43** dargestellt.

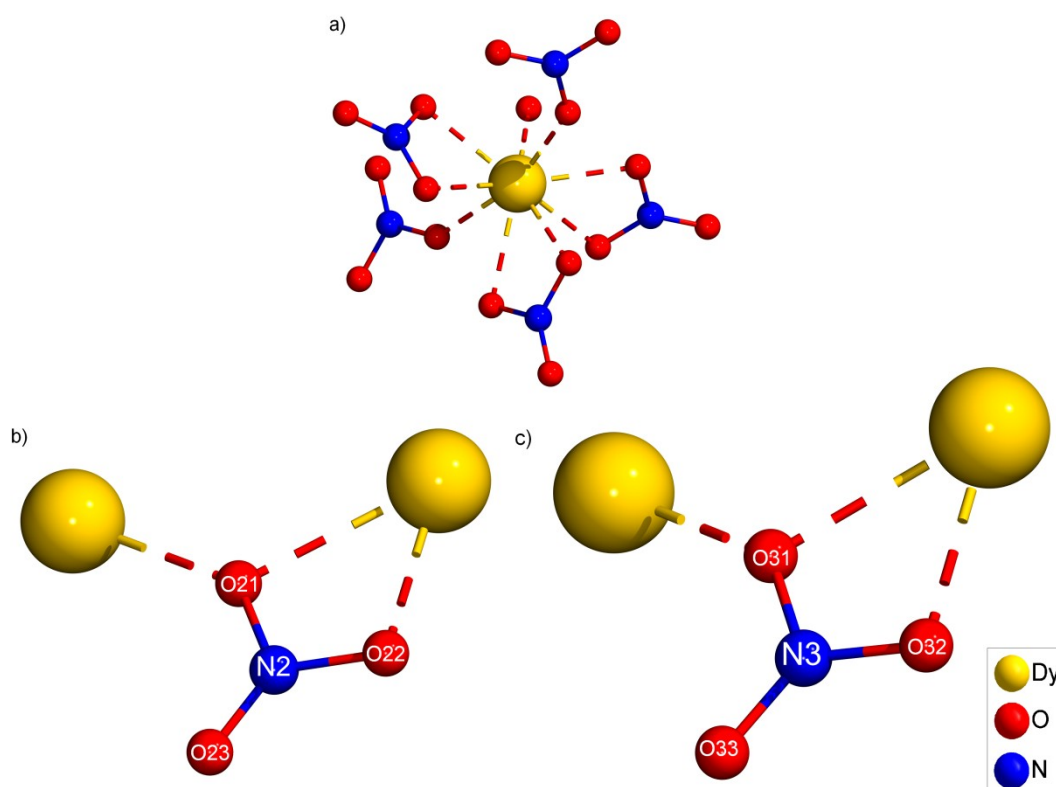


Abb. 43: Koordinationsumgebung von Dy^{3+} (a) und verbrückende Koordination von NO_3^- (b, c).

Es gibt eine Dy-Position, drei Nitrat-Positionen^[9] und eine Wasser-Position (OW)^[9] in der asymmetrischen Einheit. Die H-Positionen des Wasser-Moleküls konnten nicht bestimmt werden^[9]. Das O-Atom des Wassers sowie die O-Atome der Nitrat-Anionen koordinieren an das Dy-Kation. Die Koordinationszahl von Dy beträgt $\text{KZ} = 9$ (a). Drei Nitrat-Anionen koordinieren bidentat-chelatisierend, zwei monodentat sowie das Wasser ebenfalls monodentat.

Die Verknüpfung der Dy-Kationen (b, c) entlang der kristallographischen b-Achse erfolgt über zwei Nitrat-Anionen (N2, O21, O22, O23 und N3, O31, O32, O33), welche jeweils tridentat-chelatisierend koordinieren. Dabei nimmt ein O-Atom (O23 und O33) der Nitrat-Anionen nicht an der Koordination teil. Das Nitrat-Anion (N1, O11, O12, O13), welches bidentat-chelatisierend an das Dy-Kation koordiniert, beteiligt sich nicht an der verbrückenden Koordination.

In **Abb. 44** ist die Elementarzelle von $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dargestellt.

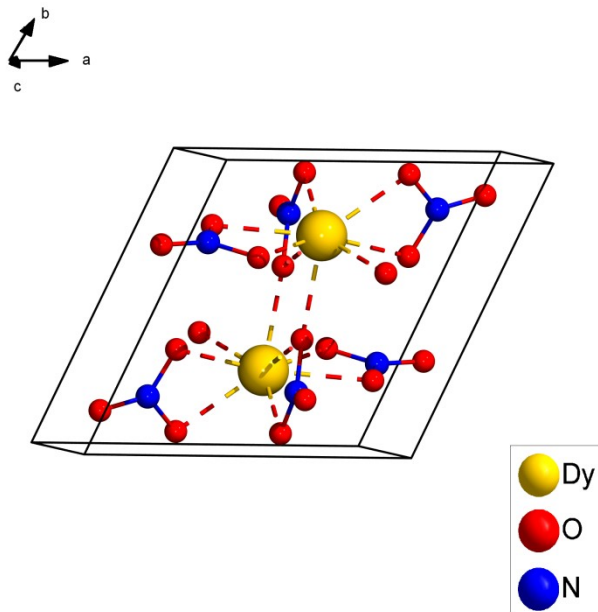


Abb. 44: Elementarzelle von $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

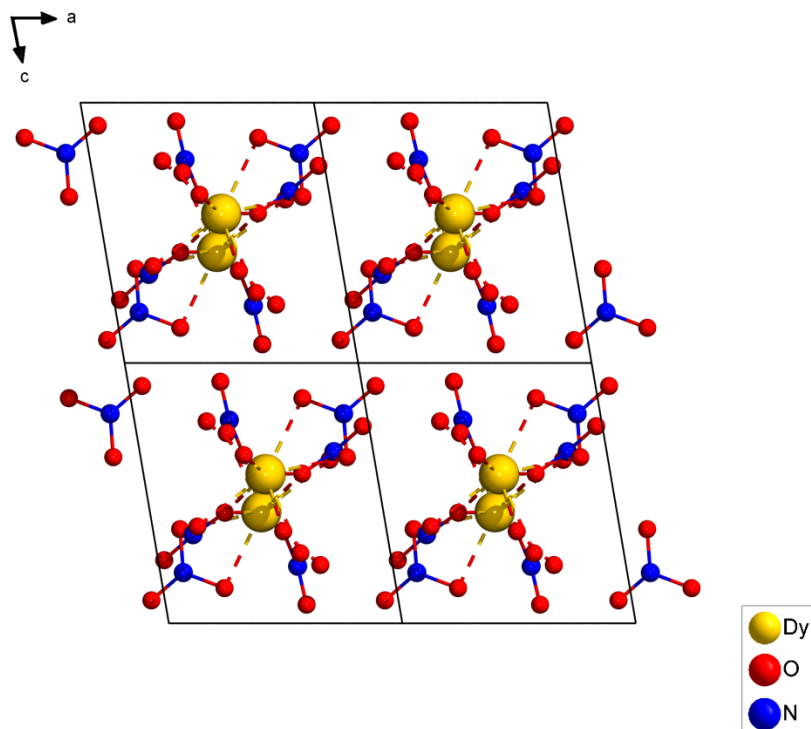


Abb. 45: Blick entlang der b-Achse auf die Ketten von $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

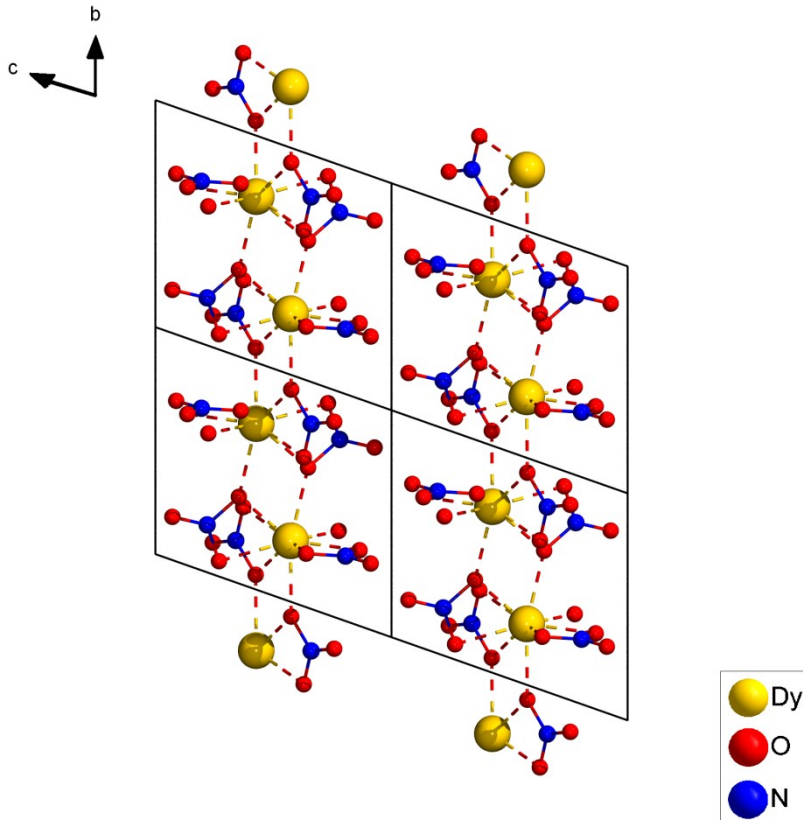


Abb. 46: Blick entlang der a -Achse, Kettenstruktur in $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Richtung der b -Achse.

In **Abb. 45** und **Abb. 46** lassen sich schließlich Ketten erkennen, die sich entlang der b -Achse ausbilden. Die Dy-Kationen sitzen dabei abwechselnd leicht versetzt und werden von Nitrat-Anionen verbrückt. Die Nitrats benachbarter Ketten sitzen versetzt, so dass sie abwechselnd ineinander greifen und damit den Raum gut ausfüllen. Beim Y-Nitrat-Monohydrat werden außerdem noch Wasserstoff-Brückenbindungen diskutiert, welche zwischen den Ketten bestehen^[9] können.

2.3. Wasserfreie Seltenerdmetall-Acetate

Bei Entwässerungsversuchen von $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ konnten wasserfreie SE-Acetate als Pulver dargestellt werden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme (s. Anhang S. 233, S. 241 – S. 242) der SE-Acetate $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit $\text{SE} = \text{Sc}, \text{La}, \text{Nd}$ und $\text{Tm} - \text{Lu}$ zeigen Übereinstimmungen mit den schon aus Einkristallen bekannten Kristallstrukturen.

Die SE-Acetate $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit $\text{SE} = \text{Sc}, \text{La}$ und Nd konnten durch Entwässerung bei 220°C im Vakuum über Nacht erhalten werden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigten jeweils eine Übereinstimmung mit dem Sc-Acetat-Typ, La-Acetat-Typ und Nd-Acetat-Typ. Beim $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ stellte sich heraus, dass das als Hydrat gekaufte Sc-Acetat schon wasserfrei war (s. Anhang S. 233). Das Diffraktogramm von $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ zeigte allerdings vor allem im mittleren 2θ -Bereich im Vergleich mit dem theoretischen Diffraktogramm Unterschiede in den Intensitäten. Auch $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ wurde zur Entwässerung im Vakuum über Nacht auf 220°C erhitzt. Dabei entstand allerdings nur CeO_2 (s. Anhang S. 241).

Die SE-Acetate $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit $\text{SE} = \text{Tm} - \text{Lu}$ konnten durch Entwässerung bei 240°C im Vakuum über Nacht sowie durch Entwässerung bei ca. 250°C im Ar-Strom über Nacht erhalten werden. Die Diffraktogramme zeigen eine Übereinstimmung mit dem Lu-Acetat-Typ. In den DTA/TG-Analysen der SE-Acetate $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit $\text{SE} = \text{Tm} - \text{Lu}$ zeigte sich im Bereich der wasserfreien Verbindungen jeweils ein endothermes Signal, welches bei $\text{Tm}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ allerdings kaum zu sehen ist. Dies lässt sich durch die Phasenumwandlung in den höhersymmetrischen Sc-Acetat-Typ erklären^[32]. Weitere Heizversuche, die bei Temperaturen oberhalb dieses Signals durchgeführt wurden, bestätigen auf Grund von Röntgenpulverdiffraktogrammen, dass es sich dabei um eine reversible Phasenumwandlung handelt.

2.3.1 $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (La-Acetat-Typ)

DTA/TG-Messung

Die DTA/TG-Messung von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ befindet sich im Anhang (s. 167). Der typische Verlauf der DTA/TG-Analysen der SE-Acetat-Hydrate wird in den nächsten beiden Kapiteln genauer erläutert. Von 195 °C bis 265 °C existiert beim $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ein stabiler Temperaturbereich in der TG-Kurve mit einem Massenanteil, der sich dem wasserfreien $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ zuordnen lässt.

Entwässerungsversuch

Zur Entwässerung wurde $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ jedoch nur analog zu den Entwässerungsversuchen der anderen SE-Acetate im Vakuum über Nacht auf 220 °C erhitzt.

Diffraktogramm

In **Abb. 47** ist das Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ aufgetragen. Dieses besitzt trotz mehrerer Stunden Messzeit ein mäßiges Signal-Rausch-Verhältnis.

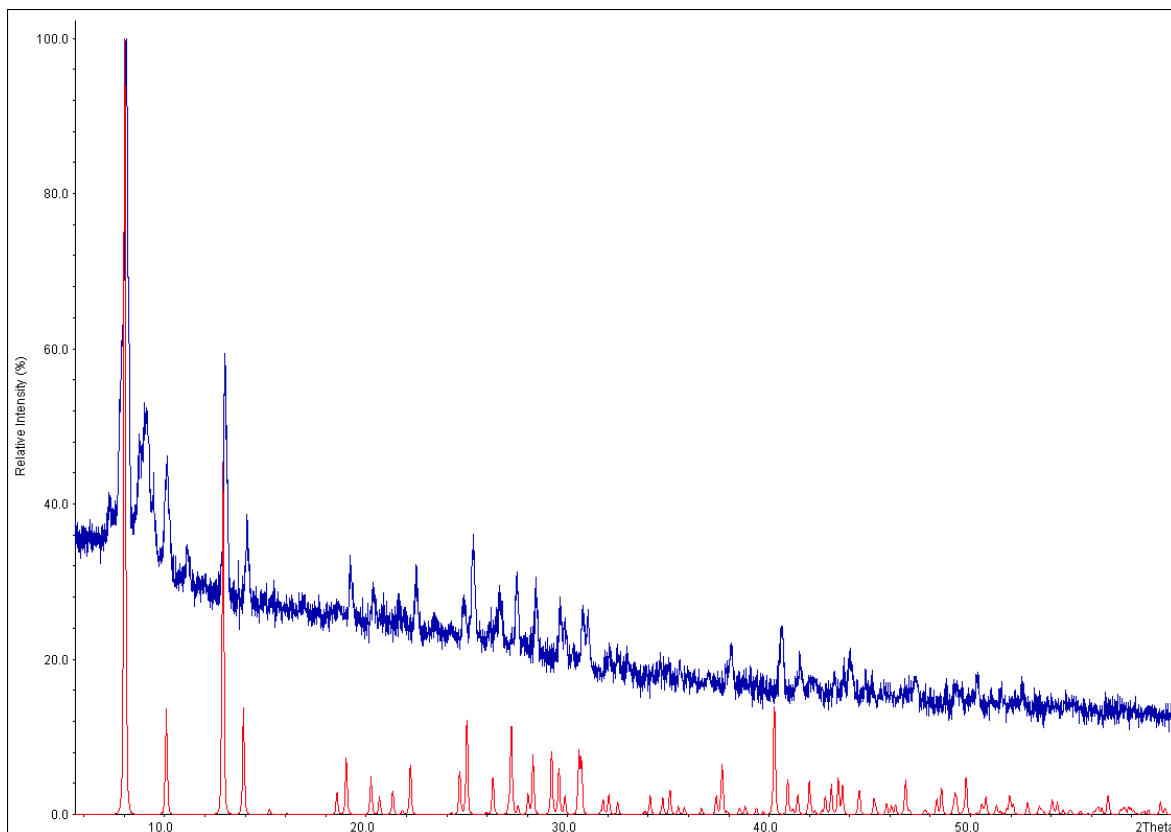


Abb. 47: Röntgenpulverdiffraktogramm ($\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, *STOE Stadi P*, FP) von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (dunkelblau), theoretisches Diffraktogramm von $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (rot)^[29].

Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt dabei nicht, wie zuerst erwartet, eine Übereinstimmung mit dem Pr-Acetat-Typ^[30]. Stattdessen lässt sich erkennen, dass $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ im La-Acetat-Typ^[29] vorliegt, dessen Struktur bisher nur von $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ bekannt ist. Beim Vergleich des Diffraktogramms von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit dem theoretischen Diffraktogramm von $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ lässt sich auf Grund des kleineren Kations wie erwartet eine leichte Verschiebung der Reflexe zu größeren Winkeln beobachten. $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, welches nun als Pulver durch Entwässerung des Hydrates dargestellt wurde, zeigt also eine andere Kristallstruktur als Einkristalle, welche aus einer Schmelze von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ in $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ dargestellt wurden^[30]. Es können mehrere Fremdreflexe beobachtet werden. Besonders auffällig ist der größere und breitere Reflex bei ca. 9° .

Indizierung und Rietveld-Verfeinerung

Das Diffraktogramm (Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) konnte isotyp zu dem schon bekannten $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ ^[29] trigonal in $R\bar{3}$ (Nr. 148) indiziert und verfeinert werden. Die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle beträgt $Z = 18$.

Die Rietveld-Verfeinerung ist in **Abb. 48** zu sehen. Die Zellparameter, Atomkoordinaten, isotropen Temperaturfaktoren U_{iso} , Gütefaktoren und weitere Angaben sind in **Tab. 22** aufgelistet. Die Anpassung des berechneten Diffraktogramms an die gemessenen Datenpunkte ist zufriedenstellend gelungen. Allerdings gibt es Abweichungen in der Differenzlinie sowie einen R_{Bragg} -Wert von ca. 16 %. Einige Fremdreflexe wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten. Für das Acetat-Molekül wurden die C-C-Bindungslängen auf 1,49(3) Å, die von C-O auf 1,28(2) Å und die Bindungswinkel O-C-O auf $120(1)^\circ$ festgelegt (soft constraints). Die isotropen Auslenkungsparameter (U_{iso}) aller C- und O-Atome wurden aneinandergeschnitten (constraints). Auf Grund der mäßigen Qualität des Diffraktogramms konnte trotz der Benutzung von soft constraints keine Freigabe der Atompositionen der Acetate erfolgen, da sonst keine Konvergenz in der Rechnung erreicht werden konnte. Deshalb wurden die Atompositionen der Acetate von $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ beibehalten.

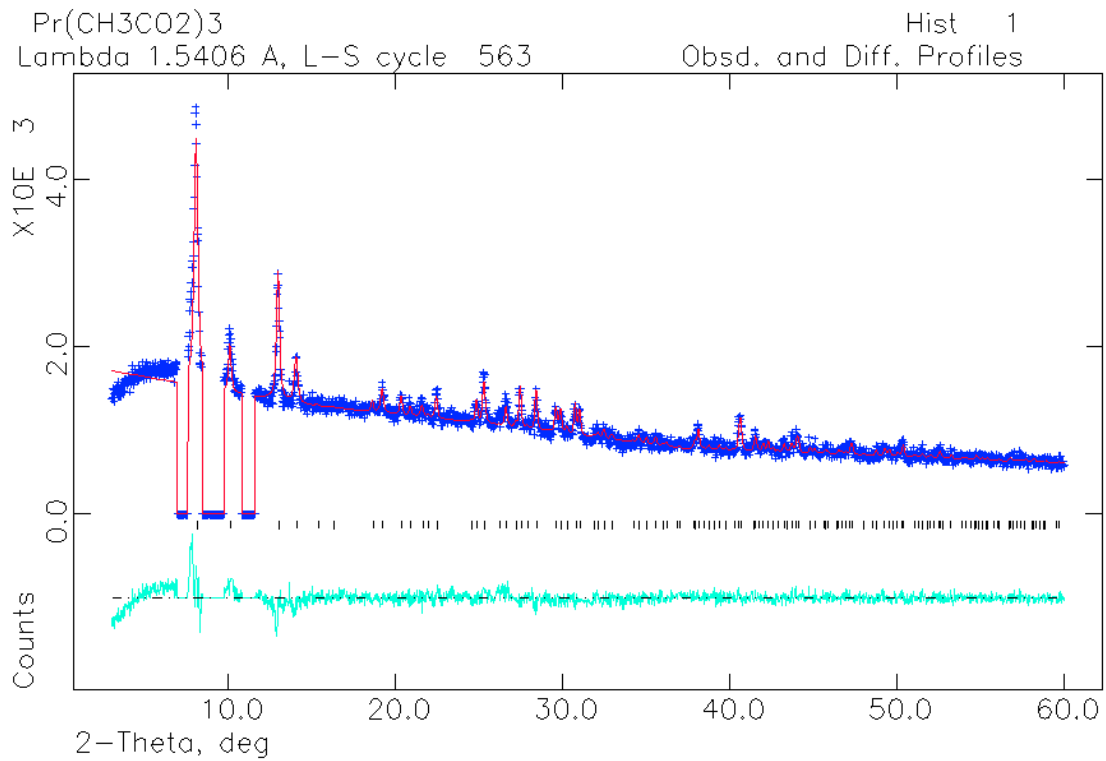


Abb. 48: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu-K α_1 -Strahlung, *STOE Stadi P*, FP) von Pr(CH₃CO₂)₃; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze I), Differenzlinie (türkis); einige Fremdreflexe wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Tab. 22: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von Pr(CH₃CO₂)₃; U_{iso}(C, O) constrained, Bindungslängen C–C auf 1,49(3) Å, C–O auf 1,28(2) Å und Bindungswinkel O–C–O auf 120(1)° soft constrained; Messung: RT, *STOE Stadi P*, Cu-K α_1 -Strahlung.

Pr(CH₃CO₂)₃			
Zellparameter:		Gütefaktoren:	
Kristallsystem	trigonal	Anzahl verfeinerter Parameter	23
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr. 148)	Anzahl der Reflexe	288
Z	18	R(F ²)	0,2734
a [Å]	21,69(5)	R _p	0,0673
c [Å]	9,81(2)	wR _p	0,0948
V [Å ³]	3998(18)	R _{Bragg}	0,1618

Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å²]
Pr	0,41(1)	0,01(2)	0,47(3)	0,1(1)
C1	0,7583	0,5852	0,3625	0,1(3)
C11	0,0964	0,9065	0,0889	0,1(3)
O1	0,8562	0,7013	0,0345	0,1(3)
O2	0,2196	0,9632	0,0372	0,1(3)
C2	0,2747	0,3604	0,2305	0,1(3)
C22	0,1637	0,7589	0,2472	0,1(3)
O3	0,3148	0,3607	0,3215	0,1(3)
O4	0,0596	0,7374	0,1276	0,1(3)
C3	0,1377	0,5600	0,3902	0,1(3)
C33	0,1191	0,0725	0,3248	0,1(3)
O5	0,7329	0,1806	0,0796	0,1(3)
O6	0,4383	0,1615	0,0720	0,1(3)

Zellparameter

Zum Vergleich von Pr(CH₃CO₂)₃ mit La(CH₃CO₂)₃ und Ce(CH₃CO₂)₃ sind in **Tab. 23** deren Zellparameter zusammen aufgelistet worden.

Tab. 23: Vergleich der Zellparameter von Pr(CH₃CO₂)₃ aus der Rietveld-Verfeinerung mit den Zellparametern von La(CH₃CO₂)₃ und Ce(CH₃CO₂)₃^[29].

	La(CH₃CO₂)₃	Ce(CH₃CO₂)₃	Pr(CH₃CO₂)₃
a [Å]	22,030(5)	21,841(3)	21,69(5)
c [Å]	9,871(3)	9,838(2)	9,81(2)
V [Å³]	4149(2)	4065(2)	3998(18)

In Übereinstimmung mit der Lanthanidenkontraktion nehmen alle Kanten und das Volumen der Elementarzelle ab.

Strukturbeschreibung

$\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (La-Acetat-Typ) kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit $Z = 18$ (Formeleinheiten pro Elementarzelle). Die Koordinationssphäre des Pr-Kations und die verbrückende Koordination der Acetat-Anionen sind in **Abb. 49** dargestellt.

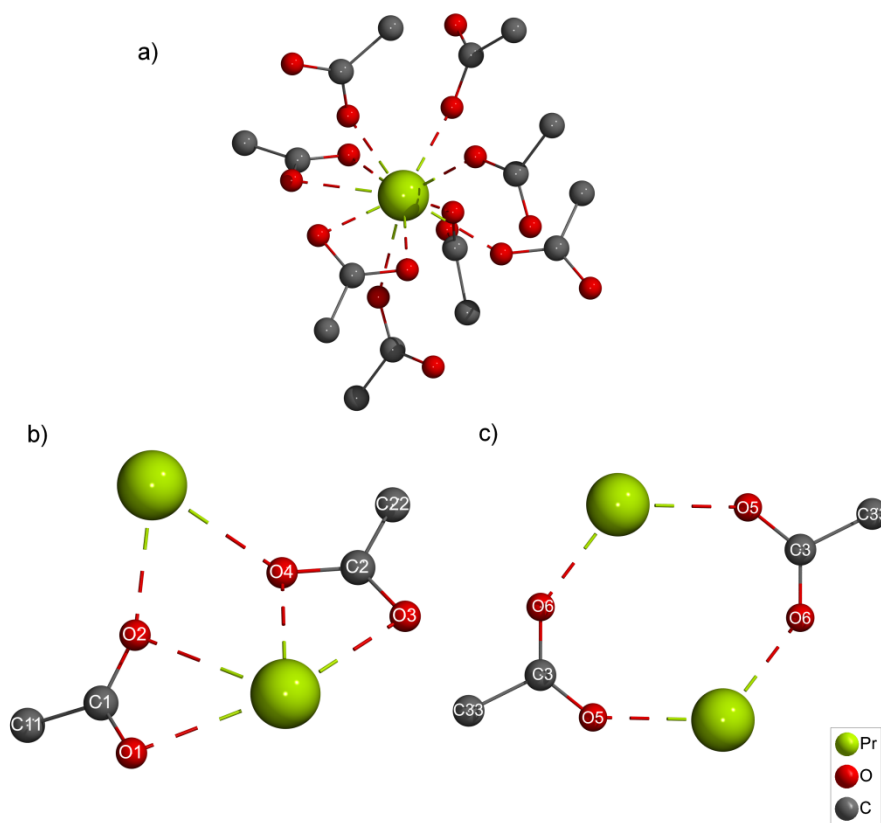


Abb. 49: Koordinationsumgebung von Pr^{3+} **(a)**, verbrückende Koordination von CH_3CO_2^- **(b, c)**.

Es gibt eine Pr-Position und drei unterschiedliche Acetat-Positionen (C1, C11, O1, O2; C2, C22, O3, O4; C3, C33, O5, O6) in der asymmetrischen Einheit. Die H-Positionen der Methyl-Gruppen der Acetat-Anionen konnten nicht bestimmt werden. Die O-Atome der Carboxylat-Funktion der Acetat-Anionen koordinieren an das Pr-Kation. Die Koordinationszahl von Pr ist $\text{KZ} = 10$ **(a)**. Davon koordinieren zwei Acetat-Anionen bidentat-chelatisierend und die restlichen sechs Acetat-Anionen monodentat.

Die Verknüpfung der Pr-Kationen **(b)** erfolgt über tridentat-chelatisierende Acetat-Anionen (C1, C11, O1, O2 und C2, C22, O3, O4). Zudem werden die Pr-Kationen durch das Acetat-Anion (C3, C33, O5, O6) verknüpft **(c)**, deren O-Atome nur monodentat an das nächste Pr-Kation koordinieren. In Folge dessen bilden sich dimere Baueinheiten.

In **Abb. 50** ist die Elementarzelle von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ dargestellt. Dort lässt sich erkennen, dass die Pr-Kationen in einem 12-gliedrigen Kreis angeordnet sind und sich Hohlräume bilden, in deren Zentren sich das Inversionszentrum^[29] befindet. In diese Hohlräume ragen die Methylgruppen der Acetat-Anionen hinein.

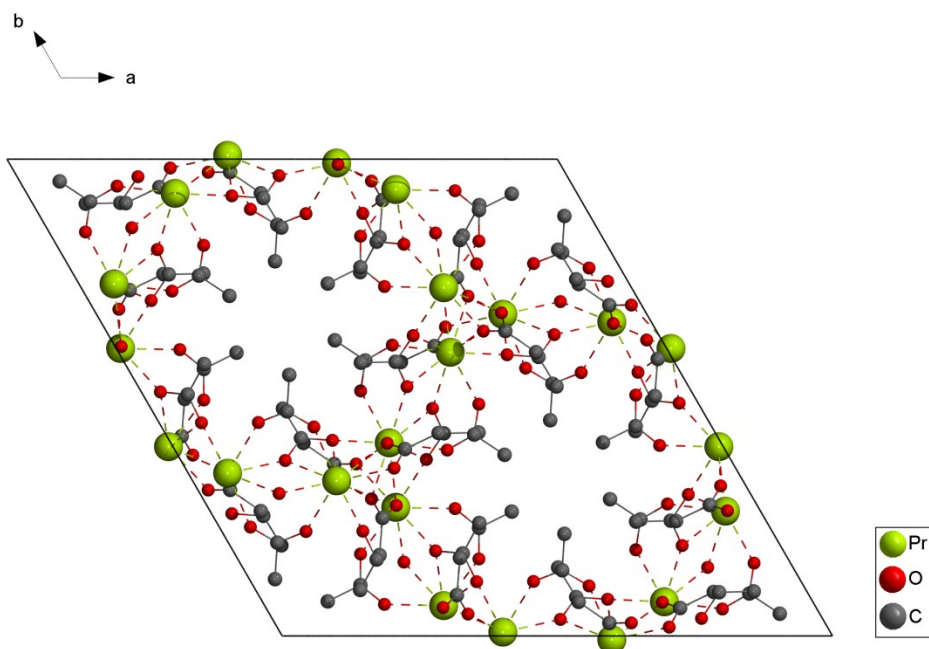


Abb. 50: Elementarzelle von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$.

Abb. 51 und **Abb. 52** zeigen schließlich die Kristallstruktur von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ in verschiedenen Blickrichtungen.

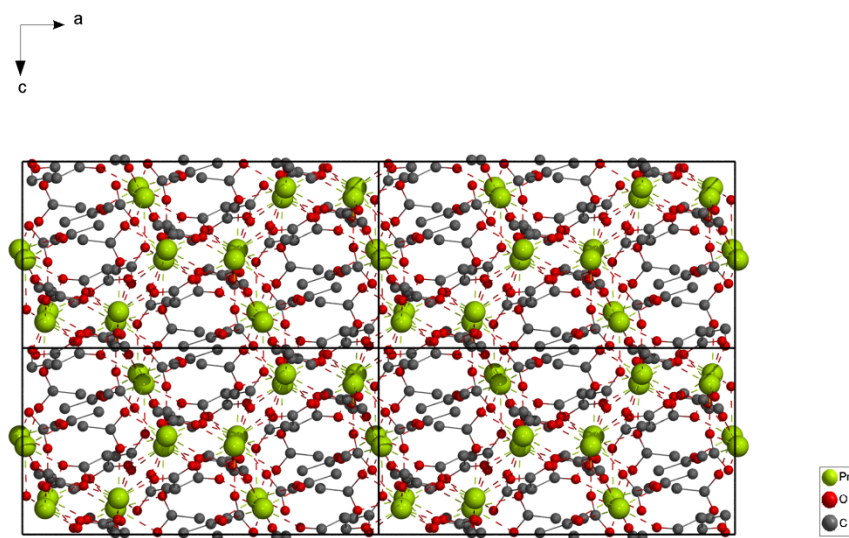


Abb. 51: Kristallstruktur von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit Blickrichtung entlang der b-Achse.

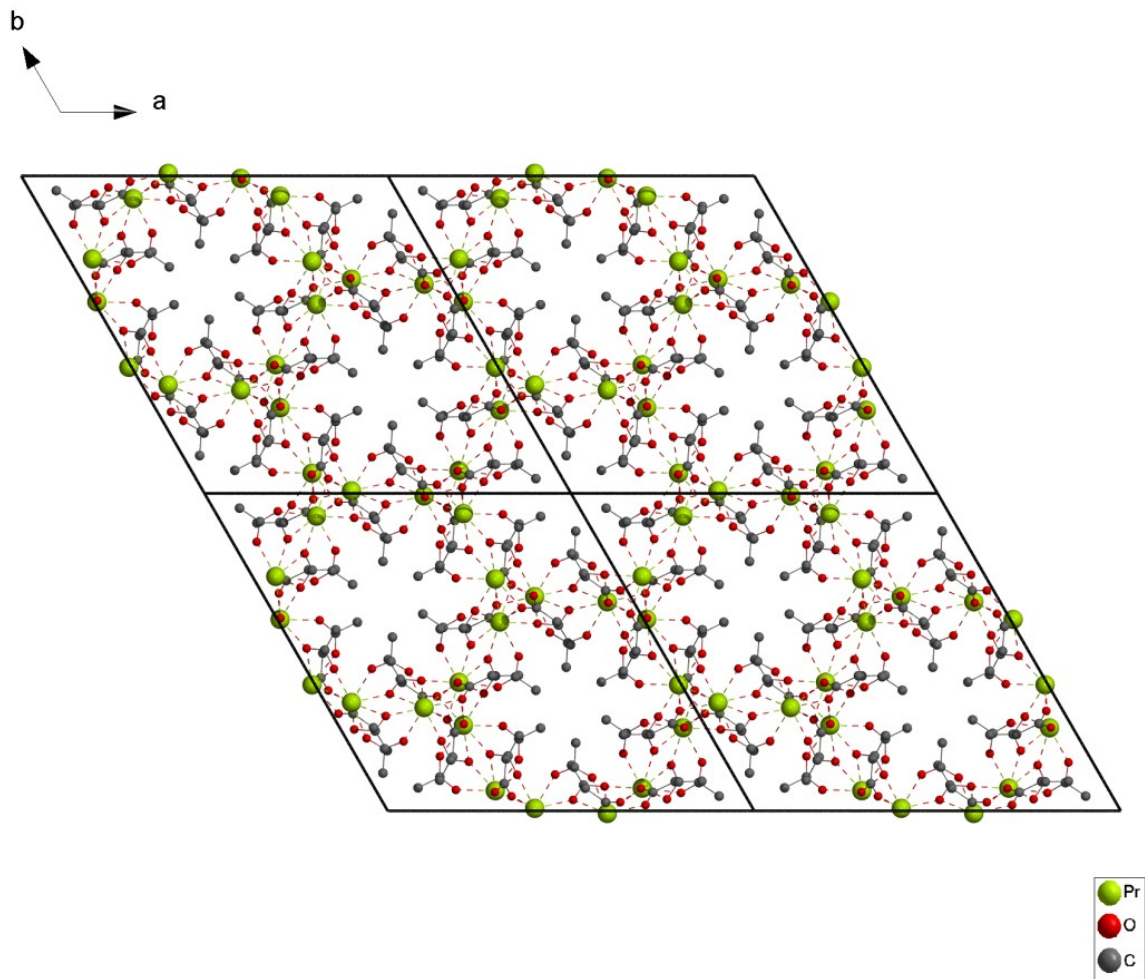


Abb. 52: Kristallstruktur von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit Blickrichtung entlang der c -Achse.

Es bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk mit Kanälen entlang der kristallographischen c -Achse aus.

2.3.2 $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, SE = Y, Sm – Er (Ho-Acetat-Typ II)

DTA/TG-Messungen

In **Abb. 53** ist als Beispiel die DTA/TG-Messung von $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ abgebildet:

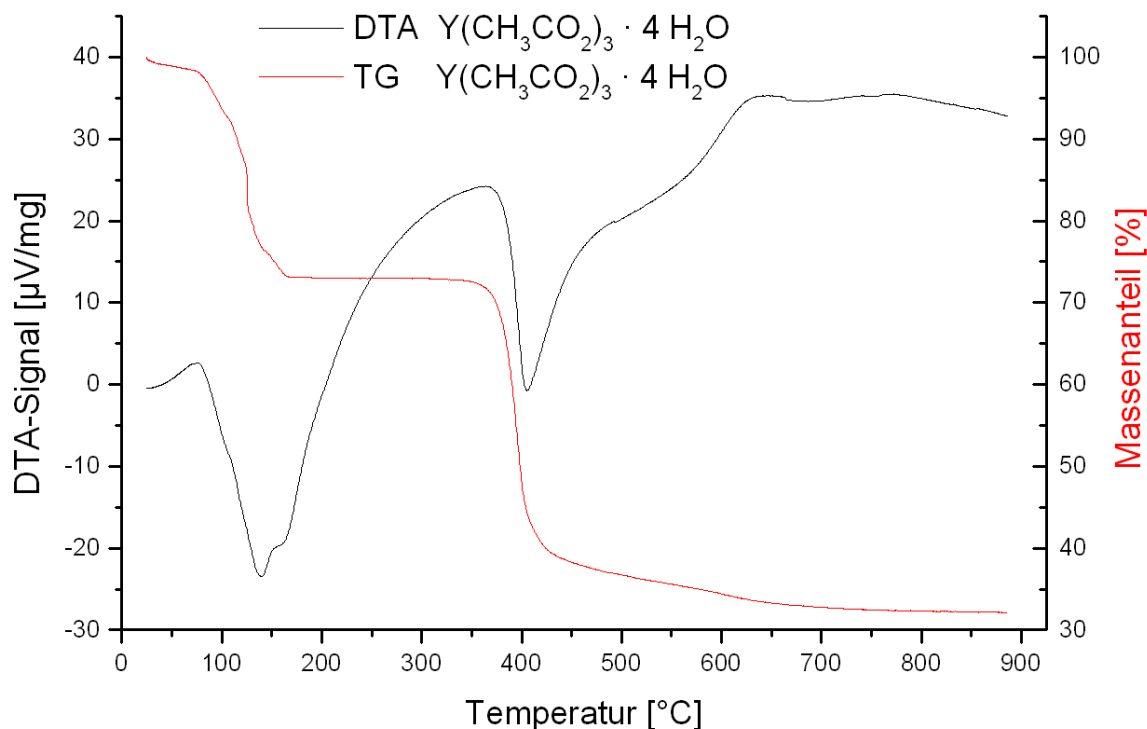


Abb. 53: DTA/TG-Analyse von $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Die DTA-Kurve zeigt ein endothermes Signal bei ca. 140 °C mit einer Schulter bei ca. 160 °C. Entsprechend dazu lässt sich in der TG-Kurve ein flacherer Verlauf der TG-Kurve zwischen ca. 140 °C und 170 °C beobachten, der sich einer Teilentwässerung zuordnen lässt. Der stabile Temperaturbereich von ca. 170 °C – 350 °C lässt sich der vollständigen Entwässerung zuweisen und zeigt einen Massenanteil von 73,1 %. Der theoretische Massenanteil für die wasserfreie Verbindung, ausgehend von $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, beträgt 78,7 %. Diese Abweichung lässt sich durch einen leicht erhöhten Wassergehalt erklären. Auf Grund der hygroskopischen Eigenschaft des Y-Acetats ist es durchaus möglich, dass der Wassergehalt variieren kann.

Auch die weiteren Verbindungen $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mit SE = Sm – Er weisen in den DTA/TG-Analysen unterschiedliche Wassergehalte auf. Sie zeigen eine kleine Zwischenstufe bei der Entwässerung, mit Ausnahme von $\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, welches noch mehr Zwischenstufen besitzt, sowie einen stabilen Temperaturbereich für die wasserfreie Verbindung.

Die weiteren DTA/TG-Messungen von $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{SE} = \text{Sm} - \text{Er}$ befinden sich im Anhang (S. 172 – S. 174) bzw. die von $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ im nächsten Kapitel (S. 95). Dabei zeigt die TG-Kurve von $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bei ca. $190^\circ\text{C} - 315^\circ\text{C}$ und die TG-Kurve von $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei ca. $195^\circ\text{C} - 310^\circ\text{C}$ einen stabilen Temperaturbereich für die entsprechenden wasserfreien Verbindungen. Die TG-Kurve von $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ besitzt ein vergleichbares Plateau bei $190^\circ\text{C} - 330^\circ\text{C}$ und die TG-Kurve von $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bei $235^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$. Der stabile Temperaturbereich für die wasserfreie Verbindung von $\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ liegt bei $340^\circ\text{C} - 360^\circ\text{C}$ und der von $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ liegt bei ca. $170^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$. $\text{Er}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ weist ein entsprechendes Plateau in der TG-Kurve bei ca. $160^\circ\text{C} - 310^\circ\text{C}$ auf.

Entwässerungsversuche

$\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ konnten schließlich bei 250°C im Argon-Strom über Nacht entwässert werden. Alle weiteren Entwässerungsversuche der SE-Acetat-Hydrate $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{SE} = \text{Y}, \text{Sm} - \text{Er}$ gelangen über Nacht im Vakuum bei 220°C . Zusätzlich wurde $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ über Nacht auf 240°C sowie $\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ über Nacht auf 240°C und 270°C erhitzt. Leider konnte die gewünschte Verbesserung der Phasenreinheit so nicht erreicht werden.

CHNS-Analysen

Tab. 24 zeigt die Ergebnisse der CHNS-Analyse der SE-Acetate $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit $\text{SE} = \text{Y}, \text{Sm} - \text{Er}$.

Tab. 24: CHNS-Analysen von $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit $\text{SE} = \text{Y}, \text{Sm} - \text{Er}$.

	C [%] (berechnet)	H [%] (berechnet)	C [%] (gemessen)	H [%] (gemessen)
$\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	27,09	3,41	25,28	3,46
$\text{Sm}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	22,01	2,77	-	-
$\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	21,9	2,76	21,4	3,00
$\text{Gd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	21,55	2,71	21,23	2,84
$\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	21,44	2,7	20,56	2,83
$\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	21,22	2,67	-	-
$\text{Ho}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	21,07	2,65	19,68	2,66
$\text{Er}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	20,93	2,63	19,46	2,57

Von $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ wurden auf Grund von Verunreinigungen und der damit zu erwartenden abweichenden Messergebnisse keine CHNS-Analysen durchgeführt. Die gemessenen und berechneten C- und H-Anteile stimmen gut überein.

Diffraktogramme

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der SE-Acetate $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit $\text{SE} = \text{Y}, \text{Sm} - \text{Er}$ (Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung) sind in **Abb. 54** zusammen dargestellt. Für weitere Untersuchungen wie z. B. die Indizierungen wurden auch hier Röntgenpulverdiffraktogramme mit Cu- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung verwendet (s. Anhang S. 243).

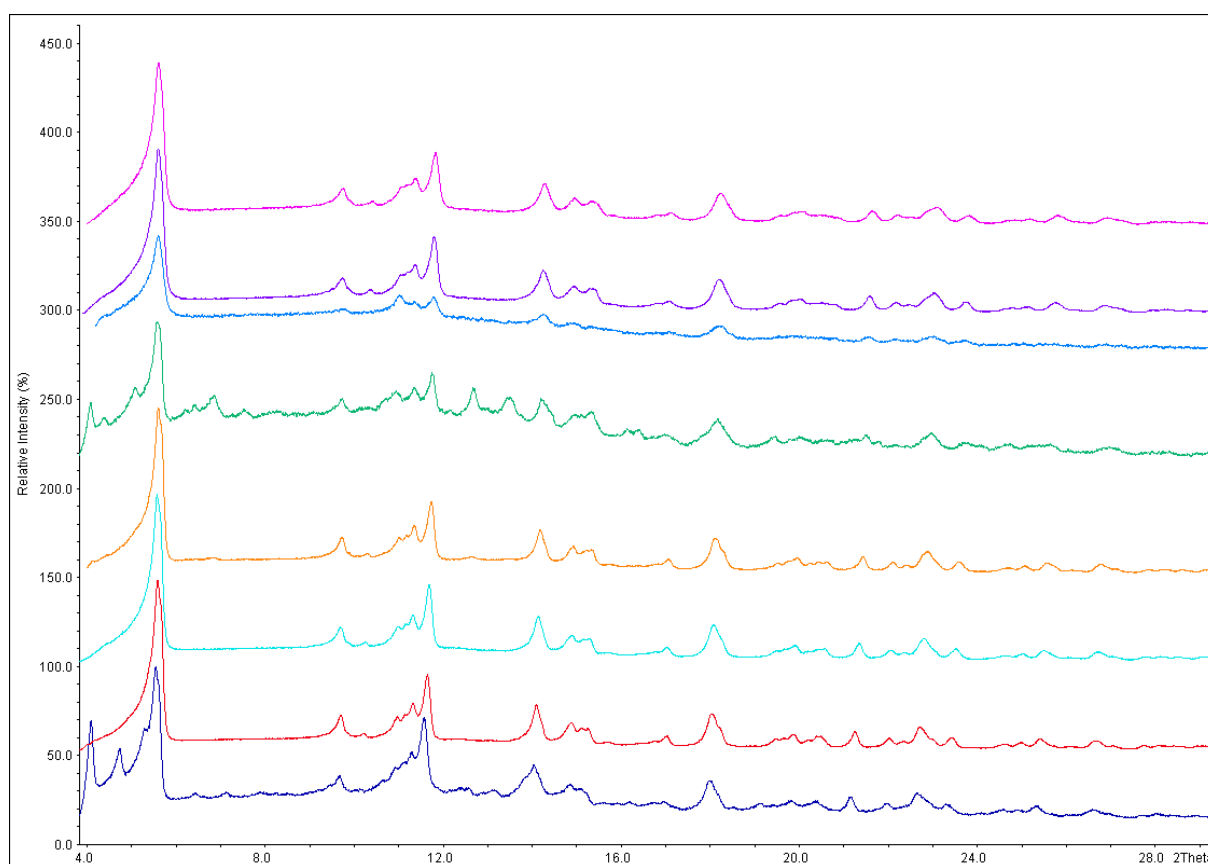


Abb. 54: Röntgenpulverdiffraktogramme (Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*) von $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (dunkelblau), $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (rot), $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (türkis), $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (orange), $\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (grün), $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (mittelblau), $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (lila) und $\text{Er}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (pink).

Die SE-Acetate zeigen in ihren Diffraktogrammen ein sehr ähnliches Reflexmuster, jedoch keine Übereinstimmung mit den für die wasserfreien SE-Acetate bereits bekannten Kristallstrukturen. Die Diffraktogramme besitzen eine leichte Ähnlichkeit

zum Lu-Acetat-Typ. Es handelt sich jedoch um einen neuen Strukturtyp, der im Folgenden nun als **Ho-Acetat-Typ II** bezeichnet wird. Auch hier zeigt sich durch die Veränderung der Synthesemethode ein anderer Strukturtyp, als bei der bisherigen Darstellung der entsprechenden Verbindungen durch Aussalzen der SE-Acetate mit SE-Oxiden und Cäsiumacetat in essigsauren Lösungen^[32] in Form von Einkristallen.

Wie erwartet sind die Reflexe entsprechend der Braggschen Gleichung mit Abnahme der Ionengröße von Sm bis Er zu größeren 2θ -Winkeln verschoben. Y-Acetat reiht sich dabei auf Grund seiner Ionengröße zwischen dem Dy- und dem Ho-Acetat ein. Beim Vergleich der Diffraktogramme miteinander fällt auf, dass vor allem $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ nicht phasenrein vorliegen. Besonders auffällig sind die Reflexe bei ca. 4° – 5° und bei 6° – $8,5^\circ$.

Beugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung

Von $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ wurden ebenfalls Röntgenpulverdiffraktogramme mit Synchrotronstrahlung (DELTA, Beamline BL09) aufgenommen (**Abb. 55**).

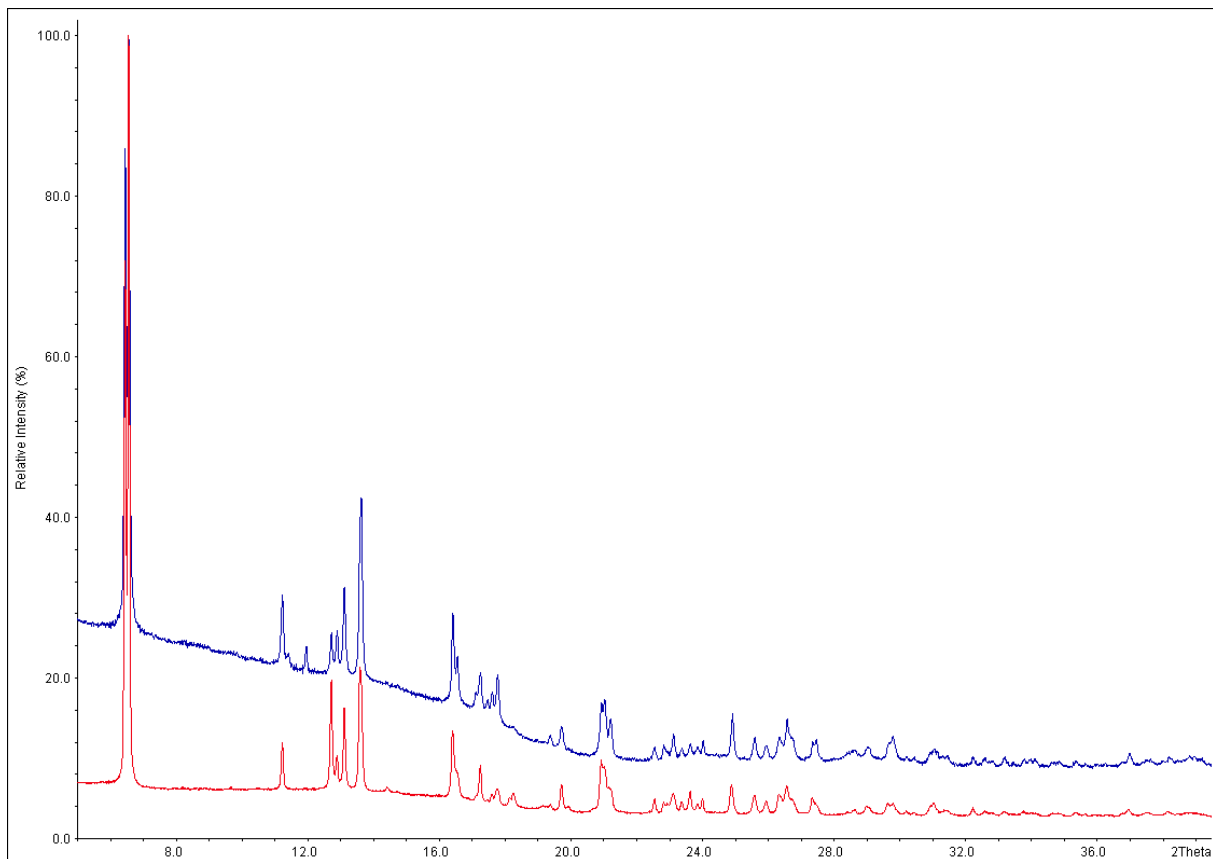


Abb. 55: Röntgenpulverdiffraktogramme ($\lambda = 0,8157 \text{ \AA}$) von $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (dunkelblau) und $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (rot), (DELTA, Beamline BL09, Pilatus-Detektor).

Das Diffraktogramm von $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ besitzt einen flachen Untergrund, wohingegen das Diffraktogramm von $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ auf Grund von Absorption einen leicht erhöhten Anstieg des Untergrunds bei kleineren 2θ -Werten zeigt. Bei beiden Messungen konnten vor allem bei größeren Winkeln nicht alle Reflexe aufgespalten werden, was jedoch an der nicht ausreichend guten Kristallinität der Substanzen liegt. Die Reflexe bei kleineren Winkeln konnten hingegen aufgespalten werden. So konnten z. B. die ersten beiden Reflexe bei ca. $6,5^\circ$ in den Labormessungen immer nur als ein einzelner, breiterer Reflex erkannt werden. Die Qualität beider Diffraktogramme hat sich in den Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung deutlich verbessert. Es lassen sich noch schwächere Fremdreflexe entdecken.

Indizierungen

Die Indizierung der Diffraktogramme gelang sowohl aus den Labor-Messungen als auch aus den Messungen mit Synchrotronstrahlung im orthorhombischen Kristallsystem. In **Tab. 25** ist exemplarisch die Indizierung von $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ angegeben. An Hand der hkl-Werte und mit Hilfe der International Tables for Crystallography^[50] konnte die Raumgruppe vorläufig auf *Cccm* (Nr. 66) bestimmt werden. Die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle beträgt $Z = 4$.

Tab. 25: Zellparameter, Gütefaktoren und weitere Angaben der Indizierung und Verfeinerung von $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$; Messung: RT, DELTA, Beamline BL09, Pilatus-Detektor, $\lambda = 0,8157 \text{ \AA}$.

$\text{Ho}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$			
Zellparameter:		Gütefaktoren:	
Kristallsystem	orthorhombisch	Algorithmus	Visser/Werner
Raumgruppe	<i>Cccm</i> (Nr. 66)	Anzahl der Reflexe	53
Z	4	einzelnd indiziert	45
a [\AA]	8,205(2)	nicht indiziert	1
b [\AA]	14,546(2)	2θ zero [$^\circ$]	-0,004(4)
c [\AA]	7,838(2)	2θ window [$^\circ$]	0,02
V [\AA^3]	935,5(4)	FOM	150,7

Die Lösung wurde in einem sehr klein gewählten 2θ -Abweichungsbereich von $0,02^\circ$ und mit einer minimalen Nullpunktverschiebung von $-0,004(2)^\circ$ gefunden. Dabei zeigen die Lösungen der Algorithmen *Visser* und *Werner* kleine Unterschiede. Es konnten 45 der

53 Reflexe mit nur einem möglichen zugehörigen hkl-Wert indiziert werden. Diese Tatsache und der hohe FOM-Wert von 150,7 bestätigen, dass die gefundene Zelle korrekt ist.

Die Einzeltabellen der isotypen Indizierungen aller weiteren SE-Acetate befinden sich im Anhang (S. 183 – S. 185).

Zellparameter

Zum Vergleich der isotypen SE-Acetate $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (**Ho-Acetat-Typ II**; orthorhombisch, *Cccm*) mit $\text{SE} = \text{Y}, \text{Sm} - \text{Er}$ untereinander sind in **Tab. 26** deren Zellparameter aus den Indizierungen zusammen aufgelistet worden.

Tab. 26: Zellparameter erhalten aus den Indizierungen von $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Dy}, \text{Er}$ bzw. von $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit $\text{Ln} = \text{Y} \& \text{Ho}$ (Messungen mit Synchrotronstrahlung).

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
Sm (CH ₃ CO ₂) ₃	8,27(1)	14,62(3)	7,99(2)	965(4)
Eu (CH ₃ CO ₂) ₃	8,23(2)	14,56(1)	7,961(8)	953(3)
Gd (CH ₃ CO ₂) ₃	8,228(8)	14,57(2)	7,931(6)	951(2)
Tb (CH ₃ CO ₂) ₃	8,223(4)	14,56(1)	7,906(5)	946(1)
Dy (CH ₃ CO ₂) ₃	8,209(8)	14,53(1)	7,879(9)	940(2)
Y (CH ₃ CO ₂) ₃	8,212(2)	14,549(4)	7,848(3)	937,7(6)
Ho (CH ₃ CO ₂) ₃	8,205(2)	14,546(2)	7,838(2)	935,5(4)
Er (CH ₃ CO ₂) ₃	8,168(3)	14,459(9)	7,792(4)	920(1)

In Übereinstimmung mit der Lanthanidenkontraktion nehmen alle Kanten und das Volumen der Elementarzelle ab. Die b-Achsen von $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ besitzen nur knapp außerhalb der Fehlergrenzen etwas zu große Werte im Vergleich zur b-Achse von $\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$. Dies liegt vermutlich daran, dass hier die Indizierungen mit den Synchrotron-Messungen durchgeführt wurden und somit die eigentlich besseren Werte darstellen. Y-Acetat (dunkelblau) reiht sich zwischen Dy- und Ho-Acetat ein und nicht wie bei den SE-Nitraten zwischen der Ho- und der Er-Verbindung.

Volumina der SE-Acetate $SE(CH_3CO_2)_3$

Abschließend sind in **Abb. 56** die molaren Volumina (V/Z) der wasserfreien SE-Acetate aller Typen zusammen graphisch dargestellt.

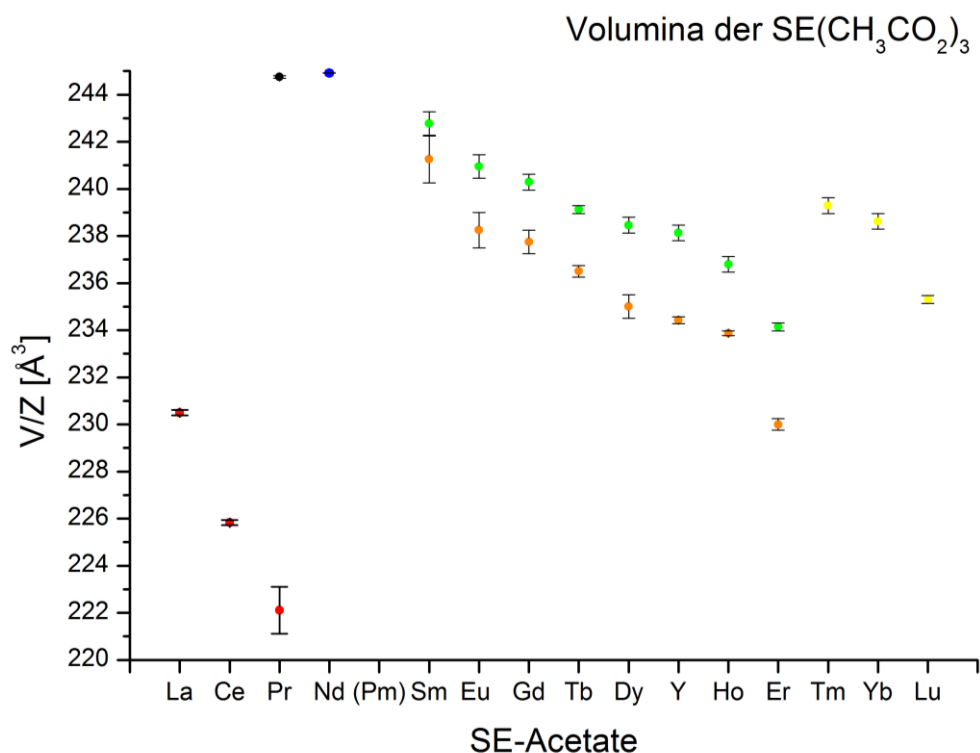


Abb. 56: Volumina der wasserfreien SE-Acetate mit Standardabweichungen: La-Acetat-Typ (rot): SE = La, Ce^[29], Pr^[diese Arbeit], Pr-Acetat-Typ^[30] (schwarz), Nd-Acetat-Typ^[31] (blau), Ho-Acetat-Typ^[32] (grün): SE = Y, Sm – Er, Ho-Acetat-Typ II (orange): SE = Y, Sm – Er^[diese Arbeit], Lu-Acetat-Typ^[32] (gelb): SE = Tm – Lu.

Das Volumen von $Pr(CH_3CO_2)_3$, welches isotyp zum La-Acetat-Typ (rot) ist, liegt entsprechend der Lanthanidenkontraktion auf einer fallenden Geraden. Auf Grund von strukturellen Veränderungen lässt sich ein Volumensprung hin zum Pr-Acetat-Typ (schwarz) und Nd-Acetat-Typ (blau) beobachten.

Die Volumina des neuen Ho-Acetat-Typs II der SE-Acetate $SE(CH_3CO_2)_3$ mit SE = Y, Sm – Er (orange) nehmen wie erwartet ab und liegen ungefähr auf einer Geraden. Sie liegen leicht unterhalb der Volumina der SE-Acetate $SE(CH_3CO_2)_3$ des bekannten Ho-Acetat-Typs (grün).

$SE(CH_3CO_2)_3$ im Lu-Acetat-Typ (gelb) zeigen ebenfalls einen Volumensprung hin zu größeren Werten. Das kleinere Volumen des Ho-Acetat-Typs (KZ = 8) im Vergleich zum

Lu-Acetat-Typ (KZ = 7) wird durch die Zunahme der Koordinationszahl erklärt. Durch die Verzerrung der Ketten werden die Kationenabstände verkürzt, wodurch ein kleineres Volumen resultiert^[32].

Da die Diffraktogramme des Ho-Acetat-Typs II eine Ähnlichkeit zum Lu-Acetat-Typ zeigen und auch die Elektronendichtekarte aus dem nächsten Abschnitt eine dem Lu-Acetat-Typ vergleichbare Struktur zeigt, lässt sich eigentlich erwarten, dass die Volumina größer sein müssten als die des Ho-Acetat-Typs. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Strukturlösungsversuch

Bei den Strukturlösungsversuchen mit den Programmen *Endeavour*, *Fox* und *Superflip* am Beispiel der Verbindungen $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ gelang es bisher nur die Metall-Lage zu bestimmen (s. **Tab. 27**). Diese liegt auf einer speziellen Position. Die Lage der Acetat-Moleküle ist noch unbekannt. In **Abb. 57** ist die Elektronendichtekarte des Strukturlösungsversuches von $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit *Superflip* dargestellt. Die Metall-Lage lässt sich eindeutig erkennen.

Tab. 27: Atomkoordinaten des SE-Atoms aus der Teilstrukturlösung (*Endeavour*) von $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit SE = Y & Ho; Messung: RT, DELTA, Beamline BL09, Pilatus-Detektor, $\lambda = 0,8157 \text{ \AA}$.

	x	y	z
SE	0	0	0

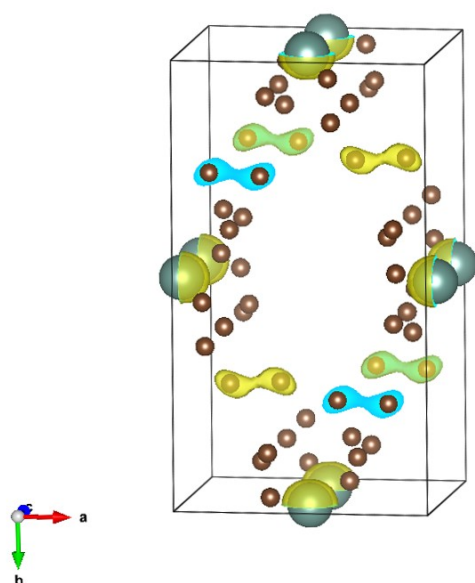


Abb. 57: Elektronendichtekarte des Strukturlösungsversuchs von $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit *Superflip*.

Es sind weitere Elektronendichten in der Nähe der Metall-Atome zu sehen, die sich jedoch den Atomen der Acetat-Anionen nicht exakt zuordnen lassen. Das Strukturmotiv zeigt eine Verwandtschaft mit der Struktur der SE-Acetate des Lu-Acetat-Typs^[32]. Diese bilden Ketten entlang der kristallographischen c-Achse. Außerdem lässt sich auch dort ein rautenförmiges Muster entlang dieser Blickrichtung erkennen, wobei die SE-Kationen auf den Ecken sitzen und die Acetat-Anionen entsprechend angeordnet sind.

Phasenumwandlung

In **Abb. 58** ist die DTA/TG-Messung von wasserfreiem $Y(CH_3CO_2)_3$ dargestellt.

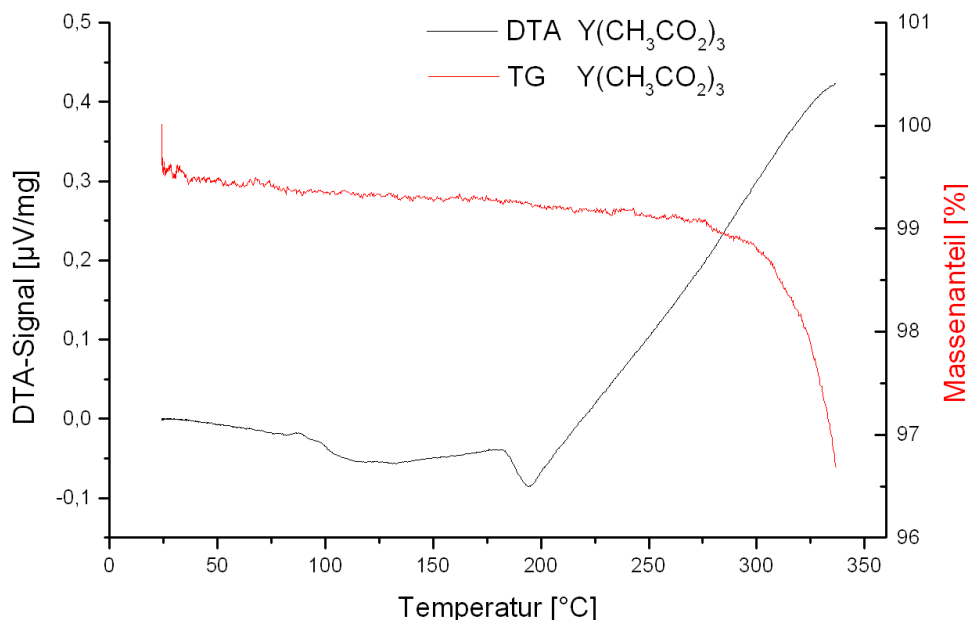


Abb. 58: DTA/TG-Analyse von $Y(CH_3CO_2)_3$.

Bei 194 °C lässt sich ein endothermes Signal in der DTA-Kurve beobachten, welches keinen entsprechenden Massenverlust in der TG-Kurve zeigt. Dieses Signal stammt wahrscheinlich von der Phasenumwandlung in die HT-Modifikation bzw. in den Sc-Acetat-Typ.

Es ist bekannt, dass die SE-Acetate des Ho-Acetat-Typs bei 180 °C – 190 °C eine Phasenumwandlung zum Sc-Acetat-Typ durchlaufen^[32]: Die thermoanalytischen Untersuchungen von *Lossin* und *Meyer* am Ho-Acetat-Typ zeigten am Beispiel des $Ho(CH_3CO_2)_3$ auch, dass die Umwandlung nicht reversibel ist. Stattdessen beobachteten sie beim Abkühlen den Übergang in eine andere Phase. Es entstand eine unbekannte Kristallstruktur, welche nach einem weiteren Heizzyklus eine reversible

Phasenumwandlung zeigte. Außerdem wies das Reflexmuster eine Ähnlichkeit mit dem Lu-Acetat-Typ auf, welches allerdings nicht vollständig indiziert werden konnte.

Auf Grund dieser Beschreibungen ist es sehr naheliegend, dass es sich dabei um denselben Strukturtyp (Ho-Acetat-Typ II) handelt, der auch bei der Entwässerung der $SE(CH_3CO_2)_3$ mit $SE = Y, Sm - Er$ entstanden ist. Zusammenfassend können also die Phasenumwandlungen über zwei Heizzyklen am Beispiel von $Ho(CH_3CO_2)_3$ folgendermaßen beschrieben werden: Ho-Acetat-Typ \rightarrow Sc-Acetat-Typ (HT) \rightarrow Ho-Acetat-Typ II \rightarrow Sc-Acetat-Typ (HT) \rightarrow Ho-Acetat-Typ II.

Fluoreszenz

Die Fluoreszenz von $Eu(CH_3CO_2)_3$ und $Tb(CH_3CO_2)_3$ wird auf S. 115 näher erläutert.

2.4. Seltenerdmetall-Oxyacetate

2.4.1 SE(O)CH₃CO₂, SE = La – Dy, ohne Ce

DTA/TG-Messungen

In **Abb. 59** ist die DTA/TG-Messung von La(CH₃CO₂)₃ · 1,5 H₂O aufgetragen.

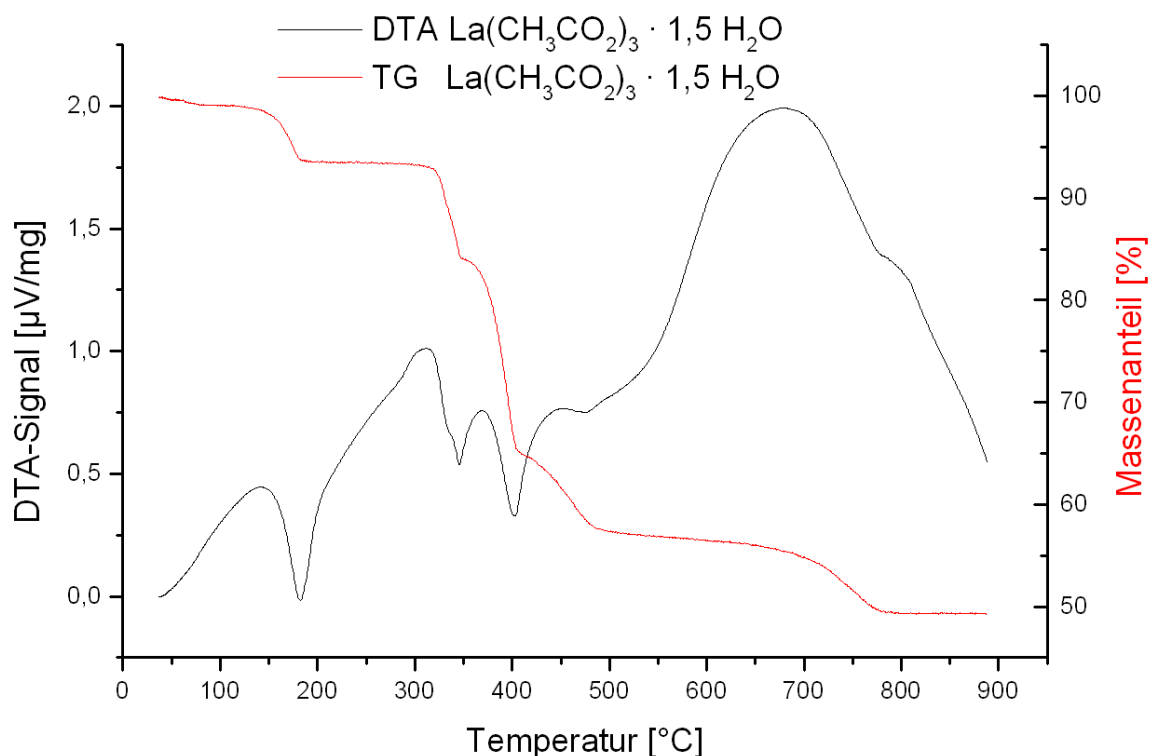


Abb. 59: DTA/TG-Analyse von La(CH₃CO₂)₃ · 1,5 H₂O.

Die DTA-Kurve zeigt fünf endotherme Signale (bei 180 °C, 345 °C, 400 °C, ca. 476 °C und ca. 780 °C). Die letzten beiden sind nur noch schwer zu sehen. In der TG-Kurve lassen sich jedoch entsprechende Stufen erkennen. Zwischen 185 °C und 305 °C existiert ein Plateau mit einem Massenanteil von 93,2 %, was dem wasserfreien La(CH₃CO₂)₃ entspricht mit einem theoretischen Massenanteil von 94,6 %. Bei 355 °C und 405 °C lassen sich Stufen mit einem Massenanteil von 83,8 % und 64,9 % beobachten. Die erste Stufe könnte von La(CH₃CO₂)CO₃ stammen, obwohl der theoretisch berechnete Massenanteil mit 75,2 % dafür etwas zu niedrig ist. Wie schon in der Einleitung erwähnt, wird in vielen älteren Berichten davon ausgegangen, dass sich La₂(CO₃)₃ als Zersetzungsprodukt bildet. Dieses besitzt einen theoretischen Massenanteil von 66,7 %. Nach eigenen Untersuchungen hat sich jedoch herausgestellt, dass hier unter

Freisetzung von CO_2 $\text{La(O)CH}_3\text{CO}_2$ entsteht, welches einen theoretischen Massenanteil von 62,4 % aufweist. Zwischen 500 °C und 660 °C ist ein Plateau mit einem Massenanteil von ca. 56,6 % zu sehen. Es entsteht $\text{La}_2(\text{O})_2\text{CO}_3$ als Zersetzungsprodukt mit einem theoretischen Massenanteil von 53,9 %. Ab 790 °C ist die Zersetzung schließlich beendet und es bildet sich La_2O_3 mit einem theoretischen Massenanteil von 47,5 %. Dies steht im Einklang mit dem gemessenen Massenanteil von 49,4 %.

In **Abb. 60** ist zum Vergleich die DTA/TG-Messung von $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ aufgetragen.

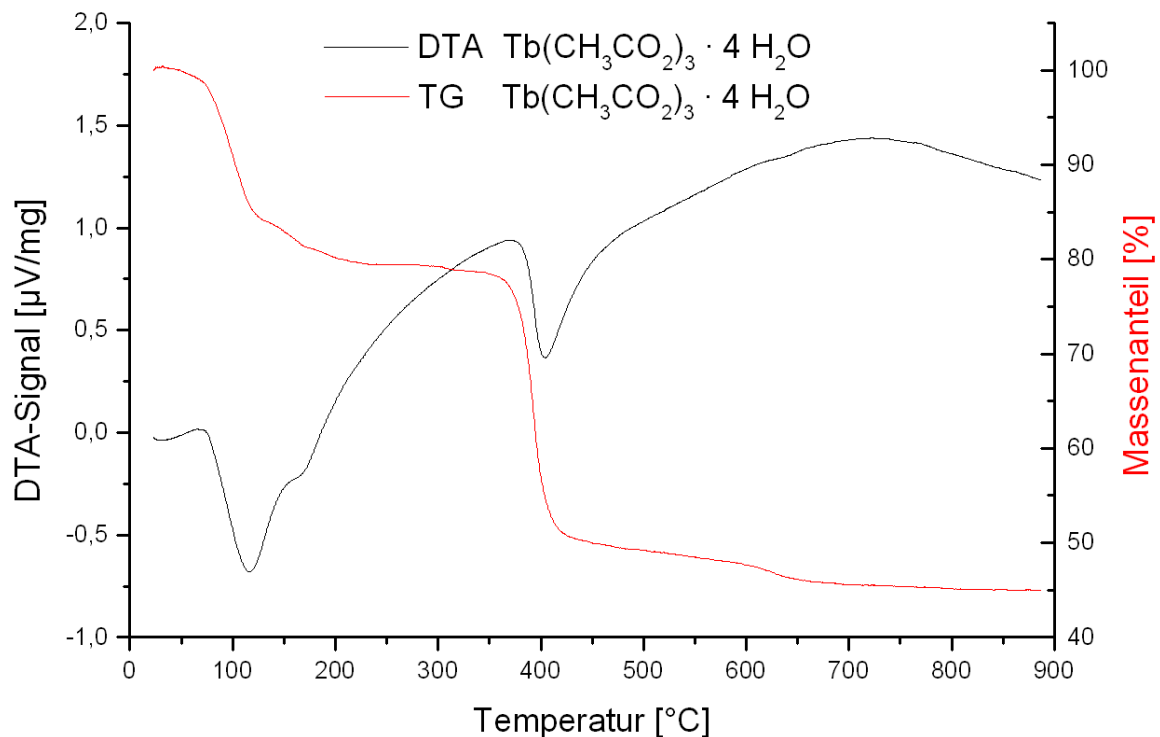


Abb. 60: DTA/TG-Analyse von $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Der Unterschied zur DTA/TG-Messung von $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ ist, dass sich hier die Stufen der Zersetzungsprodukte $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{CO}_3$ und $\text{Tb(O)CH}_3\text{CO}_2$ in der TG-Kurve nicht erkennen lassen.

Die restlichen DTA/TG-Messungen der $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ befinden sich im Anhang (S. 170 – S. 176) bzw. die DTA/TG-Messung von $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ im vorherigen Kapitel (S. 84). Es zeigt sich schließlich, dass die SE-Acetat-Hydrate $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mit größeren Kationen ($\text{SE} = \text{La} - \text{Gd}$) in ihren TG-Kurven ganz kleine Stufen bzw. Knicke für ein entsprechendes SE-Oxyacetat $\text{SE(O)CH}_3\text{CO}_2$ besitzen. Bei den DTA/TG-Messungen der SE-Acetat-Hydrate $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mit kleineren Kationen ($\text{SE} = \text{Y}$,

Tb – Lu) lassen sich keine Stufen für ein SE-Oxyacetat $\text{SE}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ in der TG-Kurve mehr entdecken. Die DTA/TG-Messung von $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ zeigt eine direkte Zersetzung zum Sc_2O_3 .

Massenspektrum

Am Beispiel des $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ wurde die Entwässerung und Zersetzung im Vakuum über ein Massenspektrum genauer untersucht. Zuerst werden Teilchen der Masse $\frac{m}{Z} = 18$ beobachtet, die vom Kristallwasser stammen.

Bei ca. 300 °C gibt es ein starkes Ionenstrommaximum und es werden Teilchen mit $\frac{m}{Z} = 18$, 43, 44 und 58 detektiert. Der Wasseranteil ist dabei nur noch sehr gering. Die anderen Teilchen stammen von der Zersetzung und lassen sich dem Fragment CH_3CO , CO_2 und dem Fragment CH_2CO_2 oder Aceton (CH_3COCH_3) zuordnen.

Zersetzungsversuche

Entsprechend den DTA/TG-Messungen wurden die Temperaturen für die Zersetzungsversuche ausgewählt. Die Versuche wurden sowohl mit den SE-Acetat-Hydraten als auch mit den wasserfreien SE-Acetaten mit gleichen Ergebnissen durchgeführt. Bis auf eine Ausnahme fanden alle Versuche im Argon-Strom und über Nacht statt.

$\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ konnte erfolgreich bei 305 °C, 345 °C, 385 °C und 405 °C zersetzt werden. Bei den Zersetzungsversuchen von $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ bei 320 °C und 385 °C entstand allerdings immer CeO_2 (s. Anhang S. 238), obwohl in der TG-Kurve mehrere Stufen vorhanden sind. $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde auf 370 °C und $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf 385 °C erhitzt. Die Verbindungen $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Dy}$ wurden bei 400 °C geheizt. $\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ konnte bei 300 °C im Vakuum über Nacht zersetzt werden.

Die SE-Acetat-Hydrate $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{SE} = \text{Y}, \text{Ho} - \text{Lu}$ wurden der Vollständigkeit halber ebenso bei den aus den TG-Kurven abgeschätzten Temperaturen zersetzt.

Die Zersetzungsprodukte zeigten alle eine beige bis hellgraue Farbe. Diese wird vermutlich durch Verunreinigungen mit Pyrolysekohlenstoff hervorgerufen.

CHNS-Analysen

Tab. 28 zeigt die Ergebnisse der CHNS-Analyse der SE-Oxyacetate $SE(O)CH_3CO_2$ mit $SE = La - Dy$, ohne Ce.

Tab. 28: CHNS-Analysen von $SE(O)CH_3CO_2$ mit $SE = La - Dy$, ohne Ce.

	C [%] (berechnet)	H [%] (berechnet)	C [%] (gemessen)	H [%] (gemessen)	N [%] (gemessen)
$La(O)CH_3CO_2$	11,23	1,41	11,01	1,13	
$Pr(O)CH_3CO_2$	11,12	1,4	11,71	1,51	
$Nd(O)CH_3CO_2$	10,95	1,38	11,71	1,32	
$Sm(O)CH_3CO_2$	10,66	1,34	11,01	1,32	0,18
$Eu(O)CH_3CO_2$	10,58	1,33	6,69	0,51	
$Gd(O)CH_3CO_2$	10,34	1,3	8,13	0,78	
$Tb(O)CH_3CO_2$	10,27	1,29	7,67	0,65	
$Dy(O)CH_3CO_2$	10,11	1,27	7,6	0,53	

Die gemessenen und berechneten C- und H-Anteile stimmen bei den ersten vier Verbindungen der Tabelle gut überein. Der zusätzlich detektierte N-Anteil beim $Sm(O)CH_3CO_2$ stammt vermutlich von einer Verunreinigung. Durch die CHNS-Analyse konnte u. a. auch bestätigt werden, dass es sich bei den Substanzen nicht um die Carbonate handelt. Der berechnete C-Anteil beispielsweise für $La_2(CO_3)_3$ liegt mit 7,87 % deutlich niedriger als der gemessene Wert. Die gemessenen C-Anteile der letzten vier Verbindungen sind im Vergleich mit den berechneten Werten zu klein. Diese Abweichungen müssen eine gerätebedingte Ursache haben, da die weiteren Auswertungen zeigen, dass es sich um die SE-Oxyacetate handelt.

IR-Spektren

In **Abb. 61** sind die IR-Spektren von $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ zusammen aufgetragen und in **Tab. 29** sind die einzelnen Banden ihren Schwingungen zugeordnet worden.

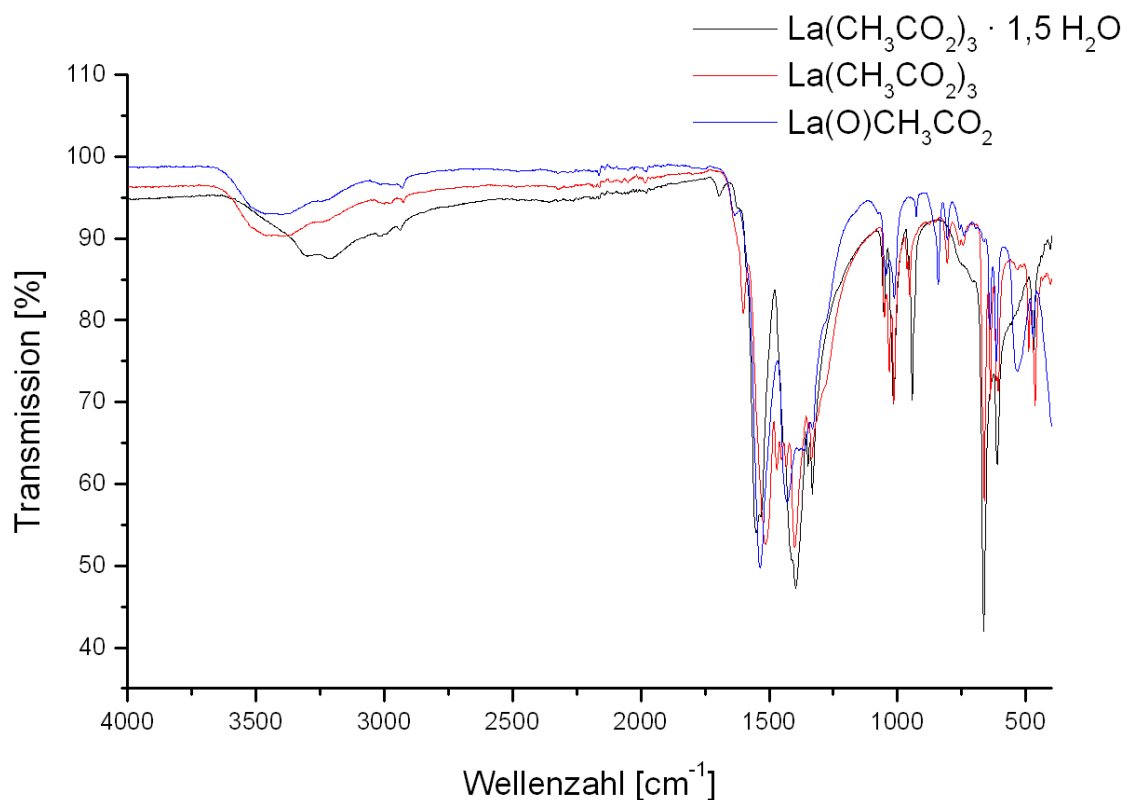


Abb. 61: IR-Spektren von $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (schwarz), $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (rot) und $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ (blau).

Tab. 29: Zugeordnete IR-Banden von $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$; ν Streckschwingung, ν_{as} asymmetrische Streckschwingung, ν_{s} symmetrische Streckschwingung, δ und τ Deformationsschwingung, δ_{as} asymmetrische Deformationsschwingung, δ_{s} symmetrische Deformationsschwingung, ρ Planarschwingung^[65 – 67]; Intensität der Banden: stark (s), mittel (m), schwach (w); Form der Banden: breit (b), scharf/schmal (sp), Schulter (sh).

Zuordnung	Schwingungsbanden [cm^{-1}] $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	Schwingungsbanden [cm^{-1}] $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	Schwingungsbanden [cm^{-1}] $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$
ν (O-H)	3322 (w, b), 3010 (w, b)	3022, 3004 (w, b)	3022, 3004 (w, b)
ν (CH_3)	2938 (w, sp)	2927 (w, sp)	2929 (w, sp)
ν_{as} (O-C-O)	1687 (w, sh), 1556 (s, b)	1604 (m, sp), 1529 (s, b)	1545 (s, b)
δ_{as} (CH_3)	1450 (m, sh)	1473, 1454, 1438 (m, sp)	1429 (s, b)
ν_{s} (O-C-O)	1398 (s, b)	1406 (s, b)	1429 (s, b)
δ_{s} (CH_3)	1334 (s, sp)	1336 (s, sp)	1332 (m)
ρ (CH_3)	1052 (w, sp), 1018 (m)	1050, 1031, 1014 (m, sp)	1049 (w, b), 1012 (m)
ν (C-C)	943 (m, sp)	962, 953 (w, sp)	927 (w)
-			841 (m, sp)
δ (O-C-O)	667 (s, sp)	663 (s, sp), 638 (m, sp)	668 (w), 640 (m, sp),
τ (O-C-O)	611 (m, sp)	615 (m, sh), 609 (m, sp)	615 (m, sp)
ν (La-O)			544 (m, b)

Sowohl $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ als auch die wasserfreie Verbindung $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ zeigen die charakteristischen Schwingungsbanden des Acetat-Moleküls. Bei $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ ist über 3000cm^{-1} die typische breite O-H-Schwingungsbande des Wassers zu sehen. Diese ist allerdings auch noch in leicht veränderter und abgeschwächter Form in den Messungen von $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ vorhanden und stammt vermutlich von Restwasser, welches noch in den Substanzen enthalten ist. Die Intensitäten der Banden bei ca. 930cm^{-1} und 670cm^{-1} des IR-Spektrums von $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ sind im Vergleich zu den entsprechenden Banden der anderen beiden IR-Spektren stark abgeschwächt. Des Weiteren gibt es eine Bande bei 841cm^{-1} , die sich noch nicht erklären lässt. Die neue breite Bande bei 544cm^{-1} kann einer La-O-Schwingung zugeordnet werden. Außerdem kann ein Intensitätsanstieg bei ca. 400cm^{-1} beobachtet werden. Da die Messung jedoch bei 400cm^{-1} abbricht, kann das Maximum der Bande nicht mehr genau lokalisiert werden. Die typischen breiten intensiven

Banden für La-O-Schwingungen, wie beispielsweise von SE-Oxyhalogeniden La(O)Hal ($\text{Hal} = \text{F, Cl, Br, I}$), liegen bei $550 - 515 \text{ cm}^{-1}$ und bei $450 - 378 \text{ cm}^{-1}$ ^[67]. Diese können ebenso beim $\text{La(O)CH}_3\text{CO}_2$ beobachtet werden.

Diffraktogramme

Die SE-Oxyacetate $\text{SE(O)CH}_3\text{CO}_2$ mit $\text{SE} = \text{La} - \text{Dy}$, ohne Ce zeigen in ihren Diffraktogrammen ein sehr ähnliches Reflexmuster (s. **Abb. 62**). Die Reflexe sind entsprechend der Lanthanidenkontraktion von La- bis Dy-Oxyacetat zu größeren 2θ -Winkeln verschoben.

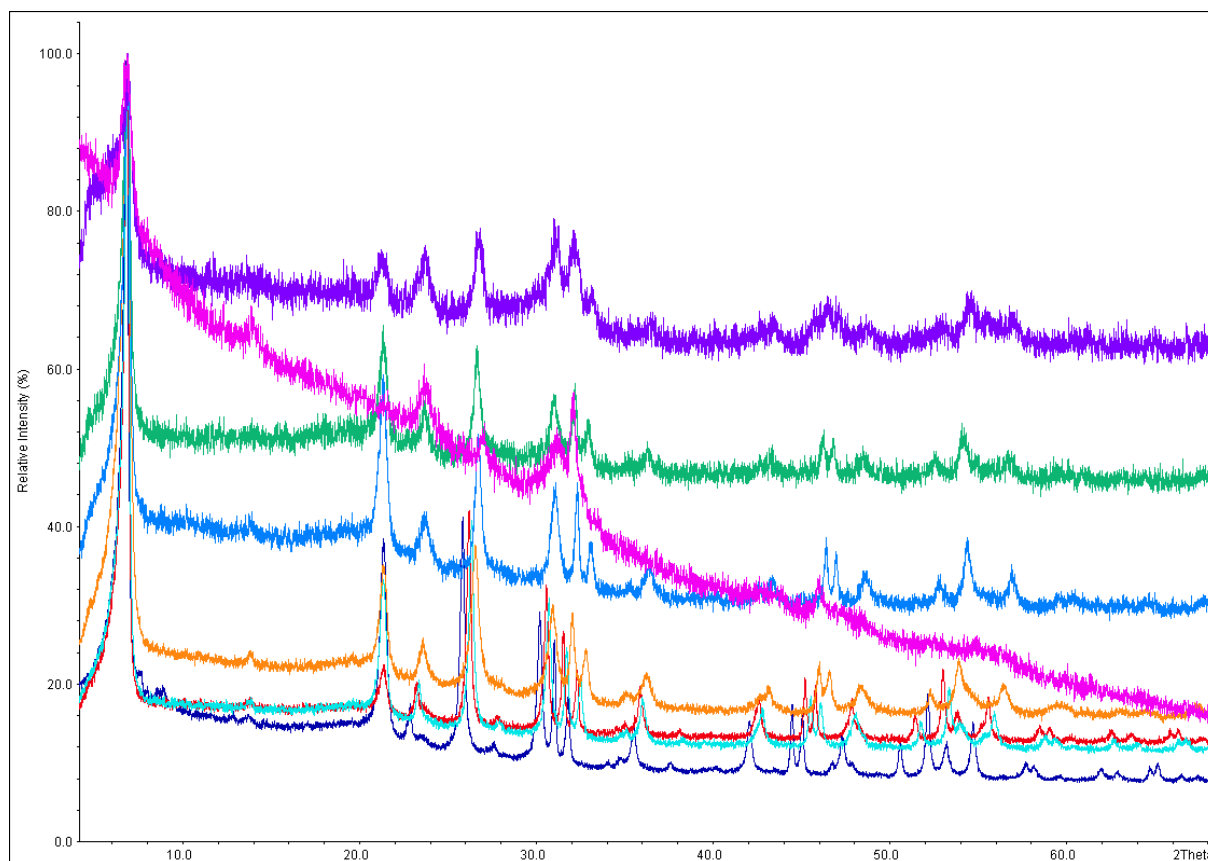


Abb. 62: Röntgenpulverdiffraktogramme ($\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*, FP, Haushaltsfolie) von $\text{La(O)CH}_3\text{CO}_2$ (dunkelblau), $\text{Pr(O)CH}_3\text{CO}_2$ (rot), $\text{Nd(O)CH}_3\text{CO}_2$ (türkis), $\text{Sm(O)CH}_3\text{CO}_2$ (orange), $\text{Eu(O)CH}_3\text{CO}_2$ (grün), $\text{Gd(O)CH}_3\text{CO}_2$ (mittelblau), $\text{Tb(O)CH}_3\text{CO}_2$ (lila) und Röntgenpulverdiffraktogramm ($\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, *STOE Stadi P*, FP, Polyacetatfolie) von $\text{Dy(O)CH}_3\text{CO}_2$ (pink).

Man sieht qualitative Unterschiede in den Messungen, die zum einen von der Kristallinität der Proben und zum anderen vom Gerät und dem Probenhalter herrühren.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Dy(O)CH}_3\text{CO}_2$ (pink) wurde als Flachpräparat (FP) mit Polyacetatfolie gemessen und zeigt deshalb nicht wie die anderen Diffraktogramme die beiden Reflexe der Haushaltsfolie ($21,4^\circ$ und $23,5^\circ$). Die Intensität dieser Reflexe kann in den anderen Messungen z. B. auf Grund von unterschiedlicher Verstreckung der Folie oder unterschiedlicher Kristallinität der Probe variieren. Ein weiterer Unterschied ist, dass bei der Messung von $\text{Dy(O)CH}_3\text{CO}_2$ (pink) anstatt des Image-Plate-Detektors ein PSD-Detektor verwendet wurde, der generell eine geringere Intensität mit sich bringt. Außerdem zeigt sich eine Asymmetrie der Reflexe, welche z. B. beim ersten großen Reflex besonders ersichtlich ist.

Beim Vergleich der Diffraktogramme fällt die deutliche Zunahme der Absorption der Proben hin zu den SE-Oxyacetaten mit den kleineren Kationen auf (in **Abb. 62** keine Darstellung der Diffraktogramme mit y-Achsenversatz). Das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechtert sich, und es lässt sich eine Verringerung der Kristallinität an der Verbreiterung der Reflexe erkennen. Ein Versuch, die Kristallinität von $\text{Dy(O)CH}_3\text{CO}_2$ zu erhöhen, indem über mehrere Tage auf 395°C erhitzt wurde, brachte jedoch keine Verbesserung.

Die Diffraktogramme der Zersetzungsversuche der SE-Acetat-Hydrate mit den kleineren Kationen Y, Ho – Lu sind nahezu röntgenamorph und zeigen nur noch wenige breite Signale. Diese haben Ähnlichkeiten (s. Anhang S. 243) mit den Reflexen der Diffraktogramme der SE-Oxyacetate $\text{SE(O)CH}_3\text{CO}_2$ mit den größeren Kationen, so dass gemutmaßt werden kann, dass auch hier die SE-Oxyacetate entstanden sind.

Indizierungen

Es konnten alle Diffraktogramme isotyp zueinander tetragonal indiziert und verfeinert werden. An Hand der hkl-Werte und mit Hilfe der International Tables for Crystallography^[50] konnte die Raumgruppe $P4/nmm$ (Nr. 129) bestimmt werden. Es folgte zudem, dass die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle $Z = 2$ ist (s. Volumenberechnung S. 108).

Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung

In **Abb. 63** und **Abb. 64** ist das am ESRF (Beamline BM01B) aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Pr(O)CH}_3\text{CO}_2$ dargestellt.

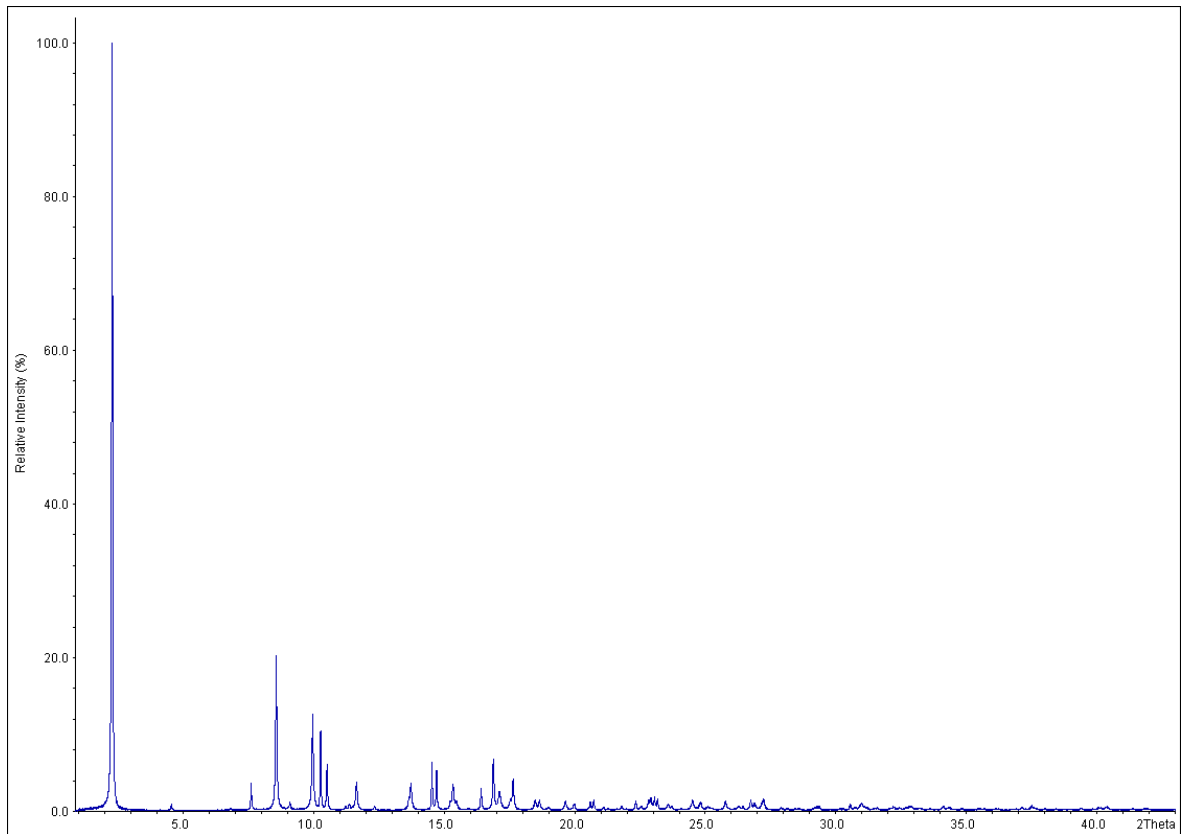


Abb. 63: Röntgenpulverdiffraktogramm ($\lambda = 0,50547 \text{ \AA}$) von $\text{Pr(O)CH}_3\text{CO}_2$ (ESRF, Beamline BM01B, Hochoflösung).

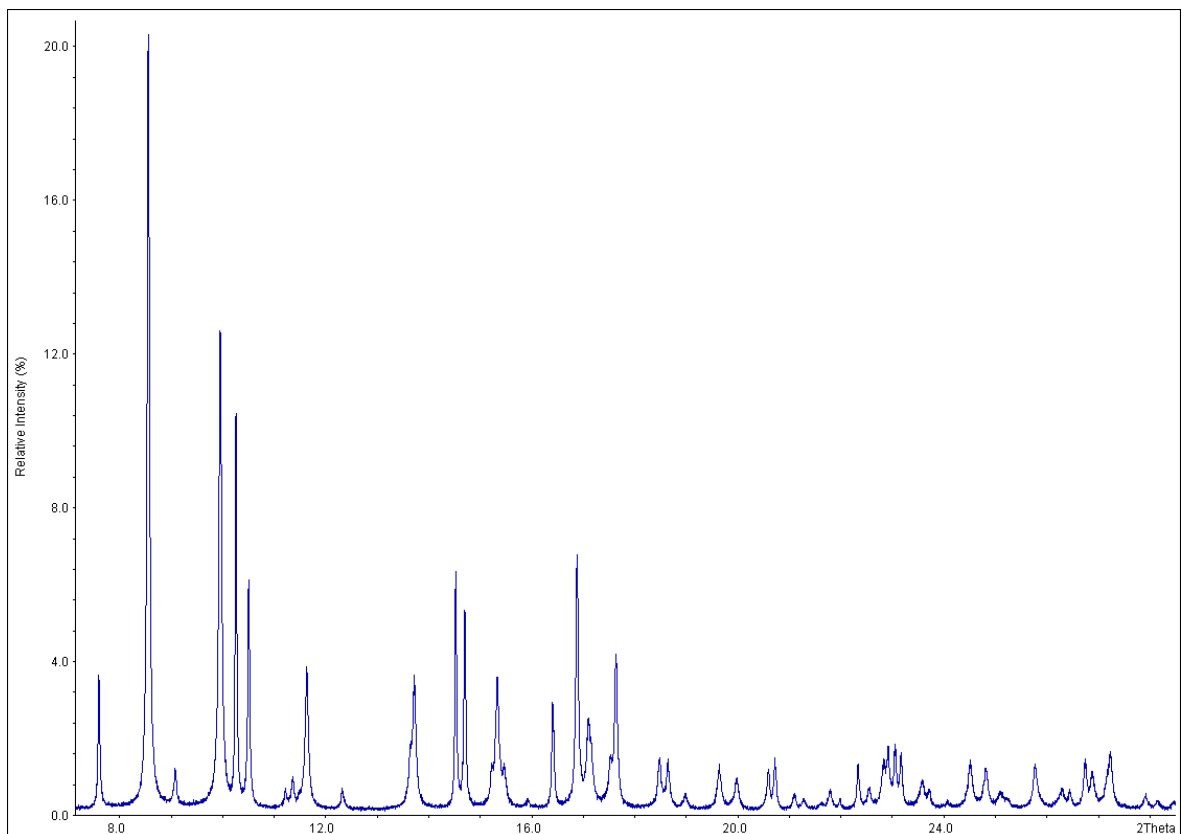


Abb. 64: Ausschnitt aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm ($\lambda = 0,50547 \text{ \AA}$) von $\text{Pr(O)CH}_3\text{CO}_2$ (ESRF, Beamline BM01B, Hochoflösung).

Das Diffraktogramm besitzt einen flachen Untergrund. Es zeigt scharfe und gut aufgespaltene Reflexe. Vor allem bei größeren Winkeln lassen sich viele Reflexe erkennen, die zuvor in den Labor-Messungen nicht eindeutig zu erkennen waren.

Strukturlösung und Rietveld-Verfeinerungen

Die Kristallstruktur von $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ konnte mit Hilfe einer Kombination der Programme *Endeavour* und *EXPO* schon aus den Daten der Labormessung gelöst werden. Die Rietveld-Verfeinerung am Beispiel der Messung mit Synchrotronstrahlung von $\text{Pr}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ ist in **Abb. 65** zu sehen. Die Zellparameter, Atomkoordinaten, isotropen Temperaturfaktoren U_{iso} , Gütefaktoren und weitere Angaben sind in **Tab. 30** aufgelistet.

Die Anpassung des berechneten Diffraktogramms an die gemessenen Datenpunkte ist gut gelungen, wie es an den geringen Abweichungen der Differenzlinie zu erkennen ist. Dennoch ergibt sich ein hoher wR_p -Wert von ca. 53 %, zu erkennen ist. Die Reflexe zeigen teilweise eine anisotrope Verbreiterung. Die Variablen zur Anpassung dieser wurden zwar freigegeben, trotzdem konnte das Profil und insbesondere die Intensitäten mancher Reflexe nicht optimal angepasst werden. Diese Problematik ist aber für Messungen mit hochauflösender Synchrotronstrahlung bekannt. In den hochauflösenden Messungen kann im Gegensatz zu den Labormessungen eine unterschiedliche „Kristallinität“ entlang verschiedener Raumrichtungen beobachtet werden. Die anisotrope Reflexverbreiterung lässt sich z. B. gut in **Abb. 64** an den drei einzelnen Reflexen bei $2\theta \approx 10^\circ$ erkennen. Der erste Reflex ist deutlich breiter als die anderen beiden. Alle anderen R-Werte mit Werten unter 10 % weisen auf eine gute Verfeinerung hin. Des Weiteren wurde für das Acetat-Molekül die Bindungslänge von C–C auf 1,49(3) Å, die von C–O auf 1,28(2) Å und die Bindungswinkel von O–C–O und C–C–O auf 120(1)° festgelegt (soft constraints). Die isotropen Auslenkungsparameter (U_{iso}) aller Atome wurden aneinandergelockt (constraints). Es zeigt sich, dass sich alle Atome auf speziellen Lagen befinden.

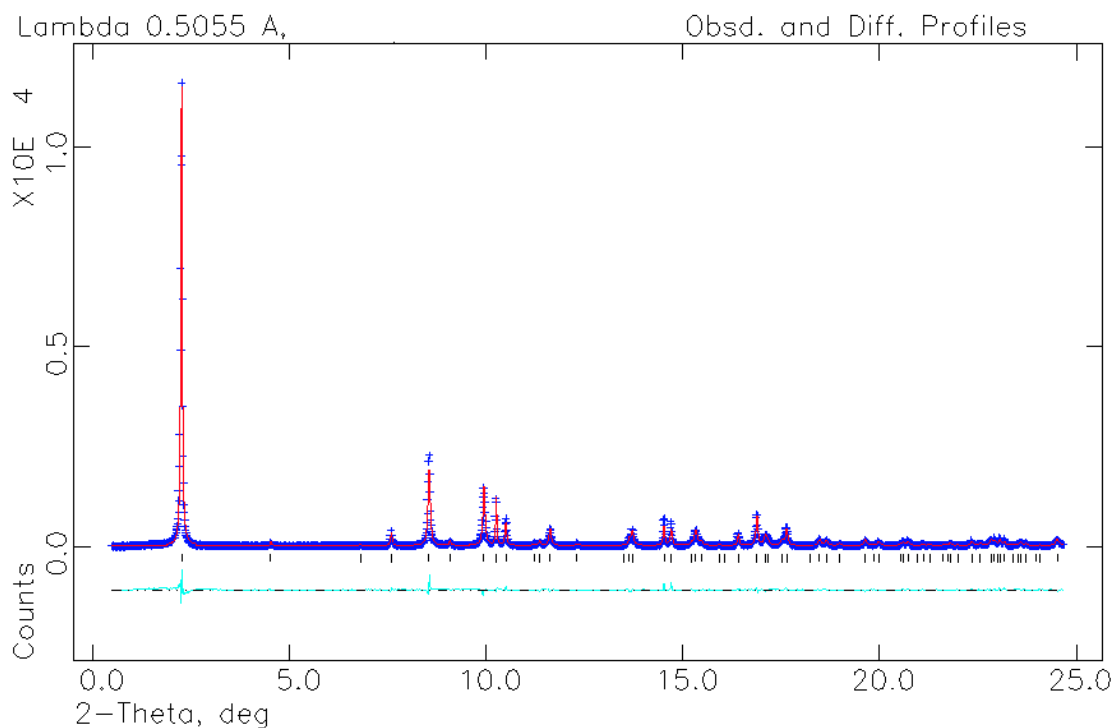


Abb. 65: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms ($\lambda = 0,50547 \text{ \AA}$) von $\text{Pr(O)CH}_3\text{CO}_2$ (ESRF, Beamline BM01B, Hochauflösung); gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze |), Differenzlinie (türkis).

Tab. 30: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Pr(O)CH}_3\text{CO}_2$; $U_{\text{iso}}(\text{Pr, C, O})$ constrained, Bindungslänge C–C auf $1,49(3) \text{ \AA}$, C–O auf $1,28(2) \text{ \AA}$ und Bindungswinkel O–C–O auf $120(1)^\circ$ soft constrained; Messung: RT, ESRF, Beamline BM01B, Hochauflösung, $\lambda = 0,50547 \text{ \AA}$.

Pr(O)CH₃CO₂			
Zellparameter:		Gütefaktoren:	
Kristallsystem	tetragonal	Anzahl verfeinerter Parameter	20
Raumgruppe	<i>P4/nmm</i> (Nr. 129)	Anzahl der Reflexe	75
Z	2	R(F ²)	0,0657
a = b [Å]	3,99751(6)	R _p	0,0919
c [Å]	12,7633(4)	wR _p	0,5354
V [Å ³]	203,96(1)	R _{Bragg}	0,0327

Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:					
	x	y	z	Besetzung	U_{iso} [Å²]
Pr	0,25	0,25	0,90409(9)	1	0,0090(4)
O1	0,75	0,25	0	1	0,0090(4)
C2	0,25	0,25	0,3837(5)	1	0,0090(4)
C1	0,25	0,25	0,2669(5)	1	0,0090(4)
O2	0,5273(2)	0,25	0,2168(5)	0,5	0,0090(4)

Die Rietveld-Verfeinerungen der Röntgenpulverdiffraktogramme (Cu-K α ₁-Strahlung, Flachpräparate) und Datentabellen der Verbindungen Ln(O)CH₃CO₂ mit Ln = La, Nd – Tb sind im Anhang (S. 215 – S. 226) zu finden. Generell mussten hier im Gegensatz zur Synchrotron-Messung immer Parameter zur Anpassung der Asymmetrie der Reflexe freigegeben werden. Bei den Verbindungen Ln(O)CH₃CO₂ mit Ln = La, Nd und Sm konnten die Rietveld-Verfeinerungen ohne Probleme mit guten Gütefaktoren (Ausnahme R(F²)) durchgeführt werden, wohingegen bei den Verbindungen Ln(O)CH₃CO₂ mit Ln = Eu, Gd und Tb nicht immer alle U_{iso}-Werte angepasst werden konnten. Falls die U_{iso}-Werte negativ wurden, wurde diese u. a. auf den Standardwert von 0,025 Å² fixiert. Außerdem gelangen die Anpassungen nicht perfekt, was sich auch an erhöhten R_{Bragg}-Werten (ca. 14 % – 25 %) bemerkbar machte. Die Rietveld-Verfeinerung für Dy(O)CH₃CO₂, der nächsten Verbindung in der Reihe, gelang auf Grund der schlechten Qualität des Diffraktogramms nicht mehr. Die Indizierung glückte noch und die dazugehörige Tabelle befindet sich im Anhang (S. 186). Die Zellparameter besitzen jedoch recht große Standardabweichungen.

Zellparameter

In **Tab. 31** sind die Zellparameter der SE-Oxyacetate aus den Rietveld-Verfeinerungen bzw. der Indizierung von Dy(O)CH₃CO₂ zum Vergleich aufgelistet.

Die Volumina der Ln(O)CH₃CO₂ nehmen entsprechend der Lanthanidenkontraktion ab. Auch bei allen Gitterkonstanten zeigt sich eine Verringerung innerhalb der Fehlergrenzen entsprechend den Erwartungen. Eine Ausnahme bildet Gd(O)CH₃CO₂, dessen c-Achse (in der Tabelle grau gekennzeichnet) unerklärlicherweise etwas zu groß ist.

Tab. 31: Zellparameter der Rietveld-Verfeinerungen von $\text{Ln}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ mit SE = La – Tb (ohne Ce) bzw. der Indizierung von $\text{Dy}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$.

	a = b [Å]	c [Å]	V [Å³]
La(O)CH₃CO₂	4,06928(6)	12,8574(7)	212,91(1)
Pr(O)CH₃CO₂	3,99751(6)	12,7633(4)	203,96(1)
Nd(O)CH₃CO₂	3,97850(7)	12,7278(8)	201,46(2)
Sm(O)CH₃CO₂	3,9338(1)	12,611(2)	195,15(3)
Eu(O)CH₃CO₂	3,9189(2)	12,596(3)	193,45(6)
Gd(O)CH₃CO₂	3,9072(2)	12,651(3)	193,13(6)
Tb(O)CH₃CO₂	3,9055(5)	12,531(6)	191,2(1)
Dy(O)CH₃CO₂	3,92(2)	12,4(2)	191(5)

Volumina

Schließlich sind in **Abb. 66** nochmals die molaren Volumina (V/Z) der SE-Oxyacetate graphisch dargestellt. Die Volumina liegen gemäß der Lanthanidenkontraktion wie erwartet ungefähr auf einer fallenden Geraden.

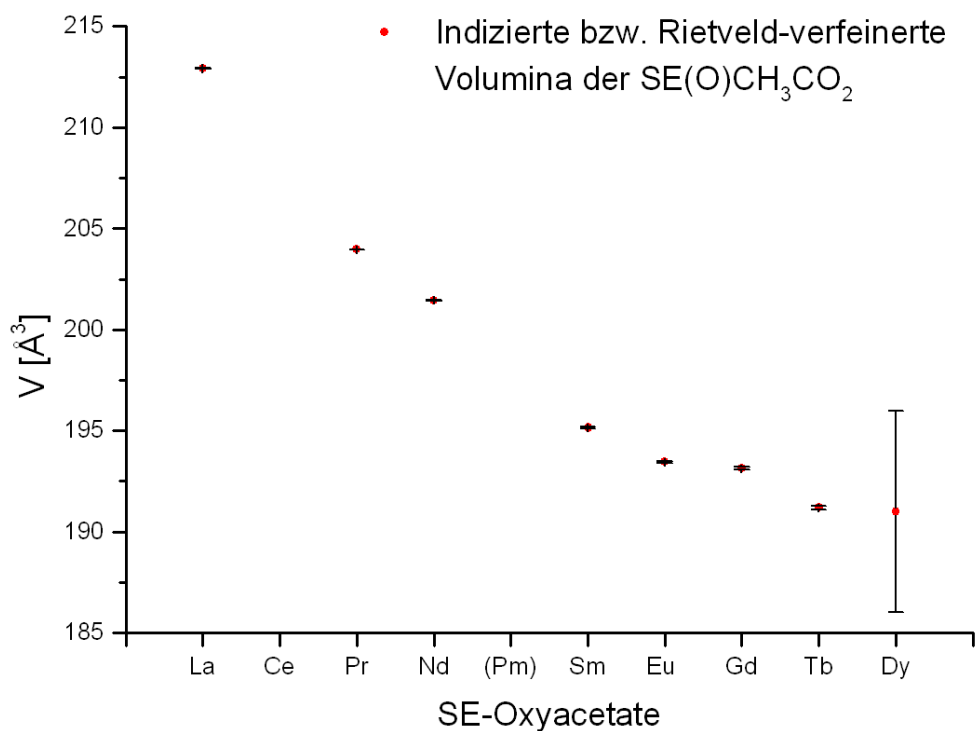


Abb. 66: Volumina der SE-Oxyacetate (Rietveld-Verfeinerungen bzw. Indizierung von Dy-Oxyacetat) mit Standardabweichungen.

Ln-O-Abstände

In **Tab. 32** sind die Ln-O-Abstände der Rietveld-Verfeinerungen von $\text{Ln}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ mit SE = La – Tb (ohne Ce) aufgelistet worden:

Tab. 32: Ln-O-Abstände der Rietveld-Verfeinerungen von $\text{Ln}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ mit Ln = La – Tb (ohne Ce).

	01 ^{i, ii, iii, iv} (4x)	02 ^{v, vi, vii, viii, ix, x, xi, xii} (8x)
La-O [Å]	2,3868(8)	2,669(3)
Pr-O [Å]	2,3438(6)	2,677(4)
Nd-O [Å]	2,3307(9)	2,562(4)
Sm-O [Å]	2,289(1)	2,463(5)
Eu-O [Å]	2,310(3)	2,54(1)
Gd-O [Å]	2,288(3)	2,58(1)
Tb-O [Å]	2,194(5)	2,644(7)

(i) $x - 1, y, z + 1$; (ii) $x, y, z + 1$; (iii) $-y + \frac{1}{2}, x - 1, z + 1$; (iv) $-y + \frac{1}{2}, x, z + 1$;
(v) $-x + 1, -y, -z + 1$; (vi) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (vii) $y - \frac{1}{2}, -x + 1, -z + 1$;
(viii) $y + \frac{1}{2}, -x + 1, -z + 1$; (ix) $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + 1$; (x) $x - \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + 1$;
(xi) $-y, x - \frac{1}{2}, -z + 1$; (xii) $-y + 1, x - \frac{1}{2}, -z + 1$.

Die Ln-O1-Abstände zeigen erwartungsgemäß eine Abnahme entsprechend der Lanthanidenkontraktion. Der Eu-O1-Abstand fügt sich in die Reihe jedoch nicht ein (in der Tabelle grau gekennzeichnet). Bei den Ln-O2-Abständen zeigen nur die La-O2, Nd-O2 und Sm-O2-Abstände den erwarteten Trend. Die entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogramme haben eine vergleichbare Qualität. Dass der Pr-O2-Abstand (bestimmt aus der Rietveld-Verfeinerung der Messung mit Synchrotronstrahlung; in der Tabelle in blau gekennzeichnet) sich ganz knapp nicht in die Reihe eingliedert, liegt daran, dass alle anderen Messungen qualitativ weniger gut sind. Dementsprechend ist es eher denkbar, dass die anderen Werte nicht realistisch sind. Die Abweichungen der Eu-O2, Gd-O2 und Tb-O2-Abstände sowie des Eu-O1-Abstandes lassen sich den qualitativ schlechteren Rietveld-Verfeinerungen zuordnen. Hauptgrund sind die weniger gut aufgelösten Diffraktogramme.

Valenz-Bindungs-Theorie

Es wurde am Beispiel des $\text{Pr}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ die Valenz des Pr mit dessen Pr-O-Bindungsabständen berechnet:

$$R_{ij} = \text{Valenzbindungsparameter (für Pr(III)-O} = 2,135 \text{ \AA)}^{[53]}$$

$$V_{\text{Tb}} = 2,97$$

Die berechnete Valenz für Pr ist nahezu +3 und bestätigt die Kristallstruktur.

Volumenberechnung

Das theoretische Volumen von $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ wurde ebenfalls über Volumeninkremente^[54] berechnet. Hier fand sich schon früh ein entscheidender Hinweis, dass es sich bei der Substanz um $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ und nicht um $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ handelte. Es konnte vor der Strukturlösung mit Hilfe des indizierten Volumens Z bestimmt werden. Das Volumen von La^{3+} ist bereits beim $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ berechnet worden:

$$V(\text{La}^{3+}) = \frac{V_{\text{mol}}(\text{La}^{3+})}{N_A} = 13,3 \text{ \AA}^3$$

Das Volumen von O^{2-} wurde über das Volumen von CaO ($Z = 4$)^[68] und das durch Volumeninkremente^[54] bekannte Volumen von Ca^{2+} bestimmt. Ebenso wurde das Volumen von CH_3CO_2^- über das Volumen von NaCH_3CO_2 ($Z = 2$)^[69] und das durch Volumeninkremente^[54] bekannte Volumen von Na^+ berechnet. Schließlich wurde noch zum Vergleich das Volumen von CO_3^{2-} über das Volumen von CaCO_3 ($Z = 6$)^[70] bestimmt.

$$V_{\text{mol}}(\text{Ca}^{2+}) = V_{\text{mol}}(\text{Na}^+) = 6,5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$V(\text{Ca}^{2+}) = V(\text{Na}^+) = \frac{V_{\text{mol}}(\text{Ca}^{2+})}{N_A} = 10,8 \text{ \AA}^3$$

$$V(\text{CaO}) = 111,33 \text{ \AA}^3$$

$$V(\text{NaCH}_3\text{CO}_2) = 177,45 \text{ \AA}^3$$

$$V(\text{CaCO}_3) = 366,63 \text{ \AA}^3$$

Es ergibt sich:

$$V(\text{O}^{2-}) = \frac{V(\text{CaO})}{Z} - V(\text{Ca}^{2+}) = 17,0 \text{ \AA}^3$$

$$V(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = \frac{V(\text{NaCH}_3\text{CO}_2)}{Z} - V(\text{Na}^+) = 77,9 \text{ \AA}^3$$

$$V(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{V(\text{CaCO}_3)}{Z} - V(\text{Ca}^{2+}) = 50,3 \text{ \AA}^3$$

Durch Addition dieser Volumina resultieren daraus theoretisch berechnete Volumina für jeweils eine Formeleinheit $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ und $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$:

$$V(\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2) = V(\text{La}^{3+}) + V(\text{O}^{2-}) + V(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 108,2 \text{ \AA}^3$$

$$V(\text{La}_2(\text{CO}_3)_3) = 2 \cdot V(\text{La}^{3+}) + 3 \cdot V(\text{CO}_3^{2-}) = 177,5 \text{ \AA}^3$$

Somit ergibt sich $Z = 2$ für die Verbindung $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$, wobei das berechnete Volumen und das aus der Rietveld-Verfeinerung bestimmte Volumen sehr gut übereinstimmen.

$$V_{\text{Rietveld}}(\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2) = 212,91(1) \text{ \AA}^3$$

$$V_{\text{ber}}(\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2) = V(\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2) \cdot 2 = 216,4 \text{ \AA}^3$$

Für die Zusammensetzung $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ergibt sich hingegen kein sinnvoller Wert für Z .

Strukturbeschreibung

La(O)CH₃CO₂ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *P4/nmm* (vorläufig) mit *Z* = 2 (Formeleinheiten pro Elementarzelle). Die Koordinationssphäre des La-Kations und die verbrückende Koordination der Oxid- und der Acetat-Anionen sind in **Abb. 67** dargestellt.

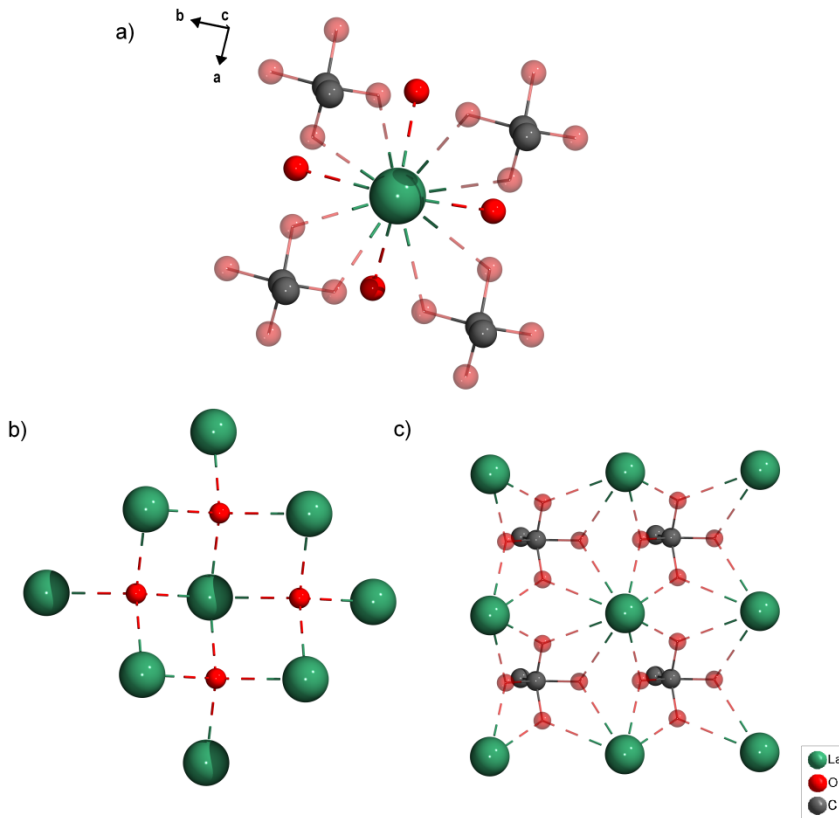


Abb. 67: Koordinationsumgebung von La³⁺ **(a)** und verbrückende Koordination von O²⁻ **(b)** und CH₃CO₂⁻ **(c)**.

Es gibt eine La-Position, eine O-Position des Oxid-Ions (O1) und eine Acetat-Position (C2, C1, O2), wobei das zweite O-Atom der Acetat-Gruppe durch Symmetrie erzeugt wird (O2'). Die H-Positionen der Acetat-Gruppe konnten nicht bestimmt werden. Das einzelne Oxid-Anion und die O-Atome der Acetat-Anionen koordinieren an das La-Kation. Das Acetat-Molekül zeigt eine Fehlordnung (O2-Position ist halbbesetzt), so dass die Carboxylatfunktion um 90° verdreht und somit entweder parallel zu der kristallographischen a-Achse oder b-Achse verläuft (s. **Abb. 67** und folgende). Die Koordinationszahl von La ist somit KZ = 8 **(a)**. Es koordinieren jeweils vier Acetat-Anionen und vier Oxid-Anionen monodentat an das La-Kation.

Die Oxid-Anionen verknüpfen jeweils vier La-Kationen nahezu tetraedrisch miteinander **(b)**. Ein O-Atom eines Acetat-Anions verbrückt zwei La-Kationen monodentat. Das andere O-Atom verknüpft zwei weitere La-Kationen monodentat **(c)**.

In **Abb. 68** ist die Elementarzelle von $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ dargestellt.

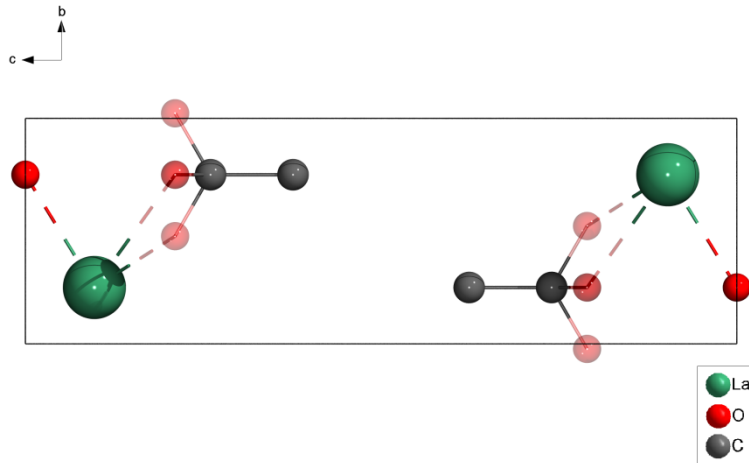


Abb. 68: Elementarzelle von $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$.

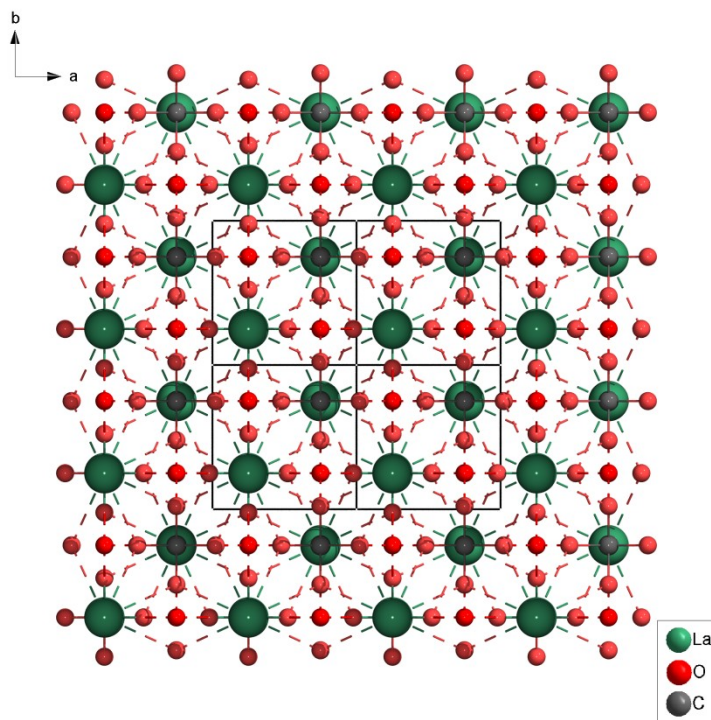


Abb. 69: Blick entlang der c-Achse auf eine Schicht von $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$.

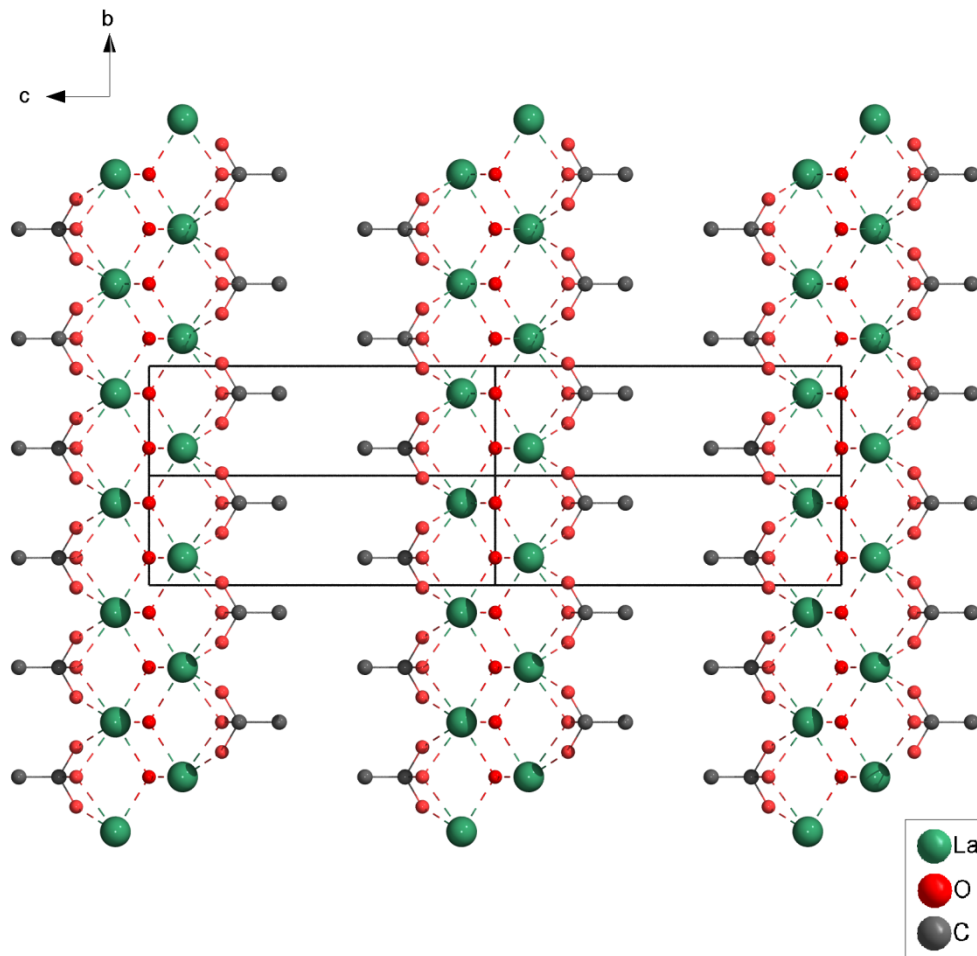


Abb. 70: Schichtstruktur von $\text{La(O)CH}_3\text{CO}_2$ mit Blick entlang der a-Achse.

Abb. 69 und **Abb. 70** zeigen schließlich die Schichtstruktur von $\text{La(O)CH}_3\text{CO}_2$, die sich in der (001)-Ebene ausbildet. Die Schichten bestehen aus Doppelsträngen von versetzten La-Kationen, welche von den Oxid-Anionen verbrückt werden. Die verbrückenden Acetat-Anionen liegen an den Rändern der Schichten, so dass die Methylgruppen nach außen zeigen. Diese sind auf Grund der sterischen Hinderung im Vergleich zur nächsten Schicht versetzt angeordnet.

$\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ zeigt eine strukturelle Verwandtschaft zum $\text{La}(\text{O})\text{Cl}^{[71]}$ (s. **Abb. 71**).

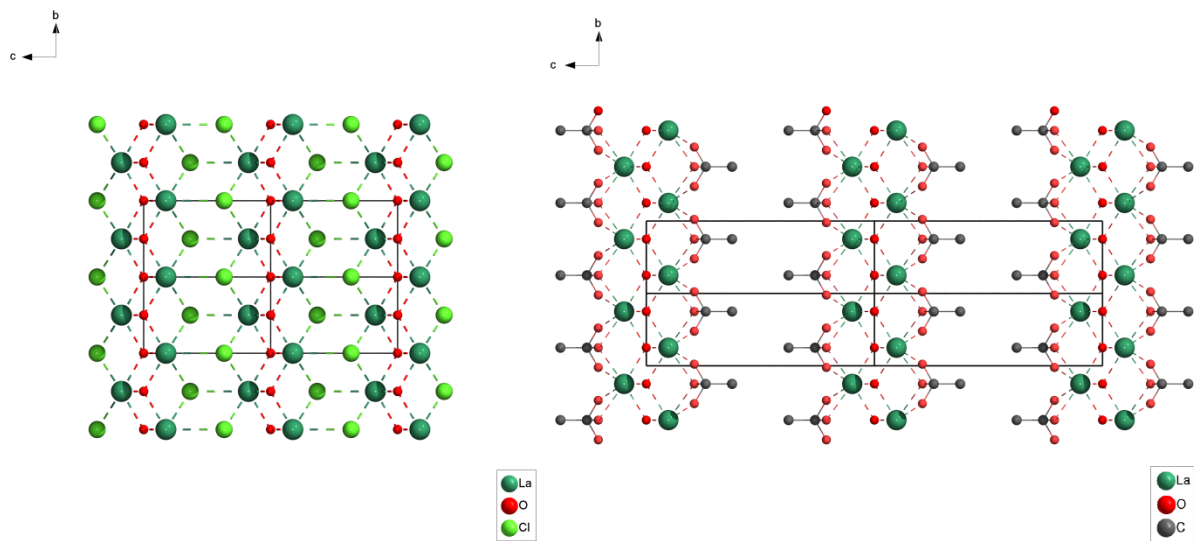


Abb. 71: Kristallstruktur von $\text{La}(\text{O})\text{Cl}$ (links) im Vergleich mit der Schichtstruktur von $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ (rechts), Blickrichtung entlang der a -Achse.

Das $\text{La}(\text{O})$ -Teilgitter ist in beiden Strukturen identisch. Die Cl -Anionen sitzen auf den Positionen der Acetat-Anionen und koordinieren zusätzlich an ein drittes La -Kation, so dass ein dreidimensionales Netzwerk entsteht. Durch den Austausch der Cl -Anionen durch die Acetat-Anionen verlängert sich die c -Achse der Zelle. Es findet keine Koordination zum dritten La -Kation mehr statt und es entstehen Schichten.

c_p -Messung

Zur Untersuchung der Fehlordnung der Acetat-Moleküle in der Kristallstruktur der SE-Oxyacetate $\text{SE}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ bei Raumtemperatur wurden verschiedene Messungen durchgeführt. Bei der hochaufgelösten Beugungsmessung von $\text{Pr}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ (**Abb. 63**) mit Synchrotronstrahlung (ESRF) fanden sich keine Hinweise auf eine Symmetrierniedrigung vom tetragonalen ins orthorhombische System, wie etwa eine Aufspaltung der Reflexe. Des Weiteren zeigte ein TT-Röntgenpulverdiffraktogramm (DESY, Petra III) mit Synchrotronstrahlung keine Veränderungen im Vergleich zur Messung bei RT. Da jedoch nur bis zu einer Temperatur von 120 K gemessen werden konnte, wurde eine Messung der spezifischen Wärmekapazität c_p von $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ (s. **Abb. 72**) durchgeführt, da diese es ermöglichte bis zu einer Temperatur von 2 K zu messen. Eine Veränderung in der Kristallstruktur wie etwa eine mögliche Phasenumwandlung würde sich hier ähnlich wie in einer DTA-Untersuchung als Signal beobachten lassen.

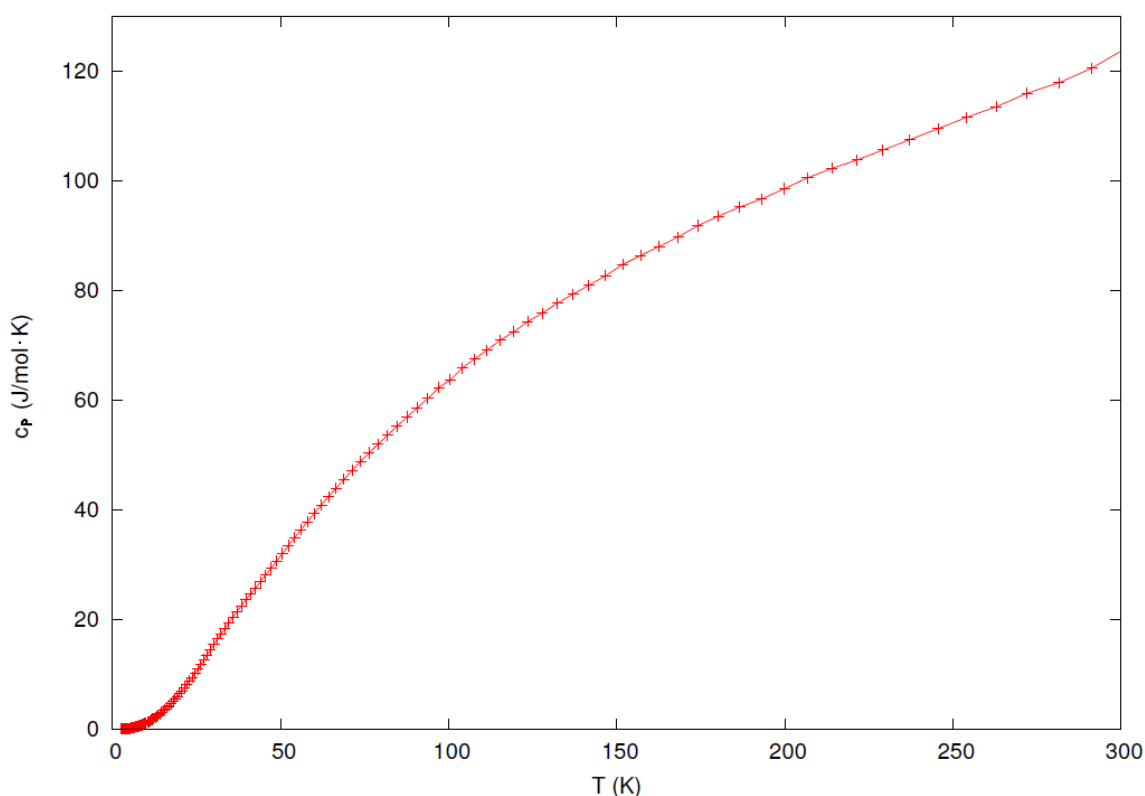


Abb. 72: c_p -Kurve von $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ (2 K – 300 K).

Die c_p -Kurve zeigt jedoch kein Signal für eine mögliche Phasenumwandlung. Es lässt sich also über diese Methode keine Aussage über eine mögliche Ausrichtung der Acetat-

Moleküle bei tiefen Temperaturen machen. Dies könnte aber auch z. B. daran liegen, dass sich die Position der Acetat-Moleküle nicht abrupt ändert. Ein kontinuierlicher Übergang oder das glasartige Erstarren der Struktur beim Abkühlen kann in der Messung nicht detektiert werden.

Fluoreszenz

Abb. 73 zeigt die Fluoreszenz von $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ und deren wasserfreien Verbindungen unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm). Wie auch schon bei den Nitraten zeigen die Eu(III)-Verbindungen die bekannte rote bzw. die Tb(III)-Verbindungen die bekannte grüne Fluoreszenz^[60]. Auch hier lässt sich mit bloßem Auge bei den Hydraten und dessen wasserfreien Verbindungen kein Unterschied in der Intensität des Leuchtens erkennen. Es wurden auch hier keine genaueren Fluoreszenz-Untersuchungen durchgeführt. Des Weiteren ist zu sehen, dass $\text{Eu}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ und $\text{Tb}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ keine Fluoreszenz mehr zeigen. Dies liegt vermutlich daran, dass durch den Einbau des Oxids in die Struktur durch „quenching“^[72] keine Fluoreszenz mehr beobachtet wird. Beim Energieübergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand wird die absorbierte Energie dabei strahlungslos in Form von Schwingungen wieder abgegeben.

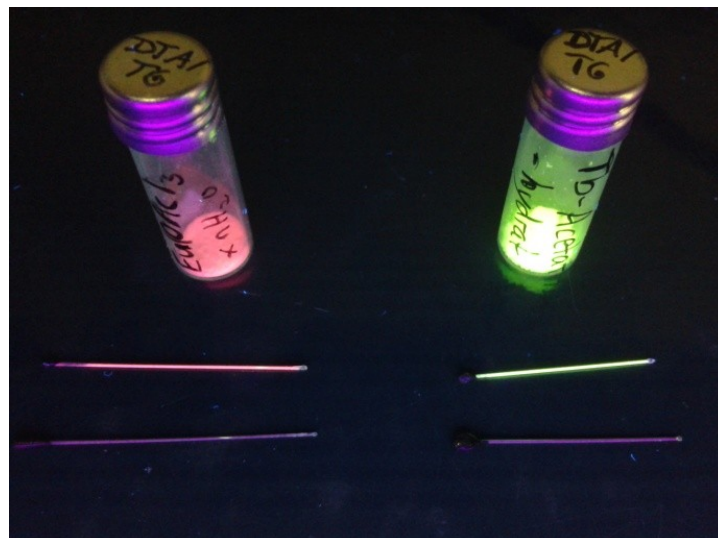


Abb. 73: Rote Fluoreszenz von $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (links oben) und $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (links Mitte); grüne Fluoreszenz von $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (rechts oben) und $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (rechts Mitte); Kapillare mit $\text{Eu}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ (links unten) und $\text{Tb}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ (rechts unten) Bestrahlung: UV-Lampe mit 366 nm.

2.5. Weitere Ergebnisse

Um wasserfreie und kristalline SE-Carbonate zu erhalten, wurden mehrere Versuchsrouten getestet.

U. a. wurde auch versucht, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ durch Metathese von LaCl_3 und Li_2CO_3 (bzw. Na_2CO_3) in einer Ta-Ampulle bei erhöhter Temperatur darzustellen^[73]. Da jedoch als Hauptprodukt immer die ternäre Verbindung $\text{LiLa}(\text{CO}_3)_2$ oder $\text{La}(\text{O})\text{Cl}$ entstand, wurde diese Idee nach einigen Versuchen nicht weiter verfolgt.

2.5.1 Zersetzung von $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

DTA/TG-Analyse

Die DTA/TG-Analyse von $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (s. Anhang S. 179) zeigt einen stetigen Massenverlust über den gesamten Temperaturbereich. Ein endothermes DTA-Signal ist bei ca. 360 °C zu sehen und könnte von der Zersetzung stammen.

Versuchsbeschreibung

$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ wurde über Nacht im Argon-Strom und an Luft auf 390 °C sowie im Vakuum auf 375 °C und 390 °C erhitzt. Bei dem Versuch an Luft zersetzte sich das Oxalat allerdings zu $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

CHNS-Analyse

Tab. 33: CHNS-Analyse von „ $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ “.

	C [%] (berechnet)	H [%] (berechnet)	C [%] (gemessen)	H [%] (gemessen)
„ $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ “	7,87	-	9,28	0,17

Der geringe H-Anteil ist auf Grund bekannter Ungenauigkeiten des Gerätes zu vernachlässigen. Der gemessene C-Anteil weicht ein wenig von dem berechneten C-Anteil für das wasserfreie $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ab.

Diffraktogramm

Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt keine Reflexe und spricht somit für eine röntgenamorphe Substanz.

2.5.2 Entwässerung von $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$

DTA/TG-Analyse

In **Abb. 74** ist die DTA/TG-Analyse von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ abgebildet:

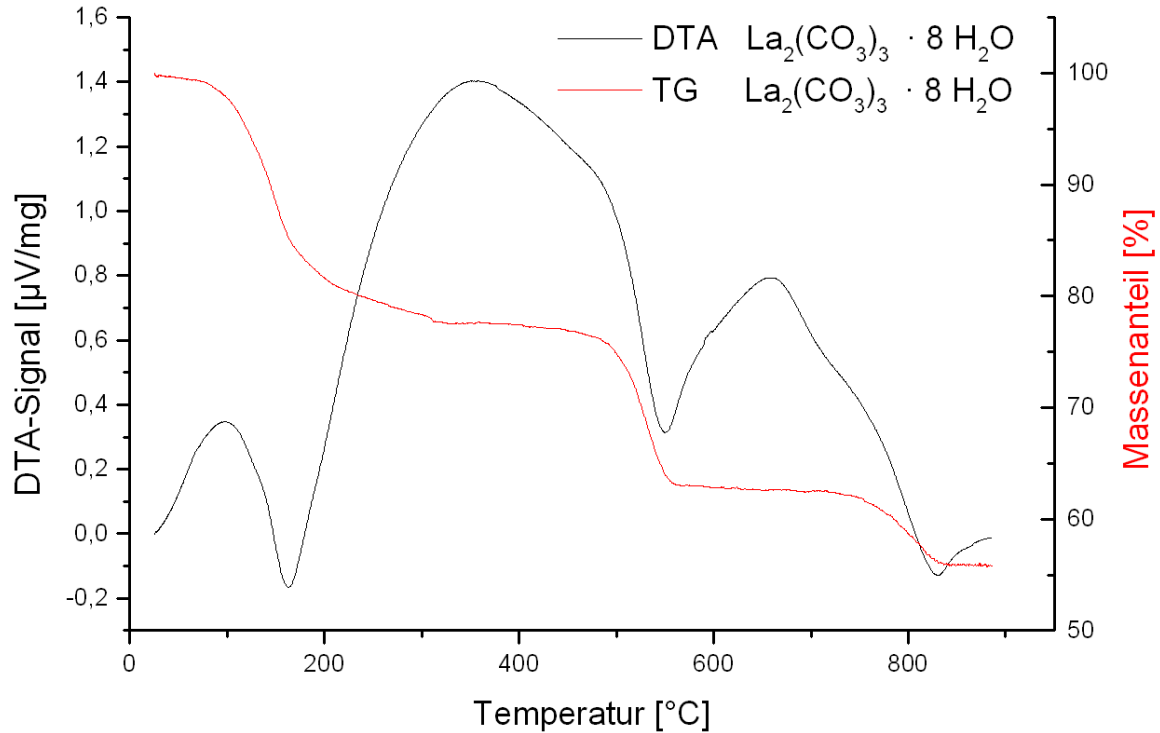


Abb. 74: DTA/TG-Analyse von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Es lassen sich drei endotherme Signale (bei ca. 160 °C, 550 °C und 830 °C) ausmachen, die sich den entsprechenden Stufen in der TG-Kurve zuordnen lassen. Die erste Stufe der TG-Kurve zeigt einen stabilen Temperaturbereich bei ca. 315 °C – 470 °C mit einem Massenanteil von 77,5 %. Dies entspricht dem wasserfreien $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, dessen theoretisch berechneter Massenanteil bei 76,1 % liegt. Das nächste Plateau mit einem Massenanteil von 62,6 % liegt zwischen 565 °C und 740 °C. Es stammt von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, welches einen theoretischen Massenanteil von 61,4 % hat. Die letzte Stufe, welche ab ca. 840 °C erreicht ist, besitzt einen Massenanteil von 55,9 %. Dies lässt sich dem La_2O_3 mit einem theoretischen Massenanteil von 54,1 % zuordnen.

Die DTA/TG-Analysen von $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (s. Anhang S. 178) zeigen ein analoges Verhalten. Bei der DTA/TG-Analyse von $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (s. Anhang S. 177) hingegen verläuft der Massenverlust kontinuierlich, bis schließlich ab 400 °C ein Plateau erreicht ist.

Massenspektren

Das Massenspektrum von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ zeigt ab 220°C Teilchen mit einem $\frac{m}{Z} = 44$, was der Molmasse eines CO_2 -Moleküls entspricht. Um eine Zersetzung zu vermeiden wurden Versuche unterhalb dieser Temperatur durchgeführt.

Entwässerungsversuche

Es wurden nur Entwässerungsversuche mit $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ durchgeführt. $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ wurden über Nacht im Vakuum auf 200°C erhitzt bzw. im Argon-Strom auf 350°C . $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ wurde über Nacht im Vakuum auf 140°C erhitzt.

IR-Spektrum

Vom wasserfreien $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ wurde bisher keine CHNS-Analyse durchgeführt. Dafür wurde jedoch ein IR-Spektrum von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ aufgenommen (s. **Abb. 75**).

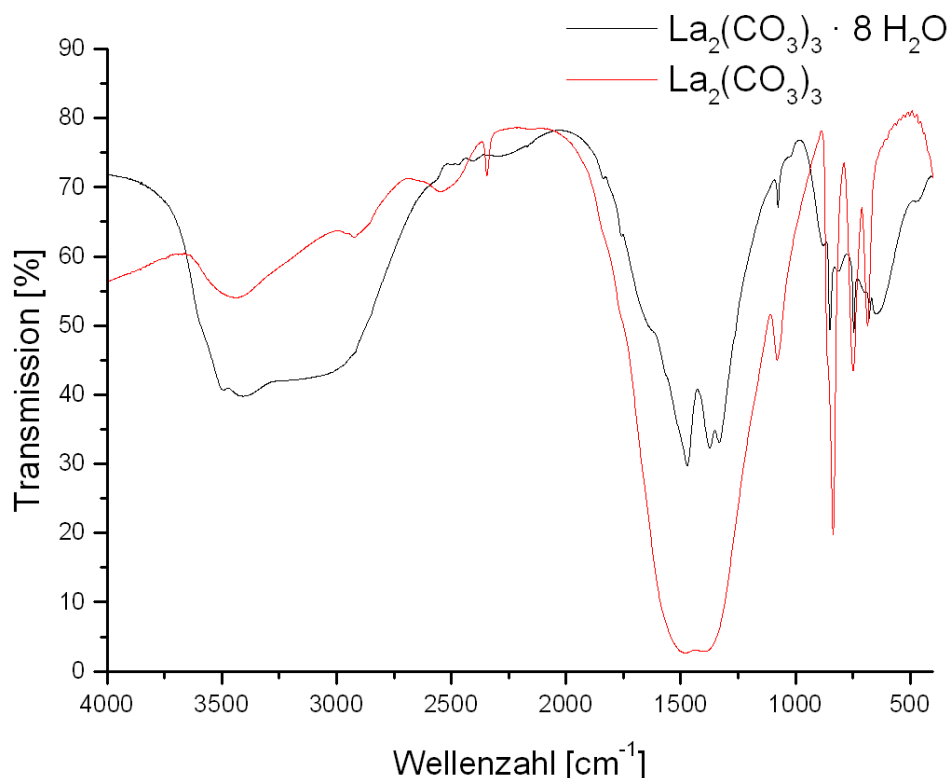


Abb. 75: IR-Spektren von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (schwarz) und $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ (rot) (KBr-Presslinge).

Tab. 34: Zugeordnete IR-Banden von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$; ν Streckschwingung^[74];
 Intensität der Banden: stark (s), mittel (m), schwach (w);
 Form der Banden: breit (b), scharf/schmal (sp).

Zuordnung	Schwingungsbanden [cm^{-1}]	Schwingungsbanden [cm^{-1}]
	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$
ν (O-H)	3410 (m, b)	3450 (w, b)
ν (CO_2)	-	2347 (w, sp)
ν (CO_3^{2-})	1472 (s, b), 1374 (s, b), 1331 (s, b)	1473 (s, b), 1387 (s, b)
ν (CO_3^{2-})	1075 (w, sp)	1080 (m, sp)
ν (CO_3^{2-})	850 (m, sp)	837 (s, sp)
ν (CO_3^{2-})	746 (w, sp), 679 (w, sp)	750 (m, sp), 686 (m, sp)

In **Tab. 34** sind die einzelnen Banden ihren Schwingungen zugeordnet worden. Auf Grund der enormen Intensität der Banden von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ bei 1473 cm^{-1} und 1387 cm^{-1} und da diese fast über die Skala hinausgehen, lässt sich erkennen, dass etwas zu viel Substanz im Verhältnis zum KBr verwendet wurde. Trotzdem lassen sich die Banden erkennen. Sowohl $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ als auch $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ zeigen beide die charakteristischen Schwingungsbanden des Carbonat-Moleküls. Die Banden von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ weisen eine stärkere Intensität auf als die des Eduktes. Beim $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ist zudem bei 3410 cm^{-1} die typische breite O-H-Schwingungsbande zu sehen, welche vom Kristallwasser stammt. Diese ist allerdings auch noch in einem geringeren Maß in der Messung von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ vorhanden. Sie stammt jedoch vermutlich vom KBr-Pressling, der hygroskopisch und selten vollständig wasserfrei ist. Die Schwingungsbande von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ bei 2347 cm^{-1} lässt sich nur einer CO_2 -Schwingung zuordnen. Es ist bekannt, dass bei IR-Messungen manchmal kleine Schwingungsbanden von CO_2 zu beobachten sind, da das Schutzgas des Gerätes Spuren davon enthalten kann^[75].

Diffraktogramme

In **Abb. 76** ist das Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ abgebildet, welches mit Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung gemessen wurde. Da die weiteren Röntgenpulverdiffraktogramme mit Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung gemessen wurden, ist zum Vergleich der Diffraktogramme auf der x-Achse nicht wie üblich 2θ , sondern $\frac{1}{d}$ aufgetragen.

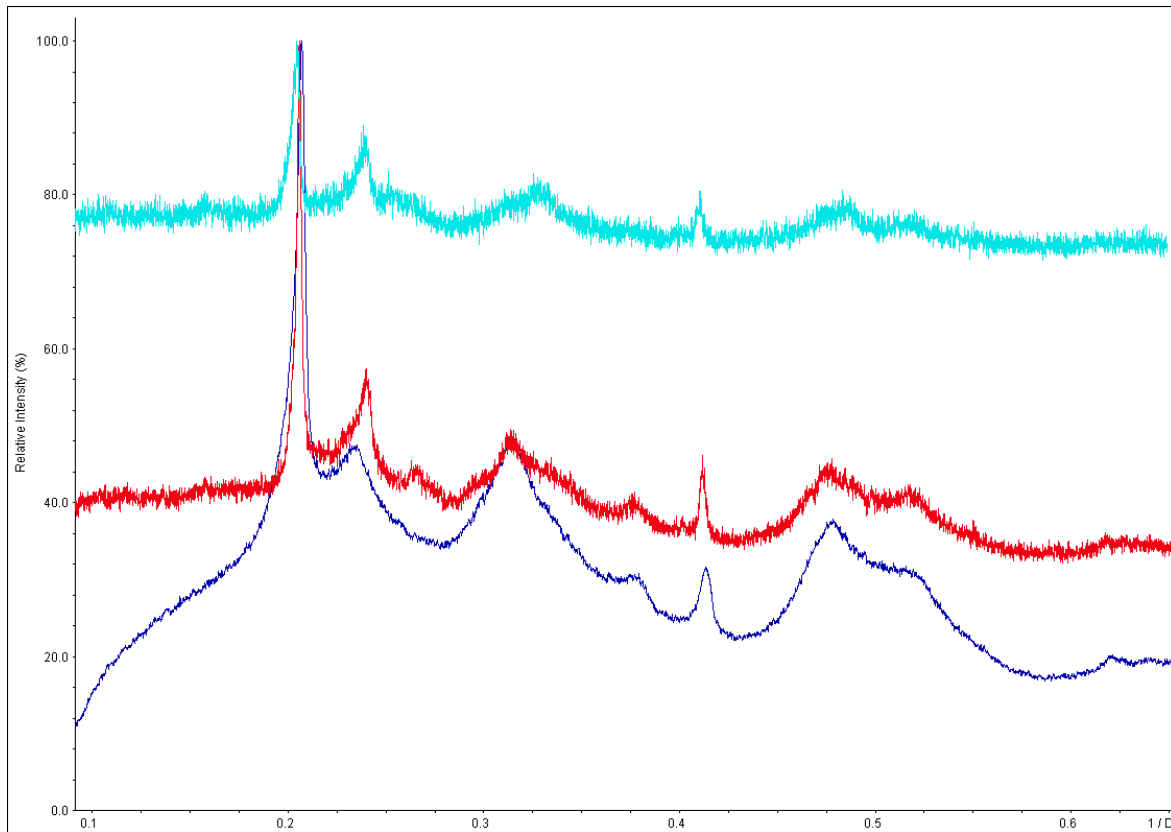


Abb. 76: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ (dunkelblau) (Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*); $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ nach Heizversuch an Luft (rot) und $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ bei 200 °C geheizt (türkis) (Cu- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie).

Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen nur wenige breitere Reflexe, die für eine Indizierung nicht ausreichen. Zur Verbesserung der Kristallinität wurden Heizversuche unternommen. $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ wurde dazu bei 430 °C 100 h lang erhitzt. Des Weiteren wurde das schon entwässerte $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ unter CO_2 -Druck in einem Stahlautoklaven bei einer Temperatur von 200 °C geheizt. Dies brachte nicht den gewünschten Erfolg, wie in den entsprechenden Diffraktogrammen zu sehen ist. Stattdessen hat sich die Kristallinität verschlechtert. Zudem zeigt sich, dass die Substanz nach kurzer Lagerung an Luft unverändert blieb.

Bei dem Entwässerungsversuch von $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ lässt sich im Diffraktogramm nur CeO_2 erkennen (s. Anhang S. 234). Selbst in dem Röntgenpulverdiffraktogramm der ungeheizten Probe stammen fast alle Reflexe vom CeO_2 .

Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Entwässerungsversuches von $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ wird im nächsten Unterkapitel genauer erläutert.

Der Entwässerungsversuch von $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ brachte auch nicht den gewünschten Erfolg. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Produktes weist keine Reflexe auf, so dass es sich auch hier um eine röntgenamorphe Substanz handelt.

2.5.3 Pr(CO₃)OH

Diffraktogramm

In **Abb. 77** sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von Pr₂(CO₃)₃ · 8 H₂O und des Produkts der Entwässerung dargestellt.

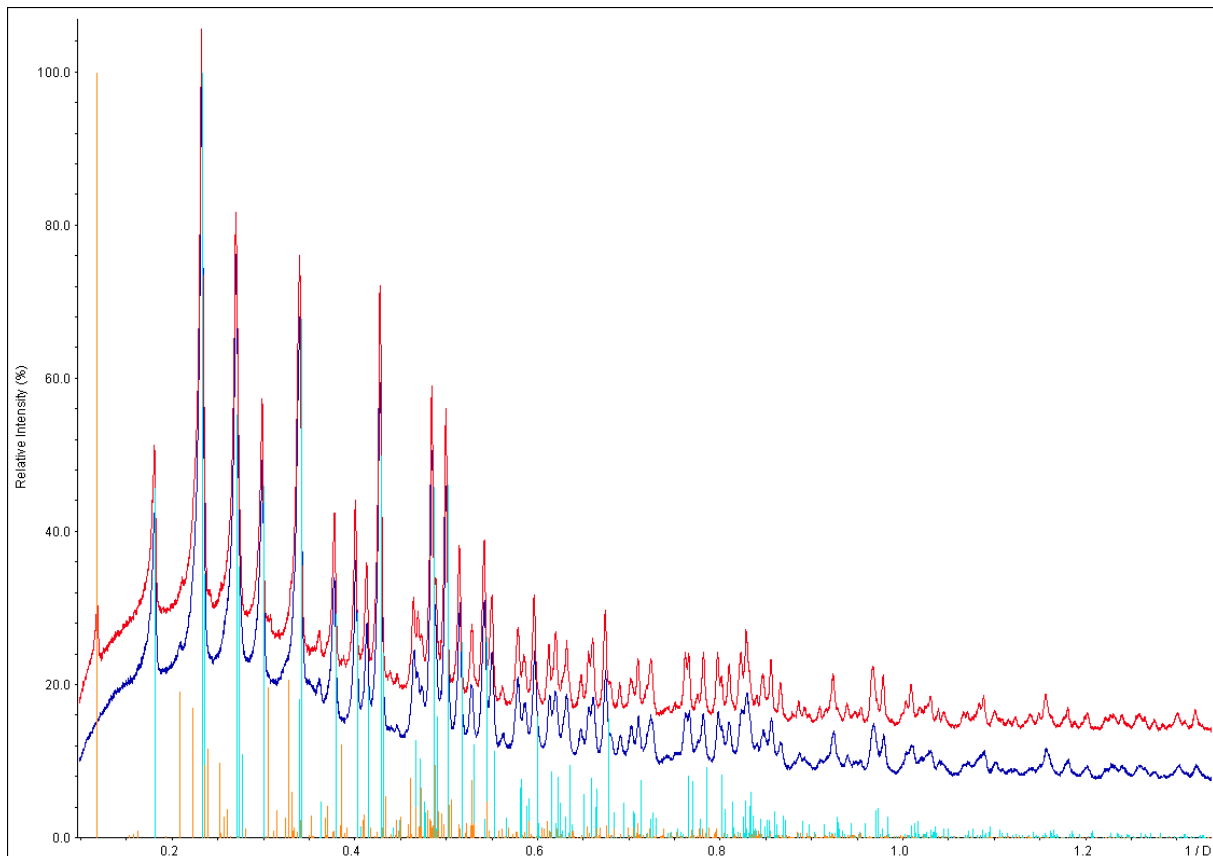


Abb. 77: Röntgenpulverdiffraktogramme (Mo-K_{α1}-Strahlung, HUBER G670) vom Entwässerungsversuch in Ar bei 350 °C (dunkelblau) und vom Edukt „Pr₂(CO₃)₃ · 8 H₂O“ (rot), theoretische Reflexlagen und -intensitäten von Nd(CO₃)OH (türkis)^[76] und La₂(CO₃)₃ · 8 H₂O (orange)^[77].

Wenn man das Diffraktogramm des Eduktes (rot) mit den theoretischen Reflexlagen und -intensitäten von La₂(CO₃)₃ · 8 H₂O (orange) vergleicht, ist zu erkennen, dass das Octahydrat nur in geringer Menge vorhanden ist. Nur der erste Reflex stimmt mit dem stärksten theoretischen Reflex überein. Bei anschließender Betrachtung des Diffraktogramms des Produkts (dunkelblau) fällt auf, dass die Reflexe mit denen des Eduktes nahezu vollständig übereinstimmen. Es zeigt sich, dass Pr(CO₃)OH entstanden ist bzw. schon Hauptbestandteil der als „Pr₂(CO₃)₃ · 8 H₂O“ gekauften und etikettierten Substanz war.

Bisher war $\text{Pr}(\text{CO}_3)\text{OH}$ nur in einer hexagonalen Kristallstruktur bekannt^[39]. $\text{Pr}(\text{CO}_3)\text{OH}$, welches nun als Pulver durch Entwässerung des Hydrates dargestellt wurde, zeigt eine andere Kristallstruktur als Einkristalle, welche über eine Hydrothermalsynthese mit Ameisensäure und Pr-Hydroxid gezüchtet wurden. Das Diffraktogramm ist analog zu den literaturbekannten Verbindungen $\text{Nd}(\text{CO}_3)\text{OH}$ (türkis) und $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ ^[40]. Es treten sehr schwache Fremdreflexe auf, welche auf einen geringen Anteil an Fremdphasen hindeuten.

CHNS-Analyse

Tab. 35 zeigt die Ergebnisse der CHNS-Analyse von $\text{Pr}(\text{CO}_3)\text{OH}$.

Tab. 35: CHNS-Analyse von $\text{Pr}(\text{CO}_3)\text{OH}$.

	C [%] (berechnet)	H [%] (berechnet)	C [%] (gemessen)	H [%] (gemessen)	N [%] (gemessen)
$\text{Pr}(\text{CO}_3)\text{OH}$	5,51	0,46	5,09	0,37	1,25

Die gemessenen und berechneten C- und H-Anteile von $\text{Pr}(\text{CO}_3)\text{OH}$ stimmen gut überein. Der zusätzlich detektierte N-Anteil kann nur von einer Verunreinigung stammen.

Indizierung und Rietveld-Verfeinerung

Das Diffraktogramm (Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) konnte isotyp zu dem schon bekannten $\text{Nd}(\text{CO}_3)\text{OH}$ und $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ ^[40] orthorhombisch in *Pnma* (Nr. 62) indiziert und verfeinert werden. Die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle beträgt $Z = 4$.

Die Rietveld-Verfeinerung ist in **Abb. 78** zu sehen. Die Zellparameter, Atomkoordinaten, isotropen Temperaturfaktoren U_{iso} , Gütefaktoren und weitere Angaben sind in **Tab. 36** aufgelistet. Die Anpassung des berechneten Diffraktogramms an die gemessenen Datenpunkte ist gut gelungen, wie an den geringen Abweichungen der Differenzlinie zu erkennen ist. Für das Carbonat-Molekül wurden die C–O-Bindungslängen auf 1,28(2) Å und die Bindungswinkel O–C–O auf 120(1)° festgelegt (soft constraints). Die isotropen Auslenkungsparameter (U_{iso}) aller C- und O-Atome wurden aneinandergelockt (constraints). Es konnte trotzdem keine Freigabe der Atompositionen der Anionen erfolgen, da sonst keine Konvergenz in der Rechnung erreicht werden konnte. Deshalb wurden die Atompositionen der Carbonate und des O-Atoms des Hydroxids von $\text{Nd}(\text{CO}_3)\text{OH}$ beibehalten. Außerdem konnten die U_{iso} -Werte der C- und O-Atome nicht

verfeinert werden, da bei einer Freigabe dieser Wert negativ wurde. So wurde der Startwert $0,025 \text{ \AA}^2$ beibehalten. Die R_p - und wR_p -Werte sowie der R_{Bragg} -Wert mit ca. 10 % weisen auf eine zufriedenstellende Verfeinerung hin.

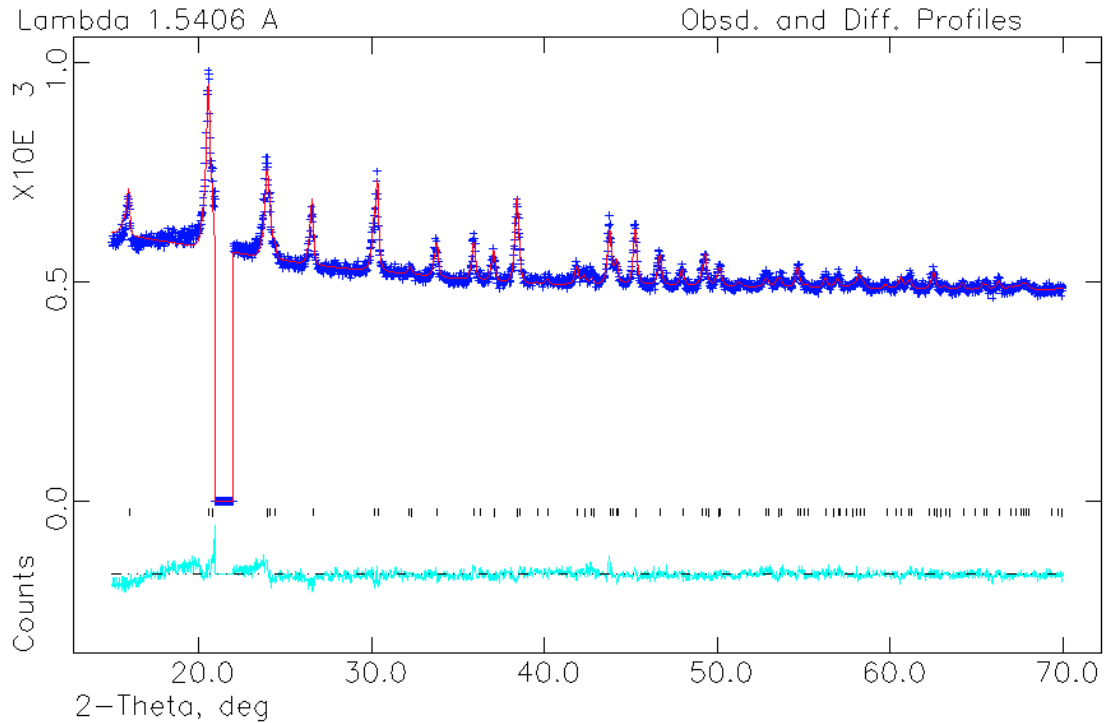


Abb. 78: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie) von $\text{Pr}(\text{CO}_3)\text{OH}$; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze |), Differenzlinie (türkis); ein Reflex der Folie wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Tab. 36: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Pr}(\text{CO}_3)\text{OH}$; $U_{\text{iso}}(\text{CO}_3^{2-})$ Standardwert $0,025 \text{ \AA}^2$, Bindungslänge C–O auf $1,28(2) \text{ \AA}$ und Bindungswinkel O–C–O auf $120(1)^\circ$ soft constrained; Messung: RT, *HUBER G670*, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Pr(CO₃)OH			
Zellparameter:		Gütefaktoren:	
Kristallsystem	orthorhombisch	Anzahl verfeinerter Parameter	18
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	Anzahl der Reflexe	153
Z	4	R(F ²)	0,1775
a [Å]	7,28(2)	R_p	0,0200
b [Å]	4,99(1)	wR_p	0,0313
c [Å]	8,54(2)	R_{Bragg}	0,1002
V [Å ³]	310(2)		

Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å²]
Pr	0,35(1)	0,25	0,672(9)	0,01(5)
O1	0,0364	0,25	0,6035	0,025
C1	0,3042	0,25	0,3206	0,025
O2	0,2936	-0,25	0,6962	0,025
O3	0,6521	-0,0253	0,6129	0,025

Zellparameter

Zum Vergleich von Pr(CO₃)OH mit Nd(CO₃)OH und Sm(CO₃)OH sind in **Tab. 37** deren Zellparameter zusammenfassend aufgelistet worden.

Tab. 37: Vergleich der Zellparameter von Pr(CO₃)OH aus der Rietveld-Verfeinerung mit den Zellparametern von Nd(CO₃)OH und Sm(CO₃)OH^[40].

	Pr(CO₃)OH	Nd(CO₃)OH	Sm(CO₃)OH
a [Å]	7,28(2)	7,2333(9)	7,1388(6)
b [Å]	4,99(1)	4,9640(6)	4,9151(4)
c [Å]	8,54(2)	8,491(1)	8,4717(8)
V [Å³]	310(2)	304,87(7)	297,25(4)

In Übereinstimmung mit der Lanthanidenkontraktion nehmen alle Kanten und das Volumen der Elementarzelle ab.

Strukturbeschreibung

$\text{Pr}(\text{CO}_3)\text{OH}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit $Z = 4$ (Formeleinheiten pro Elementarzelle). Die Koordinationssphäre des Pr-Kations und dessen verbrückende Koordination der Carbonat und Hydroxid-Anionen sind in **Abb. 79** dargestellt.

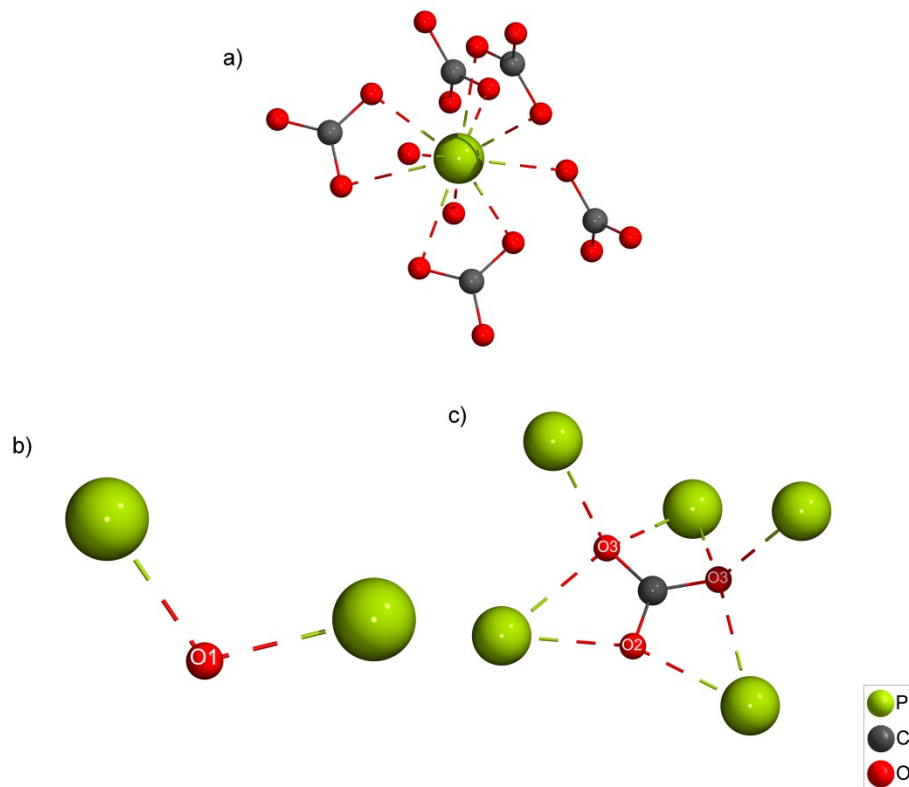


Abb. 79: Koordinationsumgebung von Pr^{3+} **(a)** und verbrückende Koordination von OH^- **(b)** und von CO_3^{2-} **(c)**.

In der asymmetrischen Einheit gibt es eine Pr-Position, eine Carbonat-Position und eine Hydroxid-Position (O1). Dabei wird ein O-Atom des Carbonat-Moleküls jedoch durch Symmetrie erzeugt (O3, O3'). Die H-Position des Hydroxid-Anions konnte nicht bestimmt werden. Die O-Atome der Carbonat- und Hydroxid-Anionen koordinieren an das Pr-Kation. Die Koordinationszahl von Pr ist $\text{KZ} = 10$ **(a)**. Drei Carbonat-Anionen koordinieren bidentat-chelatisierend und zwei monodentat sowie zwei Hydroxid-Anionen ebenfalls monodentat.

Die Verknüpfung der Pr-Kationen erfolgt über Hydroxid- **(b)** und Carbonat-Anionen. Ein Carbonat-Anion verknüpft dabei fünf Pr-Kationen gleichzeitig **(c)**, wobei das O2-Atom jeweils zwei Pr-Kationen verbrückt und die O3-Atome jeweils drei Pr-Kationen verbrücken.

In **Abb. 80** ist die Elementarzelle von $\text{Pr}(\text{CO}_3)\text{OH}$ dargestellt.

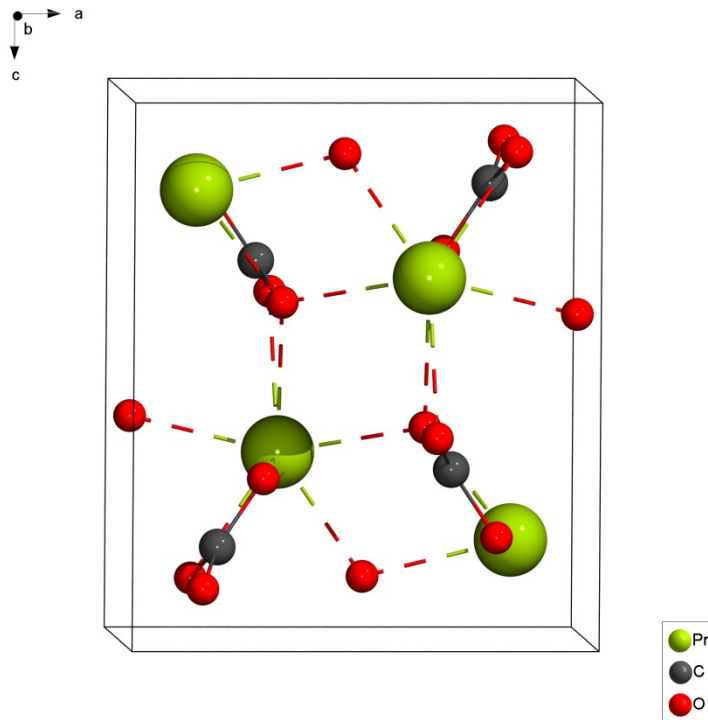


Abb. 80: Elementarzelle von $\text{Pr}(\text{CO}_3)\text{OH}$.

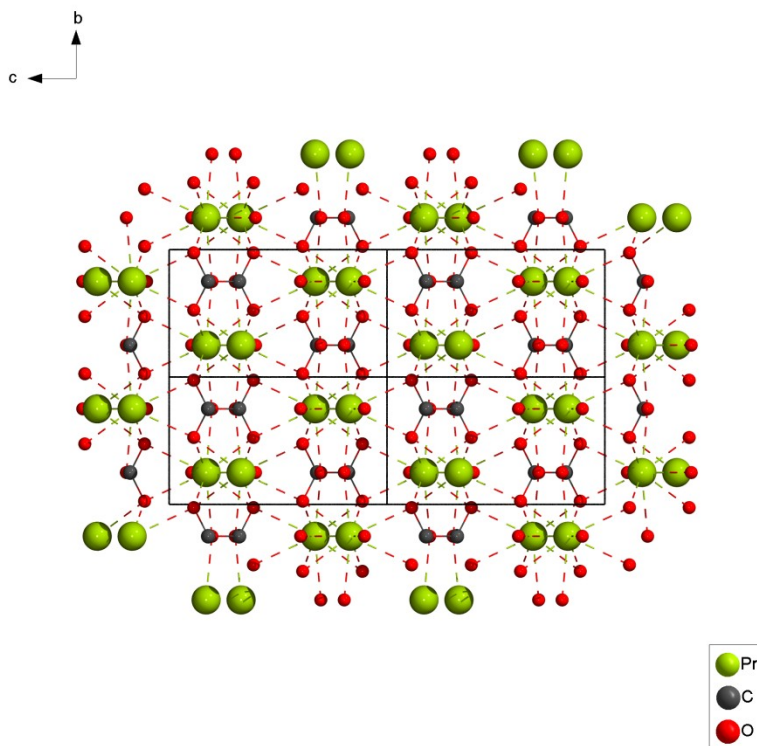


Abb. 81: Kristallstruktur von $\text{Pr}(\text{CO}_3)\text{OH}$ mit Blick entlang der a-Achse.

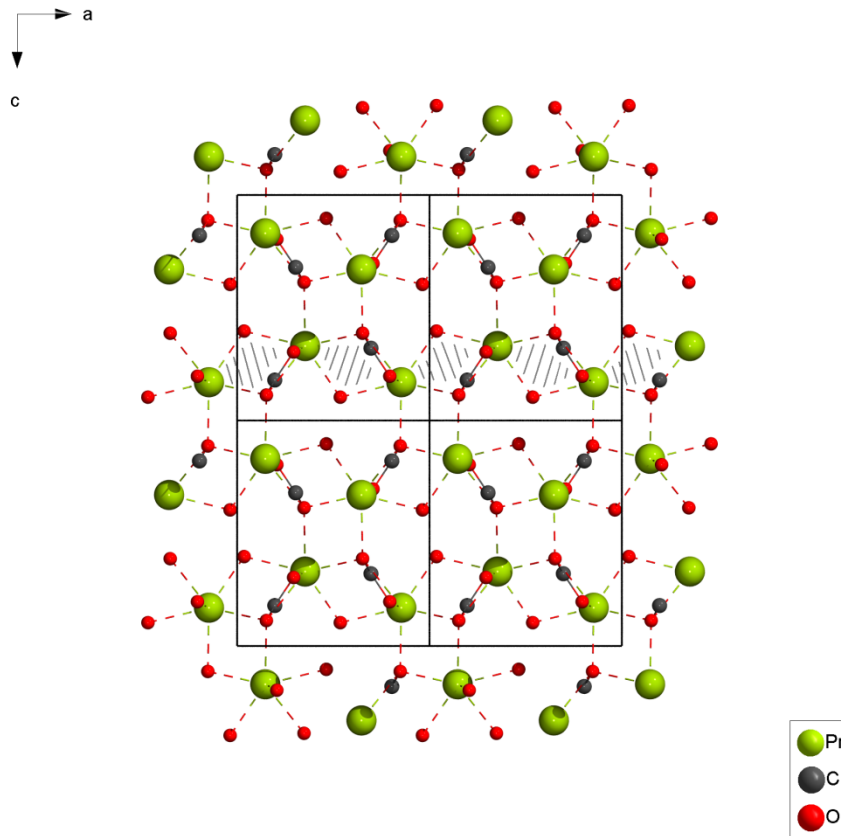


Abb. 82: Kristallstruktur von Pr(CO₃)OH mit Blick entlang der b-Achse.

Abb. 81 und **Abb. 82** zeigen schließlich die Kristallstruktur von Pr(CO₃)OH. Es bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk aus. Dabei werden die Pr-Kationen entlang der kristallographischen a-Achse über die Hydroxid-Anionen zu einer Zickzack-Kette verknüpft.

3. Zusammenfassung und Ausblick

3.1. Seltenerdmetall-Nitrate

Zu Beginn der Doktorarbeit wurden die eigenen thermoanalytischen Untersuchungen (DTA/TG) der SE-Nitrat-Hydrate ausgewertet, welche je nach Element Unterschiede aufwiesen. Da vor allem die Messungen der SE-Nitrat-Hydrate mit den kleineren Metall-Ionen in der TG-Kurve keinen stabilen Temperaturbereich für das entsprechende wasserfreie SE-Nitrat aufwiesen, konnten mittels Massenspektrometrie (MS) mögliche Entwässerungstemperaturen im Vakuum bestimmt werden.

Es wurde vollständig unter Schutzgas gearbeitet, weil die wasserfreien Nitrate an Luft stark hygroskopisch sind. Nach einigen Versuchen zur Bestimmung der optimalen Versuchsbedingungen gelang es schließlich, die wasserfreien SE-Nitrate durch thermische Entwässerung der Hydrate im Argon-Strom und/oder im Vakuum darzustellen. Die Entwässerung im Vakuum mit P_2O_5 als Trocknungsmittel zeigte dabei keine Verbesserung. Die Darstellung im Argon-Strom erwies sich als die Methode, bei der das Produkt etwas kristalliner entstand, jedoch auch häufiger mit dem Zersetzungsprodukt $SE(O)NO_3$ verunreinigt war. $Eu(NO_3)_3$ zeigte stets eine $Eu(O)NO_3$ -Verunreinigung. Die wasserfreien SE-Nitrate fielen als kristalline Pulver an. IR- und CHNS-Messungen bestätigten ihre Darstellung.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen dabei jeweils für die SE-Nitrate $SE(NO_3)_3$ mit $SE = La - Sm$ (**Typ I**), für die SE-Nitrate $SE(NO_3)_3$ mit $SE = Y, Eu - Yb$ (**Typ II**) und für $Lu(NO_3)_3$ (**Typ III**) ein neues, untereinander sehr ähnliches Reflexmuster. Es gelangen die Indizierungen der Diffraktogramme. Die Volumina der SE-Nitrate des Typs I und II zeigen eine Abnahme entsprechend der Lanthanidenkontraktion. $Y(NO_3)_3$ reiht sich zwischen dem Ho- und Er-Nitrat ein. Die Isotypie des Y-Nitrats zu den SE-Nitraten des Typs II lässt sich an Hand der ähnlichen Ionenradien erklären. Beim Vergleich des Volumens von $Lu(NO_3)_3$ (Typ III) mit dem des Typs II lässt sich auf Grund des unterschiedlichen Strukturaufbaus ein Volumensprung zu einem größeren Volumen beobachten. Bei allen drei Typen wurden zum Vergleich und zur Bestimmung von Z, der Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle, theoretische Volumina mittels Volumeninkrementen berechnet. Zur Kristallstrukturlösung und anschließenden Rietveld-Verfeinerung wurden an ausgewählten Beispielen eines jeden Typs ($La(NO_3)_3/Nd(NO_3)_3$ (Typ I), $Tb(NO_3)_3$ (Typ II) und $Lu(NO_3)_3$ (Typ III)) hochaufgelöste Beugungsmessungen mit Synchrotronstrahlung vorgenommen.

Die Kristallstrukturen konnten für alle drei Typen bestimmt werden, wobei die des Typs III noch als vorläufig anzusehen ist, da die Atomlagen der Nitrat-Anionen und somit die Lu-O-Abstände noch nicht optimal verfeinert werden konnten. Eine Ursache hierfür könnte die momentan noch fehlerhafte Normierung der Intensitäten der Synchrotron-Daten sein, welche noch korrigiert werden müssen. Schließlich wurden Rietveld-Verfeinerungen aller isotypen Verbindungen an Hand der Labormessungen angefertigt. Es konnten nicht bei allen SE-Nitraten die Atomlagen der Nitrat-Anionen freigegeben werden, so dass in solchen Fällen nur die Metall-Lagen verfeinert wurden. Dabei verhalten sich größtenteils die SE-O-Abstände entsprechend den Erwartungen, welche auf Verfeinerungen von Synchrotronmessungen beruhen. Zur Bestätigung der Kristallstrukturen wurden außerdem noch die Valenzen der SE-Ionen nach dem Valenz-Bindungs-Modell^[53] über die SE-O-Abstände berechnet. In **Tab. 38** sind die drei neuen Strukturtypen der wasserfreien SE-Nitrate mit Angaben zur Kristallstruktur zusammengefasst und in **Tab. 39** sind an Hand der Beispiele $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (Typ I), $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ (Typ II) und $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (Typ III) die Zellparameter aufgelistet.

Tab. 38: Neue Kristallstrukturen (grün) der wasserfreien SE-Nitrate.

Typ	SE(NO ₃) ₃	Kristallsystem	Raumgruppe	KZ	Z	Aufbau
I	La – Sm	monoklin	<i>C2/c</i>	12, 11	16	3D Netzwerk
II	Eu – Yb	monoklin	<i>P2₁/c</i>	10	4	Schichten
III	Lu	monoklin	<i>I2/a</i>	8, 7	16	Schichten & Ketten

Tab. 39: Zellparameter der Rietveld-Verfeinerungen von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (Typ I), $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ (Typ II) und $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (Typ III).

	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$
a [Å]	12,8391(1)	11,05027(8)	21,5211(8)
b [Å]	17,0395(1)	6,13496(4)	7,906(2)
c [Å]	13,3316(1)	9,66234(7)	16,1319(6)
β [°]	105,2139(5)	92,9039(5)	92,32(8)
V [Å ³]	2814,36(4)	654,20(1)	2742,5(1)

In der Kristallstruktur von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ gibt es drei kristallographisch unterschiedliche La-Positionen (La1, La2: KZ = 12; La3: KZ = 11) und sechs Nitrat-Positionen. Die Nitrat-Anionen koordinieren mit einer Ausnahme (La3) alle bidentat-chelatisierend an die La-Kationen. Durch verbrückende Koordination der Nitrat-Anionen bildet sich ein komplexes dreidimensionales Netzwerk.

In der Kristallstruktur von $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ gibt es eine Tb-Position und drei Nitrat-Positionen. Vier Nitrat-Anionen koordinieren bidentat-chelatisierend und zwei monodentat an das Tb-Kation (KZ = 10). Es bilden sich dicht gepackte Schichten in der (100)-Ebene. Die Schichten bestehen aus Doppelsträngen von versetzten Tb-Kationen, welche von Nitrat-Anionen verbrückt werden.

Im $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ gibt es zwei kristallographisch unterschiedliche Lu-Positionen (Lu1: KZ = 7; Lu2: KZ = 8) und sechs Nitrat-Positionen. Zwei Nitrat-Anionen koordinieren bidentat-chelatisierend und drei monodentat an das Lu1-Kation. An das Lu2-Kation koordinieren drei Nitrat-Anionen bidentat-chelatisierend und zwei monodentat. Auf Grund der Verbrückung der Lu-Kationen durch die Nitrat-Anionen lassen sich unverknüpfte, abwechselnd angeordnete Schichten (Lu1) in der (001)-Ebene und Ketten (Lu2) entlang der b-Achse erkennen. Zwei Lu1-Kationen in den Schichten ordnen sich dabei zu Dimeren an. In einer raumerfüllenden Darstellung lassen sich kleine Hohlräume in der Struktur erkennen.

Mit der Verkleinerung der Koordinationszahl KZ zu den kleineren Kationen hin lässt sich ein struktureller Trend der wasserfreien SE-Nitrate beobachten: Die SE-Nitrate mit den größeren SE-Kationen des Typs I bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus, bei den SE-Nitraten mit den mittelgroßen SE-Kationen des Typs II wird eine Schichtstruktur beobachtet und das Lu-Nitrat mit dem kleinsten SE-Kation weist als Strukturelemente Schichten und Ketten auf.

Die wasserfreien SE-Nitrate $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ des Typs II zeigen, wie auch ihre Hydrate, die erwartete Fluoreszenz für Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Verbindungen. Somit bestünde hier noch die Möglichkeit, detaillierte Fluoreszenz-Messungen durchzuführen. Dafür müsste jedoch $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ zunächst phasenrein erhalten werden, was bisher noch nicht gelang.

Bei der Entwässerung von Sc-Nitrat-Hydrat entstand ein Produkt, dessen Zusammensetzung noch nicht geklärt ist. Das Röntgenpulverdiffraktogramm weist ein unbekanntes Reflexmuster auf. Es wurden eine CHNS-Messung, IR-Messung sowie eine Volumenberechnung mittels Volumeninkrementen durchgeführt, die kein eindeutiges Ergebnis liefern. Eine Möglichkeit ist, dass ein Sc-Nitrathydroxid entstanden sein könnte. Das mit Synchrotronstrahlung gemessene Diffraktogramm konnte monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ indiziert und verfeinert werden. Es gelang bisher keine Kristallstrukturlösung, so dass hier noch weiterer Aufklärungsbedarf besteht.

Tab. 40: Zellparameter der Indizierung und Verfeinerung vom Produkt des Entwässerungsversuchs von $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

„ $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ “	Z	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
	?	8,5228(9)	13,637(2)	8,8254(9)	119,287(5)	894,6(2)

3.2. Seltenerdmetall-Nitrat-Monohydrate

Es gelang, neue SE-Nitrat-Monohydrate, $\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mit $\text{SE} = \text{Dy} - \text{Yb}$ isotyp zum bekannten $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[9] darzustellen. Diese entstanden bei zu niedrig gewählten Versuchstemperaturen im Zuge der Darstellung der wasserfreien SE-Nitrate. Zur zusätzlichen Bestätigung der Ergebnisse wurden CHNS-Analysen angefertigt.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte zeigen alle ein sehr ähnliches Reflexmuster. Es gelangen die Indizierungen aller Diffraktogramme. Die Isotypie zur Y-Verbindung lässt sich auch hier durch die ähnlichen Ionenradien erklären. Für die SE-Nitrat-Monohydrate $\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{SE} = \text{Dy}, \text{Ho}$ wurden Rietveld-Verfeinerungen ohne Freigabe der Nitrat- und Wasser-Positionen durchgeführt. Im Gegenzug dazu wurde es bei den SE-Nitrat-Monohydraten $\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{SE} = \text{Er} - \text{Yb}$ bei den Indizierungen belassen. Bei einem Heizversuch mit $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ konnte ein Röntgenpulverdiffraktogramm mit Ähnlichkeiten zu denen der anderen SE-Nitrat-Monohydrate $\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten werden. Es gelang jedoch keine analoge Indizierung der Reflexe. Generell nahmen die Reflexe von Nebenprodukten bei den Verbindungen mit den kleineren Kationen immer mehr zu. In **Tab. 41** sind die neuen SE-Nitrat-Monohydrate, welche isotyp zu $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[9] kristallisieren, mit Angaben zur Kristallstruktur zusammengefasst. **Tab. 42** zeigt an Hand des Beispiels $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die dazugehörigen Zellparameter.

Tab. 41: Neue SE-Nitrat-Monohydrate (rot) isotyp zum Y-Nitrat-Monohydrat^[9].

$\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Kristallsystem	Raumgruppe	KZ	Z	Aufbau
Y, Dy – Yb	triklin	$P\bar{1}$	9	2	Ketten

Tab. 42: Zellparameter der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]
7,4114(4)	7,9463(4)	8,2502(5)	64,472(4)	70,581(4)	62,620(3)	383,83(4)

In der Kristallstruktur von $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gibt es eine kristallographisch unabhängige Dy-Position, drei kristallographisch unterschiedliche Nitrat-Positionen und eine entsprechende Wasser-Position. Drei Nitrat-Anionen koordinieren bidentat-chelatisierend und zwei ebenso wie das Wassermolekül monodentat an das Dy-Kation. Durch verbrückende Koordination der Nitrat-Anionen bilden sich Ketten von leicht versetzten Dy-Kationen entlang der b-Achse.

3.3. Seltenerdmetall-Acetate

Nach Auswertung der eigenen DTA/TG-Analysen der SE-Acetat-Hydrate zeigten sich in allen Messungen Temperaturbereiche, in denen die wasserfreien Acetate existieren. Trotzdem wurden die meisten thermischen Entwässerungsversuche unter Vakuum durchgeführt. Es gelang die Reproduktion der bereits bekannten wasserfreien SE-Acetate $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit $\text{SE} = \text{Sc}, \text{La}, \text{Nd}$ und $\text{Tm} - \text{Lu}$. Ebenso konnten die SE-Acetate $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit $\text{SE} = \text{Pr}$ und $\text{Y}, \text{Sm} - \text{Er}$ dargestellt werden. $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ konnten bisher noch nicht phasenrein hergestellt werden. CHNS-Analysen bestätigten die Darstellung der wasserfreien SE-Acetate. Die Produkte entstanden als kristalline Pulver.

Das Diffraktogramm von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ zeigte nicht wie erwartet eine Übereinstimmung mit dem Pr-Acetat-Typ^[30], sondern mit dem La-Acetat-Typ^[29]. Nach der Indizierung gelang die Rietveld-Verfeinerung auf Grund der mäßigen Qualität des Röntgenpulverdiffraktogramms allerdings nur ohne die Freigabe der Acetat-Positionen. Das Volumen von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ verhält sich im Vergleich zu den zwei isotypen Verbindungen $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ entsprechend der Lanthanidenkontraktion.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der SE-Acetate $\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit $\text{SE} = \text{Y}, \text{Sm} - \text{Er}$ zeigten nicht wie in der Literatur beschrieben eine Übereinstimmung mit dem Ho-Acetat-Typ^[32], sondern ein neues isotypes Reflexmuster, welches eine leichte Ähnlichkeit mit dem Lu-Acetat-Typ ($\text{SE}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ mit $\text{SE} = \text{Tm} - \text{Lu}$) aufweist. Es handelt sich hier um einen neuen Strukturtyp (**Ho-Acetat-Typ II**). Die Indizierungen gelangen alle analog zueinander. Die Übereinstimmung mit der Lanthanidenkontraktion ist bei den Volumina gut zu erkennen. Y-Acetat reiht sich dabei, anders als bei den SE-Nitraten, zwischen Dy- und Ho-Acetat ein. Wiederum lässt sich hier die Isotypie des Y-Acetats zu den kleineren SE-Acetaten durch die ähnlichen Ionenradien erklären. Die Volumina der SE-Acetate des neuen Ho-Acetat-Typs II liegen bei den gleichen Kationen leicht unterhalb der Volumina des schon bekannten Ho-Acetat-Typs. Die Volumina des bekannten Lu-Acetat-Typs sind auf Grund eines Volumensprungs größer als die des Ho-Acetat-Typs. Da der Ho-Acetat-Typ II jedoch strukturelle Ähnlichkeiten zum Lu-Acetat-Typ^[32] zeigt und somit eventuell eine strukturelle Zwischenstufe darstellt, entspricht das kleinere Volumen nicht den Erwartungen.

An Hand einer DTA/TG-Messung von $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ kann die bekannte reversible Phasenumwandlung^[32] des neuen Ho-Acetat-Typs II in die HT-Modifikation (Sc-Acetat-Typ) beobachtet und bestätigt werden. Zusammenfassend können die Phasenumwandlungen^[32] über zwei Heizzyklen folgendermaßen beschrieben werden:

Ho-Acetat-Typ → Sc-Acetat-Typ (HT) → **Ho-Acetat-Typ II** → Sc-Acetat-Typ (HT) → Ho-Acetat-Typ II.

Die hier beschriebenen neuen SE-Acetate, welche als Pulver durch Entwässerung der Hydrate dargestellt wurden, zeigen also andere Kristallstrukturen als die SE-Acetate, welche über andere Synthesewege als Einkristalle erhalten wurden.

An ausgewählten Beispielen ($\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$) wurden hochaufgelöste Beugungsmessungen mit Synchrotronstrahlung vorgenommen. Die Kristallstrukturlösung gelang bisher jedoch nur teilweise, so dass es diese zu vervollständigen gilt. Die Metall-Kationen besetzen die Ecken der Elementarzelle. Die Positionen der Acetat-Moleküle konnten bisher noch nicht gefunden werden. In einer berechneten Elektronendichtekarte mit Hilfe von *Superflip* lässt sich jedoch schon ein grober struktureller Aufbau erkennen.

In **Tab. 41** sind die bereits bekannten SE-Acetate um die neu gefundenen erweitert worden. **Tab. 42** zeigt an Hand der Beispiele $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ die dazugehörigen Zellparameter.

Tab. 43: Bekannte Kristallstrukturtypen der wasserfreien SE-Acetate^[29-33]; neues Pr-Acetat isotyp zum La-Typ (rot); neuer Typ der wasserfreien SE-Acetate (blau).

Typ	SE(CH ₃ CO ₂) ₃	Kristallsyst.	Raumgr.	KZ	Z	Aufbau
La-Acetat	La, Ce, Pr	trigonal	$R\bar{3}$	10	18	3D Netzwerk
Pr-Acetat	Pr	tetragonal	$P\bar{4}2_1c$	10, 9	24	"
Nd-Acetat	Nd	monoklin	$P2_1/a$	9, 8	40	Schichten
Ho-Acetat	Y, Sm – Er	monoklin	$C2/c$	8	8	Ketten
Ho-Acetat II	Y, Sm – Er	orthorhomb.	$(Cccm)$	*	4	*
Lu-Acetat	Tm – Lu	orthorhomb.	$Ccm2_1$	7	4	"
Sc-Acetat	Sc	hexagonal	$P6_3/mcm$	6	2	"

*noch nicht vollständig aufgeklärt

Tab. 44: Zellparameter der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (La-Acetat-Typ) und der Indizierung und Verfeinerung von $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (Ho-Acetat-Typ II).

	Pr(CH₃CO₂)₃ ($R\bar{3}$)	Ho(CH₃CO₂)₃ ($Cccm$)
a [Å]	21,69(5)	8,205(2)
b [Å]	"	14,546(2)
c [Å]	9,81(2)	7,838(2)
V [Å³]	3998(18)	935,5(4)

In der Kristallstruktur von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ gibt es eine kristallographisch unabhängige Pr-Position und drei Acetat-Positionen. Es koordinieren zwei Acetat-Anionen bidentat-chelatisierend und die restlichen sechs Acetat-Anionen monodentat an das Pr-Kation (KZ = 10). Durch Verknüpfung mit den Acetat-Anionen ordnen sich die Pr-Kationen zu einem 12-gliedrigen Ring an, in dessen Hohlräume die Methylgruppen der Acetat-Moleküle hineinragen. Es lassen sich dimere Baueinheiten von zwei Pr-Kationen erkennen. Schließlich bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk mit Kanälen aus.

Das Strukturmotiv aus der Elektronendichtekarte von $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ zeigt eine Verwandtschaft mit der Struktur der SE-Acetate des Lu-Acetat-Typs^[32]. Diese bilden Ketten entlang der kristallographischen c-Achse. Außerdem lässt sich hier ebenfalls ein rautenförmiges Muster entlang dieser Blickrichtung erkennen, wobei die SE-Kationen auf den Ecken sitzen und die Acetat-Anionen entsprechend angeordnet sind.

Auch $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ und $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ zeigen die bekannte Fluoreszenz von Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Verbindungen, welche hier nicht weiter untersucht wurde.

3.4. Seltenerdmetall-Oxyacetate

Wiederum wurden zu Beginn die eigenen DTA/TG-Messungen der SE-Acetate bezüglich der ablaufenden Zersetzungsreaktionen untersucht. Dabei konnten bei den Messungen der SE-Acetate mit den größeren Kationen im Gegensatz zu denen mit den kleineren Kationen mehrere eindeutige Zersetzungsstufen erkannt werden. Durch thermische Zersetzung der SE-Acetate sollten, wie noch teilweise in der Literatur beschrieben, die SE-Carbonate erhalten werden können. In dieser Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, dass sich bei der Zersetzung stattdessen die SE-Oxyacetate bilden. Hinweise dafür gab es u. a. durch die CHNS-Analysen sowie durch die am Beispiel des $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ durchgeführte IR-Messung. Es gelang, die SE-Oxyacetate $\text{SE}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ mit $\text{SE} = \text{La} - \text{Dy}$ (ohne Ce) durch Zersetzung der SE-Acetate im Argon-Strom darzustellen.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der SE-Oxyacetate $\text{SE}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ mit $\text{SE} = \text{La} - \text{Dy}$ (ohne Ce) zeigen ein neues, untereinander sehr ähnliches Reflexmuster. Es gelangen die Indizierungen der Röntgenpulverdiffraktogramme. Die Volumina der SE-Oxyacetate zeigen entsprechend der Lanthanidenkontraktion eine Abnahme. Durch die Berechnung eines theoretischen Volumens von $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ mittels Volumeninkrementen konnte die Anzahl der Formeleinheiten Z in der Elementarzelle bestimmt werden. Die Annahme, dass es sich nicht um das La-Carbonat, sondern um das La-Oxyacetat

handelte, konnte somit bestätigt werden. Generell zeigten die SE-Oxyacetate mit den kleineren Kationen in ihren Diffraktogrammen eine Verringerung der Kristallinität, welche an Hand der Verbreiterung der Reflexe ersichtlich war. Die Diffraktogramme der Zersetzungsversuche der SE-Acetat-Hydrate mit den kleineren Kationen SE = Y, Ho – Lu zeigen nahezu röntgenamorphe Substanzen. Die wenigen breiten Reflexe haben Ähnlichkeiten zu denen der Ln-Oxyacetate $\text{Ln}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ mit den größeren Kationen, so dass vermutet werden kann, dass auch hier die SE-Oxyacetate entstanden sind. Heizversuche zur Erhöhung der Kristallinität blieben jedoch erfolglos.

Es wurde ein hochaufgelöstes Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Pr}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ mit Synchrotronstrahlung aufgenommen. Die Kristallstruktur konnte am Beispiel von $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ gelöst werden. Schließlich wurden Rietveld-Verfeinerungen der isotypen Verbindungen $\text{SE}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ mit SE = La – Tb (ohne Ce) an Hand der Labormessungen angefertigt. Auf Grund der unterschiedlichen Qualität der Diffraktogramme bzw. der Anpassungen verhalten sich nicht alle Ln-O-Abstände entsprechend den Erwartungen. Für $\text{Dy}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ wurde es wegen der schlechten Qualität des Diffraktogramms bei der Indizierung belassen.

In **Tab. 45** sind die Angaben zur Kristallstruktur der SE-Oxyacetate $\text{SE}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ zusammengefasst und in **Tab. 46** sind an Hand des Beispiels $\text{Pr}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ die dazugehörigen Zellparameter aufgelistet.

Tab. 45: Neue Kristallstruktur (grün) der SE-Oxyacetate.

$\text{SE}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$	Kristallsystem	Raumgruppe	KZ	Z	Aufbau
La, Pr – Tb	tetragonal	$P4/nmm$	8	2	Schichten

Tab. 46: Zellparameter der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Pr}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$.

$\text{Pr}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$	$a [\text{Å}] = b [\text{Å}]$	$c [\text{Å}]$	$V [\text{Å}^3]$
	3,99751(6)	12,7633(4)	203,96(1)

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ enthält eine La-Position, eine O-Position des Oxid-Ions und eine Acetat-Position, wobei das zweite O-Atom der Acetat-Gruppe durch Symmetrie erzeugt wird. Das Acetat-Anion zeigt eine Fehlordnung, so dass die Carboxylatfunktion um 90° verdreht und somit entweder parallel zu der kristallographischen a-Achse oder b-Achse verläuft. Es koordinieren jeweils vier Acetat-Anionen und vier Oxid-Anionen monodentat an das La-Kation. Die

La-Kationen werden durch die Oxid- und Acetat-Anionen verknüpft. Es bilden sich Schichten in der (001)-Ebene aus. Diese bestehen aus Doppelsträngen von zueinander versetzten La-Kationen, welche von den Oxid-Anionen verbrückt werden. Die Methylgruppen der Acetat-Moleküle zeigen dabei nach außen. $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ zeigt eine strukturelle Verwandtschaft zu $\text{La}(\text{O})\text{Cl}$ ^[71], wobei die Acetat-Anionen die Positionen der Cl-Anionen einnehmen, was eine Verringerung der Verknüpfung und eine Verlängerung der Zelle entlang der kristallographischen c-Achse mit sich bringt.

Die Messung der spezifischen Wärmekapazität (c_p) bei tiefen Temperaturen zeigt kein Signal für eine mögliche Phasenumwandlung. Eine Ausrichtung der fehlgeordneten Acetat-Anionen lässt sich demnach nicht beobachten.

$\text{Eu}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ und $\text{Tb}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ zeigen durch sog. „quenching“^[72] keine Floreszenz der Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Ionen, wie sie z. B. bei den SE-Nitraten und SE-Acetaten beobachtet wurde.

3.5. Seltenerdmetall-Carbonate und Praseodym-Carbonat-Hydroxid

Zur Darstellung von wasserfreiem La-Carbonat wurde La-Oxalat zersetzt. Das aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramm zeigte jedoch, dass das Produkt röntgenamorph ist.

Außerdem wurde versucht, die wasserfreien SE-Carbonate mit SE = La – Nd durch thermische Entwässerung ihrer Hydrate darzustellen. Das wasserfreie La-Carbonat zeigte in seinem Röntgenpulverdiffraktogramm nur wenige breite Reflexe, die für eine Indizierung und Strukturlösung nicht ausreichen. Eine IR-Messung bestätigte, dass es sich um La-Carbonat handelt. Heizversuche zur Verbesserung der Kristallinität blieben jedoch erfolglos. Bei dem Entwässerungsversuch von Ce-Carbonat-Hydrat entstand CeO_2 und das Produkt der Entwässerung von Nd-Carbonat-Hydrat war röntgenamorph.

Statt der Darstellung eines Pr-Carbonats gelang es, $\text{Pr}(\text{CO}_3)\text{OH}$ durch Erhitzen im Argon-Strom bzw. Vakuum herzustellen. Dieses war jedoch auch schon ein Hauptbestandteil im als „ $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ “ ausgewiesenen Edukt. Die CHNS-Analyse bestätigte dies.

Die Reflexe des Röntgenpulverdiffraktogramms zeigen eine Analogie zu einem bisher nur beim Nd und Sm bekannten $\text{SE}(\text{CO}_3)\text{OH}$ -Typ^[40]. Nach der Indizierung gelang die Rietveld-Verfeinerung auf Grund der geringen Qualität des Diffraktogramms allerdings nur ohne die Freigabe der Carbonat- und Hydroxid-Positionen. Das Volumen von

Pr(CO₃)OH verhält sich im Vergleich zu den zwei isotypen Verbindungen Nd(CO₃)OH und Sm(CO₃)OH entsprechend der Lanthanidenkontraktion.

In **Tab. 47** sind die bereits bekannten SE-Carbonat-Hydroxide um das neu gefundene Pr-Carbonat-Hydroxid Pr(CO₃)OH erweitert worden. **Tab. 48** zeigt die dazugehörigen Zellparameter von Pr(CO₃)OH.

Tab. 47: Bekannte Kristallstrukturtypen der SE-Carbonat-Hydroxide^[39, 40]; neues Pr-Carbonat-Hydroxid isotyp zum 2. Typ (rot)

Typ	SE	Kristallsystem	Raumgruppe
1	La – Er	hexagonal	$P\bar{6}$
2	Nd, Sm, Pr	orthorhombisch	$Pnma$
3	Y, Eu – Tm	orthorhombisch	$P2_12_12_1$
4	Tm, Yb	tetragonal	$P4_2/nmc$

Tab. 48: Zellparameter der Rietveld-Verfeinerung von Pr(CO₃)OH.

Pr(CO ₃)OH	Z	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
	4	7,28(2)	4,99(1)	8,54(2)	310(2)

In der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von Pr(CO₃)OH gibt es eine Pr-Position, eine Hydroxid-Position und eine Carbonat-Position, wobei ein O-Atom durch Symmetrie erzeugt wird. Drei Carbonat-Anionen koordinieren bidentat chelatisierend und zwei monodentat sowie zwei Hydroxid-Anionen ebenfalls monodentat an das Pr-Kation (KZ = 10). Durch Verknüpfung der Pr-Kationen durch die Hydroxid- und Carbonat-Anionen entsteht ein dreidimensionales Netzwerk. Entlang der kristallographischen a-Achse werden die Pr-Kationen in einer Zickzack-Kette verknüpft.

4. Analytische Methoden

4.1. Labor-Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Produkte wurden für röntgenographische Messungen im Handschuhkasten fein gemörsert und entweder in Glaskapillaren (K) der Firma *W. Müller* mit einem Durchmesser von 0,3 mm gefüllt, mit einem Glühdraht abgeschmolzen und mit etwas Picein versiegelt oder als Flachpräparate (FP) gemessen. Hierzu wurde die Probe zwischen zwei Folien (entweder Frischhaltefolie oder verstreckte Polyacetatfolie (s. **Abb. 83**) der Firma *STOE*) in eine ringförmige Halterung eingespannt. Bei Letzterem wurden die Folien zusätzlich ringförmig mit etwas Schliff fett bestrichen, um diese abzudichten. Die Messzeit für Proben in Glaskapillaren betrug ca. eine Stunde, für Flachpräparate 30 Minuten bis hin zu mehreren Stunden. Die Probe wurde während der Messung rotiert oder hin und her bewegt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an vier unterschiedlichen Pulverdiffraktometern gemessen:

- *HUBER G670* mit Ge-Monochromator und Image-Plate-Detektor;
Mo-K_{α1}-Strahlung ($\lambda = 0,709260 \text{ \AA}$), (K)
- *HUBER G670* mit Ge-Monochromator und Image-Plate-Detektor;
Cu-K_{α1}-Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$), (FP, Frischhaltefolie) (s. **Abb. 84**)
- *STOE Stadi P* mit Ge-Monochromator und PSD-Detektor;
Cu-K_{α1}-Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$), (FP, Polyacetatfolie)
- *STOE Stadi P* mit Ge-Monochromator und Image-Plate-Detektor;
Cu-K_{α1}-Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$), (K)

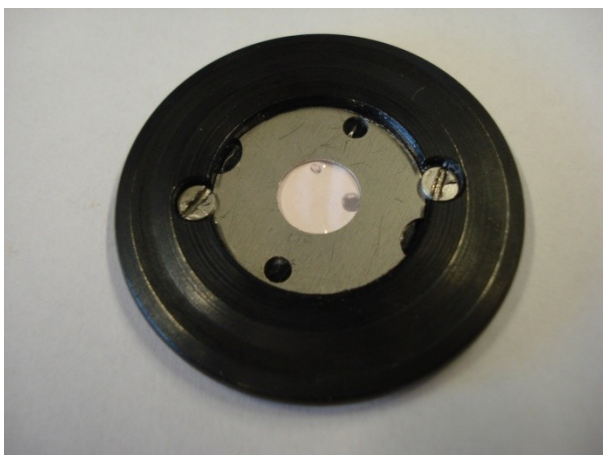


Abb. 83: Flachpräparat (Polyacetatfolie) mit Substanz (Foto).

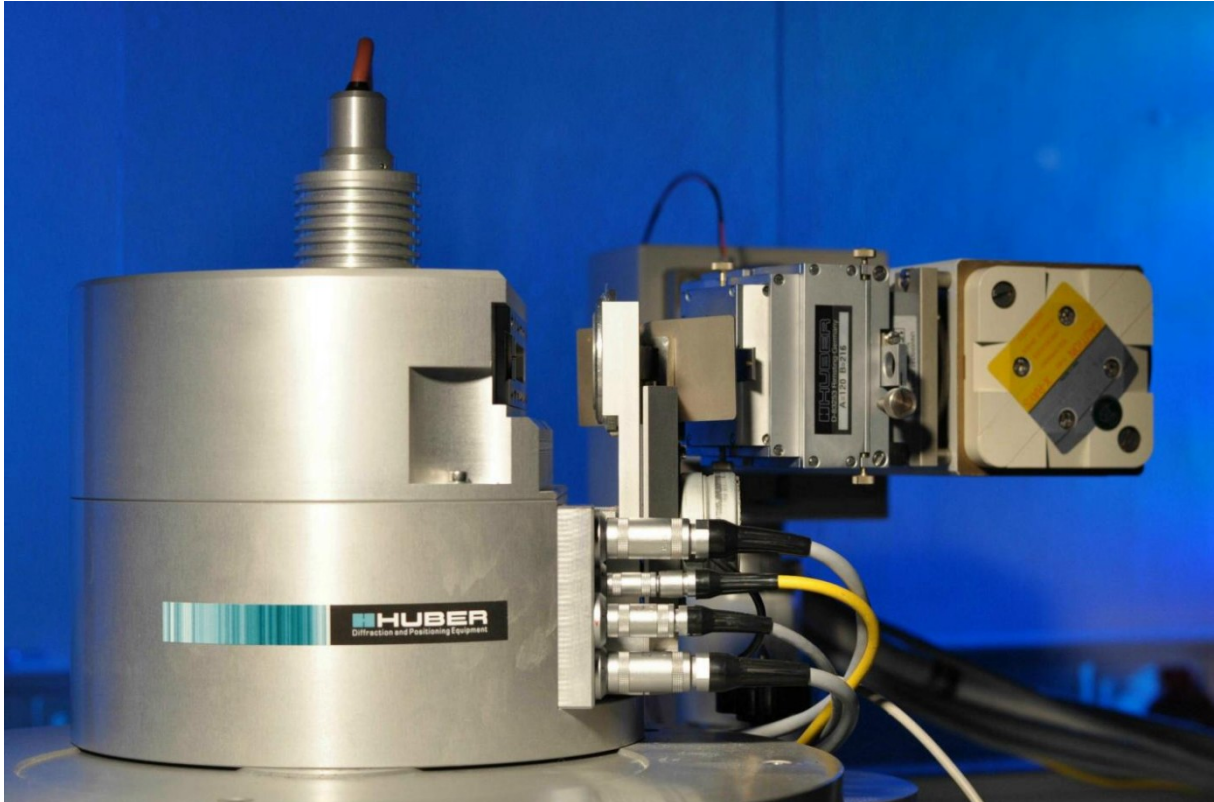


Abb. 84: Labor-Diffraktometer *HUBER G670*. Foto: Dr. Stefan Liebig und Dr. Thomas Liebig.

Zu einer ersten Phasenanalyse der Seltenerdmetall-Verbindungen wurden meistens Kapillaren mit Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung gemessen. Ausnahmen waren hier die Sc- und die Y-Verbindungen, die auf Grund der weniger starken Absorption in Kapillaren mit Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung gemessen wurden. Um ein zur Indizierung qualitativ gutes Diffraktogramm zu erhalten, wurden Flachpräparate der Substanzen mit Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung über mehrere Stunden gemessen. Dies hatte außerdem den Vorteil, dass auf Grund der größeren Wellenlänge das Diffraktogramm zu größeren Winkeln verschoben wurde und somit die Reflexe besser aufgetrennt waren. Da bei den Flachpräparaten die Substanz eine sehr dünne Schicht bildete, war die Absorption hier kein Problem.

4.2. Synchrotron-Röntgenpulverdiffraktometrie

Es konnten Messungen einiger ausgewählter Proben an zwei Großforschungseinrichtungen mit Synchrotronstrahlung durchgeführt werden. Vorteile bringen vor allem die hohe Strahlungsintensität und die Möglichkeit, hochauflösend messen zu können.

Die Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage **DELTA** (Dortmund **E**lectron **A**ccelerator) der TU Dortmund liefert Elektronenflüsse von 120 mA mit einem Lebenszyklus von ca. 10 h. Über den supraleitenden asymmetrischen Wiggler *SAW2* wurde an der Beamline 9 (BL09) hochenergetische Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,8157 \text{ \AA}$ (15,2 keV) bzw. $\lambda = 0,815766 \text{ \AA}$ erzeugt. Durch den Einsatz eines Si(311)-Doppelkristall-Monochromators konnte eine Auflösung von $\frac{\Delta E}{E} = 10^{-4}$ erreicht werden. Es wurde mit einem NaI-Punkt-detektor gemessen, wobei die Messzeit je nach Größe des Winkelbereichs und Belichtungszeit (3 – 7 s) ca. 6 – 8 h betrug. Des Weiteren wurde mit dem *Pilatus 100K* Detektor gemessen, was bei fast gleichbleibender Auflösung eine große Zeitersparnis (Messzeit ca. 1 h) und eine bessere Statistik mit sich brachte. Die Proben befanden sich in Kapillaren mit unterschiedlichen Durchmessern (0,3 mm, 0,5 mm und 0,7 mm), je nach erwarteter Absorption. Diese wurden dann auf einem Goniometerkopf justiert und während der Messung mittels Druckluft rotiert.

Am **ESRF** (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble (Frankreich) (s. **Abb. 85**) wurden weitere Beugungsmessungen an der Schweizer-Norwegischen Beamline 01B (BM01B) durchgeführt. Die Wellenlänge betrug $\lambda = 0,50195 \text{ \AA}$ (ca. 24,7 keV) bzw. $\lambda = 0,50547 \text{ \AA}$. Das Diffraktometer war mit 6 einzelnen Si(111)-Kristall-Analysatoren ausgestattet, die jeweils um einen Winkel 2θ von $1,1^\circ$ versetzt angeordnet waren. So wurden nur parallele Strahlen akzeptiert, die die Bragg-Bedingung erfüllen. Entsprechend bestand der Detektor aus 6 NaI-Szintillationszählern/Photomultipliern. Bei der Messung wurden mehrere Diffraktogramme gesammelt und aufaddiert. Die Messzeit betrug ca. 2 – 3 h.

Die Messungen am DELTA sowie am ESRF wurden alle bei Raumtemperatur durchgeführt.



Abb. 85: ESRF Luftansicht. Foto: A. Petricola, 2008.

4.3. Verwendete kristallographische Programme

Die Bearbeitung der erhaltenen Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm *WinXPow*^[78], wobei immer gegen einen externen Si (NIST 640c)- oder NAC-Standard ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$) korrigiert wurde. Zur Überprüfung der Phasenreinheit der Substanzen wurden entweder theoretische Diffraktogramme von kristallographischen Daten aus wissenschaftlichen Artikeln selbst erzeugt, oder es konnten entsprechende Dateien aus der *ICSD-Datenbank (FindIt)*^[79], der *PDF-2-Datenbank (Match!)*^[80] sowie der *CCDC-Datenbank (Conquest)*^[81] entnommen werden. *WinXPow*^[78] ermöglichte außerdem die Indizierung der Reflexe mit Hilfe der Algorithmen *TREOR* (Werner)^[78], *ITO* (Visser)^[78] und *DICVOL* (Louër)^[78] und eine anschließende Verfeinerung. Umso größer hier der angegebene FOM-Wert (Figure of Merit) ist, desto wahrscheinlicher ist die gefundene Zelle richtig.

Zur Strukturlösung an den Pulverproben wurden verschiedene Programme verwendet: Die Programme *Endeavour*^[82] und *FOX*^[83] arbeiten mit „Realraummethoden“. Für *Endeavour*^[82] wurde dazu zuerst ein LeBail-Fit mit dem Programm *JANA*^[84] durchgeführt. An Hand der Gütefaktoren (R_p , R_w und $\text{GoF} = \text{Goodness of Fit}$), die möglichst niedrig sein sollten, lässt sich u. a. ermesen, wie gut die Anpassung der Reflexlagen und -intensitäten gelungen ist. Im Programm *FOX*^[83] hingegen ist die Funktion des LeBail-Fits schon inbegriffen. Bei der Realraummethode wird ein Strukturmodell abhängig vom Pulverdiffraktogramm berechnet. *Endeavour*^[85] z. B. beginnt mit einer beliebigen Startkonfiguration von Atompositionen und berechnet den Unterschied des gemessenen und des berechneten Diffraktogramms bzw. der Intensitäten über die sog. „cost function“. Durch wiederholte Verschiebung der Atompositionen, während die Zelle unbewegt bleibt, wird dieser Unterschied minimiert (umgekehrte Monte-Carlo-Methode). Jede „cost function“ und die berechnete Potentialenergie des Systems erzeugen eine Hyperfläche. Um das globale Minimum der Hyperfläche zu finden, optimiert *Endeavour* mit Hilfe der „simulated annealing“-Methode. Der angegebene R-Wert ist ein Gütefaktor und bewertet die Qualität des Strukturmodells und sollte soweit wie möglich sinken (z. B. auf ca. 20 %).

Ein weiteres Programm, welches zur Strukturlösung verwendet wurde, ist *EXPO/SIRPOW.92*^[86], welches mit „direkten Methoden“ ähnlich wie bei der Einkristallstrukturanalyse arbeitet. Es handelt sich um ein ab initio-Kristallstrukturlösungs-Programm, was bedeutet, dass man prinzipiell alle Schritte der Strukturlösung

von Anfang bis Ende anwenden kann. Somit kann man auch LeBail-Fits und Rietveld-Verfeinerungen durchführen. *EXPO*^[87] arbeitet bei der Strukturlösung mit der „Zwei-Stufen-Methode“. Das Programm zerlegt das Diffraktogramm in einzelne Strukturamplituden, und die Intensitäten (I) dieser einzelnen Reflexe werden anschließend nach einer Fourier-Transformation (FT) zur Strukturlösung genutzt.

Bei dem letztgenannten Strukturlösungsprogramm handelt es sich um das in *JANA*^[88] implementierte Programm *Superflip*^[88]. Das Programm arbeitet mit dem „charge flipping“-Algorithmus. In einer vierstufigen zyklischen Rechnung werden zuerst die zuvor erhaltenen Strukturformfaktoren (F) durch inverse FT in eine vorläufige Elektronendichtekarte (ρ) überführt. Es werden die Vorzeichen aller Ladungen unterhalb eines Grenzwertes (δ) getauscht, und es entsteht eine modifizierte Ladungsdichte (g). Durch FT können provisorische Strukturformfaktoren (G) erhalten werden, aus denen schließlich wieder Strukturformfaktoren (F) entwickelt werden können. Die Symmetrie spielt bei den Rechnungen keine Rolle und kann später aus der Elektronendichtekarte bestimmt werden. Die Elektronendichtekarte kann dreidimensional angezeigt werden, um die Zuordnung der Atome zu den Elektronendichten zu ermöglichen und das Strukturmodell zu bewerten.

Der letzte Schritt der Strukturlösung ist die Verfeinerung des Strukturmodells mit der Rietveld-Methode, bei der nicht nur die Lagen und Intensitäten der Reflexe, sondern auch die einzelnen Datenpunkte des Diffraktogramms angepasst werden. Für die Rietveld-Verfeinerungen wurde das Programm *GSAS/EXPGUI*^[89] verwendet. Dabei wurden nacheinander verschiedene Variablen zur Anpassung freigegeben. Das Programm rechnet in Zyklen, bis eine Konvergenz erreicht ist. Angepasst wurden immer der Untergrund (meistens lineare Funktionen), eine mögliche Nullpunktverschiebung, das Intensitätsverhältnis des stärksten zu den anderen Reflexen (Skalierung), eine mögliche Anisotropie der Halbwertsbreiten der Reflexe und das Profil (Pseudo-Voigt-Funktion, bei Bedarf mit Asymmetrie-Parametern) des Diffraktogramms. Des Weiteren wurden die Zellparameter angepasst. Als letztes wurden die Atompositionen und deren isotrope Auslenkungsparameter (U_{iso}) soweit wie möglich verfeinert. Die Längen und Winkel der Nitrat- und Acetat-Anionen wurden dabei über sogenannte „soft constraints“ festgelegt. Reflexe von Verunreinigungen oder die Reflexe der Haushaltsfolie konnten mittels „excluded regions“ teilweise ausgeschnitten werden. Die isotropen Auslenkungsparameter (U_{iso}) aller Atome oder aller Atome der Anionen wurden oft aneinandergelockt.

Die Verfeinerung liefert drei Gütefaktoren, welche folgendermaßen definiert sind:

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum |I_i(\text{obs}) - I_i(\text{calc})|}{\sum I_i(\text{obs})} \quad (\text{Gl. 4})$$

$$R_p = \frac{\sum |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum y_i(\text{obs})} \quad (\text{Gl. 5})$$

$$wR_p = \sqrt{\frac{\sum w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum w_i [y_i(\text{obs})]^2}} \quad (\text{Gl. 6})$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2} \quad (\text{Gl. 7})$$

$I_i(\text{obs})$: Intensität des Reflexes aus dem gemessenen Diffraktogramm

$I_i(\text{calc})$: Berechnete Intensität des Reflexes mit dem angepassten Strukturmodell

$y_i(\text{obs})$: Zählrate des Datenpunktes aus dem gemessenen Diffraktogramm

$y_i(\text{calc})$: Berechnete Zählrate des Datenpunktes mit angepasstem Strukturmodell

w_i : Gewichtungsfaktor

σ : Standardabweichung

Die R_p - und wR_p -Werte beziehen sich auf die Profilanpassung des Diffraktogramms, wobei in wR_p zusätzlich eine Gewichtung enthalten ist. Bei den in den Tabellen angegebenen R_p - und wR_p -Werten wurde die Untergrundanpassung bereits abgezogen. Der R_{Bragg} -Wert beurteilt direkt die Anpassung der Reflexintensitäten des Diffraktogramms. Alle R-Werte sollten möglichst klein sein.

Die graphische Darstellung von Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm *Diamond*^[90].

4.4. Infrarotspektroskopie (IR)

Die Proben wurden im Handschuhkasten mit einem großen Überschuss an KBr verrieben und anschließend mit einem Druck von 10 t ca. 5 – 10 min lang zu Presslingen verarbeitet. Diese wurden dann in die Probenkammer eines *IFS 66v/S* IR-Spektrometers der Firma *Bruker* überführt, die permanent evakuiert wurde. Die Strahlenquelle besteht aus einem Nernst-Stift, der elektrisch auf 3000 °C erhitzt wird und dabei das komplette Lichtspektrum emittiert. Mittels eines Strahlenteilers konnte dann im gewünschten MIR-Bereich (4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1}) gemessen werden.

Außerdem wurden weitere Messungen mit einem *alpha Platinum ATR* der Firma *Bruker* durchgeführt, welches sich direkt im Handschuhkasten befand. Dabei wurde eine kleine Spatelspitze der Probe auf einem Diamant-ATR-Modul (ATR = Attenuated Total Reflection) platziert und mit einer Ein-Finger-Anpressvorrichtung fixiert. Die erhaltenen Daten wurden mit dem Programm *Origin*^[91] ausgewertet und graphisch dargestellt.

4.5. Elementaranalyse (CHNS)

Die Elementaranalyse wurde an einem *CHNS Euro EA Analyzer 3000* der Firma *HEKAtech GmbH* durchgeführt. Dazu wurde ca. 1 – 2 mg der Substanz im Handschuhkasten in Sn-Tiegel eingewogen und verschlossen. Bei der Überführung der Tiegel in das Gerät gelangten diese wenige Sekunden an Luft. Es wurden die Massenanteile der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel bestimmt, indem die Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt wurde. Als Trägergas wurde dabei reines Helium verwendet. Da die Verbindungen keine Alkalimetalle enthielten, musste kein V_2O_5 als Aufschlussmittel hinzugegeben werden. Bei der Verbrennung entsteht ein Gasgemisch aus CO_2 , H_2O , NO_x und SO_2 , welches gaschromatografisch getrennt wird. Die Stickstoffoxide wurden katalytisch zu N_2 reduziert. Es wurden jeweils 2 – 3 Proben derselben Substanz gemessen, so dass die gemessenen Werte gemittelt werden konnten.

4.6. Massenspektrometrie (MS)

Massenspektren wurden an einem doppelt fokussierenden (geschwindigkeits- und richtungsfokussierenden) (DF) *MAT 95* der Firma *Finnigan* gemessen. Dazu konnte die Probe bis zu 350 °C geheizt werden. Die Gasphase wurde mittels Elektronenstoßionisation (EI) von 20 eV positiv ionisiert (+VE). Die Teilchen konnten in kleinere positive Fragmente zerfallen. Die ionisierten Teilchen wurden dann durch ein elektrisches Feld beschleunigt, auf eine Kreisbahn gelenkt und konnten so nach ihrem m/Z -Verhältnis getrennt detektiert werden. Die Daten der Massenspektren inklusive Ionenströme konnten nur ausgedruckt zur Verfügung gestellt und nicht weiter elektronisch bearbeitet werden.

4.7. Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG)

Die Messungen erfolgten an einem *STA 409 Cell* der Firma *Netzsch* und dauerten mehrere Stunden. In einem regelbaren Ofen befanden sich dabei ein Korundtiegel mit ca. 10 – 35 mg der Analysensubstanz und ein leerer Korundtiegel als Referenz, die konstant erhitzt wurden. Die Proben wurden mit 15 – 25 °C/min von RT bis auf 800 °C oder 900 °C erhitzt. Bei Temperaturgleichheit beider Proben zeigten die Thermoelemente eine Spannung von Null an. Falls ein thermischer Effekt in der Analysenprobe auftrat, konnte ein Spannungsunterschied detektiert werden. Zeitgleich wurde der Analysentiegel gewogen. Die erhaltenen Daten wurden mittels Origin[®] graphisch dargestellt.

4.8. Spezifische Wärmekapazität (c_p)

Ca. 50 mg der Substanz wurden zu einer Tablette gepresst. Die Messung erfolgte an einem PPMS der Firma Quantum Design mit der Relaxationszeitmethode. Zuerst wurde die Probenplattform leer gemessen und anschließend von der Messung der Substanz abgezogen. Es wurde ein Temperaturbereich von 2 K – 300 K gemessen. Gekühlt wurde dabei mit flüssigem Helium.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeines

Auf Grund der hygroskopischen Eigenschaft und Luftempfindlichkeit der wasserfreien SE-Nitrate und -Acetate wurden alle Arbeiten mit den Produkten entweder unter Vakuum oder in einer Argon-Schutzgasatmosphäre (*Air Products*, < 10 ppb O₂ und < 20 ppb H₂O) durchgeführt. Für die Heizversuche im Vakuum wurden einige Spatelspitzen des Edukts (ca. 100 – 300 mg) in einem einseitig geschlossenen Glasrohr vorgelegt. Für die Heizversuche im Argonstrom wurden einige Spatelspitzen des Edukts in einem Porzellanschiffchen verteilt, welches anschließend in ein Schlenkrohr gegeben wurde. Die Glas- bzw. Schlenkrohre wurden an eine Vakuumlinie (s. **Abb. 86**) angeschlossen. Es konnte wahlweise Vakuum (ca. 10⁻¹ mbar mittels einer Drehschieber-Vakuumpumpe von *Vacuubrand*) oder ein Argonstrom (über CaCl₂ getrocknet) angelegt werden, der über ein Überdruckventil entweichen konnte. Vor und nach jedem Experiment im Argonstrom wurde ca. 5 Minuten lang evakuiert. Falls sich dann noch etwas Kondenswasser im Schlenkrohr befand, wurde dieses vorsichtig mit einem Heißluftfön entfernt. Bei den Versuchen im Vakuum heizte der Ofen innerhalb weniger Minuten bis zu einer halben Stunde auf die gewünschte Temperatur, welche über Nacht gehalten wurde. Der Ofen wurde zum Abkühlen des Glasrohrs auf Raumtemperatur ausgeschaltet. Bei den Versuchen unter Argonstrom wurde immer 2 h lang aufgeheizt. Die Temperatur wurde über Nacht gehalten, anschließend wurde abgekühlt.

Die Heizversuche im Vakuum fanden in einem Röhrenofen *OMRON E 5 GN* der Firma *HTM Reetz* statt. Die Heizversuche unter Argonstrom wurden in einem Röhrenofen mit Ni/Cr-Ni-Thermoelement und einem Steuerelement *Typ 3416* der Firma *Eurotherm* durchgeführt.



Abb. 86: Vakuumlinie und Versuchsaufbau.

Es wurde in einem Handschuhkasten *MB 200B* der Firma *Braun* gearbeitet (Sauerstoff- und Wassergehalt < 1 ppm) (s. **Abb. 87**). Die dort verwendeten Mörser, Spatel usw. wurden zur Entfernung von Wasser zuvor stets in einem Trockenschrank gelagert.

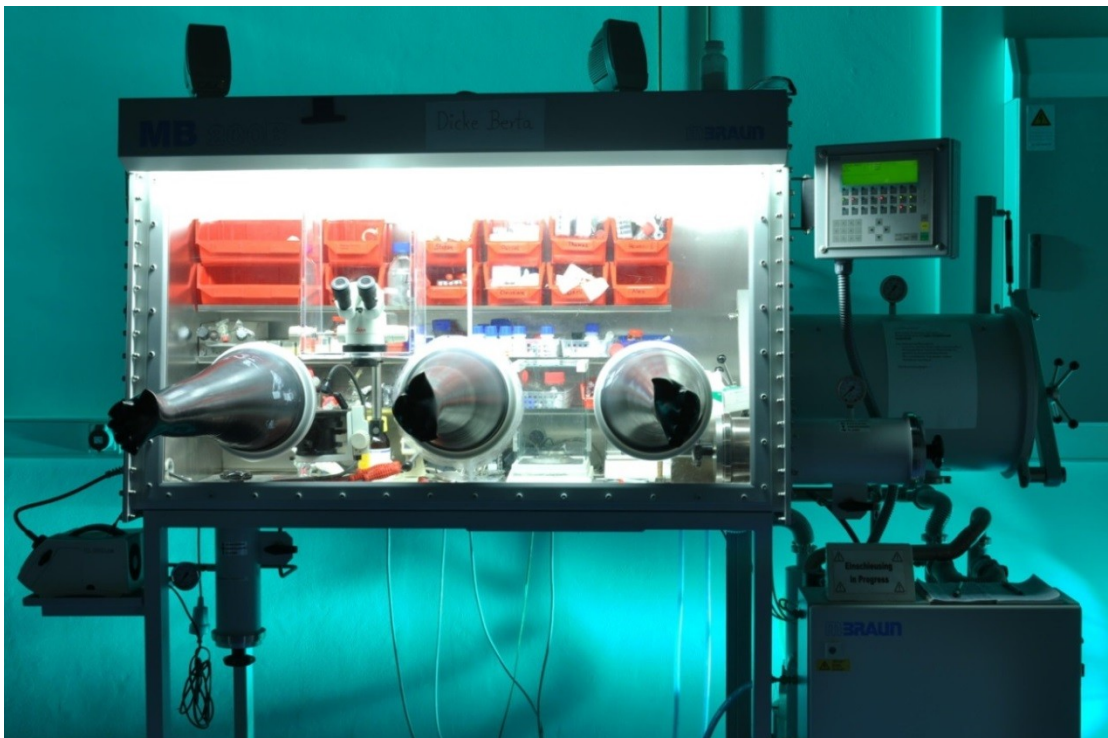


Abb. 87: Handschuhkasten *MB 200B*, *Braun*. Foto: Dr. Stefan Liebzig und Dr. Thomas Liebzig.



Abb. 88: Foto: Verwendete SE-Nitrat-Hydrate und SE-Acetat-Hydrate.

Reinheit und Bezugsquellen der eingesetzten Chemikalien kann man folgenden Tabellen entnehmen:

Tab. 49: Verwendete SE-Nitrat-Hydrate.

Substanz	Reinheit	Bezugsquelle
Scandium(III)-nitrat-Pentahydrat	99,9 %	ABCR
Yttrium(III)-nitrat-Hexahydrat	99,9 %	ABCR
Lanthan(III)-nitrat-Hexahydrat	p. A.	Applichem
Cer(III)-nitrat-Hexahydrat	k. A.	VWR
Praseodym(III)-nitrat-Hexahydrat	99,9 %	Sigma-Aldrich
Neodym(III)-nitrat-Hexahydrat	99,9 %	Alfa Aesar
Samarium(III)-nitrat-Hexahydrat	99,9 %	ABCR
Europium(III)-nitrat-Hexahydrat	99,9 %	ABCR
Gadolinium(III)-nitrat-Hexahydrat	99,9 %	ABCR
Terbium(III)-nitrat-Hexahydrat	99,9 %	ABCR
Dysprosium(III)-nitrat-Hexahydrat	99,9 %	ABCR
Holmium(III)-nitrat-Pentahydrat	99,9 %	ABCR
Erbium(III)-nitrat-Pentahydrat	99,9 %	ABCR
Thulium(III)-nitrat-Hexahydrat	99,9 %	ABCR
Ytterbium(III)-nitrat-Pentahydrat	99,9 %	ABCR
Lutetium(III)-nitrat-Hydrat	99,9 %	ABCR

Tab. 50: Verwendete SE-Acetat-Hydrate.

Substanz	Reinheit	Bezugsquelle
Scandium(III)-acetat-Hydrat	99,9 %	ABCR
Yttrium(III)-acetat-Hydrat	99,9 %	ABCR
Lanthan(III)-acetat-Hydrat	99,9 %	ABCR
Cer(III)-acetat-Hydrat	99,9 %	ABCR
Praseodym(III)-acetat-Hydrat	99,9 %	ABCR
Neodym(III)-acetat-Hydrat	99,9 %	Sigma-Aldrich
Samarium(III)-acetat-Hydrat	99,9 %	ABCR
Europium(III)-acetat-Hydrat	99,9 %	ABCR
Gadolinium(III)-acetat-Hydrat	99,9 %	ABCR
Terbium(III)-acetat-Hydrat	99,9 %	ABCR
Dysprosium(III)-acetat-Hydrat	99,9 %	ABCR
Holmium(III)-acetat-Monohydrat	k. A.	ABCR
Erbium(III)-acetat-Hydrat	99,9 %	ABCR
Thulium(III)-acetat-Tetrahydrat	99,9 %	ABCR
Ytterbium(III)-acetat-Hydrat	99,9 %	ABCR
Lutetium(III)-acetat-Hydrat	99,9 %	ABCR

Tab. 51: Verwendete SE-Carbonat-Hydrate.

Substanz	Reinheit	Bezugsquelle
Lanthan(III)-carbonat-Hydrat	99,9 %	Applichem
Cer(III)-carbonat-Hydrat	k. A.	k. A.
Praseodym(III)-carbonat-Octahydrat	99,9 %	ABCR
Neodym(III)-carbonat-Hydrat	99,9 %	ABCR

Tab. 52: Verwendetes La-Oxalat-Hydrat.

Substanz	Reinheit	Bezugsquelle
Lanthan(III)-oxalat-Hydrat	99,99 %	Sigma-Aldrich

5.2. Darstellung der wasserfreien Seltenerdmetall-Nitrate

Die genauen Angaben zu den Entwässerungsversuchen der SE-Nitrat-Hydrate sind in **Tab. 53** aufgelistet. Dabei sind die Temperaturen, bei denen die wasserfreien SE-Nitrate phasenrein (oder mit Verunreinigungen) entstanden sind, fett dargestellt.

Tab. 53: Versuchsdetails der Entwässerungen der SE-Nitrat-Hydrate.

Edukt	Temperaturen [°C]	Zeiten [h]	Ar/Vakuum
Sc(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	130, (160) , 175 , 180 , 185, 200, 230	20	Vakuum
Y(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	200 , 230	20	Vakuum
La(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	300^a , 310^a	16, 20 & 24	Ar
"	150	23	Vakuum
Ce(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	260 ^d	20	Ar
"	140 , 140^b , 220 ^d	20	Vakuum
Pr(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	300 , (310)^a , (320)^a , (325)^a , 350 ^e	20	Ar
"	140 , (200)	40, 20	Vakuum
Nd(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	290 , (300)^{a/e} , 310 ^a , 320 ^a , 325 ^a	16, 18, 20	Ar
"	(140) , 160		Vakuum
Sm(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	450 ^e	20	Ar
"	140 , 150 , 180	20, 26, 72	Vakuum
Eu(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	200, 230, 260, 300, (315) ^e , 320 ^{b/e} , (325) ^e , (330) ^e , 340 ^e , (340)^c	16, 20	Vakuum
Gd(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	140, 160, 200, 230 , 240 , 260	20, 72	Vakuum
Tb(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	140, 160, 180, (200) , 230 , 240	20	Vakuum
Dy(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	180 , 200	20	Vakuum
Ho(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	200	20	Vakuum
Er(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	200 , 220	20	Vakuum
Tm(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	220	20	Vakuum
Yb(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	240 , 280 ^e	20	Vakuum
Lu(NO ₃) ₃ · n H ₂ O	205 , 210 , 220 , (230) , (240) , (245) , (248) , (250) , 250 ^c , (253) , 260 ^e , 280 ^e , 300 ^e	20, 21	Vakuum

^aohne Porzellanschiffchen

^bmit P₂O₅ als Trocknungsmittel

^cnicht reproduzierbar

^dProdukt: CeO₂

^eProdukt: SE(O)NO₃

Es wurden zusätzlich Heizversuche mit $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ durchgeführt, indem dieses bei einer Temperatur von 150 °C für 48 h bzw. bei 200 °C für 1½ Wochen gehalten wurde. Viele SE-Nitrat-Hydrate lagen kristallin vor. Nach dem Heizen konnten die Produkte als Pulver erhalten werden. Die typischen Farben der SE-Nitrate blieben dabei erhalten. Bei der Zersetzung der wasserfreien SE-Nitrate im Argonstrom konnten braune Dämpfe (nitrose Gase) beobachtet werden.

5.3. Darstellung der Seltenerdmetall-Nitrat-Monohydrate

Die Temperaturen der Versuche, bei denen die SE-Nitrat-Monohydrate nicht phasenrein entstanden sind, wurden in Klammern gesetzt (**Tab. 54**).

Tab. 54: Versuchsdetails der Teilentwässerungen der SE-Nitrat-Hydrate.

Edukt	Temperaturen [°C]	Zeiten [h]	Ar/Vakuum
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	140, 160	20	Vakuum
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	140, (155)	20	Vakuum
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	140	20	Vakuum
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	140, (180)	20	Vakuum
$\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	(140)	20	Vakuum
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	(140), (160), (200)	20	Vakuum
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	(140), (180)	20	Vakuum

5.4. Darstellung der wasserfreien Seltenerdmetall-Acetate

Auch hier wurden die Temperaturen, bei denen die wasserfreien SE-Acetate nicht phasenrein entstanden sind, in Klammern gesetzt (**Tab. 55**).

Tab. 55: Versuchsdetails der Entwässerungen der SE-Acetat-Hydrate.

Edukt	Temperaturen [°C]	Zeiten [h]	Ar/Vakuum
Sc(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	220	48	Vakuum
Y(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	250	16	Ar
"	220	20	Vakuum
La(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	220	20	Vakuum
Ce(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	220 ^a	20	Vakuum
Pr(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	220	20	Vakuum
Nd(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	220	20	Vakuum
Sm(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	(220), (240)	20	Vakuum
Eu(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	220	20	Vakuum
Gd(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	220	20	Vakuum
Tb(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	220	20	Vakuum
Dy(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	(220), (240), (270)	20	Vakuum
Ho(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	250	16	Ar
"	230	20, 96	Vakuum
Er(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	230	20	Vakuum
Tm(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	250	16	Ar
"	240	20	Vakuum
Yb(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	200, 255	16	Ar
"	240	20	Vakuum
Lu(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	255, 265, 275	16	Ar
"	240	72	Vakuum

^aProdukt: CeO₂

5.5. Darstellung der Seltenerdmetall-Oxyacetate

Die Temperaturen der Versuche, bei denen die Produkte nur in sehr schlechter Kristallinität erhalten werden konnten, wurden in Klammern gesetzt (**Tab. 56**).

Tab. 56: Versuchsdetails der Zersetzungen der SE-Acetate und SE-Acetat-Hydrate.

Edukt	Temperaturen [°C]	Zeiten [h]	Ar/Vakuum
Sc(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	400 ^a	16	Ar
Y(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	(370), (400)	6, 20	Ar
La(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	305, 345, 385, 405, 500^b	20, 70	Ar
La(CH ₃ CO ₂) ₃	405	20	Ar
Ce(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	320 ^c , 385 ^c	12, 20	Ar
Pr(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	370	20	Ar
Pr(CH ₃ CO ₂) ₃	370	20	Ar
Nd(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	370, 385	20	Ar
Nd(CH ₃ CO ₂) ₃	385	20	Ar
Sm(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	400, 435	20	Ar
Eu(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	400	20	Ar
Eu(CH ₃ CO ₂) ₃	400	20	Ar
Gd(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	400	20	Ar
Gd(CH ₃ CO ₂) ₃	400	20	Ar
Tb(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	400	20	Ar
Tb(CH ₃ CO ₂) ₃	400	20	Ar
Dy(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	400	20	Ar
"	300	20	Vakuum
Dy(CH ₃ CO ₂) ₃	400	20	Ar
Ho(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	(365), (385)	16, 20	Ar
Er(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	(360)^d, (390)	16, 24	Ar
Tm(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	(360), (385)	12, 20	Ar
Yb(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	(300)	16	Ar
Lu(CH ₃ CO ₂) ₃ · n H ₂ O	(310)	16	Ar

^aProdukt: Sc₂O₃

^bProdukt: La₂O₂CO₃

^cProdukt: CeO₂

^dlangsames Abkühlen über 10 h

Des Weiteren wurde $\text{Dy}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$ bei einer Temperatur von $395\text{ }^\circ\text{C}$ für 80 h geheizt. Die SE-Acetate zeigten die typischen Farben dieser Salze. Die Zersetzungsprodukte waren hellbeige oder hellgrau. Diese erwiesen sich außerdem als luftstabil.

5.6. Weitere Versuche

Tab. 57: Versuchsdetails der Entwässerungen der SE-Carbonat-Hydrate.

Edukt	Temperaturen [$^\circ\text{C}$]	Zeiten [h]	Ar/Vakuum
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	350, 430	20, 100	Ar
	200	45	Vakuum
$\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}/\text{CeO}_2$	140 ^a	16	Vakuum
$\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}/\text{PrCO}_3\text{OH}$	350	20	Ar
	"	20	Vakuum
$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	300, 350	16, 20	Ar
	"	20	Vakuum

^aProdukt: CeO_2

Die Produkte zeigten eine graue bis hellbraune Farbe. Des Weiteren wurde „ $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ “ bei einer Temperatur von $200\text{ }^\circ\text{C}$ für 50 h (20 h Heizen und 20 h Abkühlen) unter CO_2 -Druck gehalten. Dazu wurden einige Stücke Trockeneis zur Entfernung des Oberflächenkondenswassers kurz unter Vakuum ausgeheizt und zusammen mit der Substanz unter Argon im Handschuhkasten in einen Stahllautoklaven mit Tefloneinsatz gegeben und verschlossen.

Tab. 58: Versuchsdetails der Zersetzung von La-Oxalat-Hydrat.

Edukt	Temperaturen [$^\circ\text{C}$]	Zeiten [h]	Ar/Vakuum
$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	390	20	Ar
"	375, 390	19, 20	Vakuum
"	390 ^a	20	Luft

^aProdukt: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

Die Farbe der Produkte war hellbraun bzw. cremefarben.

6. Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel, Anorganische Chemie, 5. Auflage, de Gruyter, **2002**.
- [2] H. R. Christen, G. Meyer, Allgemeine und Anorganische Chemie, Band II, 1. Auflage, Salle + Sauerländer, Frankfurt am Main, **1995**.
- [3] E. Riedel, Anorganische Chemie, eBook, de Gruyter, Berlin, **2011**.
- [4] Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie **1977**, SE C2, 39, 195-206.
- [5] B. Eriksson, L. O. Larsson, L. Niinistö, J. Valkonen, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1207-1210.
- [6] B. Ribar, N. Milinski, Z. Budovalcev, I. Krstanovic, *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, 9, 203-206.
- [7] B. Eriksson, *Acta Chem. Scand.* **1982**, A 36, 186-188.
- [8] G. Meyer, H. Jacobsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 615, 16-18.
- [9] B. Ribár, P. Radivojević, G. Argay, A. Kálmán, *Acta Crystallogr.* **1990**, C 46, 525-527.
- [10] V. Vinarov, M. E. Kornelli, *Khim. Prom. Nauk Tekhn. Zb* **1962**, 2, 32-35.
- [11] W. W. Wendlandt, J. L. Bear, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, 12, 275-280.
- [12] A. Walter, J. R Ferraro, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 2689-2692.
- [13] F. Vratny, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 21, 77-91.
- [14] L. F. Audrieth, E. E. Jukkola, R. F. Meints, B. S. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1805-1809.
- [15] W. W. Wendlandt, *Anal. Chim. Acta* **1956**, 15, 435-439.
- [16] K. C. Patil, R. K. Gosavi, C. N. R. Rao, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, 1, 155-160.
- [17] P. Walden, C. J. Birr, *Z. Physik. Chem.* **1929**, 144, 269-315.
- [18] K. E. Mironov, A. P. Popov, *Prom. Khim Reaktivov Osobo Chist. Veshchestv* **1967**, 10, 80-84.
- [19] A.-E. Gobichon et al., *Solid State Ionics* **1997**, 93, 51-64.
- [20] Gmelin, Handbook of Inorganic Chemistry, **1984**, RE D5, 31-46.
- [21] V. N. Maksimov, K. N. Semenenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1958**, 3, 271-272.
- [22] P. Lobinger, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9192-9196.
- [23] S. Ganapathy, R. G. Bryant, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3159-3165.
- [24] A. Lossin, G. Meyer, *Z. Naturforsch.* **1992**, B 47, 1602-1608.

- [25] R. Baggio, *Acta Crystallogr.* **2002**, *C* 58, 498-500.
- [26] G. V. Nadezhdina, V. I. Ivanov, V. Shubina, V. E. Plyushchev, *J. Gen. Chem.* **1966**, 36, 1563-1565.
- [27] M. Batkibetkova, E. D. Mikheeva, L. N. Nefedova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1981**, 26, 1211-1212.
- [28] M. Batkibetkova, E. D. Mikheeva, Dzh. Usulaliev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1983**, 28, 287-288.
- [29] G. Meyer, D. Gieseke-Vollmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1603-1608.
- [30] A. Lossin, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 438-443.
- [31] S. Gomez Torres, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 231-233.
- [32] A. Lossin, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1609-1615.
- [33] R. Fuchs, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1984**, *B* 39, 1662-1663.
- [34] J. R. Witt, E. I. Onstott, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, 24, 637-639.
- [35] J. Preiss, A. Dussik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1923**, 131, 275-286.
- [36] J. A. Goldsmith, S. D. Ross, *Spectrochim. Acta* **1967**, *A* 23, 1909-1915.
- [37] Gmelin, Handbook of Inorganic Chemistry, **1984**, *RE D12b*, 18-25.
- [38] B. L. Treu, W. G. Fahrenholtz, M. J. O'Keefe, *Inorg. Mat.* **2011**, 47, 974-978.
- [39] K. Michiba, T. Tahara, I. Nakai et al., *Z. Kristallogr.* **2011**, 226, 518-530.
- [40] T. Tahara, I. Nakai, R. Miyawaki et al., *Z. Kristallogr.* **2007**, 222, 326-334.
- [41] A. Glasner, M. Steinberg, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 16, 279-287.
- [42] K. C. Patil et al., *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 257-265.
- [43] G. A. M. Hussein, *J. Thermal Anal.* **1994**, 42, 1091-1094.
- [44] A. Börger et al., *Thermochim. Acta* **2002**, 387, 141-152.
- [45] I. Kutlu, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 402-406.
- [46] K. Dehnicke, J. Strähle, *Eur. J. Inorg. Chem.* (Chemische Berichte) **1964**, 97, 1502-1510.
- [47] A. Walker, J. R. Ferraro, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 2689-2692.
- [48] J.-C. G. Bünzli, E. Moret, J.-R. Yersin, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 762-771.
- [49] L. Smart, E. Moore, Einführung in die Festkörperchemie, 1. Auflage, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1997**.
- [50] T. Hahn, International Tables for Crystallography, A, 4. Auflage, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, **1995**.

- [51] E. Manek, G. Meyer, *Eur. J. Solid State Chem.* **1993**, *30*, 883-894.
- [52] E. Manek, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *610*, 20-22.
- [53] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B 47*, 192-197.
- [54] W. Biltz, *Raumchemie fester Stoffe*, Leipzig, **1934**.
- [55] J. K. Nimmo, B. W. Lucas, *J. Phys. C* **1973**, *6*, 201-211.
- [56] S. Dill, Dissertation, Universität Tübingen, **2006**.
- [57] D. Pelloquin, M. Louer, D. Louer, *J. Solid State Chem.* **1994**, *112*, 182-188.
- [58] F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [59] E. Manek, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1237-1240.
- [60] E. Moret, J.-C. G. Bünzli, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *178*, 83-88.
- [61] P. C. Junk, D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1999**, *52*, 497-505.
- [62] M. Hesse, H. Meyer, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1987**.
- [63] X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **2006**, *A 110*, 1850-1858.
- [64] <http://www.cryst.ehu.es>, Bilbao Crystallographic Server, Structure Utilities, SETSTRU.
- [65] T. Moeller, V. Galasyn, J. Xavier, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *15*, 259-264.
- [66] S. G. Torres, Dissertation, Universität zu Köln, **2007**.
- [67] L. J. Basile, J. R. Ferraro, D. Gronert, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 1047-1053.
- [68] M. C. Verbraeken, E. Suard, J. T. S. Irvine, *J. Mat. Chem.* **2009**, *19*, 2766-2770.
- [69] R. B. Helmholtz, E. J. Sonneveld, H. Schenk, *Z. Kristallogr.* **1998**, *213*, 596-598.
- [70] H. Chessin, W. C. Hamilton, B. Post, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 689-693.
- [71] J. Hoelsae, E. Saeilynoja, K. Koski, H. Rahiala, J. Valkonen, *Powd. Diff.* **1996**, *11*, 129-133.
- [72] T. Jüstel, S. Möller, H. Winkler, W. Adam, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Luminescent Materials, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2012**.
- [73] J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2622-2625.
- [74] O. Yamaguchi, K. Sugiura, K. Shimizu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *514*, 205-212.
- [75] J. Mahler, Dissertation, FU Berlin, **1998**.

- [76] N. Christensen, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 2973-2982.
- [77] D. B. Shinn, H. A. Eick, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1340-1345.
- [78] STOEWinXPow, Version 2.24, STOE and Cie GmbH, Darmstadt, **2009**.
- [79] ICSD Database: FindIt Version 1.9.1, **2012-2**.
- [80] PDF-2 Database: Match! Version 1.11f, Crystal Impact GbR, Bonn, **2003-2011**.
- [81] CCDC Database: Conquest Version 1.15, **2013**.
- [82] K. Brandenburg, H. Putz, Endeavour Version 1.7e, Crystal Impact GbR, **2010**.
- [83] V. FAVRE-NICOLIN, F.O.X. Version 1.9.7, University of Grenoble, **2011**.
- [84] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, JANA2006. Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha, **2006**.
- [85] H. Putz, J.C. Schön, M. Jansen, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 864-870.
- [86] A. Altomare, R. Caliandro, M. Camali, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. G. G. Moliterni, R. Rizzi, eXpo2004 Version 2.1, Italy, **2004**.
- [87] A. Altomare et al., *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 1025-1028.
- [88] G. Oszlání, A. Sütő, *Acta Crystallogr.* **2007**, *A64*, 123-134.
- [89] C. Larson, R. B. von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos Neutron Science Center (LANSCE), **2001**.
- [90] K. Brandenburg, DIAMOND 3.2i, Crystal Impact GbR, Bonn, **2012**.
- [91] Origin Version 5.0, Microcal Software Inc., Northhampton USA, **1991-1997**.
- [92] C. Fuller, R. A. Jacobsen, *Cryst. Struct. Comm.* **1976**, *5*, 349-352.
- [93] G. Shengli, M. Huairang, Y. Zupei, *J. NW. Univ.* **1990**, *20*, 53-58.
- [94] E. A. Kuemmerle, G. Heger, *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 485-500.
- [95] T. Schleid, G. Meyer, *J. Less Common Met.* **1989**, *149*, 73-80.
- [96] A. Saiki, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, *J. Cer. Soc. Jap.* **1985**, *93*, 649-654.
- [97] M. Mitric, A. Kremenovic, R. Dimitrijevic, D. Rodic, *Solid State Ionics*, **1997**, *101*, 495-501.
- [98] H. Mueller-Buschbaum, Golden Book of Phase Transitions, 1. Auflage, Wrocław, **2002**.

7. Anhang

7.1. DTA/TG-Kurven

7.1.1 Seltenerdmetall-Nitrat-Hydrate

Die DTA/TG-Kurven von $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ befinden sich im Ergebnisteil.

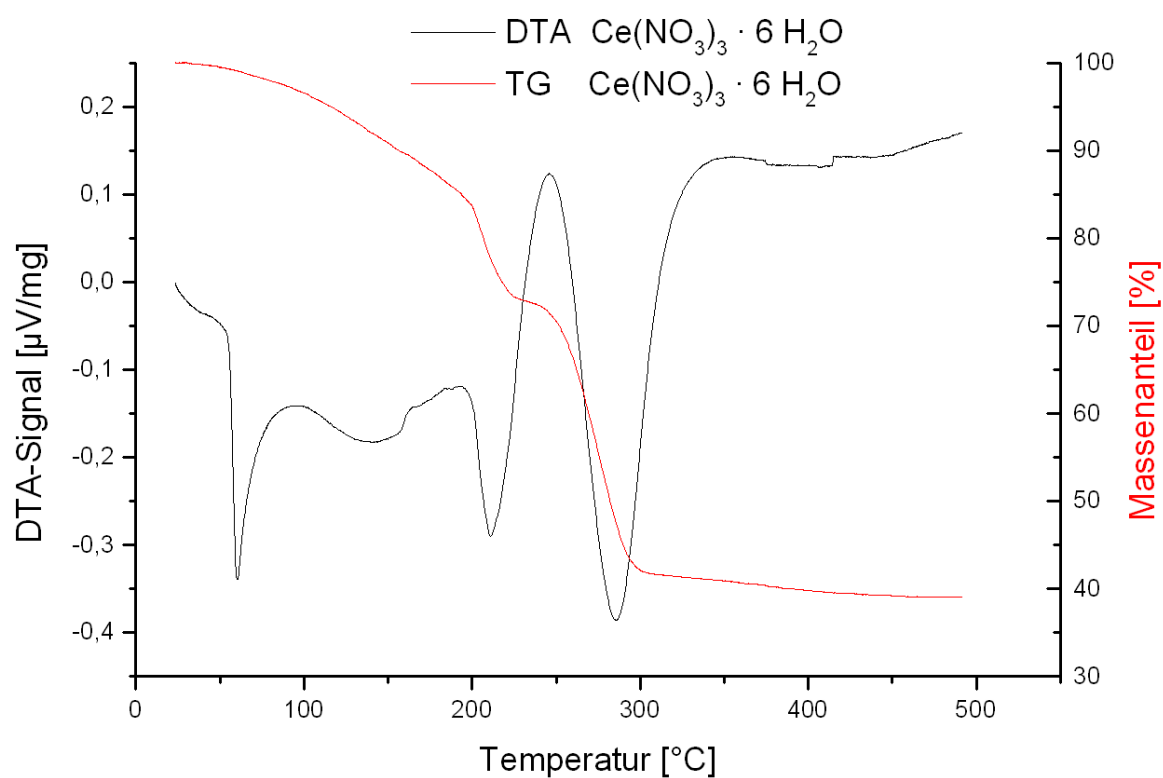


Abb. 89: DTA/TG-Analyse von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

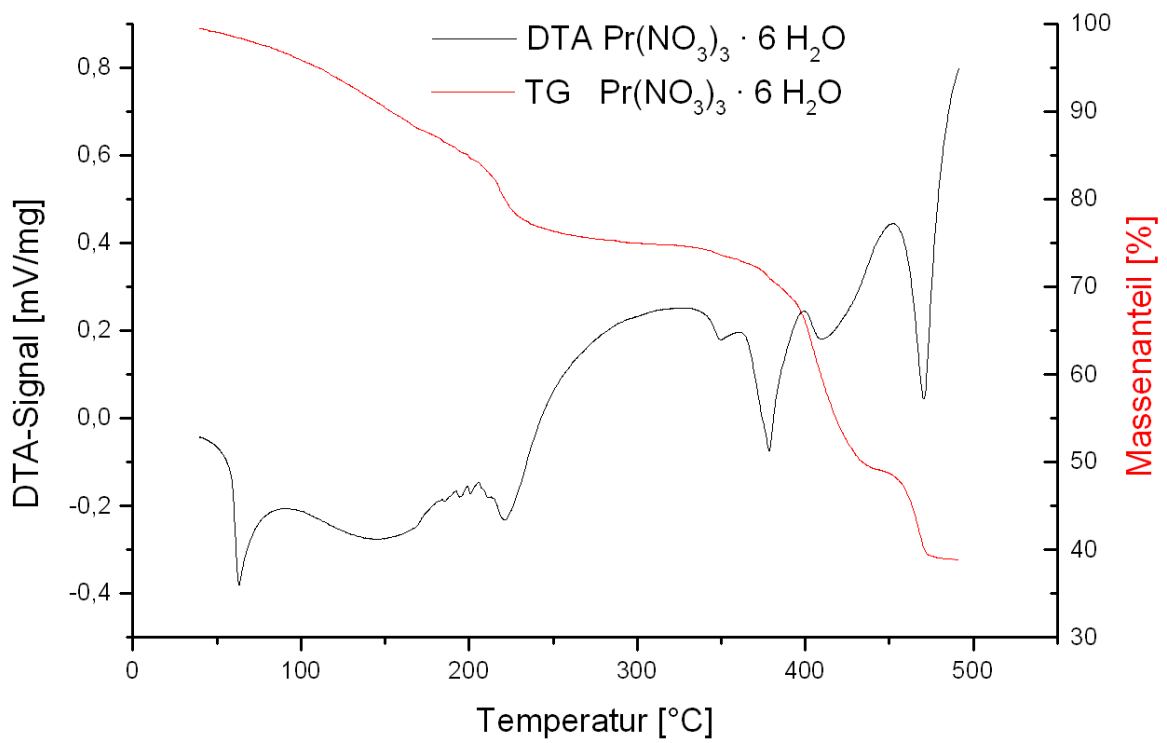


Abb. 90: DTA/TG-Analyse von $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

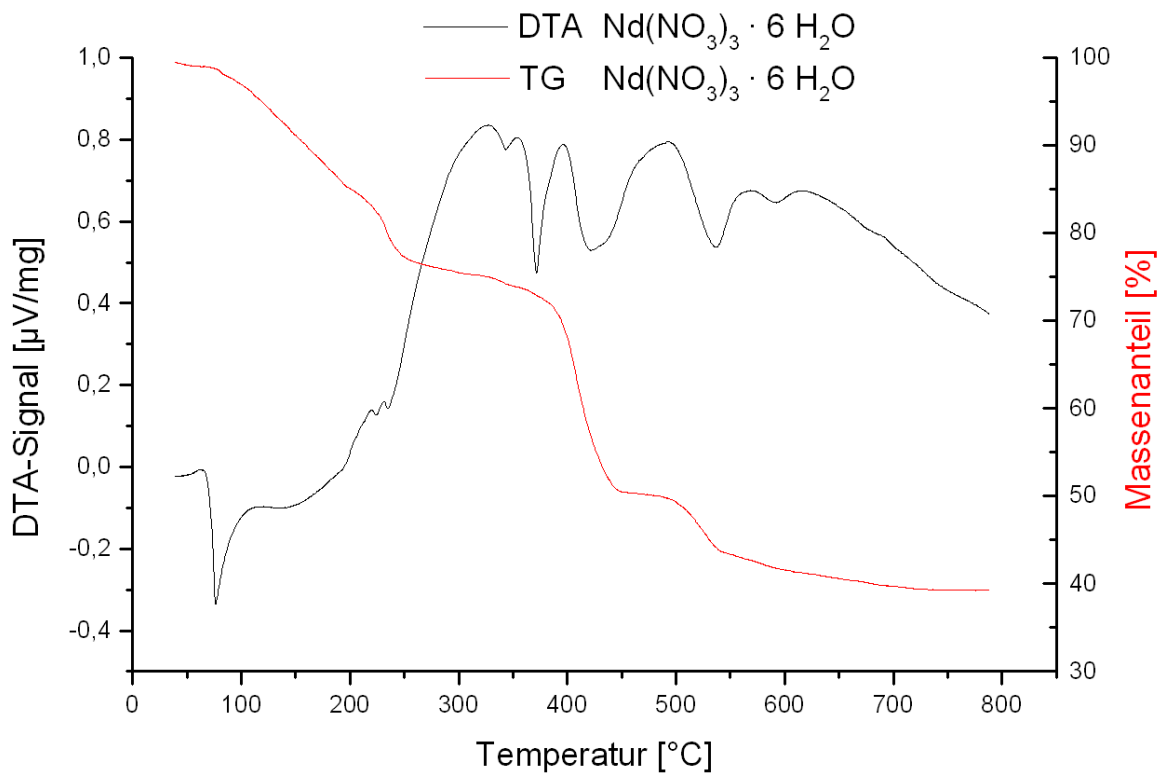


Abb. 91: DTA/TG-Analyse von $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

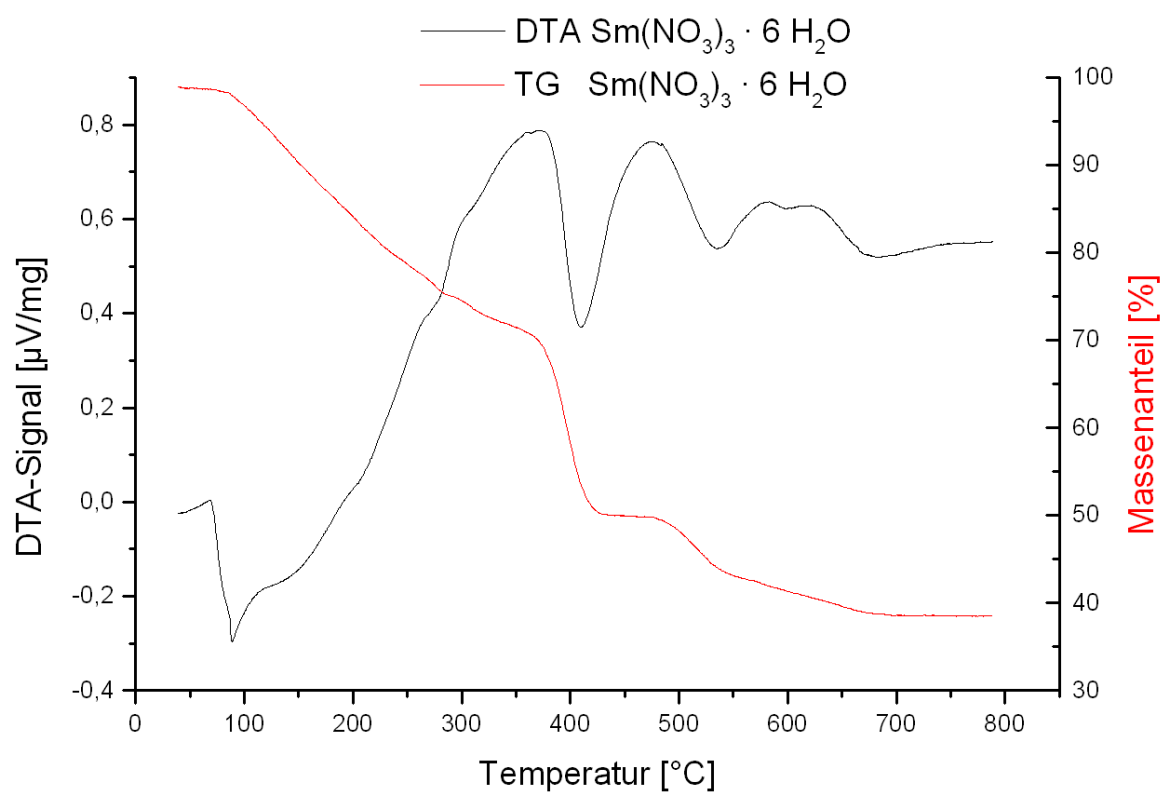


Abb. 92: DTATG-Analyse von $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

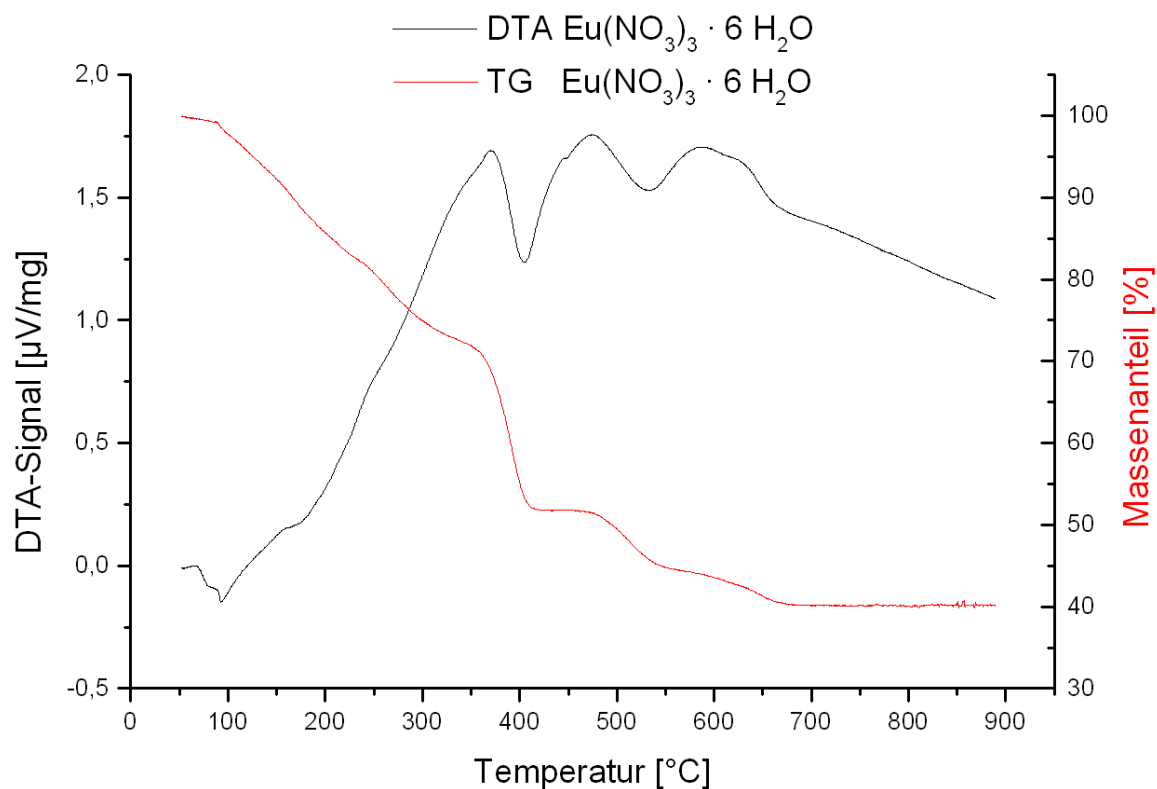


Abb. 93: DTATG-Analyse von $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

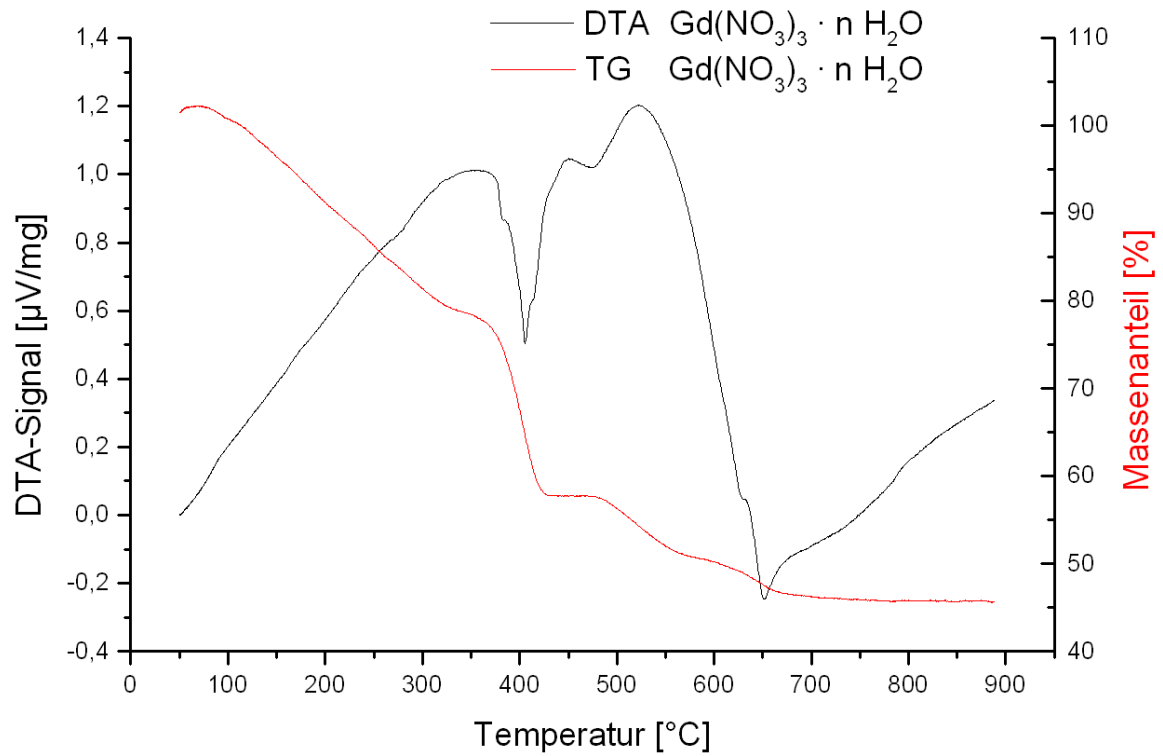


Abb. 94: DTA/TG-Analyse von $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; der H_2O -Anteil ist etwas geringer, da vermutlich vor der Messung Kristallwasser durch Wärme entwichen ist.

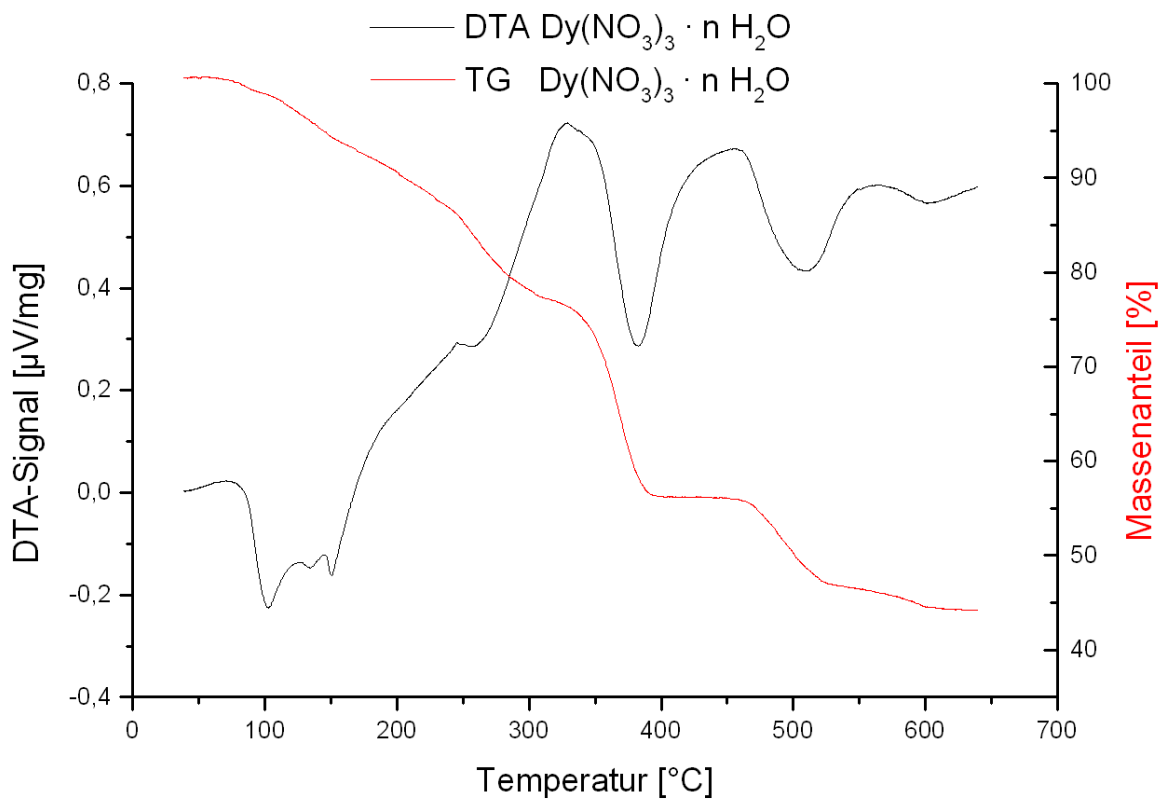


Abb. 95: DTA/TG-Analyse von $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; Der H_2O -Anteil ist etwas geringer, da vermutlich vor der Messung Kristallwasser durch Wärme entwichen ist.

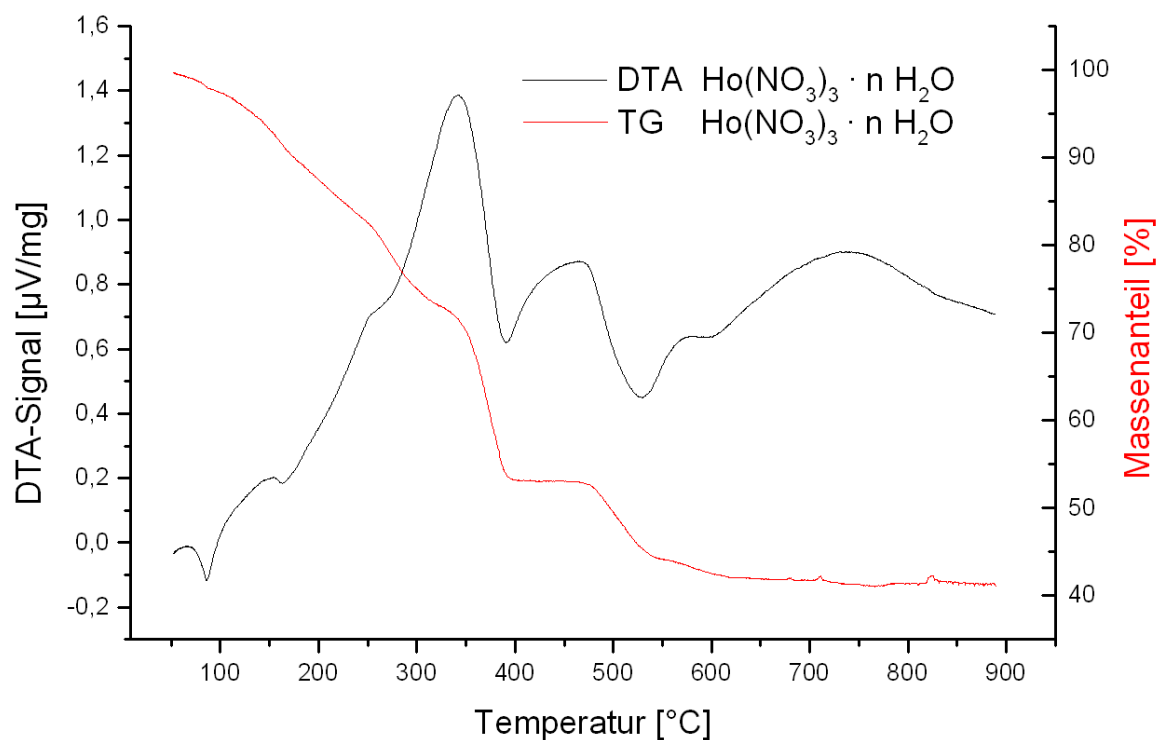


Abb. 96: DTATG-Analyse von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; $n = 6$, da vermutlich weiteres H_2O aus der Luft aufgenommen wurde.

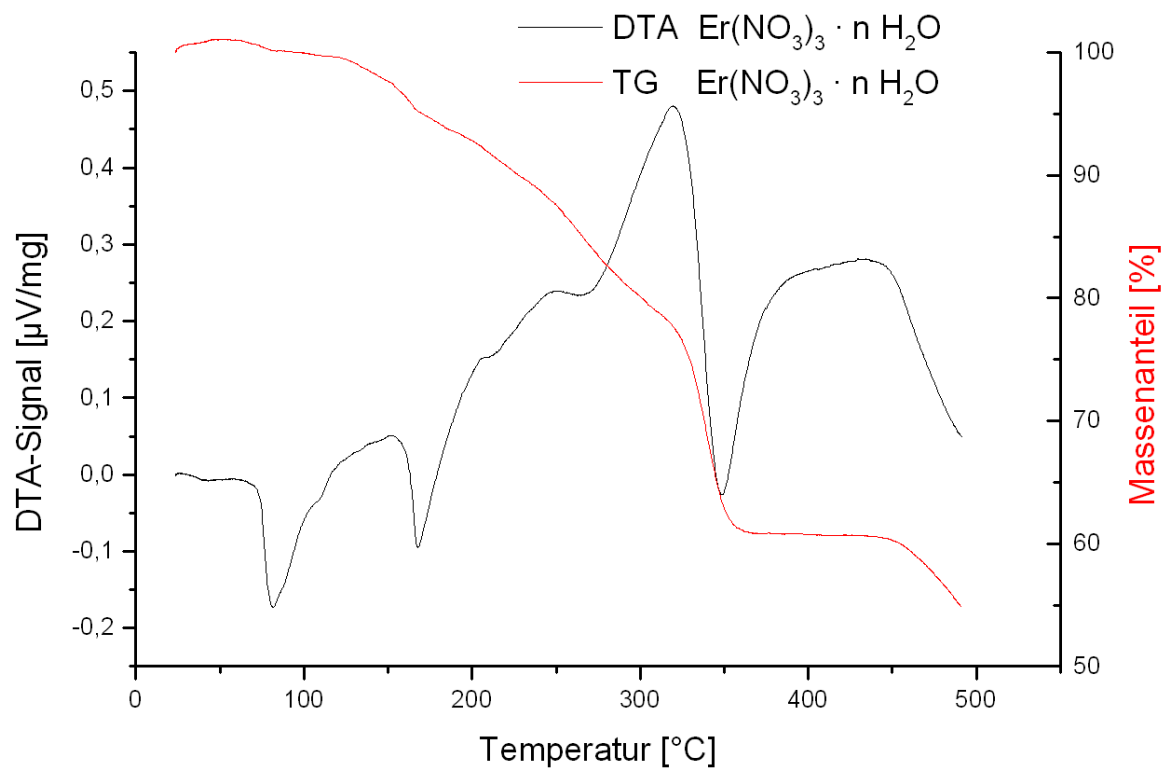


Abb. 97: DTATG-Analyse von $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; der H_2O -Anteil ist etwas geringer, da vermutlich vor der Messung Kristallwasser durch Wärme entwichen ist.

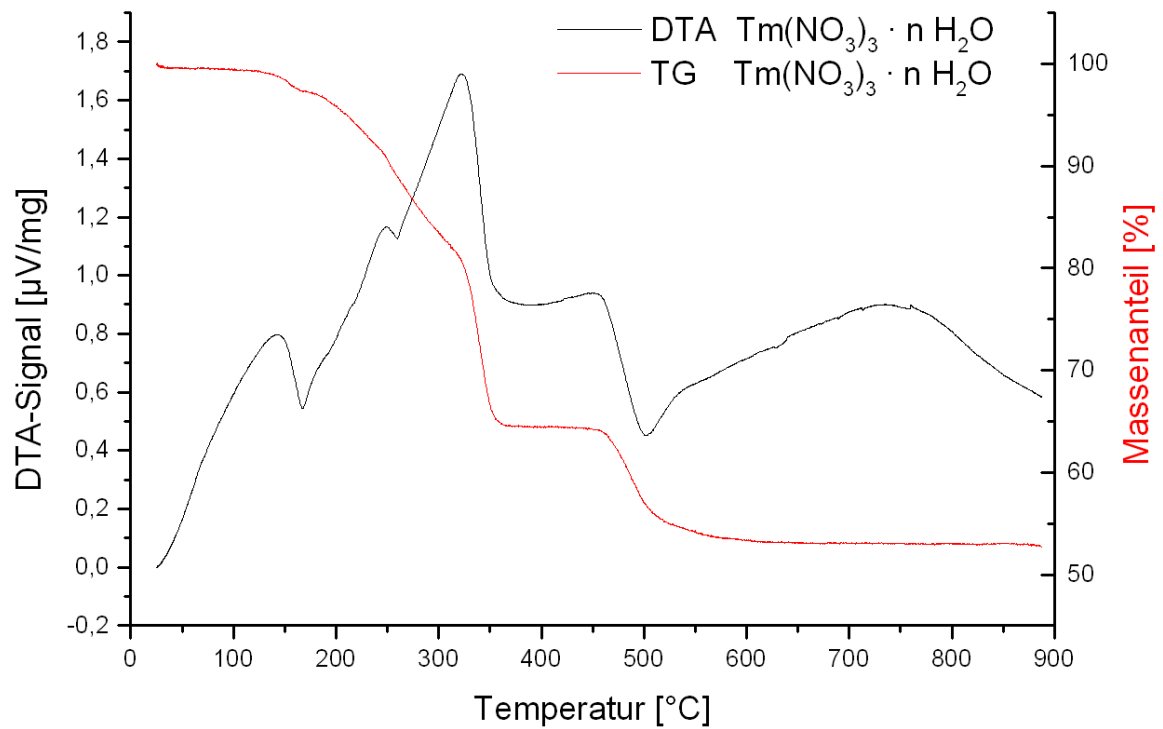


Abb. 98: DTA/TG-Analyse von $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$; sehr geringer H_2O -Anteil, da vermutlich vor der Messung Kristallwasser durch Wärme entwichen ist.

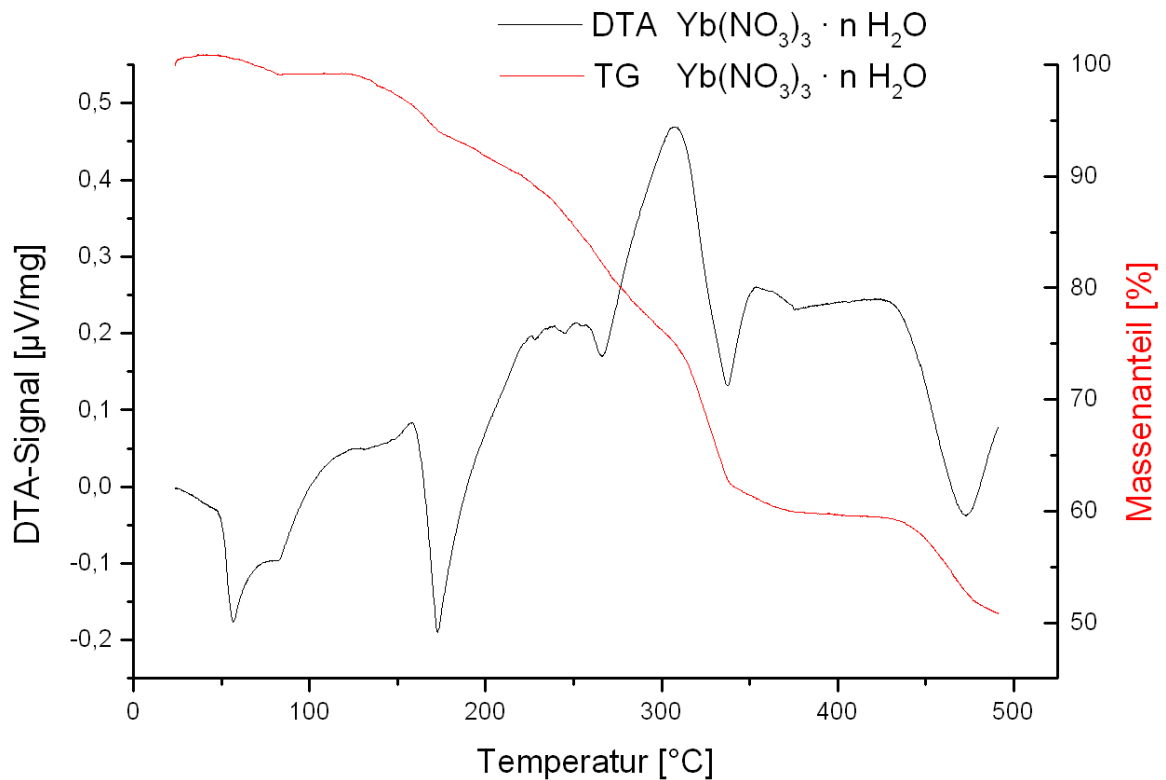


Abb. 99: DTA/TG-Analyse von $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}/\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Gemisch.

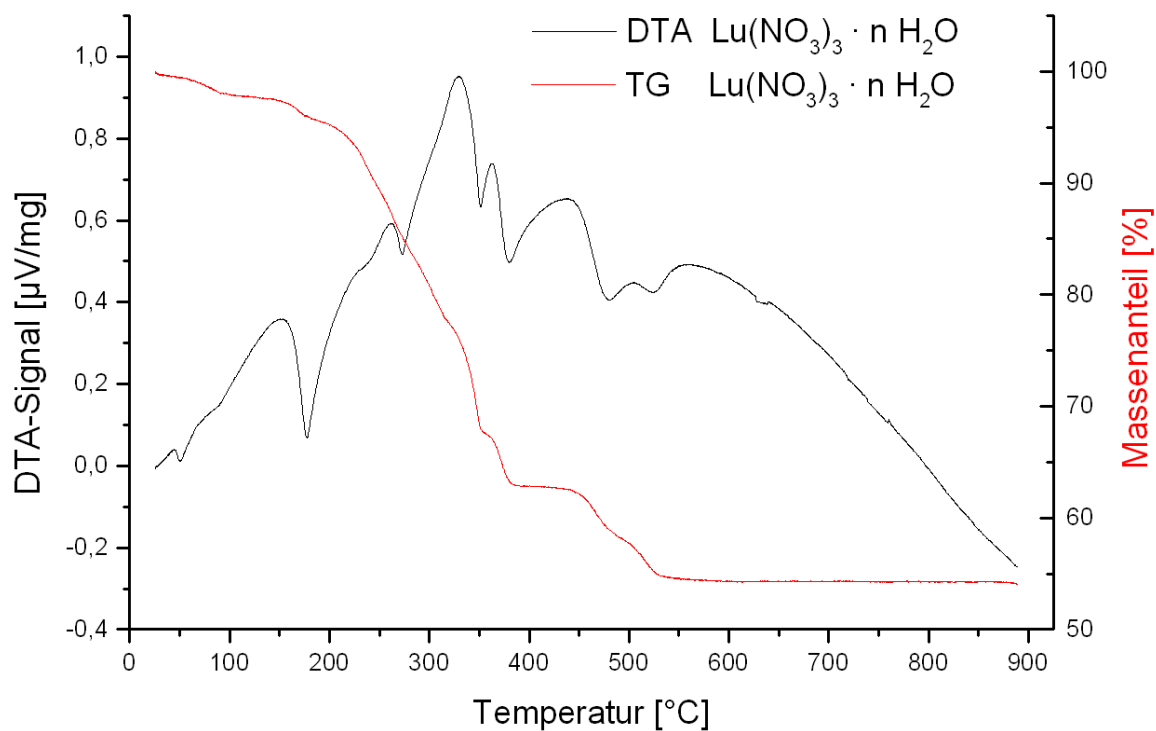


Abb. 100: DTA/TG-Analyse von $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

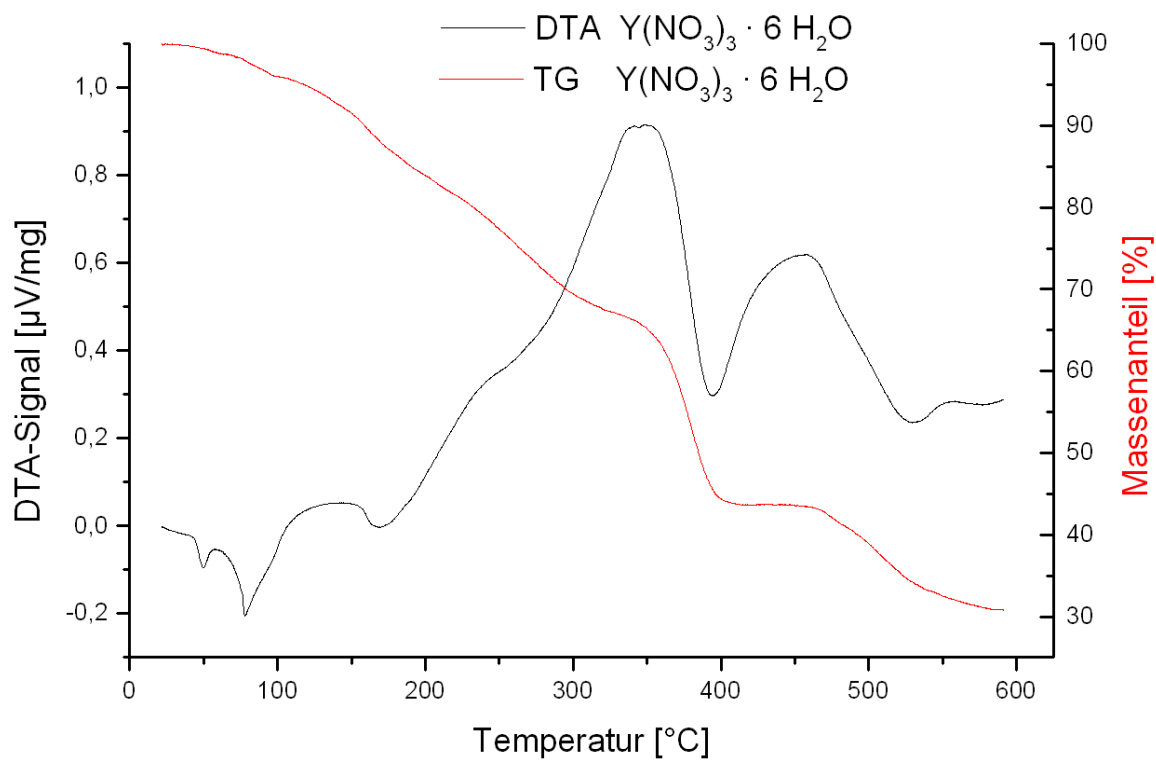


Abb. 101: DTA/TG-Analyse von $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

7.1.2 Seltenerdmetall-Acetat-Hydrate

Die DTA/TG-Kurven von $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ befinden sich im Ergebnisteil.

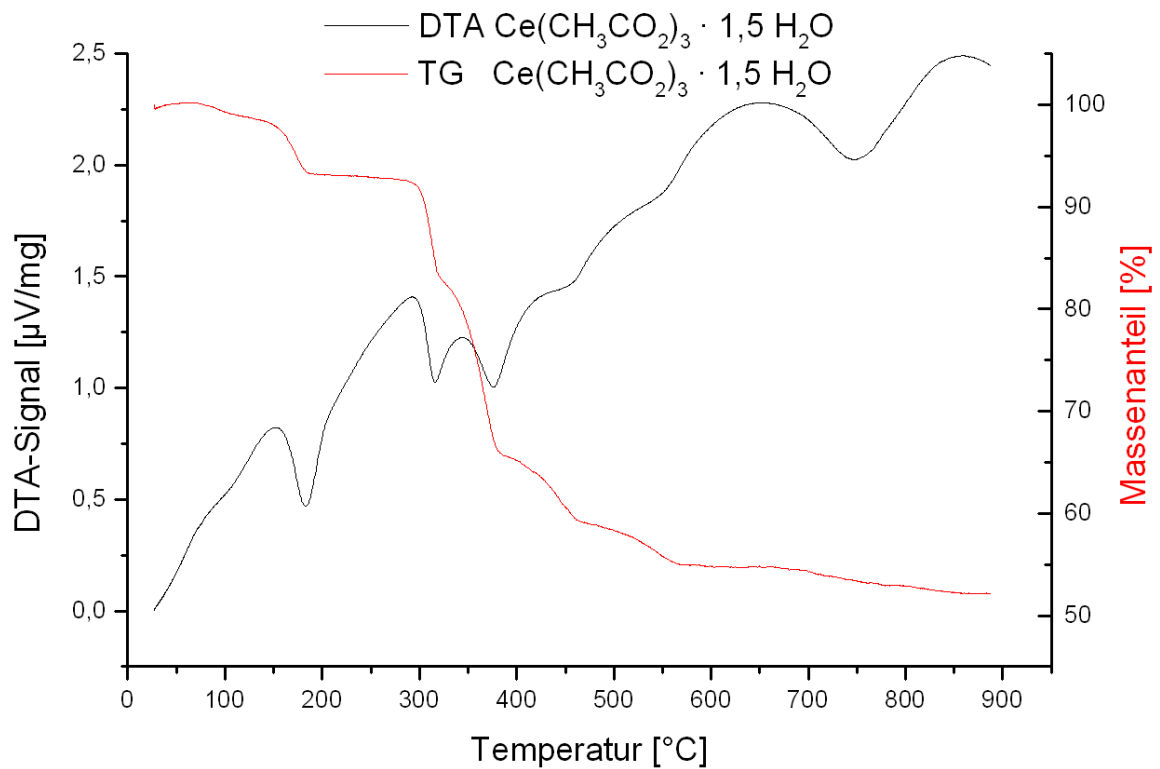


Abb. 102: DTA/TG-Analyse von $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$.

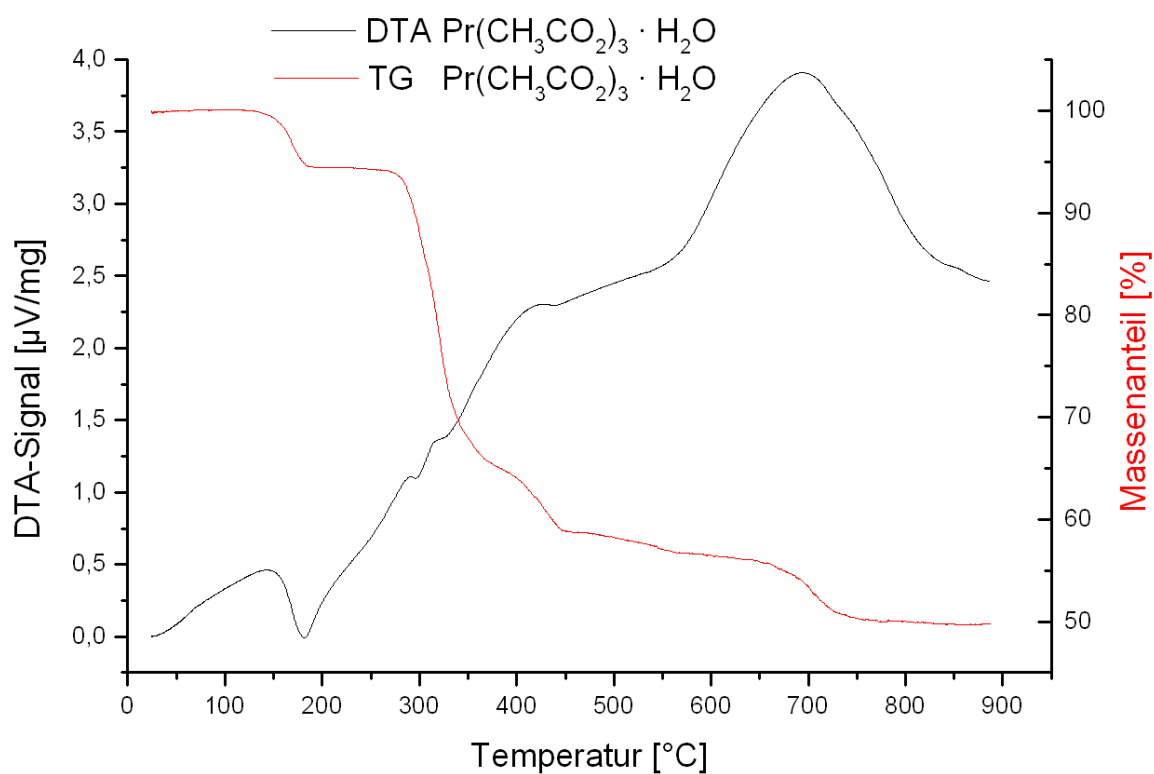


Abb. 103: DTATG-Analyse von Pr(CH₃CO₂)₃ · H₂O.

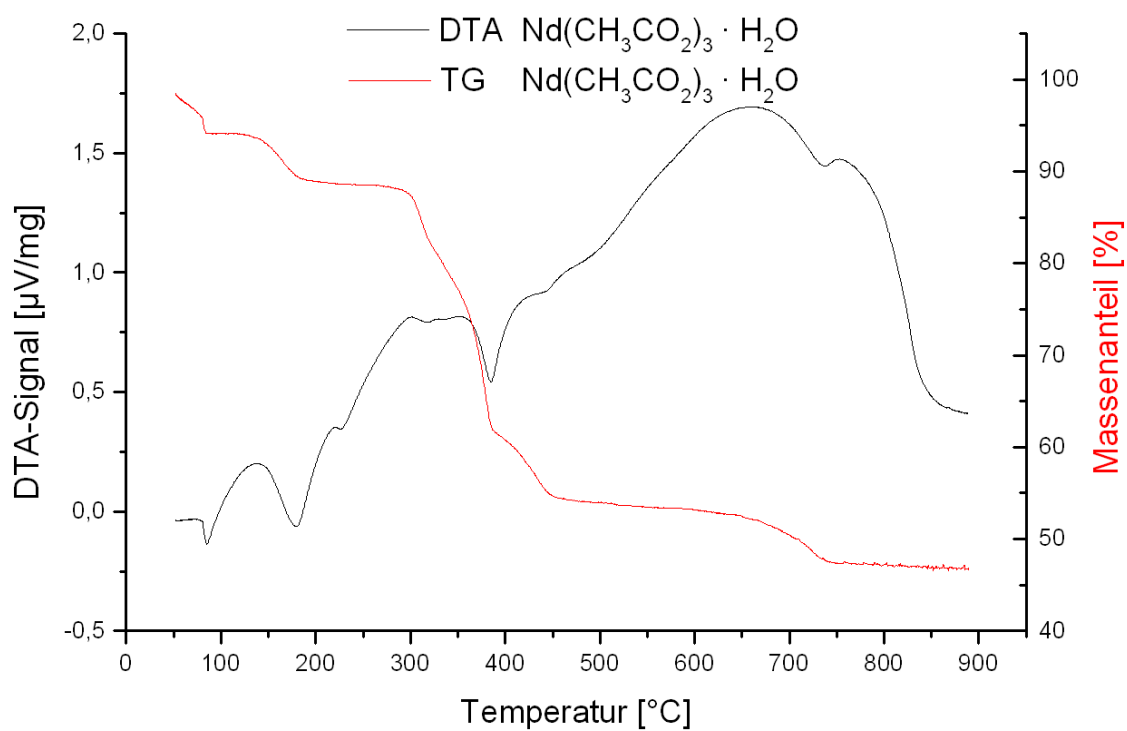


Abb. 104: DTATG-Analyse von Nd(CH₃CO₂)₃ · H₂O.

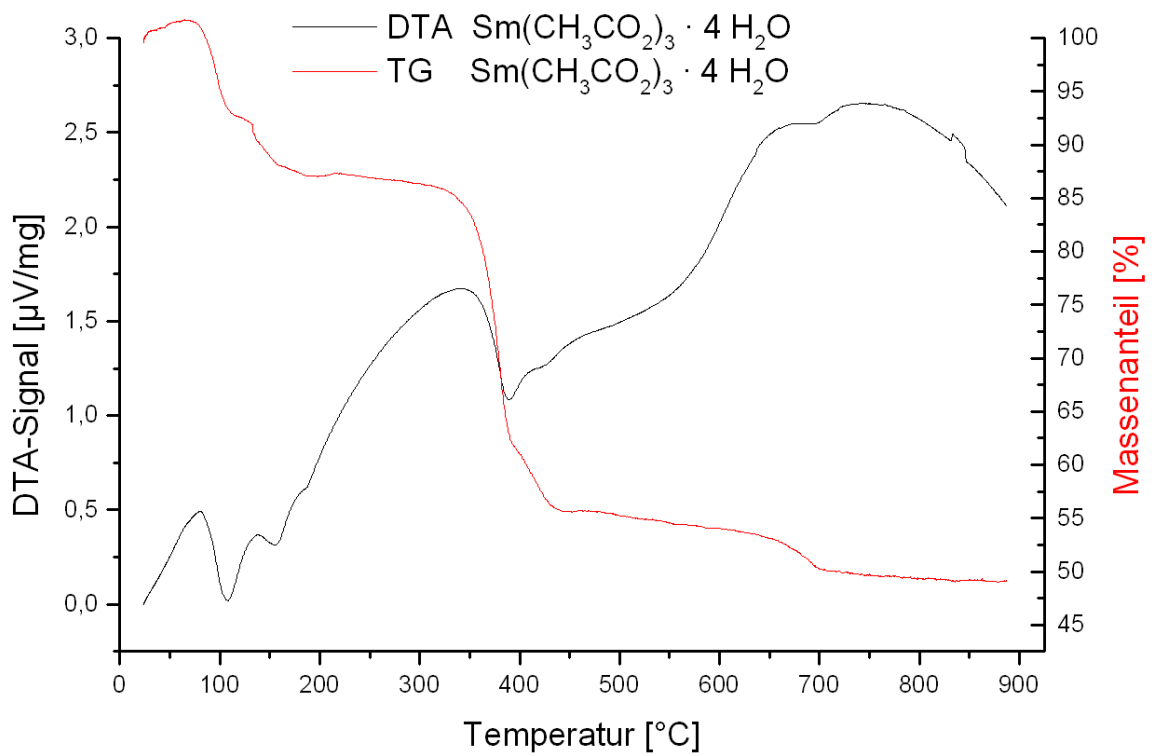


Abb. 105: DTATG-Analyse von $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

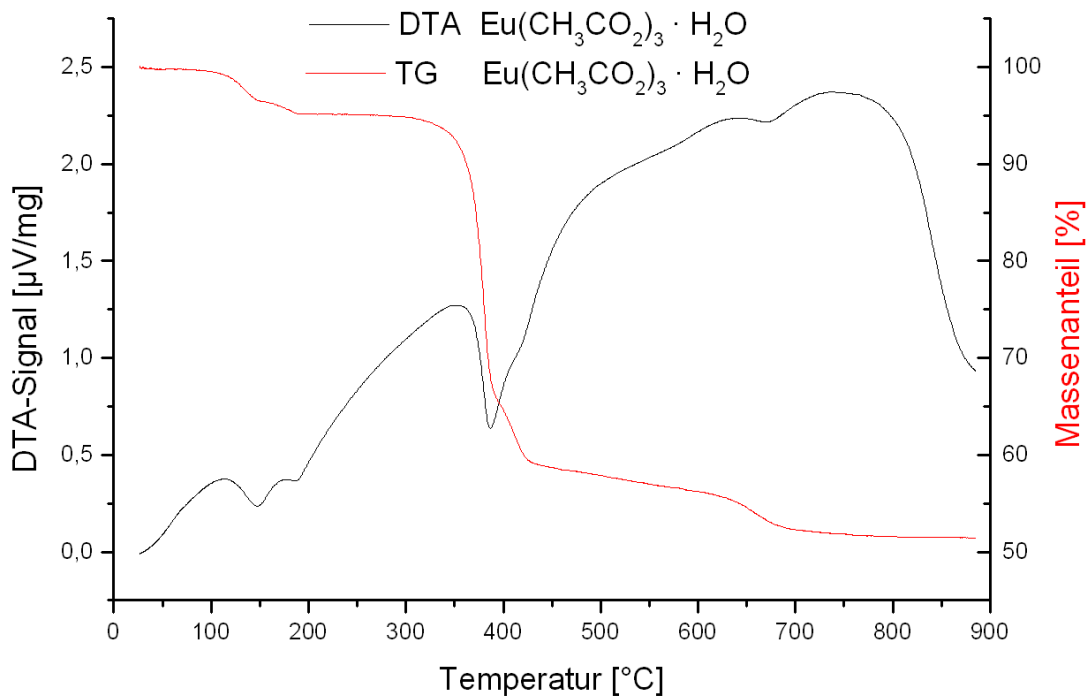


Abb. 106: DTATG-Analyse von $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

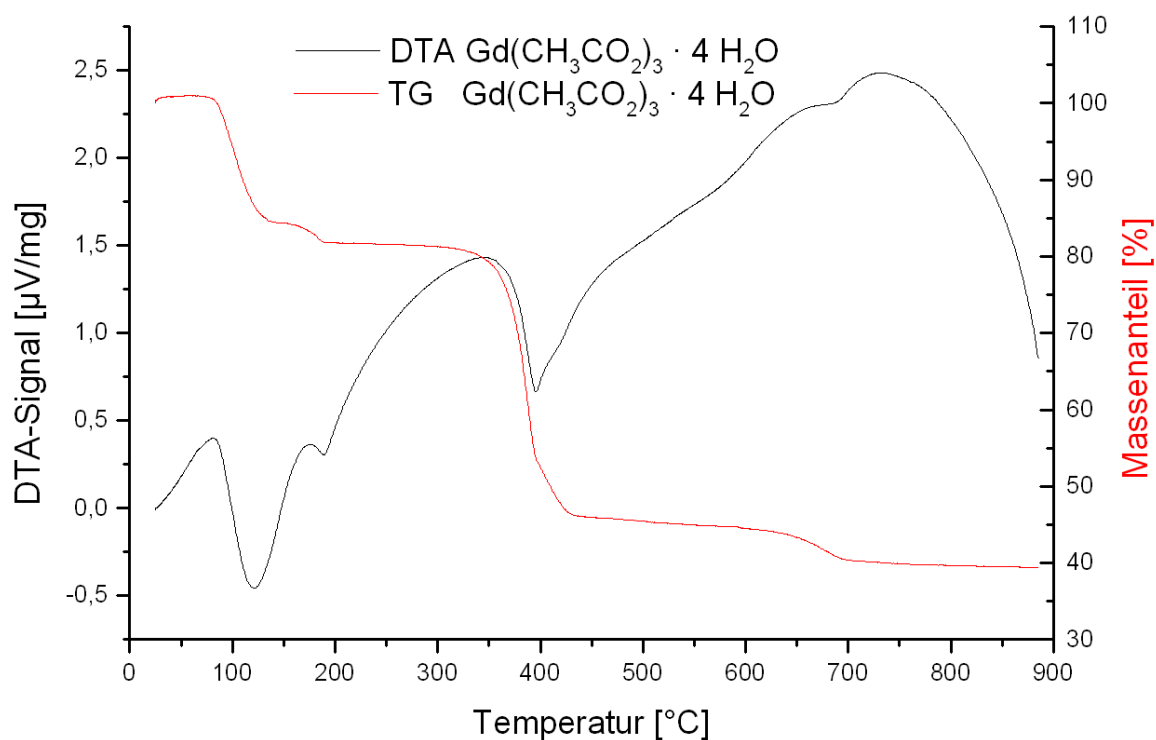


Abb. 107: DTATG-Analyse von $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

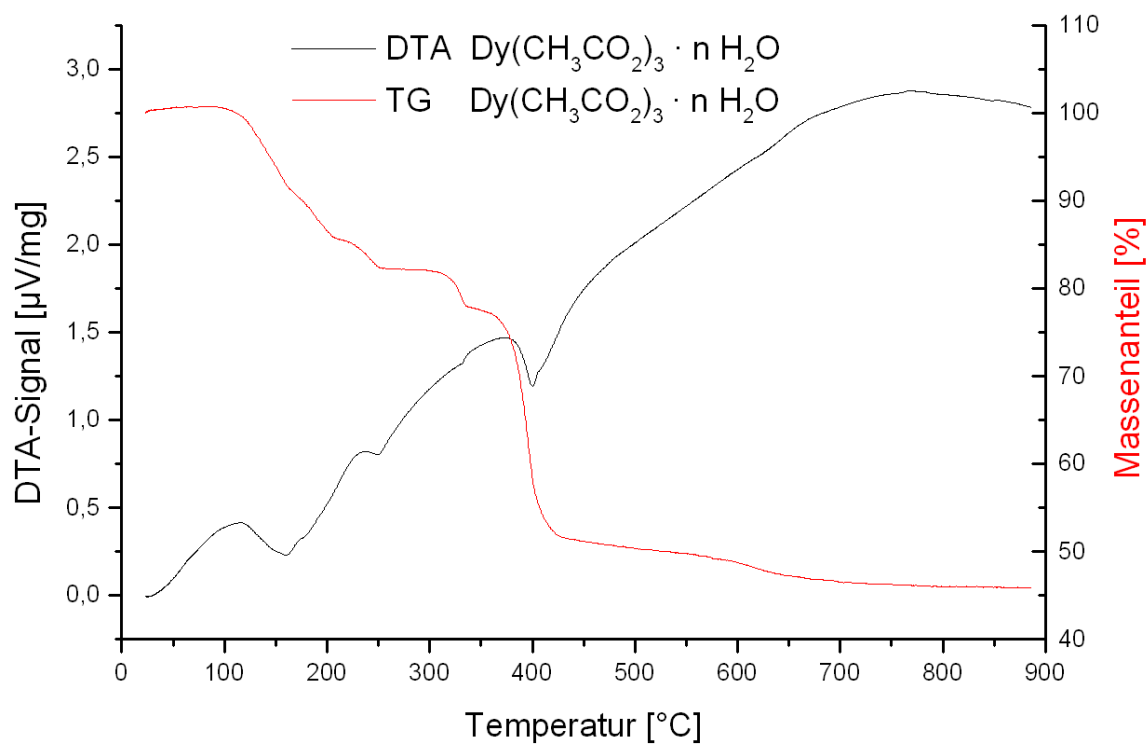


Abb. 108: DTATG-Analyse von $\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

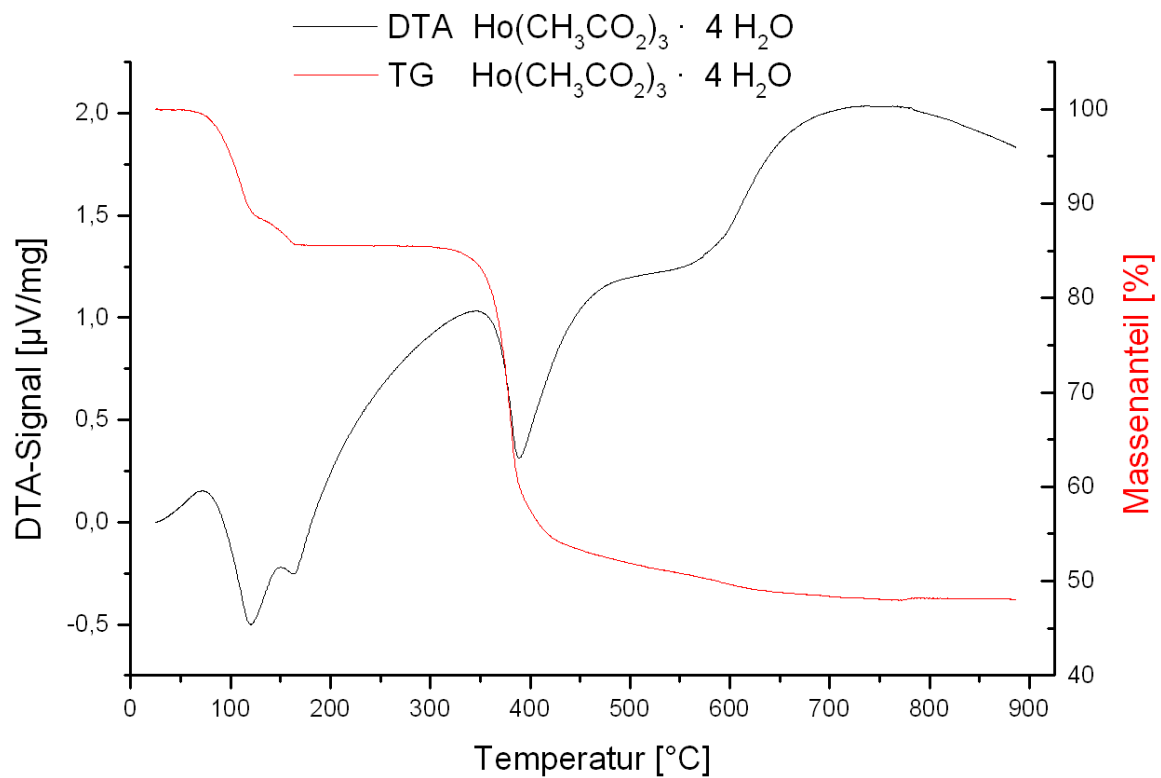


Abb. 109: DTATG-Analyse von Ho(CH₃CO₂)₃ · 4 H₂O.

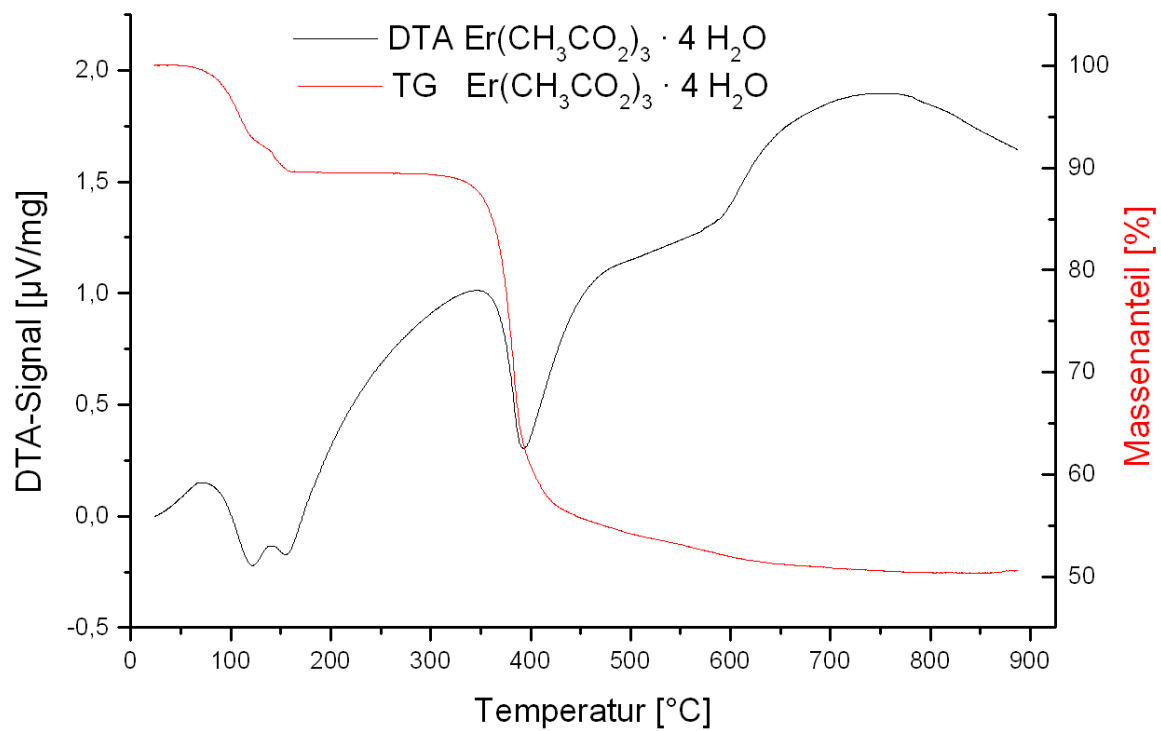


Abb. 110: DTATG-Analyse von Er(CH₃CO₂)₃ · 4 H₂O.

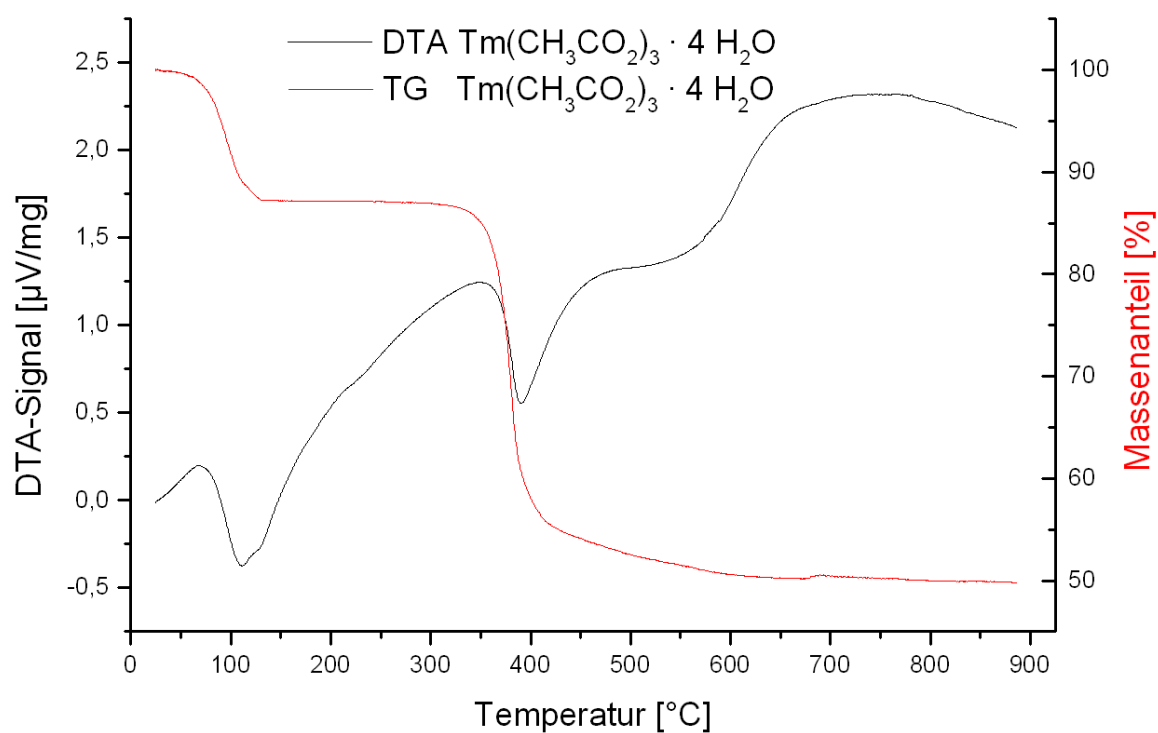


Abb. 111: DTATG-Analyse von $\text{Tm}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

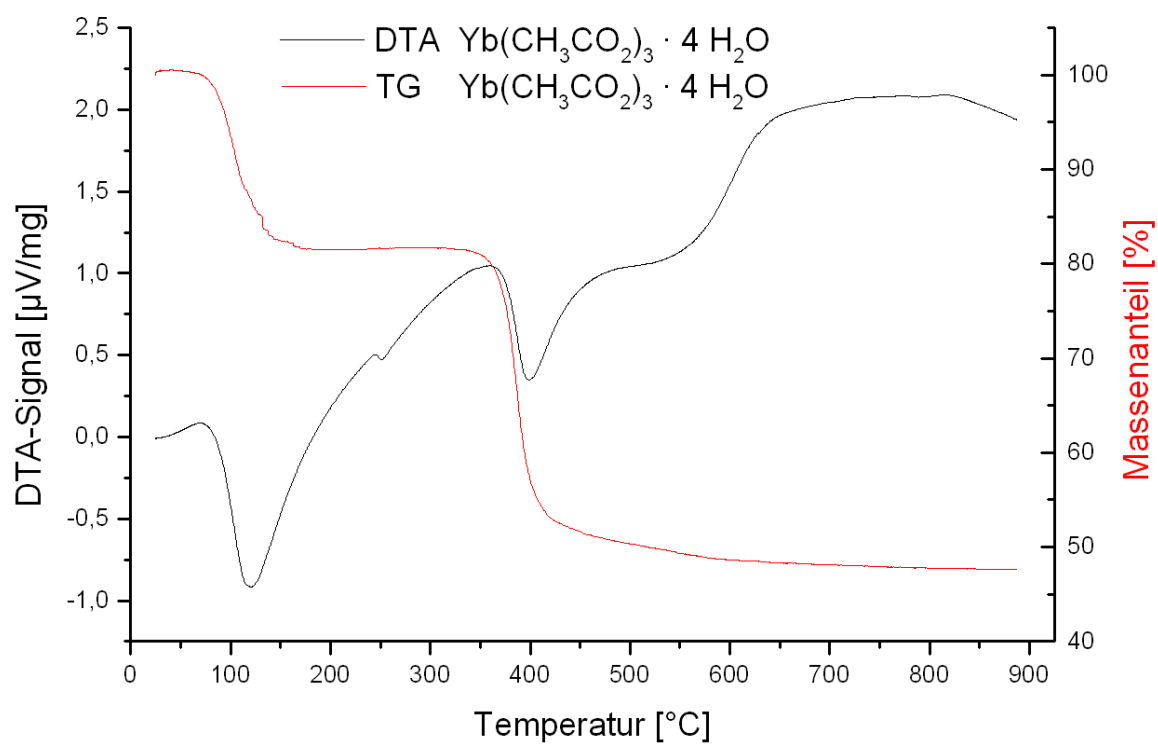


Abb. 112: DTATG-Analyse von $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

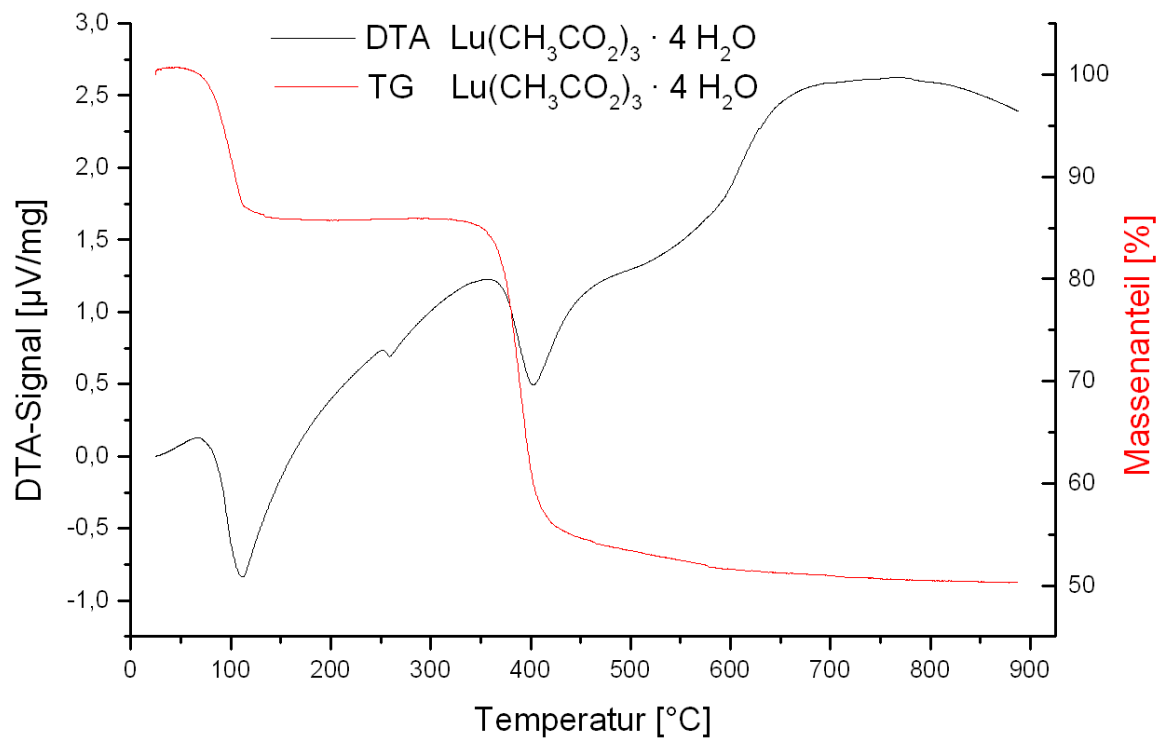


Abb. 113: DTATG-Analyse von Lu(CH₃CO₂)₃ · 4 H₂O.

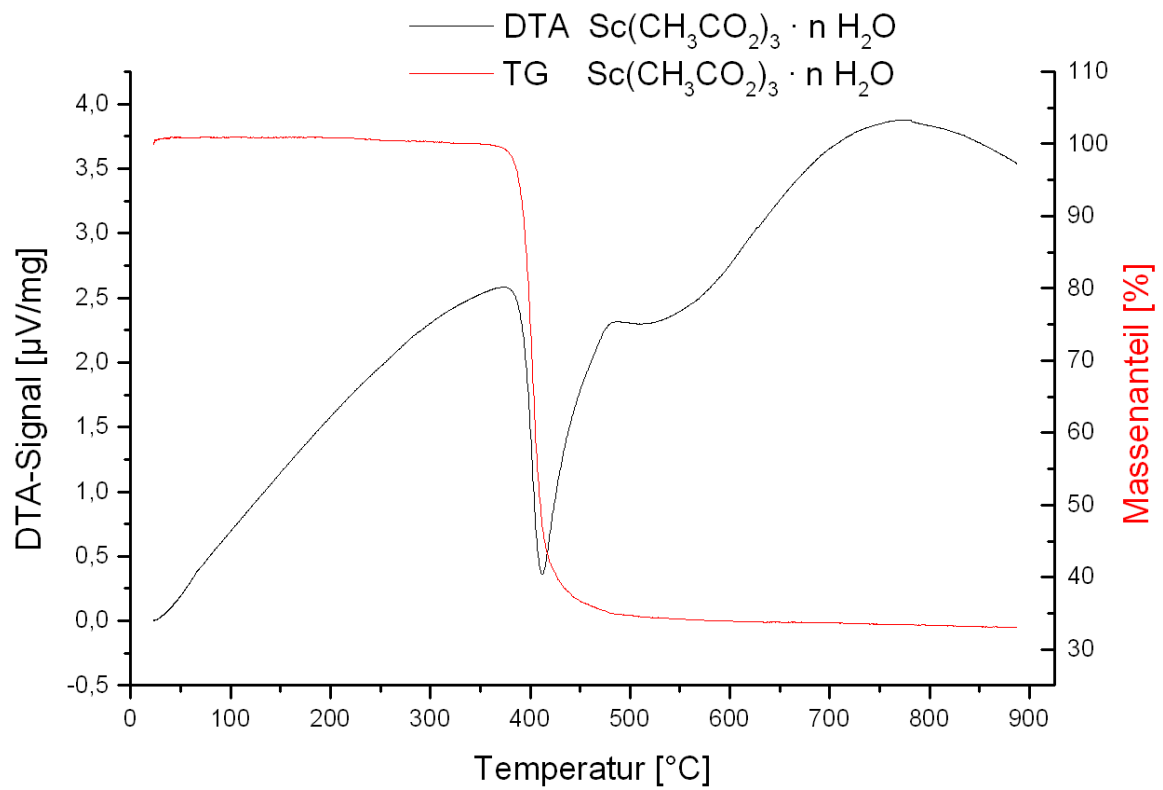


Abb. 114: DTATG-Analyse von Sc(CH₃CO₂)₃ · n H₂O.

7.1.3 Seltenerdmetall-Carbonat-Hydrate

Die DTA/TG-Kurve von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ befindet sich im Ergebnisteil.

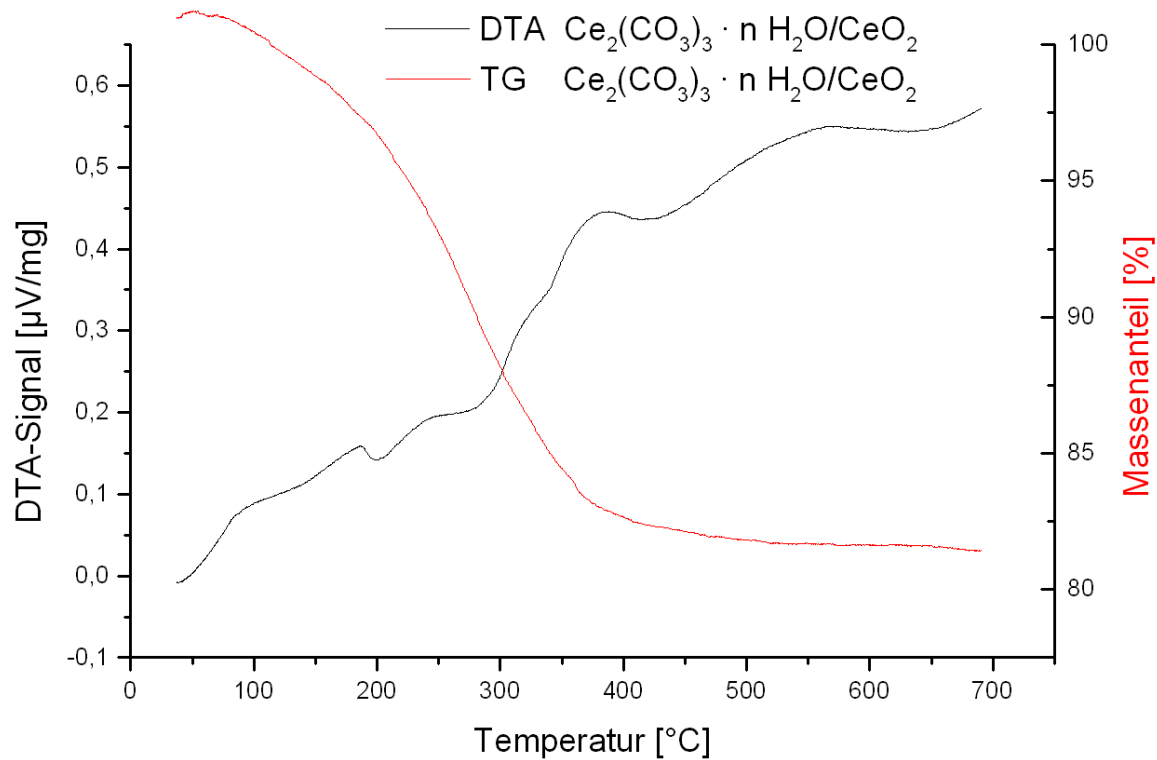


Abb. 115: DTATG-Analyse von $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ verunreinigt mit CeO_2 .

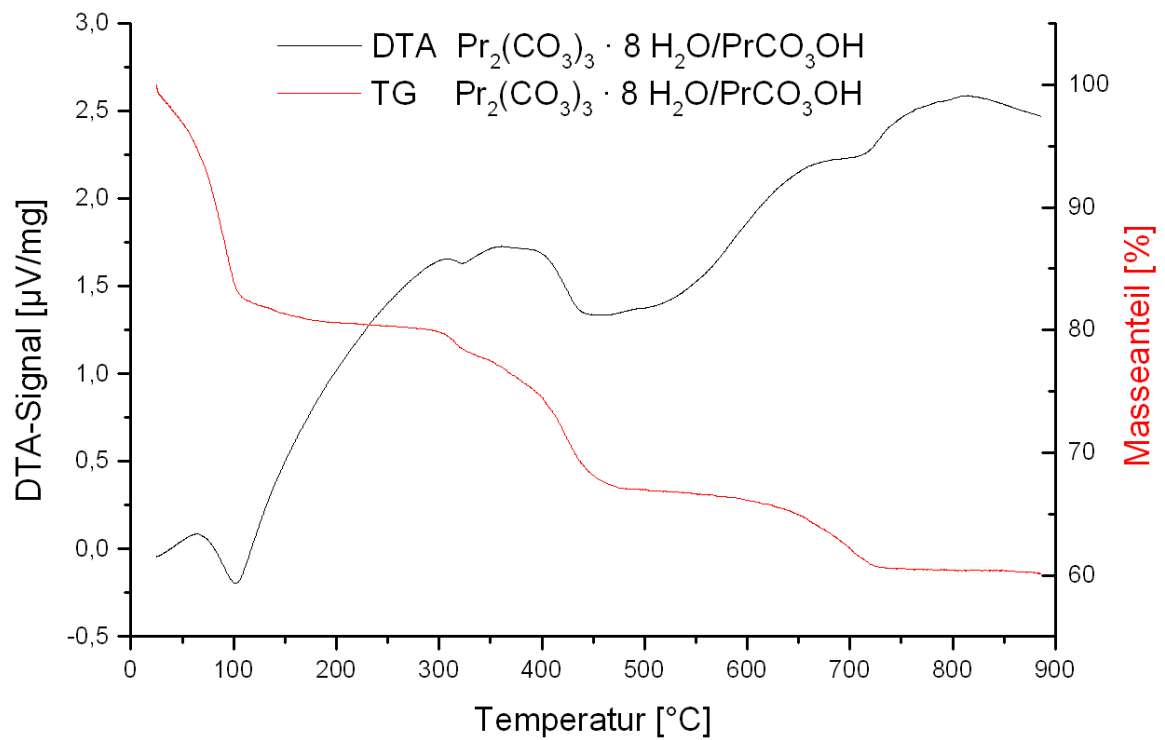


Abb. 116: DTATG-Analyse von $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ verunreinigt mit PrCO_3OH .

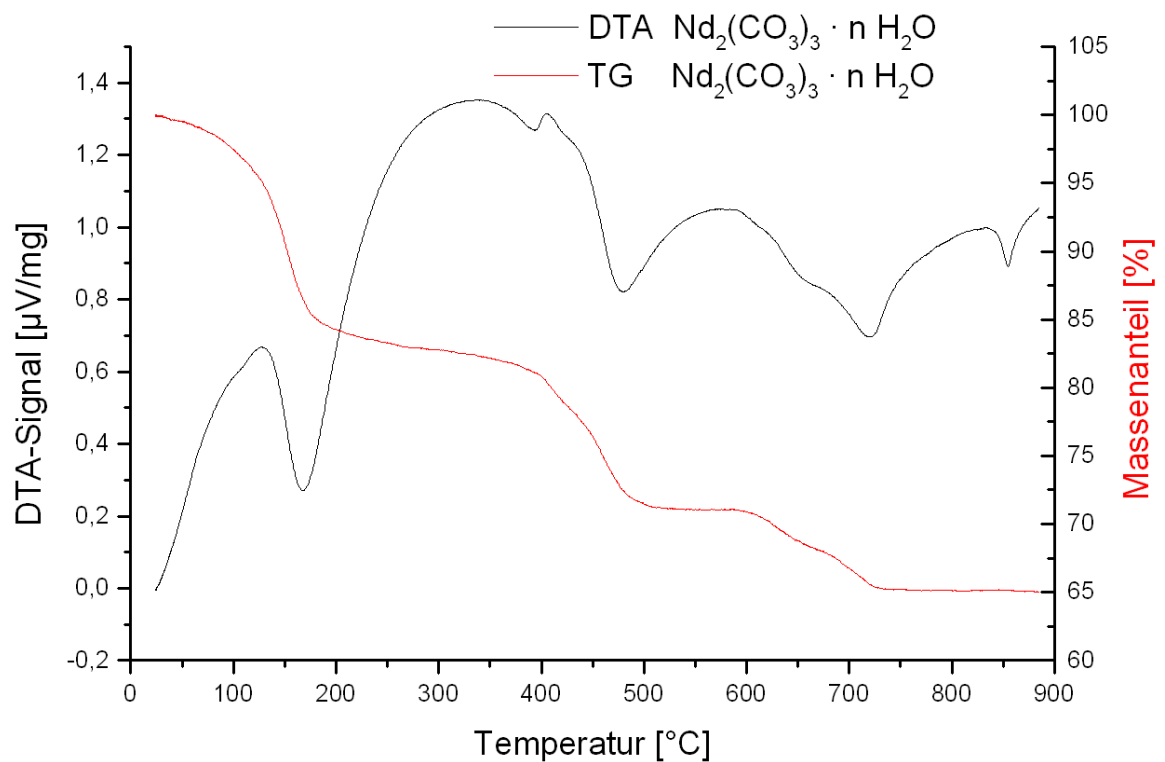


Abb. 117: DTATG-Analyse von $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

7.1.4 Lanthan-Oxalat-Hydrat

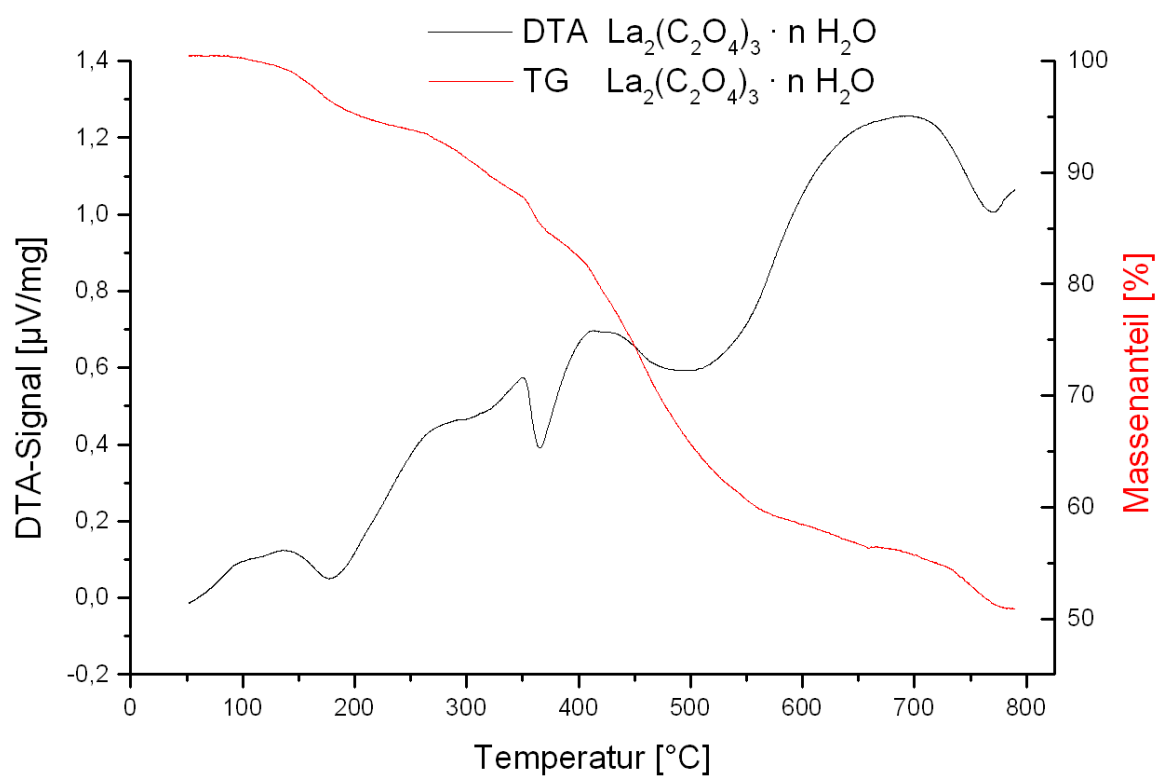


Abb. 118: DTA/TG-Analyse von $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

7.2. Indizierungen

7.2.1 Seltenerdmetall-Nitrat-Monohydrate

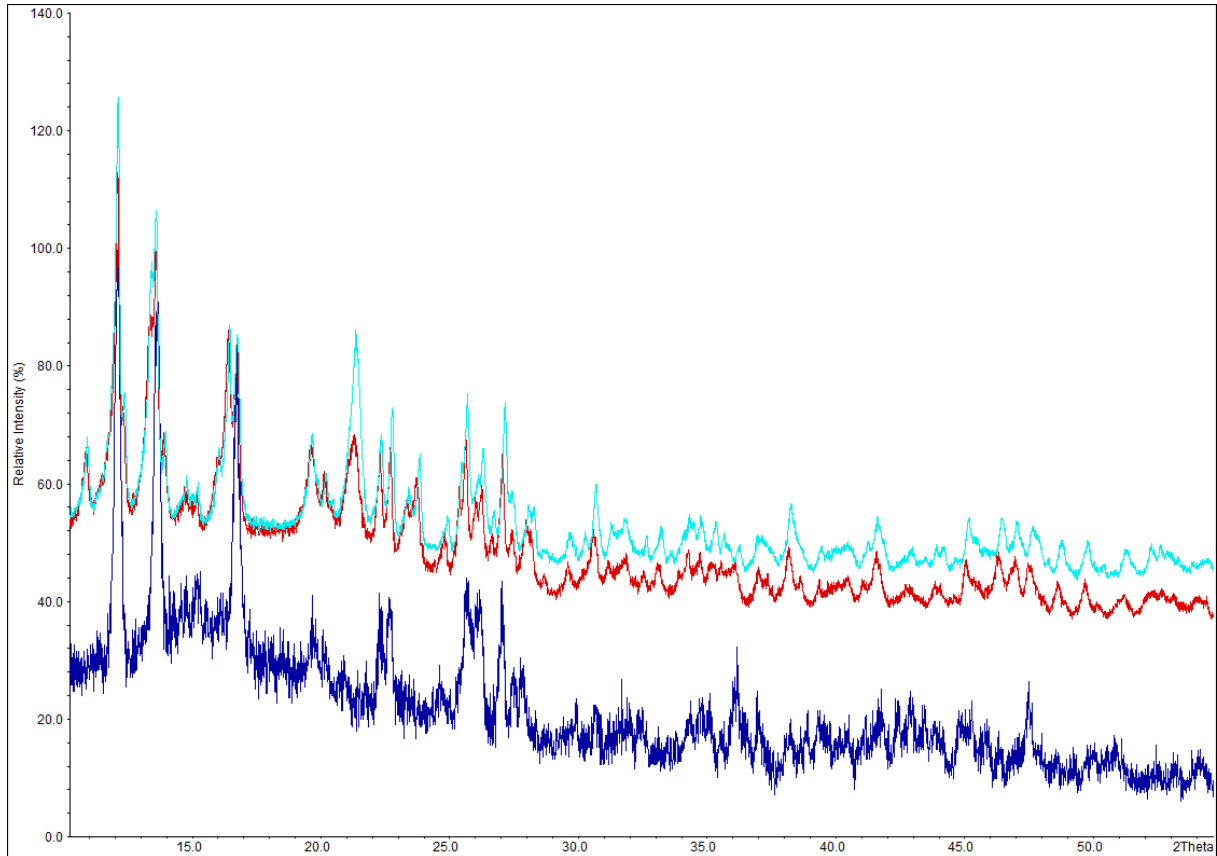


Abb. 119: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (dunkelblau) ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, *STOE Stadi P*, FP, der Probenträger ist während der Messung undicht geworden), $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (rot) und $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (türkis) ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie).

Im Vergleich zur Zellaufstellung der literaturbekannten Verbindung $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind bei der Indizierung von $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Zellparameter und Winkel vertauscht. Außerdem entspricht der Winkel von $108,89(8)^\circ$ einem Winkel von $71,11(8)^\circ$ und der Winkel von $116,98(8)^\circ$ einem Winkel von $63,02(8)^\circ$.

Tab. 59: Zellparameter, Gütefaktoren und weitere Angaben der Indizierung und Verfeinerung von $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Messung: RT, *STOE Stadi P*, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
Zellparameter:		Gütefaktoren:	
Kristallsystem	triklin	Algorithmus	Visser
Raumgruppe	$P \bar{1}$ (Nr. 2)	Anzahl der Reflexe	22
Z	2	einzelnd indiziert	17
a [Å]	7,82(1)	nicht indiziert	2
b [Å]	8,16(1)	2 θ zero [°]	-0,03(3)
c [Å]	7,35(2)	2 θ window [°]	0,06
α [°]	108,89(8)	FOM	20,4
β [°]	116,98(8)		
γ [°]	64,68(6)		
V [Å ³]	373(2)		

Tab. 60: Zellparameter, Gütefaktoren und weitere Angaben der Indizierung und Verfeinerung von $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Messung: RT, *HUBER G670*, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

$\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
Zellparameter:		Gütefaktoren:	
Kristallsystem	triklin	Algorithmus	Louër
Raumgruppe	$P \bar{1}$ (Nr. 2)	Anzahl der Reflexe	20
Z	2	einzelnd indiziert	16
a [Å]	7,42(1)	nicht indiziert	1
b [Å]	7,80(2)	2 θ zero [°]	-0,00(4)
c [Å]	8,205(9)	2 θ window [°]	0,065
α [°]	64,02(9)	FOM	12,3
β [°]	71,2(1)		
γ [°]	62,40(8)		
V [Å ³]	374(2)		

Tab. 61: Zellparameter, Gütefaktoren und weitere Angaben der Indizierung und Verfeinerung von $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Messung: RT, *HUBER G670*, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
Zellparameter:		Gütefaktoren:	
Kristallsystem	triklin	Algorithmus	Louër/Visser
Raumgruppe	$P \bar{1}$ (Nr. 2)	Anzahl der Reflexe	21
Z	2	einzelnd indiziert	18
a [Å]	7,400(7)	2 θ zero [°]	-0,01(2)
b [Å]	7,828(6)	2 θ window [°]	0,06
c [Å]	8,180(6)	FOM	26,8
α [°]	64,32(4)		
β [°]	71,18(4)		
γ [°]	62,78(6)		
V [Å ³]	375,2(7)		

7.2.2 Seltenerdmetall-Acetate

Tab. 62: Zellparameter, Gütefaktoren und weitere Angaben der Indizierung und Verfeinerung von $Y(CH_3CO_2)_3$; Messung: RT, DELTA, Beamline BL09, Pilatus-Detektor, $\lambda = 0,8157 \text{ \AA}$.

$Y(CH_3CO_2)_3$			
Zellparameter:		Gütefaktoren:	
Kristallsystem	orthorhombisch	Algorithmus	Visser/(Werner)
Raumgruppe	<i>Cccm</i> (Nr. 66)	Anzahl der Reflexe	62
Z	4	einzelnd indiziert	37
a [\AA]	8,212(2)	nicht indiziert	1
b [\AA]	14,549(4)	2θ zero [$^\circ$]	0,012(5)
c [\AA]	7,848(3)	2θ window [$^\circ$]	0,05
V [\AA^3]	937,7(6)	FOM	98,8

Die Lösungen mit den Algorithmen Visser und Werner zeigen minimale Unterschiede. Bei der Lösung mit dem Algorithmus Werner sind zudem die Zellparameter a und b im Vergleich zu der Lösung mit dem Algorithmus Visser vertauscht.

Tab. 63: Zellparameter, Gütefaktoren und weitere Angaben der Indizierung und Verfeinerung von $Sm(CH_3CO_2)_3$; Messung: RT, *STOE Stadi P*, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

$Sm(CH_3CO_2)_3$			
Zellparameter:		Gütefaktoren:	
Kristallsystem	orthorhombisch	Algorithmus	Werner
Raumgruppe	<i>Cccm</i> (Nr. 66)	Anzahl der Reflexe	20
Z	4	einzelnd indiziert	14
a [\AA]	14,62(3)	nicht indiziert	2
b [\AA]	8,27(1)	2θ zero [$^\circ$]	-0,01(2)
c [\AA]	7,99(2)	2θ window [$^\circ$]	0,05
V [\AA^3]	965(4)	FOM	28,7

Tab. 64: Zellparameter, Gütefaktoren und weitere Angaben der Indizierung und Verfeinerung von $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$; Messung: RT, *STOE Stadi P*, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Eu(CH₃CO₂)₃			
Zellparameter:		Gütefaktoren:	
Kristallsystem	orthorhombisch	Algorithmus	Werner/(Visser)
Raumgruppe	<i>Cccm</i> (Nr. 66)	Anzahl der Reflexe	14
Z	4	einzelnd indiziert	12
a [Å]	14,56(1)	2θ zero [°]	-0,07(3)
b [Å]	8,23(2)	2θ window [°]	0,05
c [Å]	7,961(8)	FOM	21,2
V [Å ³]	953(3)		

Tab. 65: Zellparameter, Gütefaktoren und weitere Angaben der Indizierung und Verfeinerung von $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$; Messung: RT, *STOE Stadi P*, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Gd(CH₃CO₂)₃			
Zellparameter:		Gütefaktoren:	
Kristallsystem	orthorhombisch	Algorithmus	Visser
Raumgruppe	<i>Cccm</i> (Nr. 66)	Anzahl der Reflexe	20
Z	4	einzelnd indiziert	18
a [Å]	8,228(8)	2θ zero [°]	-0,06(3)
b [Å]	14,57(2)	2θ window [°]	0,08
c [Å]	7,931(6)	FOM	8,1
V [Å ³]	951(2)		

Tab. 66: Zellparameter, Gütefaktoren und weitere Angaben der Indizierung und Verfeinerung von $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$; Messung: RT, *STOE Stadi P*, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Tb(CH₃CO₂)₃			
Zellparameter:		Gütefaktoren:	
Kristallsystem	orthorhombisch	Algorithmus	Werner/(Visser)
Raumgruppe	<i>Cccm</i> (Nr. 66)	Anzahl der Reflexe	15
Z	4	einzelnd indiziert	14
a [Å]	14,56(1)	2θ zero [°]	-0,05(1)
b [Å]	8,223(4)	2θ window [°]	0,03
c [Å]	7,906(5)	FOM	29,7
V [Å ³]	946(1)		

Tab. 67: Zellparameter, Gütefaktoren und weitere Angaben der Indizierung und Verfeinerung von $\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$; Messung: RT, *STOE Stadi P*, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Dy(CH₃CO₂)₃			
Zellparameter:		Gütefaktoren:	
Kristallsystem	orthorhombisch	Algorithmus	Visser/(Werner)
Raumgruppe	<i>Cccm</i> (Nr. 66)	Anzahl der Reflexe	20
Z	4	einzelnd indiziert	14
a [Å]	8,209(8)	nicht indiziert	4
b [Å]	14,53(1)	2θ zero [°]	-0,00(3)
c [Å]	7,879(9)	2θ window [°]	0,06
V [Å ³]	940(2)	FOM	14,5

Tab. 68: Zellparameter, Gütefaktoren und weitere Angaben der Indizierung und Verfeinerung von $\text{Er}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$; Messung: RT, *STOE Stadi P*, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Er(CH₃CO₂)₃			
Zellparameter:		Gütefaktoren:	
Kristallsystem	orthorhombisch	Algorithmus	Werner/(Visser)
Raumgruppe	<i>Cccm</i> (Nr. 66)	Anzahl der Reflexe	14
Z	4	einzelnd indiziert	13
a [Å]	14,459(9)	2θ zero [°]	-0,11(1)
b [Å]	8,168(3)	2θ window [°]	0,03
c [Å]	7,792(4)	FOM	45,7
V [Å ³]	920(1)		

7.2.3 Dysprosium-Oxyacetat

Tab. 69: Zellparameter, Gütefaktoren und weitere Angaben der Indizierung und Verfeinerung von Dy(O)CH₃CO₂; Messung: RT, *STOE Stadi P*, Cu-K_{α1}-Strahlung.

Dy(O)CH₃CO₂			
Zellparameter:		Gütefaktoren:	
Kristallsystem	tetragonal	Algorithmus	Werner
Raumgruppe	<i>P4/nmm</i> (Nr. 129)	Anzahl der Reflexe	10
Z	2	einzeln indiziert	8
a = b [Å]	3,92(2)	nicht indiziert	1
c [Å]	12,4(2)	2θ zero [°]	-0,2(2)
V [Å ³]	191(5)	2θ window [°]	0,3
		FOM	3,5

7.3. Rietveld-Verfeinerungen

7.3.1 Seltenerdmetall-Nitrate

Typ I

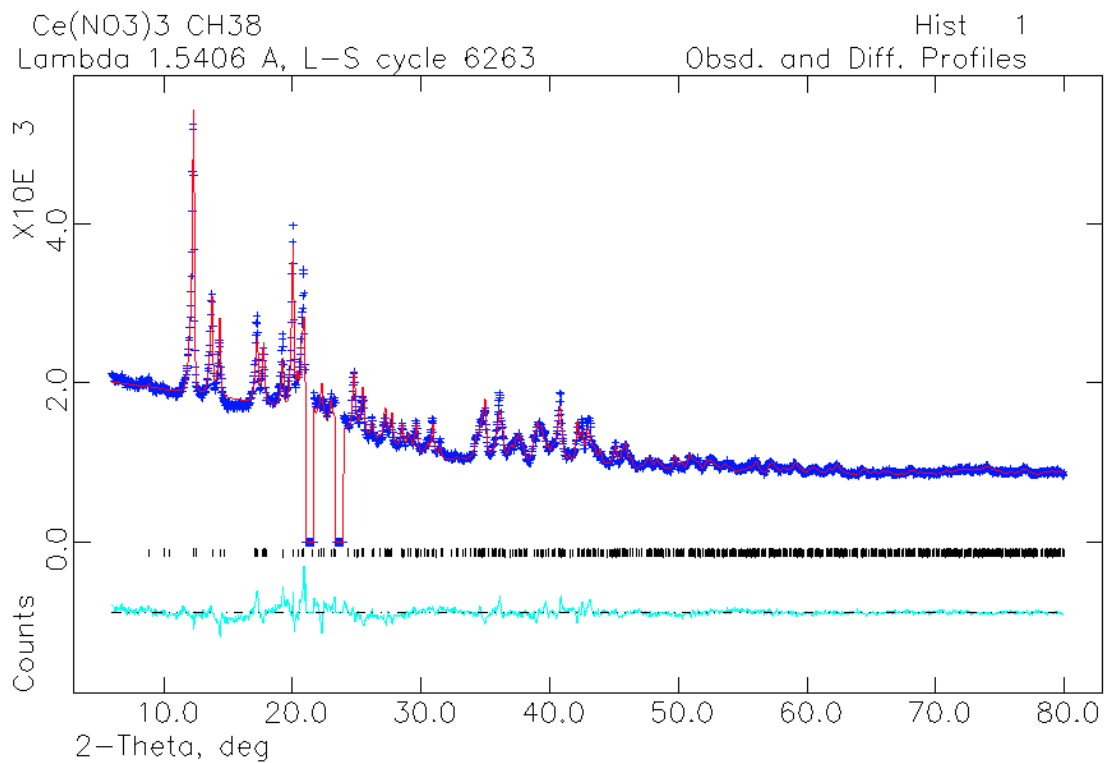


Abb. 120: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu-K_{α1}-Strahlung, HUBER G670, FP mit Haushaltsfolie) von Ce(NO₃)₃; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze I), Differenzlinie (türkis); die Reflexe der Folie wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Tab. 70: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$; $U_{\text{iso}}(\text{N}, \text{O})$ constrained, $U_{\text{iso}}(\text{Ce})$ constrained; Messung: RT, HUBER G670, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Ce(NO₃)₃				
Zellparameter:		Gütefaktoren:		
Kristallsystem	monoklin	Anzahl verfeinerter Parameter	21	
Raumgruppe	<i>C2/c</i> (Nr. 15)	Anzahl der Reflexe	1112	
Z	16	R(F ²)	0,0777	
a [Å]	12,7395(7)	R _p	0,0351	
b [Å]	16,9652(9)	wR _p	0,0564	
c [Å]	13,3070(6)	R _{Bragg}	0,0434	
β [°]	105,264(4)			
V [Å ³]	2774,6(2)			
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å²]
Ce1	0,25	0,25	0,5	0,004(1)
Ce2	0	-0,2784(4)	0,25	0,004(1)
Ce3	0,2135(3)	-0,0076(3)	0,2580(4)	0,004(1)
Alle O & N	s. La(NO ₃) ₃	s. La(NO ₃) ₃	s. La(NO ₃) ₃	0,049(3)

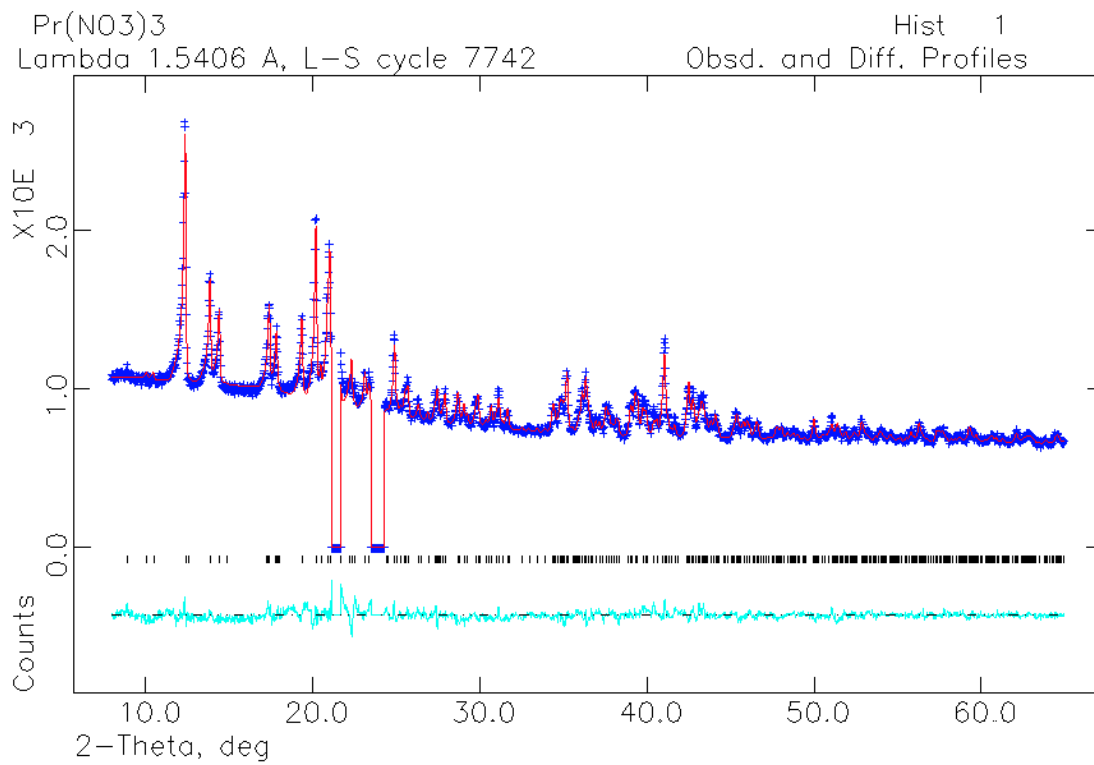


Abb. 121: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu-K_{α1}-Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie) von Pr(NO₃)₃; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze |), Differenzlinie (türkis); die Reflexe der Folie wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Tab. 71: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$; $U_{\text{iso}}(\text{N}, \text{O})$ constrained, $U_{\text{iso}}(\text{Pr})$ constrained; Messung: RT, HUBER G670, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Pr(NO₃)₃				
Zellparameter:		Gütefaktoren:		
Kristallsystem	monoklin	Anzahl verfeinerter Parameter	21	
Raumgruppe	<i>C2/c</i> (Nr. 15)	Anzahl der Reflexe	625	
Z	16	R(F ²)	0,1257	
a [Å]	12,722(1)	R _p	0,0268	
b [Å]	16,892(1)	wR _p	0,0393	
c [Å]	13,2248(8)	R _{Bragg}	0,0621	
β [°]	105,061(4)			
V [Å ³]	2744,3(4)			
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å²]
Pr1	0,25	0,25	0,5	0,022(2)
Pr2	0	-0,2809(5)	0,25	0,022(2)
Pr3	0,2169(4)	-0,0058(5)	0,2592(5)	0,022(2)
Alle O & N	s. La(NO ₃) ₃	s. La(NO ₃) ₃	s. La(NO ₃) ₃	0,056(4)

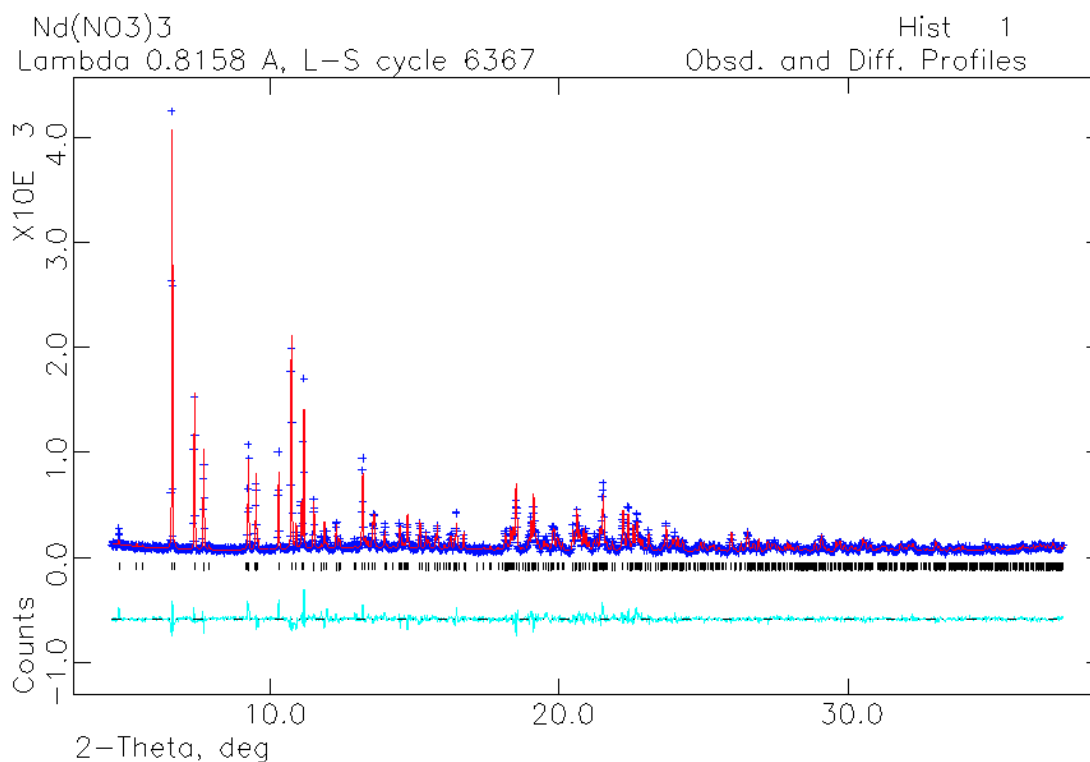


Abb. 122: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms ($\lambda = 0,815766 \text{ \AA}$) von Nd(NO₃)₃, DELTA, Beamline BL09, Hochauflösung; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze |), Differenzlinie (türkis).

Tab. 72: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von Nd(NO₃)₃; $U_{\text{iso}}(\text{N}, \text{O})$ constrained, Bindungslängen N–O auf $1,23(2) \text{ \AA}$ und Bindungswinkel O–N–O auf $120(1)^\circ$ soft constrained; Messung: RT, DELTA, Beamline BL09, Hochauflösung, $\lambda = 0,815766 \text{ \AA}$.

Nd(NO ₃) ₃			
Zellparameter:		Gütefaktoren:	
Kristallsystem	monoklin	Anzahl verfeinerter Parameter	107
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	Anzahl der Reflexe	756
Z	16	R(F ²)	0,0945
a [Å]	12,6301(5)	R _p	0,1182
b [Å]	16,8157(6)	wR _p	0,1481
c [Å]	13,1855(5)	R _{Bragg}	0,052
β [°]	105,023(1)		
V [Å ³]	2704,7(3)		

Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å²]
Nd1	0,25	0,25	0,5	0,010(2)
Nd2	0	-0,2766(3)	0,25	0,012(2)
Nd3	0,2172(3)	-0,0076(2)	0,2573(3)	0,009(1)
N1	0,412(2)	0,066(1)	0,322(1)	0,056(3)
O11	0,362(2)	0,084(2)	0,232(2)	0,056(3)
O12	0,500(2)	0,098(2)	0,363(2)	0,056(3)
O13	0,377(2)	0,013(2)	0,368(2)	0,056(3)
N2	0,042(2)	-0,220(1)	0,056(2)	0,056(3)
O21	0,110(2)	-0,263(2)	0,115(2)	0,056(3)
O22	0,057(3)	-0,198(2)	-0,028(2)	0,056(3)
O23	-0,038(2)	-0,196(2)	0,084(3)	0,056(3)
N3	0,352(1)	0,101(2)	0,634(2)	0,056(3)
O31	0,405(2)	0,136(2)	0,581(3)	0,056(3)
O32	0,254(2)	0,114(2)	0,620(3)	0,056(3)
O33	0,399(2)	0,055(2)	0,704(2)	0,056(3)
N4	0,168(2)	0,158(1)	0,297(2)	0,056(3)
O41	0,158(2)	0,230(1)	0,299(2)	0,056(3)
O42	0,126(2)	0,120(2)	0,217(2)	0,056(3)
O43	0,224(3)	0,123(2)	0,375(2)	0,056(3)
N5	0,136(2)	-0,018(2)	0,529(1)	0,056(3)
O51	0,230(1)	-0,039(2)	0,573(2)	0,056(3)
O52	0,105(2)	-0,017(2)	0,433(1)	0,056(3)
O53	0,074(2)	0,003(2)	0,582(2)	0,056(3)
N6	0,218(2)	-0,180(1)	0,318(2)	0,056(3)
O61	0,305(2)	-0,145(2)	0,355(2)	0,056(3)
O62	0,210(2)	-0,250(1)	0,339(2)	0,056(3)
O63	0,140(2)	-0,144(2)	0,261(3)	0,056(3)

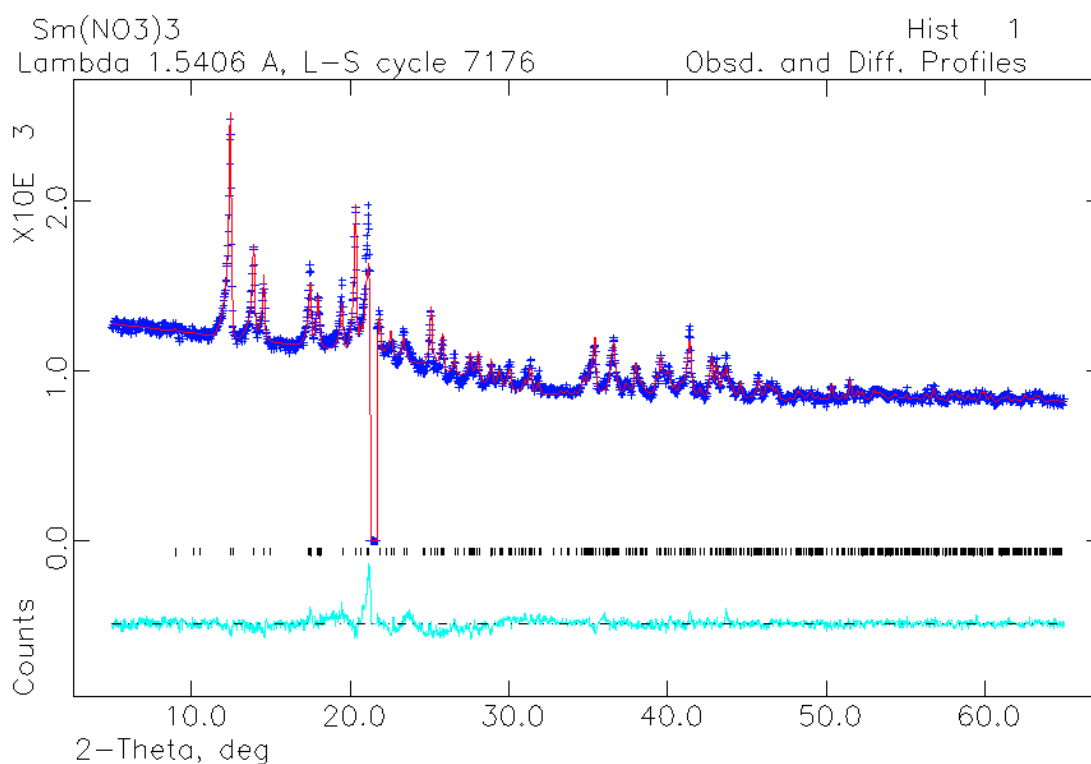


Abb. 123: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu-K α ₁-Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie) von Sm(NO₃)₃; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze |), Differenzlinie (türkis); ein Reflex der Folie wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Tab. 73: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$; $U_{\text{iso}}(\text{N}, \text{O})$ constrained, $U_{\text{iso}}(\text{Sm})$ constrained; Messung: RT, HUBER G670, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$				
Zellparameter:		Gütefaktoren:		
Kristallsystem	monoklin	Anzahl verfeinerter Parameter	22	
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)	Anzahl der Reflexe	549	
Z	16	$R(F^2)$	0,1521	
a [Å]	12,570(1)	R_p	0,0285	
b [Å]	16,765(1)	wR_p	0,0571	
c [Å]	13,1413(9)	R_{Bragg}	0,0876	
β [°]	105,044(5)			
V [Å ³]	2674,4(4)			
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å ²]
Sm1	0,25	0,25	0,5	0,022(2)
Sm2	0	-0,2748(6)	0,25	0,022(2)
Sm3	0,2163(5)	-0,0075(5)	0,2563(6)	0,022(2)
Alle O & N	s. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	s. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	s. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	0,056(4)

Typ II

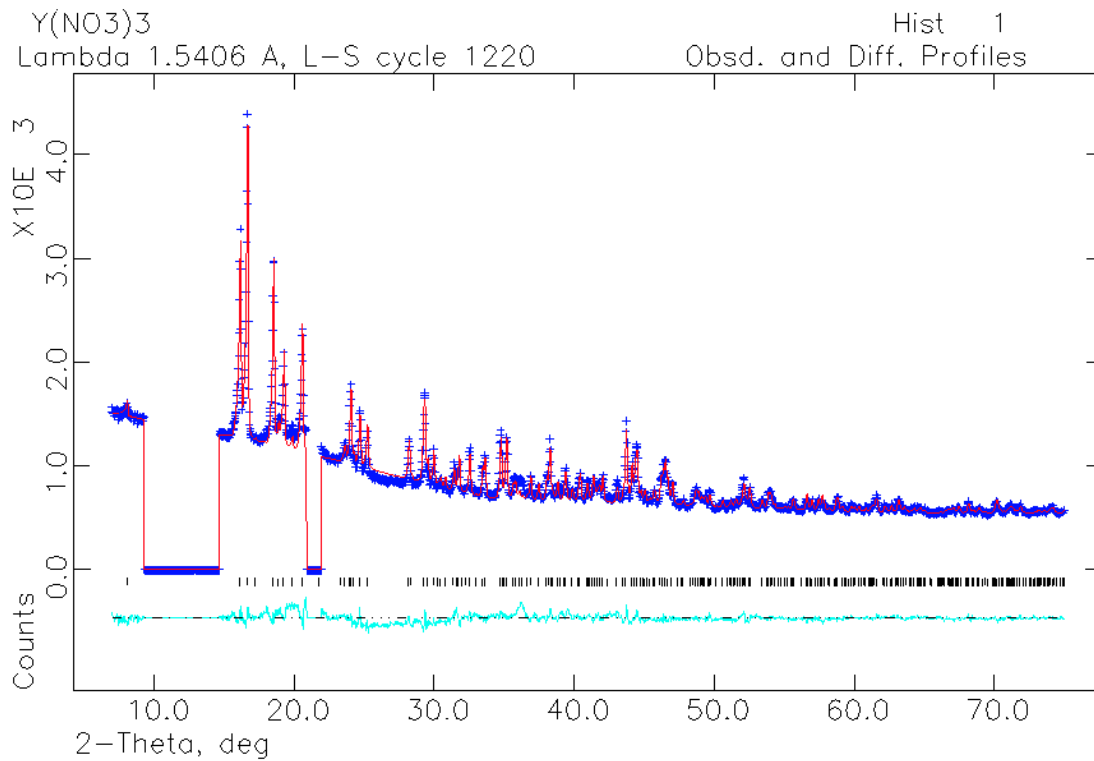


Abb. 124: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu-K_{α1}-Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie) von Y(NO₃)₃; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze I), Differenzlinie (türkis); ein Reflex der Folie und wenige Fremdreﬂexe wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Tab. 74: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$; $U_{\text{iso}}(\text{N}, \text{O})$ constrained, Bindungslängen N–O auf 1,23(2) Å und Bindungswinkel O–N–O auf 120(1)° soft constrained; Messung: RT, HUBER G670, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$				
Zellparameter:			Gütefaktoren:	
Kristallsystem	monoklin		Anzahl verfeinerter Parameter	56
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)		Anzahl der Reflexe	370
Z	4		R(F ²)	0,1517
a [Å]	11,0211(3)		R _p	0,0318
b [Å]	6,0938(2)		wR _p	0,0387
c [Å]	9,6026(2)		R _{Bragg}	0,0964
β [°]	92,732(2)			
V [Å ³]	644,18(4)			
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å²]
Y	0,7328(2)	0,1777(3)	0,2067(2)	0,0133(9)
N1	0,4941(7)	0,8900(8)	0,3235(5)	0,047(2)
O1	0,434(1)	0,932(2)	0,2144(8)	0,047(2)
O2	0,4506(9)	0,772(2)	0,4137(7)	0,047(2)
O3	0,5988(7)	0,963(2)	0,341(1)	0,047(2)
N2	0,214(1)	0,233(1)	0,3063(9)	0,047(2)
O4	0,2863(8)	0,305(2)	0,3981(9)	0,047(2)
O5	0,1867(9)	0,036(1)	0,305(1)	0,047(2)
O6	0,1697(8)	0,358(2)	0,216(1)	0,047(2)
N3	0,8761(4)	0,214(3)	0,9782(8)	0,047(2)
O7	0,7638(4)	0,222(2)	0,964(1)	0,047(2)
O8	0,9255(7)	0,155(2)	1,0909(8)	0,047(2)
O9	0,9392(7)	0,265(2)	0,8797(8)	0,047(2)

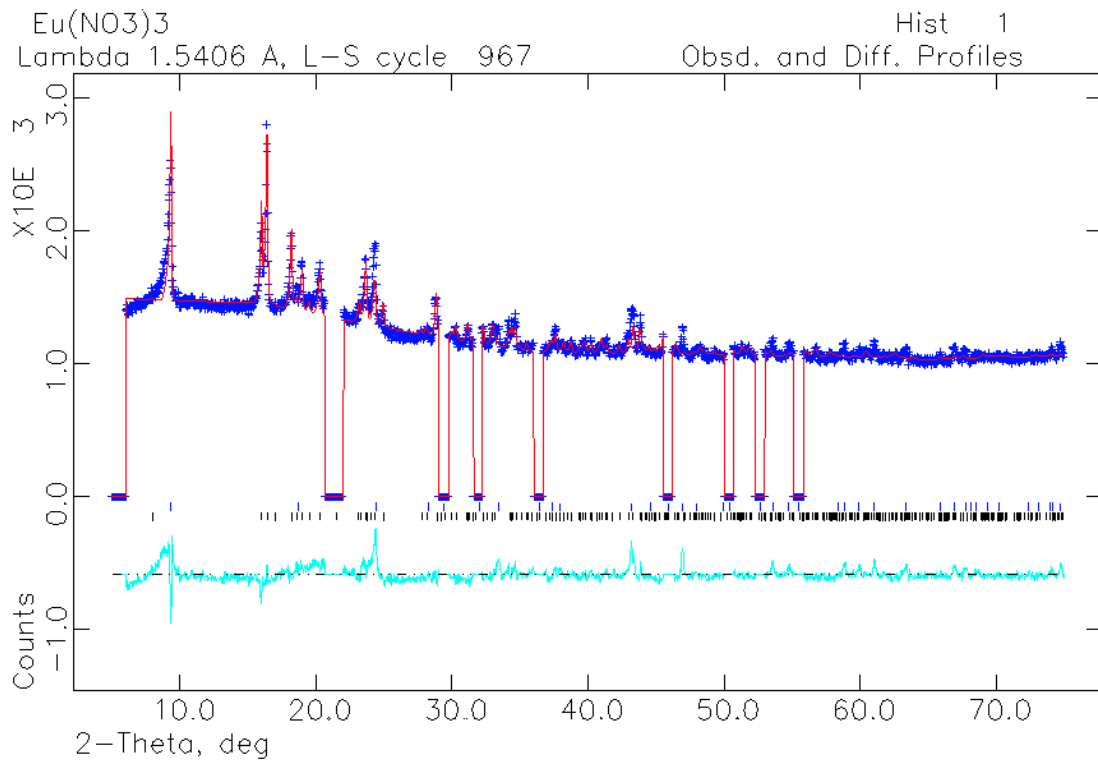


Abb. 125: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu-K_{α1}-Strahlung, HUBER G670, FP mit Haushaltsfolie) von Eu(NO₃)₃; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze I), theoretische Reflexlagen von Eu(O)NO₃ (blaue I), Differenzlinie (türkis); ein Reflex der Folie und einige phasenunreine Reflexe wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Tab. 75: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$; Messung: RT, HUBER G670, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Eu(NO₃)₃				
Zellparameter:		Gütefaktoren:		
Kristallsystem	monoklin	Anzahl verfeinerter Parameter	24	
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	Anzahl der Reflexe	475	
Z	4	R(F ²)	0,4343	
a [Å]	11,094(1)	R _p	0,0454	
b [Å]	6,1850(8)	wR _p	0,0778	
c [Å]	9,752(1)	R _{Bragg}	0,2653	
β [°]	93,034(9)			
V [Å ³]	668,2(2)			
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å²]
Eu	0,7344(6)	0,1733(8)	0,2048(6)	s. Tb(NO ₃) ₃
Alle N & O	s. Tb(NO ₃) ₃	s. Tb(NO ₃) ₃	s. Tb(NO ₃) ₃	s. Tb(NO ₃) ₃

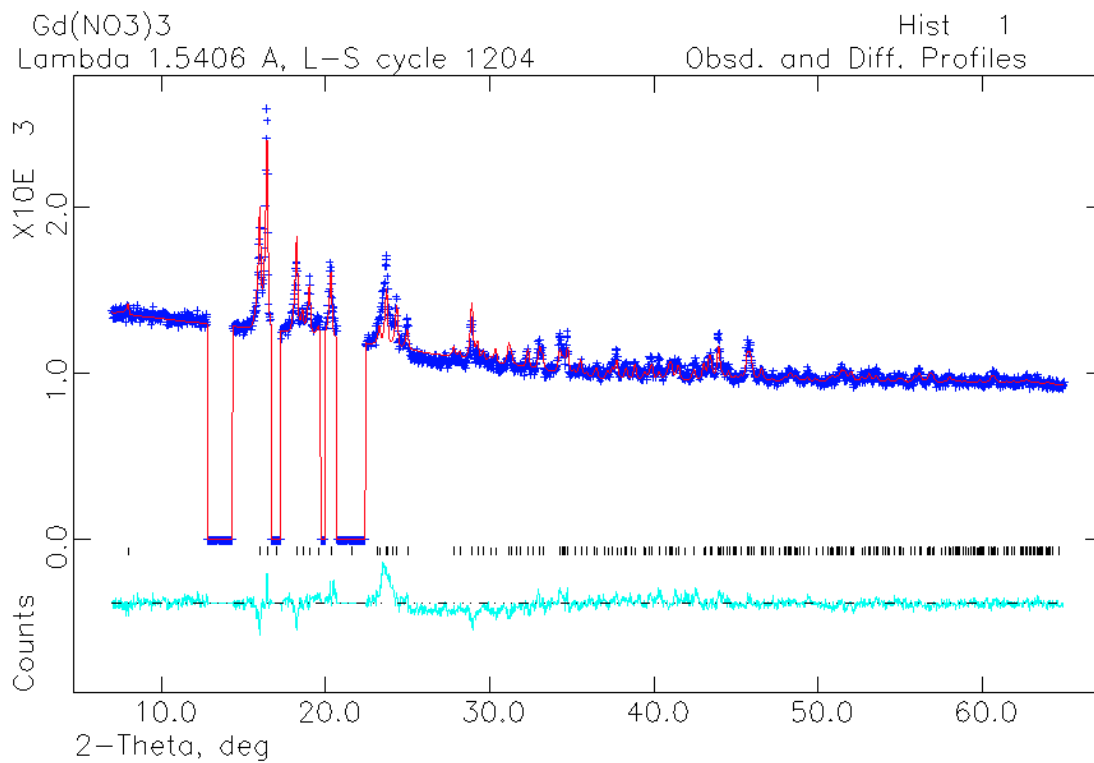


Abb. 126: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu-K_{α1}-Strahlung, HUBER G670, FP mit Haushaltsfolie) von Gd(NO₃)₃; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze I), Differenzlinie (türkis); ein Reflex der Folie und wenige Fremdreflexe wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Tab. 76: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$; $U_{\text{iso}}(\text{N}, \text{O})$ constrained; Messung: RT, HUBER G670, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Gd(NO₃)₃				
Zellparameter:		Gütefaktoren:		
Kristallsystem	monoklin	Anzahl verfeinerter Parameter	17	
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	Anzahl der Reflexe	365	
Z	4	R(F ²)	0,2335	
a [Å]	11,076(1)	R _p	0,0349	
b [Å]	6,1679(6)	wR _p	0,0613	
c [Å]	9,7220(9)	R _{Bragg}	0,1695	
β [°]	92,971(7)			
V [Å ³]	663,3(2)			
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å²]
Gd	0,7263(4)	0,1701(6)	0,2011(5)	0,0083
Alle N & O	s. Tb(NO ₃) ₃	s. Tb(NO ₃) ₃	s. Tb(NO ₃) ₃	0,025(6)

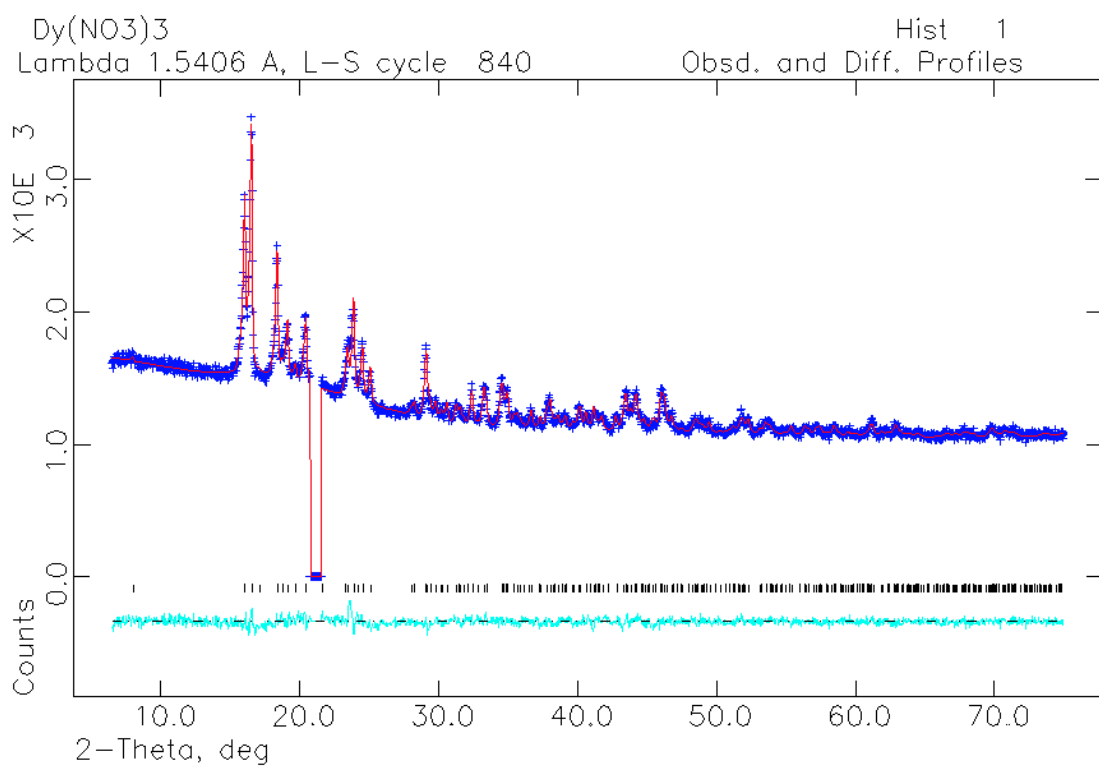


Abb. 127: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu-K_α₁-Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie) von Dy(NO₃)₃; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze I), Differenzlinie (türkis); ein Reflex der Folie wurde mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Tab. 77: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$; $U_{\text{iso}}(\text{N}, \text{O})$ constrained, Bindungslängen N–O auf 1,23(2) Å und Bindungswinkel O–N–O auf 120(1)° soft constrained; Messung: RT, HUBER G670, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Dy(NO₃)₃				
Zellparameter:			Gütefaktoren:	
Kristallsystem	monoklin		Anzahl verfeinerter Parameter	62
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)		Anzahl der Reflexe	374
Z	4		R(F ²)	0,0922
a [Å]	11,0487(5)		R _p	0,0171
b [Å]	6,1218(3)		wR _p	0,0235
c [Å]	9,6452(5)		R _{Bragg}	0,0467
β [°]	92,836(3)			
V [Å ³]	651,58(8)			
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å²]
Dy	0,7345(2)	0,1792(4)	0,2044(3)	0,019(1)
N1	0,4877(1)	0,887(1)	0,3491(7)	0,036(3)
O1	0,428(1)	0,977(2)	0,253(2)	0,036(3)
O2	0,4394(14)	0,749(3)	0,422(2)	0,036(3)
O3	0,5958(5)	0,936(3)	0,372(2)	0,036(3)
N2	0,2130(4)	0,213(3)	0,283(1)	0,036(3)
O4	0,265(2)	0,292(4)	0,389(1)	0,036(3)
O5	0,206(2)	0,012(3)	0,269(2)	0,036(3)
O6	0,166(1)	0,335(4)	0,193(2)	0,036(3)
N3	0,8920(6)	0,207(3)	0,983(1)	0,036(3)
O7	0,7817(7)	0,168(3)	0,982(3)	0,036(3)
O8	0,955(2)	0,194(3)	1,093(1)	0,036(3)
O9	0,939(2)	0,261(3)	0,874(1)	0,036(3)

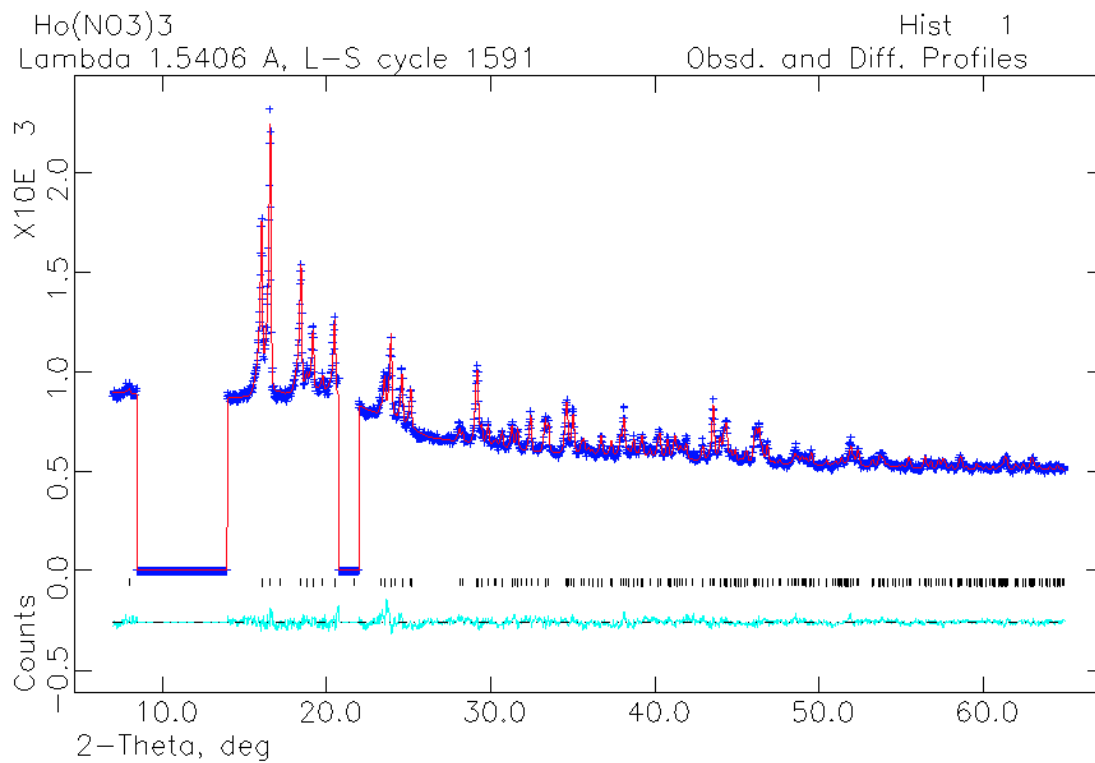


Abb. 128: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu-K_{α1}-Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie) von Ho(NO₃)₃; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze |), Differenzlinie (türkis); ein Reflex der Folie und wenige Fremdreflexe wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Tab. 78: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$; $U_{\text{iso}}(\text{N}, \text{O})$ constrained, Bindungslängen N–O auf 1,23(2) Å und Bindungswinkel O–N–O auf 120(1)° soft constrained; Messung: RT, *HUBER G670*, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Ho(NO₃)₃				
Zellparameter:		Gütefaktoren:		
Kristallsystem	monoklin	Anzahl verfeinerter Parameter	60	
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	Anzahl der Reflexe	250	
Z	4	R(F ²)	0,1312	
a [Å]	11,0431(3)	R _p	0,0250	
b [Å]	6,1063(2)	wR _p	0,0235	
c [Å]	9,6187(3)	R _{Bragg}	0,0759	
β [°]	92,772(2)			
V [Å ³]	647,85(4)			
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å ²]
Ho	0,7343(2)	0,1797(4)	0,2064(2)	0,020(1)
N1	0,488(1)	0,879(5)	0,340(2)	0,038(2)
O1	0,422(3)	0,932(2)	0,2374(1)	0,038(2)
O2	0,449(2)	0,752(2)	0,428(1)	0,038(2)
O3	0,592(2)	0,954(2)	0,356(2)	0,038(2)
N2	0,2081(3)	0,225(3)	0,289(1)	0,038(2)
O4	0,263(2)	0,321(4)	0,3864(9)	0,038(2)
O5	0,197(1)	0,023(3)	0,292(2)	0,038(2)
O6	0,164(1)	0,330(3)	0,189(1)	0,038(2)
N3	0,8789(7)	0,2161(6)	0,9850(8)	0,038(2)
O7	0,7666(7)	0,208(3)	0,980(2)	0,038(2)
O8	0,937(1)	0,166(4)	1,094(1)	0,038(2)
O9	0,933(1)	0,274(2)	0,881(1)	0,038(2)

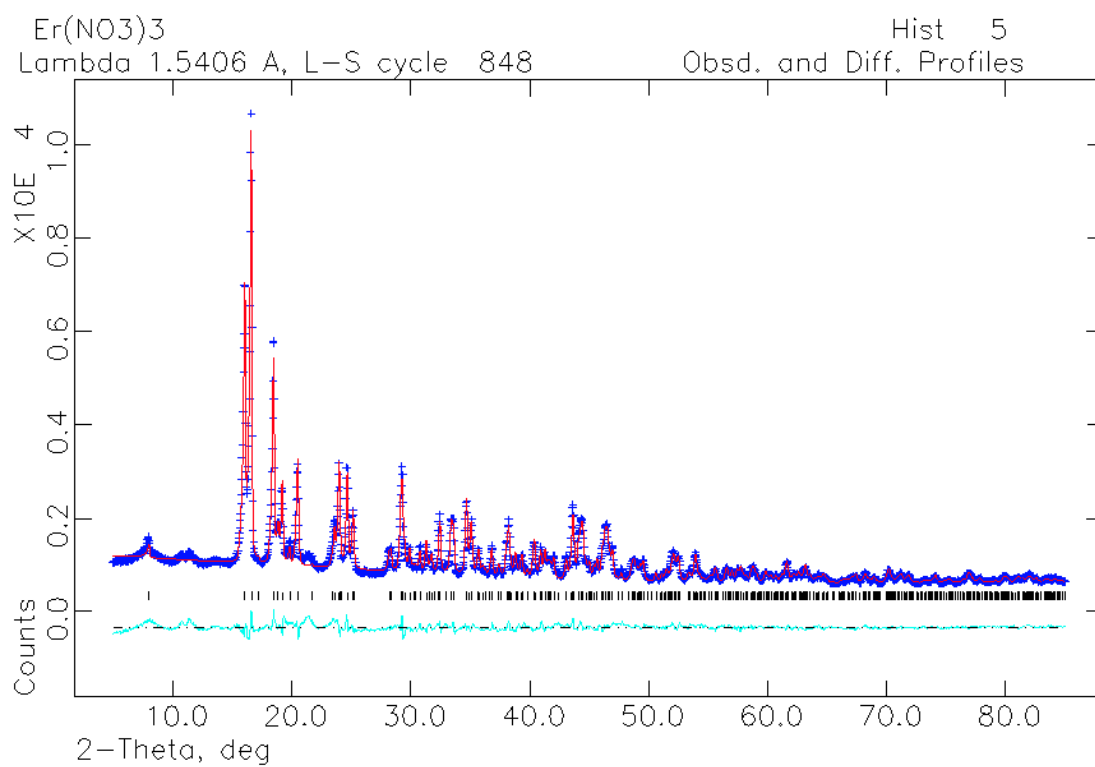


Abb. 129: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu-K_{α1}-Strahlung, HUBER G670, FP mit Haushaltsfolie) von Er(NO₃)₃; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze I), Differenzlinie (türkis).

Tab. 79: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$; $U_{\text{iso}}(\text{N}, \text{O})$ constrained, Bindungslängen N–O auf 1,23(2) Å und Bindungswinkel O–N–O auf 120(1)° soft constrained; Messung: RT, HUBER G670, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Er(NO₃)₃				
Zellparameter:			Gütefaktoren:	
Kristallsystem	monoklin		Anzahl verfeinerter Parameter	62
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)		Anzahl der Reflexe	371
Z	4		R(F ²)	0,0544
a [Å]	11,030(2)		R _p	0,0332
b [Å]	6,0870(1)		wR _p	0,0405
c [Å]	9,5891(2)		R _{Bragg}	0,0295
β [°]	92,667(1)			
V [Å ³]	643,11(3)			
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å²]
Er	0,7339(1)	0,1835(2)	0,2081(1)	0,0166(5)
N1	0,4914(4)	0,879(1)	0,3322(4)	0,035(1)
O1	0,4273(7)	0,937(1)	0,2290(6)	0,035(1)
O2	0,4500(6)	0,752(1)	0,4191(5)	0,035(1)
O3	0,5955(5)	0,953(1)	0,3506(7)	0,035(1)
N2	0,2132(5)	0,2305(9)	0,2994(4)	0,035(1)
O4	0,2700(7)	0,324(1)	0,3969(5)	0,035(1)
O5	0,2042(7)	0,0275(9)	0,2987(7)	0,035(1)
O6	0,1686(5)	0,339(1)	0,2005(7)	0,035(1)
N3	0,8748(3)	0,221(2)	0,9743(5)	0,035(1)
O7	0,7625(3)	0,225(2)	0,9595(7)	0,035(1)
O8	0,9239(5)	0,171(2)	1,0889(5)	0,035(1)
O9	0,9379(5)	0,269(1)	0,8749(6)	0,035(1)

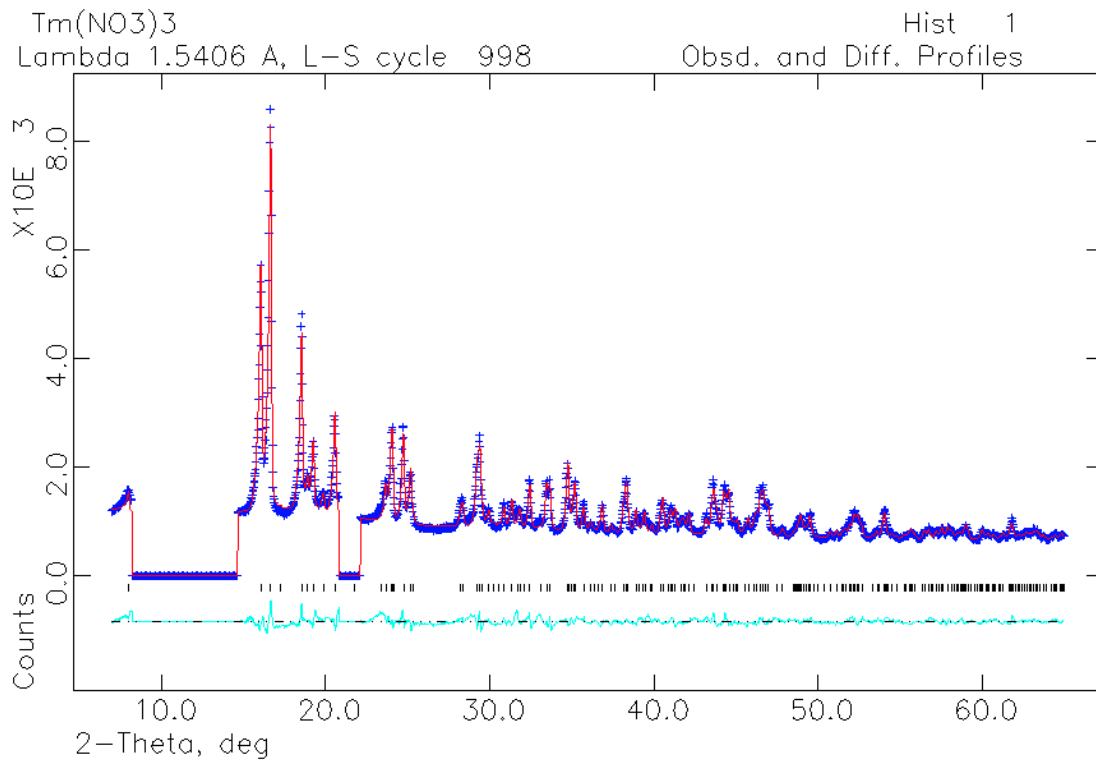


Abb. 130: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu-K_α₁-Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie) von Tm(NO₃)₃; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze |), Differenzlinie (türkis); ein Reflex der Folie und wenige Fremdreflexe wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Tab. 80: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$; $U_{\text{iso}}(\text{N}, \text{O})$ constrained, Bindungslängen N–O auf 1,23(2) Å und Bindungswinkel O–N–O auf 120(1)° soft constrained; Messung: RT, HUBER G670, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

$\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$				
Zellparameter:		Gütefaktoren:		
Kristallsystem	monoklin	Anzahl verfeinerter Parameter	62	
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	Anzahl der Reflexe	372	
Z	4	$R(F^2)$	0,0712	
a [Å]	11,0329(3)	R_p	0,0352	
b [Å]	6,0702(2)	wR_p	0,0425	
c [Å]	9,5608(2)	R_{Bragg}	0,0417	
β [°]	92,633(2)			
V [Å ³]	639,63(4)			
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å ²]
Tm	0,7321(1)	0,1840(2)	0,2077(1)	0,0175(6)
N1	0,4888(6)	0,875(1)	0,3336(5)	0,037(2)
O1	0,4244(9)	0,928(1)	0,2294(8)	0,037(2)
O2	0,4478(8)	0,752(2)	0,4237(7)	0,037(2)
O3	0,5930(7)	0,950(2)	0,3500(9)	0,037(2)
N2	0,2166(6)	0,231(1)	0,3053(5)	0,037(2)
O4	0,2844(8)	0,314(2)	0,3978(7)	0,037(2)
O5	0,1978(9)	0,029(1)	0,305(1)	0,037(2)
O6	0,1711(7)	0,348(2)	0,210(1)	0,037(2)
N3	0,8735(4)	0,2174(9)	0,9809(6)	0,037(2)
O7	0,7618(4)	0,220(2)	0,959(1)	0,037(2)
O8	0,9174(7)	0,160(2)	1,0969(7)	0,037(2)
O9	0,9412(7)	0,269(2)	0,8862(8)	0,037(2)

Tab. 81: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$; $U_{\text{iso}}(\text{N}, \text{O})$ constrained, Bindungslängen N–O auf 1,23(2) Å und Bindungswinkel O–N–O auf 120(1)° soft constrained; Messung: RT, HUBER G670, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$				
Zellparameter:			Gütefaktoren:	
Kristallsystem	monoklin		Anzahl verfeinerter Parameter	58
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)		Anzahl der Reflexe	523
Z	4		$R(F^2)$	0,2422
a [Å]	11,0267(4)		R_p	0,0483
b [Å]	6,0472(2)		wR_p	0,0673
c [Å]	9,5240(3)		R_{Bragg}	0,0861
β [°]	92,593(2)			
V [Å ³]	634,42(5)			
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å ²]
Yb	0,7307(2)	0,1820(3)	0,2079(2)	0,0172(9)
N1	0,4779(9)	0,869(2)	0,3248(8)	0,024(2)
O1	0,430(1)	0,910(2)	0,207(1)	0,024(2)
O2	0,418(1)	0,776(2)	0,415(1)	0,024(2)
O3	0,584(1)	0,928(2)	0,354(1)	0,024(2)
N2	0,2015(9)	0,233(1)	0,3055(7)	0,024(2)
O4	0,282(1)	0,307(3)	0,388(1)	0,024(2)
O5	0,157(1)	0,048(2)	0,327(2)	0,024(2)
O6	0,169(1)	0,340(2)	0,199(1)	0,024(2)
N3	0,8861(7)	0,219(2)	0,9704(8)	0,024(2)
O7	0,7776(7)	0,270(3)	0,952(1)	0,024(2)
O8	0,924(1)	0,145(3)	1,086(1)	0,024(2)
O9	0,9575(9)	0,249(2)	0,875(1)	0,024(2)

7.3.2 Seltenerdmetall-Nitrat-Monohydrate

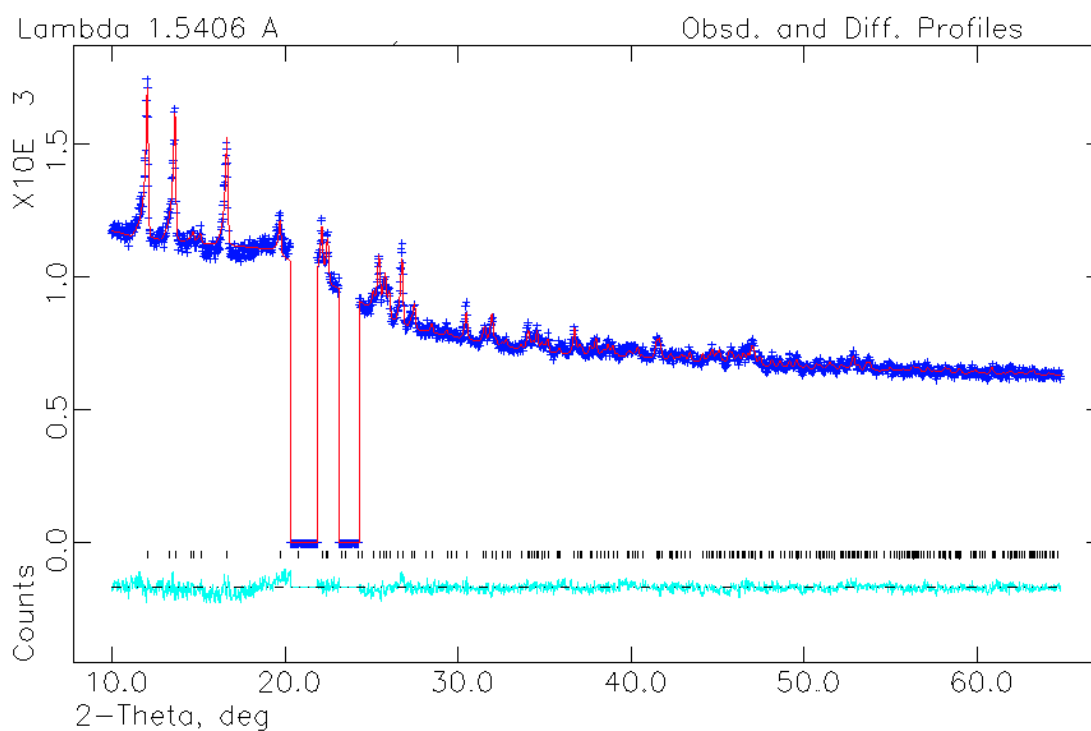


Abb. 132: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu-K_{α1}-Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie) von Dy(NO₃)₃ · H₂O; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze |), Differenzlinie (türkis); beide Reflexe der Folie wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten, da hier der zweite Reflex intensiver war als in den anderen Messungen.

Tab. 82: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $U_{\text{iso}}(\text{N}, \text{O})$ constrained, die Nitrat-Positionen und die Wasser-Position wurden von $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ übernommen; Messung: RT, HUBER G670, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Dy(NO₃)₃ · H₂O				
Zellparameter:		Gütefaktoren:		
Kristallsystem	triklin	Anzahl verfeinerter Parameter	24	
Raumgruppe	$P \bar{1}$ (Nr. 2)	Anzahl der Reflexe	303	
Z	2	R(F ²)	0,242	
a [Å]	7,4114(4)	R _p	0,0179	
b [Å]	7,9463(4)	wR _p	0,0229	
c [Å]	8,2502(5)	R _{Bragg}	0,1135	
α [°]	64,472(4)			
β [°]	70,581(4)			
γ [°]	62,620(3)			
V [Å ³]	383,83(4)			
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å ²]
Dy	0,5232(6)	0,2686(7)	0,4272(6)	0,031(2)
OW	0,3087	0,3860	0,2241	0,040(4)
N1	0,9010	0,2861	0,1949	0,040(4)
O11	0,7359	0,3337	0,1352	0,040(4)
O12	0,8831	0,2358	0,3617	0,040(4)
O13	0,0579	0,2924	0,0882	0,040(4)
N2	0,5931	0,2092	0,7808	0,040(4)
O21	0,5568	0,3820	0,6464	0,040(4)
O22	0,6140	0,0674	0,7309	0,040(4)
O23	0,6034	0,1905	0,9282	0,040(4)
N3	0,1681	0,1849	0,6596	0,040(4)
O31	0,3202	0,0647	0,5752	0,040(4)
O32	0,1926	0,3434	0,6282	0,040(4)
O33	0,0262	0,1395	0,7573	0,040(4)

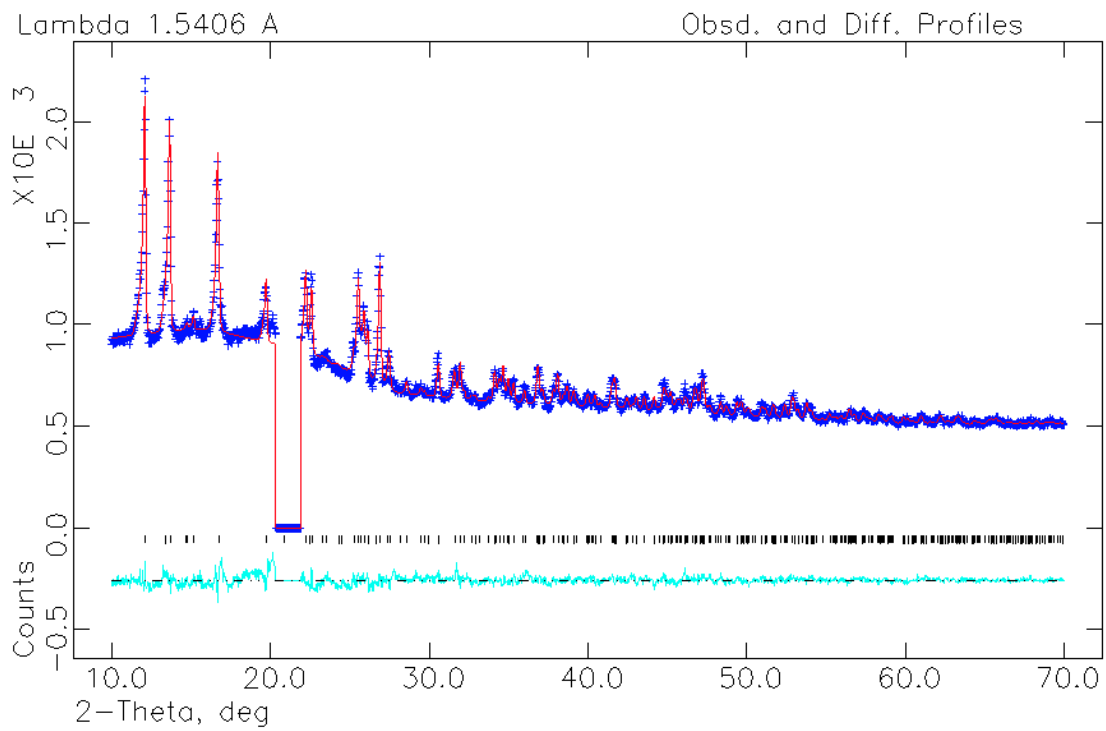


Abb. 133: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, HUBER G670, FP mit Haushaltsfolie) von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze |), Differenzlinie (türkis); ein Reflex der Folie wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Tab. 83: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $U_{\text{iso}}(\text{N}, \text{O})$ constrained; Messung: RT, HUBER G670, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Ho(NO₃)₃ · H₂O				
Zellparameter:		Gütefaktoren:		
Kristallsystem	triklin	Anzahl verfeinerter Parameter	28	
Raumgruppe	$P \bar{1}$ (Nr. 2)	Anzahl der Reflexe	377	
Z	2	R(F ²)	0,1085	
a [Å]	7,3971(3)	R _p	0,0221	
b [Å]	7,9066(2)	wR _p	0,0275	
c [Å]	8,2252(3)	R _{Bragg}	0,0639	
α [°]	64,474(2)			
β [°]	70,756(2)			
γ [°]	62,745(2)			
V [Å ³]	380,62(2)			
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:				
	x	y	z	U_{iso} [Å²]
Ho	0,5274(4)	0,2725(4)	0,4278(3)	0,013(1)
Alle N & O	s. Y(NO ₃) ₃ · H ₂ O	s. Y(NO ₃) ₃ · H ₂ O	s. Y(NO ₃) ₃ · H ₂ O	0,039(3)

7.3.3 Seltenerdmetall-Oxyacetate

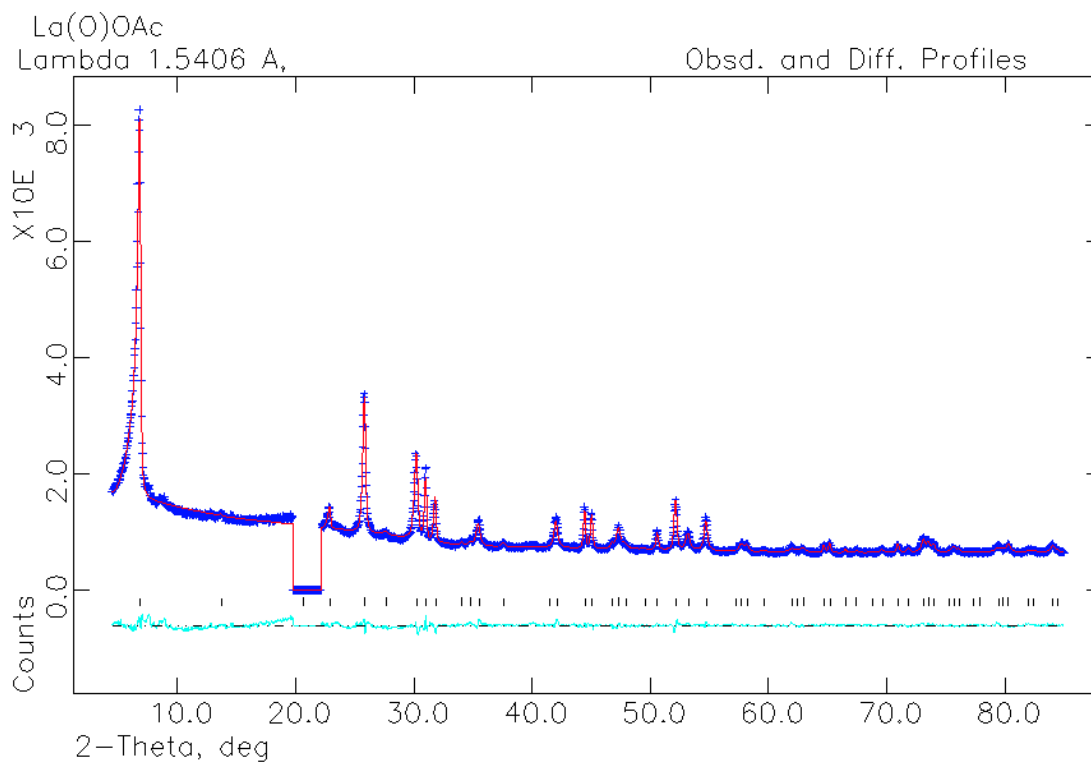


Abb. 134: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung, HUBER G670, FP mit Haushaltsfolie) von La(O)CH $_3$ CO $_2$; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze |), Differenzlinie (türkis); ein Reflex der Folie wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Tab. 84: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{La}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$; $U_{\text{iso}}(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$ constrained, Bindungslänge C–C auf 1,49(3) Å, C–O auf 1,28(2) Å und Bindungswinkel O–C–O auf 120(1)° soft constrained; Messung: RT, HUBER G670, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

La(O)CH₃CO₂					
Zellparameter:			Gütefaktoren:		
Kristallsystem	tetragonal		Anzahl verfeinerter Parameter		29
Raumgruppe	<i>P4/nmm</i> (Nr. 129)		Anzahl der Reflexe		79
Z	2		R(F ²)		0,2695
a = b [Å]	4,06928(6)		R _p		0,0238
c [Å]	12,8574(7)		wR _p		0,0292
V [Å ³]	212,91(1)		R _{Bragg}		0,0498
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:					
	x	y	z	Besetzung	U_{iso} [Å ²]
La	0,25	0,25	0,9030(1)	1	0,0004(4)
O1	0,75	0,25	0	1	0,023(2)
C2	0,25	0,25	0,3762(4)	1	0,014(2)
C1	0,25	0,25	0,2603(4)	1	0,014(2)
O2	0,52244(7)	0,25	0,2105(4)	0,5	0,014(2)

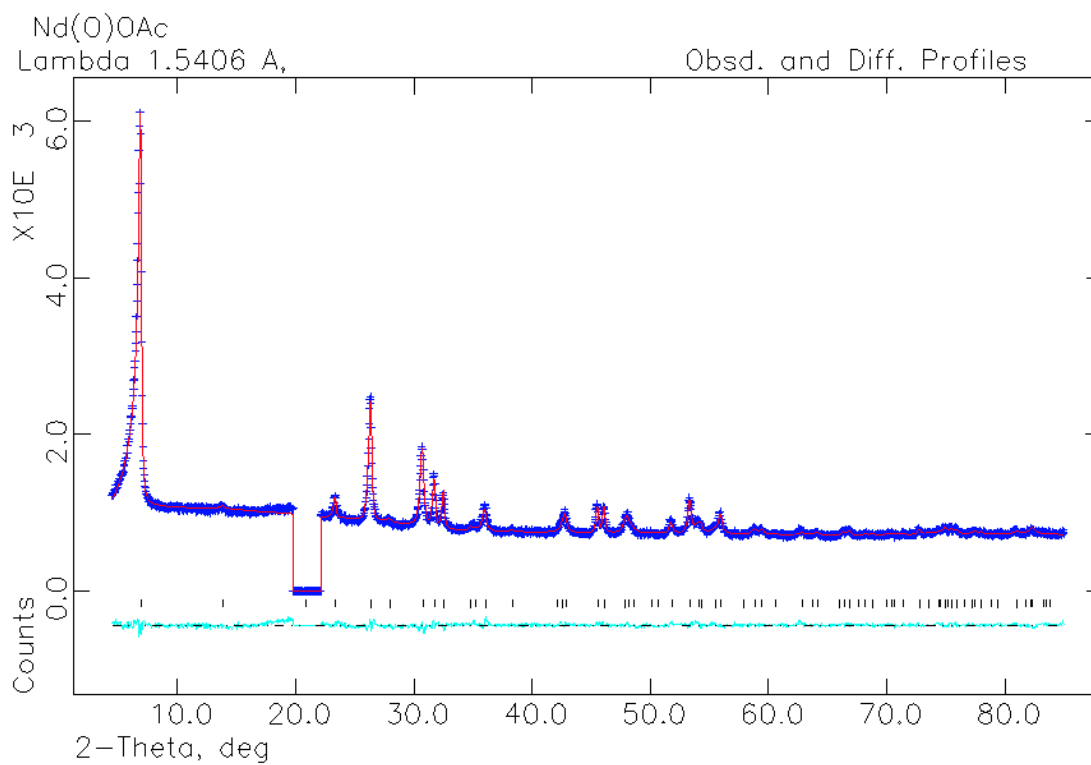


Abb. 135: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu-K α_1 -Strahlung, HUBER G670, FP mit Haushaltsfolie) von Nd(O)CH $_3$ CO $_2$; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze I), Differenzlinie (türkis); ein Reflex der Folie wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Abb. 136: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Nd}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$; $U_{\text{iso}}(\text{C}, \text{O})$ constrained, Bindungslänge C–C auf 1,49(3) Å, C–O auf 1,28(2) Å und Bindungswinkel O–C–O auf 120(1)° soft constrained; Messung: RT, HUBER G670, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Nd(O)CH₃CO₂					
Zellparameter:			Gütefaktoren:		
Kristallsystem	tetragonal		Anzahl verfeinerter Parameter		29
Raumgruppe	<i>P4/nmm</i> (Nr. 129)		Anzahl der Reflexe		84
Z	2		R(F ²)		0,2784
a = b [Å]	3,97850(7)		R _p		0,0186
c [Å]	12,7278(8)		wR _p		0,021
V [Å ³]	201,46(2)		R _{Bragg}		0,0667
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:					
	x	y	z	Besetzung	U_{iso} [Å ²]
Nd	0,25	0,25	0,9046(1)	1	0,0130(5)
O1	0,75	0,25	0	1	0,015(2)
C2	0,25	0,25	0,3692(5)	1	0,015(2)
C1	0,25	0,25	0,2521(5)	1	0,015(2)
O2	0,52865(5)	0,25	0,2018(5)	0,5	0,015(2)

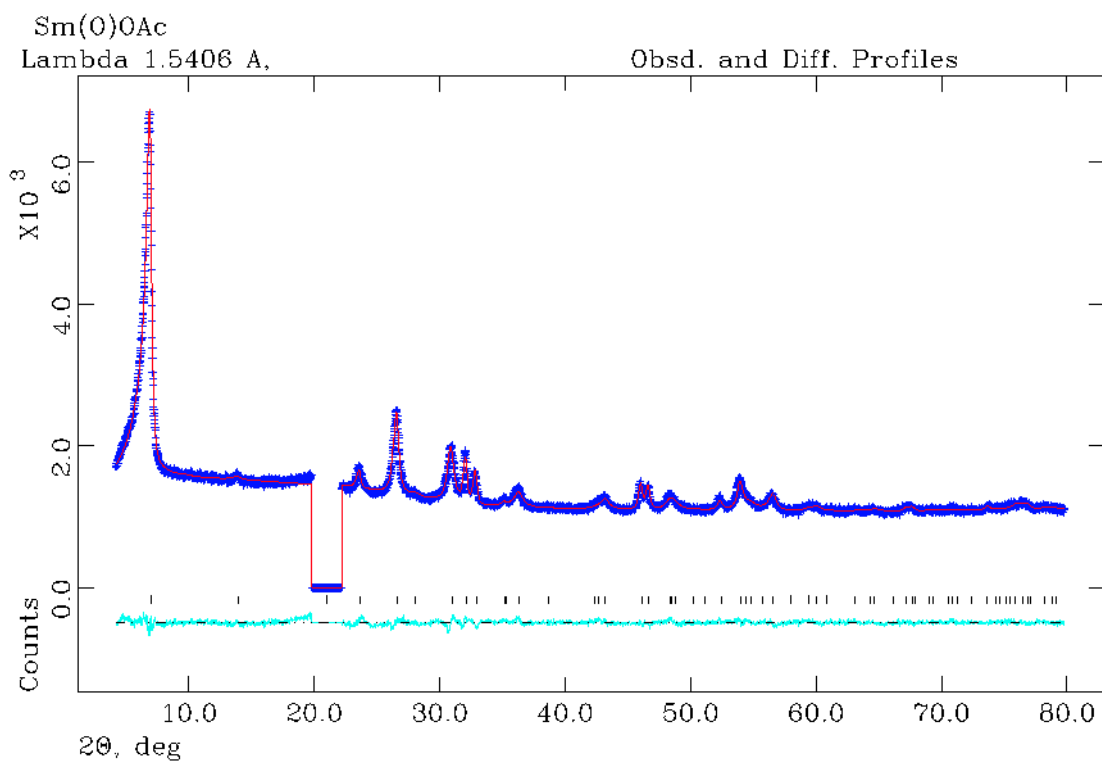


Abb. 137: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu-K_{α1}-Strahlung, HUBER G670, FP mit Haushaltsfolie) von Sm(O)CH₃CO₂; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze |), Differenzlinie (türkis); ein Reflex der Folie wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Tab. 85: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Sm}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$; $U_{\text{iso}}(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$ constrained, Bindungslänge C–C auf 1,49(3) Å, C–O auf 1,28(2) Å und Bindungswinkel O–C–O auf 120(1)° soft constrained; Messung: RT, HUBER G670, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Sm(O)CH₃CO₂					
Zellparameter:			Gütefaktoren:		
Kristallsystem	tetragonal		Anzahl verfeinerter Parameter	30	
Raumgruppe	P4/nmm (Nr. 129)		Anzahl der Reflexe	74	
Z	2		R(F ²)	0,1216	
a = b [Å]	3,9338(1)		R _p	0,0177	
c [Å]	12,611(2)		wR _p	0,0201	
V [Å ³]	195,15(3)		R _{Bragg}	0,0354	
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:					
	x	y	z	Besetzung	U _{iso} [Å ²]
Sm	0,25	0,25	0,9072(2)	1	0,0002(6)
O1	0,75	0,25	0	1	0,039(6)
C2	0,25	0,25	0,3576(7)	1	0,007(4)
C1	0,25	0,25	0,2395(7)	1	0,007(4)
O2	0,53180(6)	0,25	0,1887(7)	0,5	0,007(4)

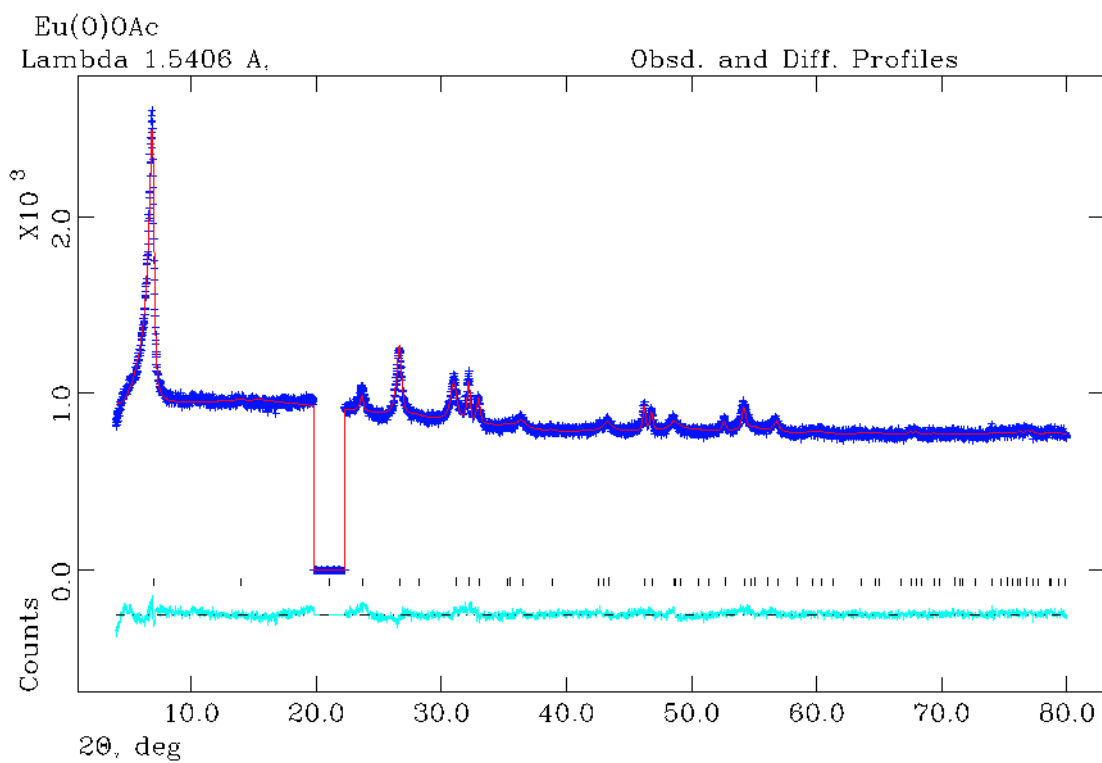


Abb. 138: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, HUBER G670, FP mit Haushaltsfolie) von $\text{Eu(O)CH}_3\text{CO}_2$; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze |), Differenzlinie (türkis); ein Reflex der Folie wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Tab. 86: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Eu}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$; $U_{\text{iso}}(\text{Eu})$ Standardwert $0,025 \text{ \AA}^2$, $U_{\text{iso}}(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$ constrained, Bindungslänge C–C auf $1,49(3) \text{ \AA}$, C–O auf $1,28(2) \text{ \AA}$ und Bindungswinkel O–C–O auf $120(1)^\circ$ soft constrained; Messung: RT, *HUBER G670*, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Eu(O)CH₃CO₂					
Zellparameter:			Gütefaktoren:		
Kristallsystem	tetragonal		Anzahl verfeinerter Parameter	27	
Raumgruppe	<i>P4/nmm</i> (Nr. 129)		Anzahl der Reflexe	80	
Z	2		R(F ²)	0,2546	
a = b [Å]	3,9189(2)		R _p	0,0211	
c [Å]	12,596(3)		wR _p	0,0241	
V [Å ³]	193,45(6)		R _{Bragg}	0,1412	
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:					
	x	y	z	Besetzung	U_{iso} [Å ²]
Eu	0,25	0,25	0,9028(4)	1	0,025
O1	0,75	0,25	0	1	0,036(6)
C2	0,25	0,25	0,375(1)	1	0,036(6)
C1	0,25	0,25	0,257(1)	1	0,036(6)
O2	0,53285(7)	0,25	0,206(1)	0,5	0,036(6)

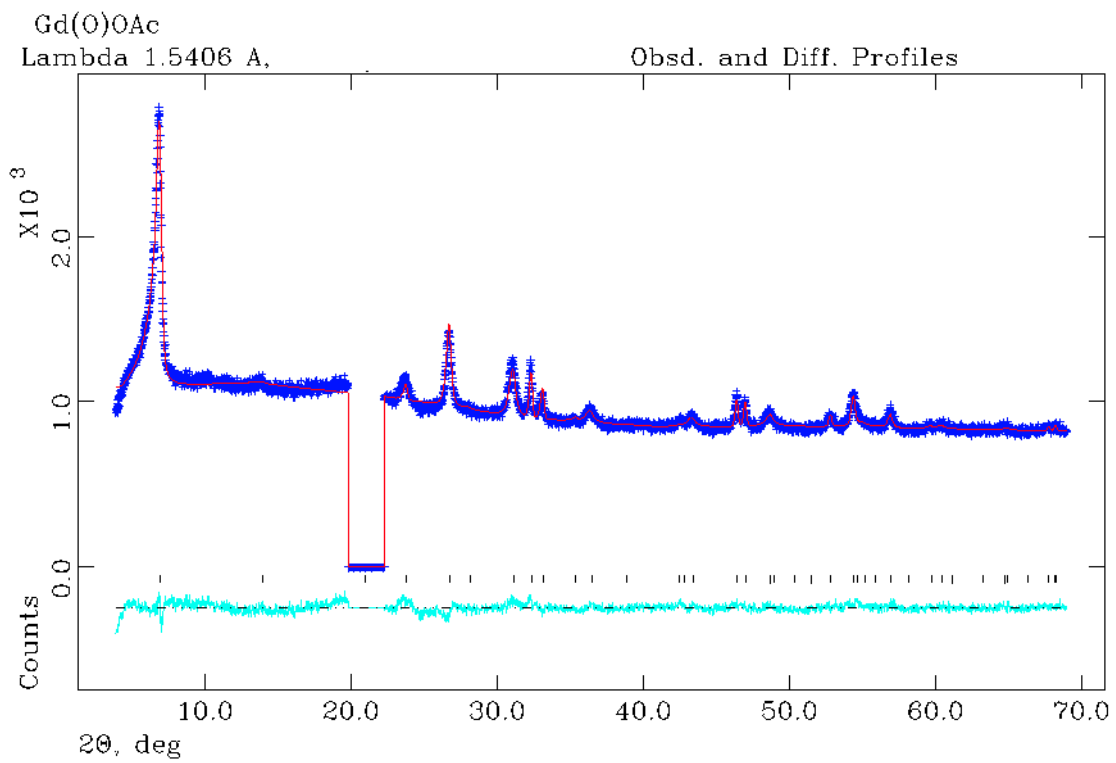


Abb. 139: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu-K_{α1}-Strahlung, HUBER G670, FP mit Haushaltsfolie) von Gd(O)CH₃CO₂; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze |), Differenzlinie (türkis); ein Reflex der Folie wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Tab. 87: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Gd}(\text{O})\text{CH}_3\text{CO}_2$; $U_{\text{iso}}(\text{Eu}, \text{C}, \text{O})$ Standardwert $0,025 \text{ \AA}^2$, Bindungslänge C–C auf $1,49(3) \text{ \AA}$, C–O auf $1,28(2) \text{ \AA}$ und Bindungswinkel O–C–O auf $120(1)^\circ$ soft constrained; Messung: RT, *HUBER G670*, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Gd(O)CH₃CO₂					
Zellparameter:			Gütefaktoren:		
Kristallsystem	tetragonal		Anzahl verfeinerter Parameter	25	
Raumgruppe	<i>P4/nmm</i> (Nr. 129)		Anzahl der Reflexe	66	
Z	2		R(F ²)	0,3471	
a = b [Å]	3,9072(2)		R _p	0,0228	
c [Å]	12,651(3)		wR _p	0,0270	
V [Å ³]	193,13(6)		R _{Bragg}	0,1704	
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:					
	x	y	z	Besetzung	U_{iso} [Å ²]
Gd	0,25	0,25	0,9062(5)	1	0,025
O1	0,75	0,25	0	1	0,025
C2	0,25	0,25	0,376(1)	1	0,025
C1	0,25	0,25	0,259(1)	1	0,025
O2	0,53361(9)	0,25	0,208(1)	0,5	0,025

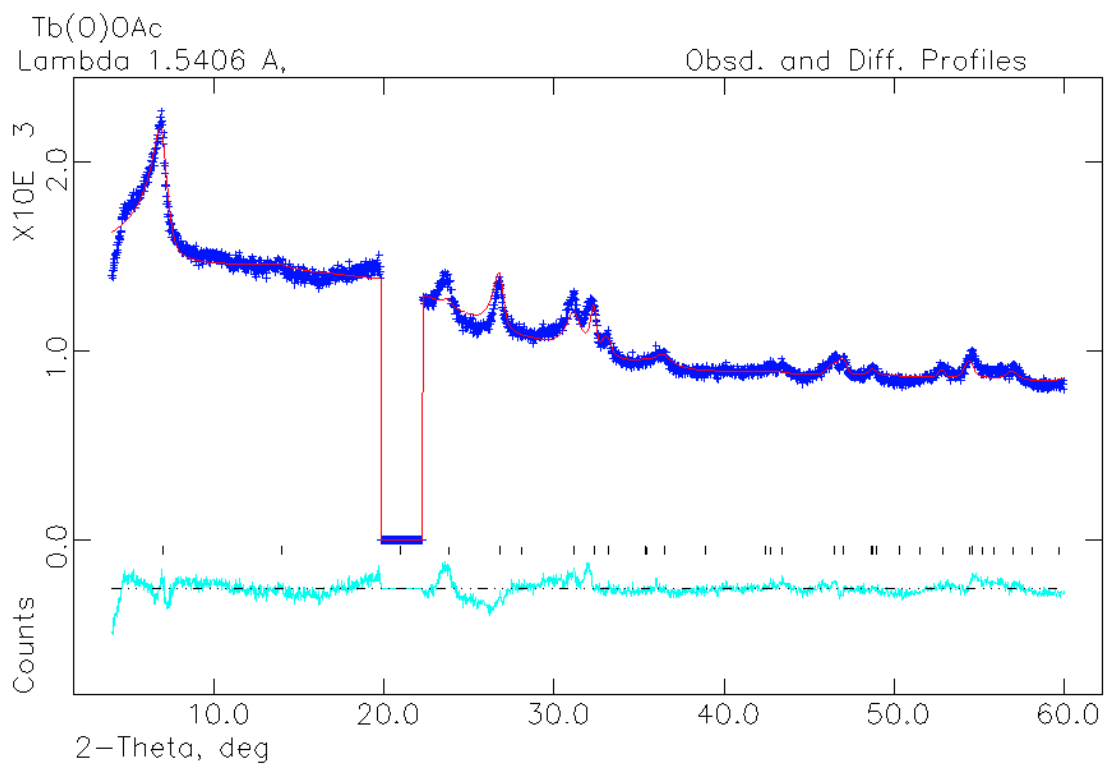


Abb. 140: Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms (Cu-K_{α1}-Strahlung, HUBER G670, FP mit Haushaltsfolie) von Tb(O)CH₃CO₂; gemessene Datenpunkte (blaue +), berechnetes Diffraktogramm (rot), theoretische Reflexlagen (schwarze |), Differenzlinie (türkis); ein Reflex der Folie wurden mittels „excluded regions“ herausgeschnitten.

Tab. 88: Zellparameter, Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Gütefaktoren und weitere Angaben der Rietveld-Verfeinerung von Tb(O)CH₃CO₂; U_{iso}(Eu) Standardwert 0,025 Å², Bindungslänge C–C auf 1,49(3) Å, C–O auf 1,28(2) Å und Bindungswinkel O–C–O auf 120(1)° soft constrained; Messung: RT, HUBER G670, Cu-K_{α1}-Strahlung.

Tb(O)CH₃CO₂					
Zellparameter:			Gütefaktoren:		
Kristallsystem	tetragonal		Anzahl verfeinerter Parameter		24
Raumgruppe	<i>P4/nmm</i> (Nr. 129)		Anzahl der Reflexe		55
Z	2		R(F ²)		0,3927
a = b [Å]	3,9055(5)		R _p		0,0305
c [Å]	12,531(6)		wR _p		0,0368
V [Å ³]	191,2(1)		R _{Bragg}		0,2476
Atomkoordinaten & isotrope Temperaturfaktoren:					
	x	y	z	Besetzung	U _{iso} [Å ²]
Tb	0,25	0,25	0,9202(9)	1	0,025
O1	0,75	0,25	0	1	s. Eu(O)CH ₃ CO ₂
C2	0,25	0,25	0,375	1	s. Eu(O)CH ₃ CO ₂
C1	0,25	0,25	0,25608(7)	1	s. Eu(O)CH ₃ CO ₂
O2	0,5338(1)	0,25	0,20499(9)	0,5	s. Eu(O)CH ₃ CO ₂

7.4. Röntgenpulverdiffraktogramme der Edukte

7.4.1 Seltenerdmetall-Nitrat-Hydrate

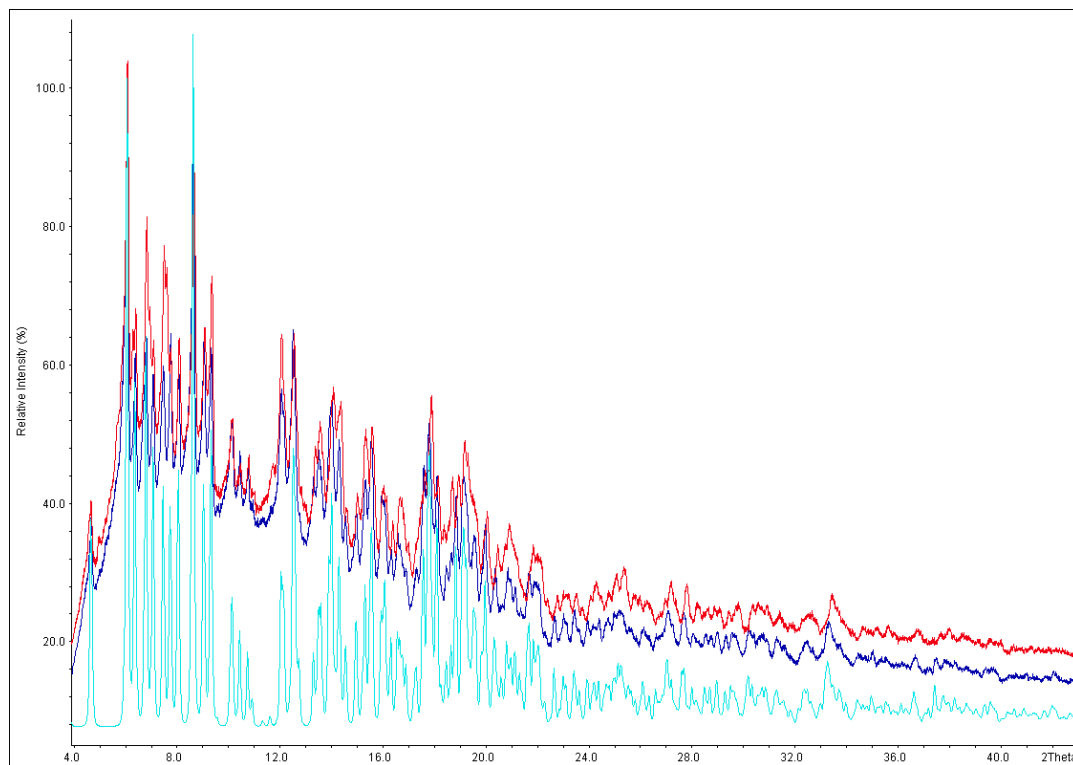


Abb. 141: Röntgenpulverdiffraktogramme ($\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*) von $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (dunkelblau) und $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (rot), theoretisches Diffraktogramm von $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (türkis)^[5].

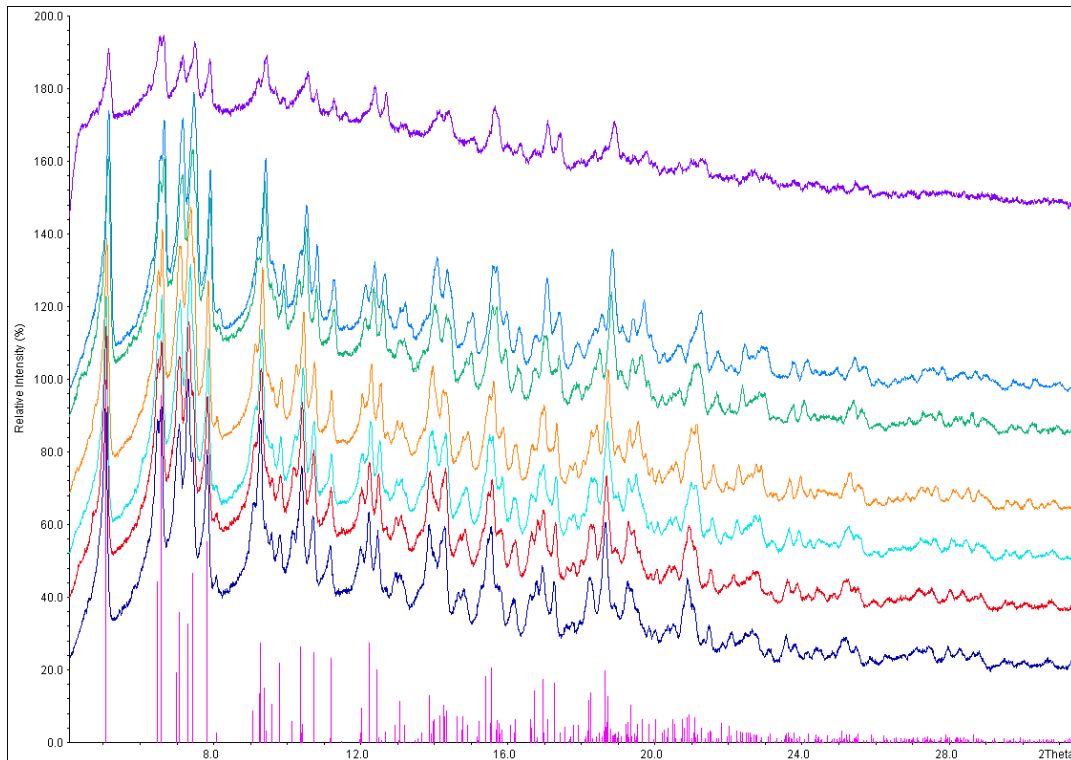


Abb. 142: Röntgenpulverdiffraktogramme (Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, HUBER G670) von $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (dunkelblau), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (rot), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (türkis), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (orange), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (grün), $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (mittelblau) und $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (lila), theoretische Reflexlagen & -intensitäten von $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (pink)^[92].

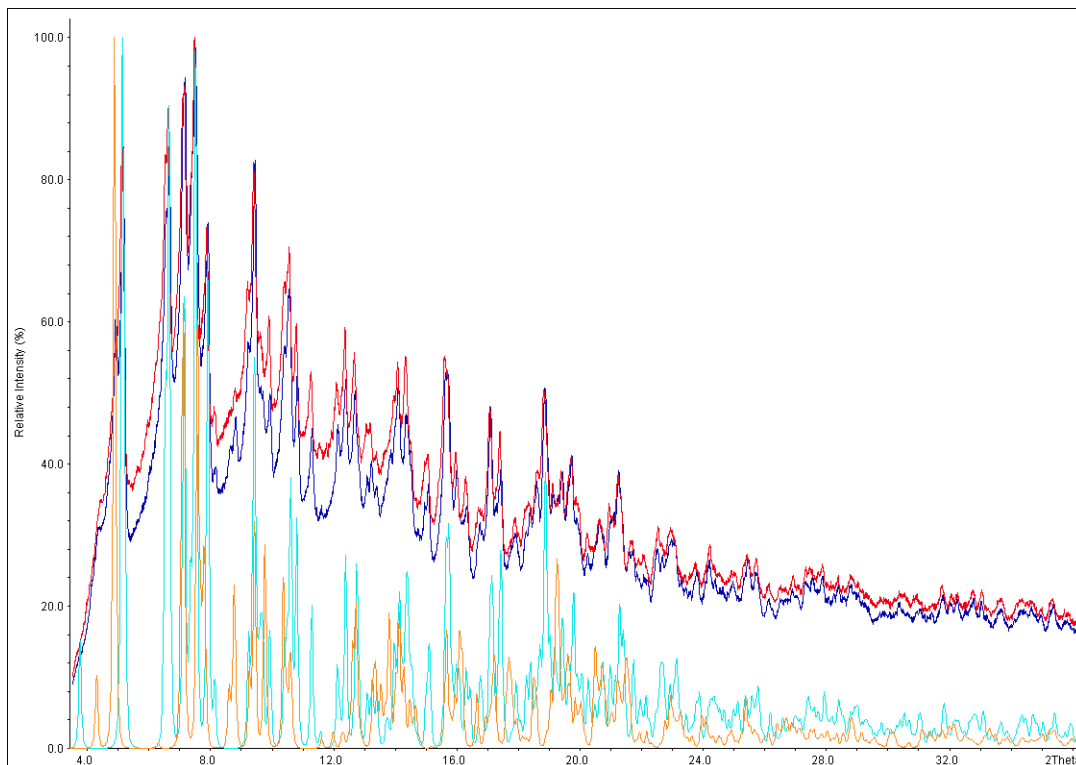


Abb. 143: Röntgenpulverdiffraktogramme (Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, HUBER G670) von $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (dunkelblau) und „ $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ “ (rot), theoretische Diffraktogramme von $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (türkis)^[93] und $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (orange)^[7].

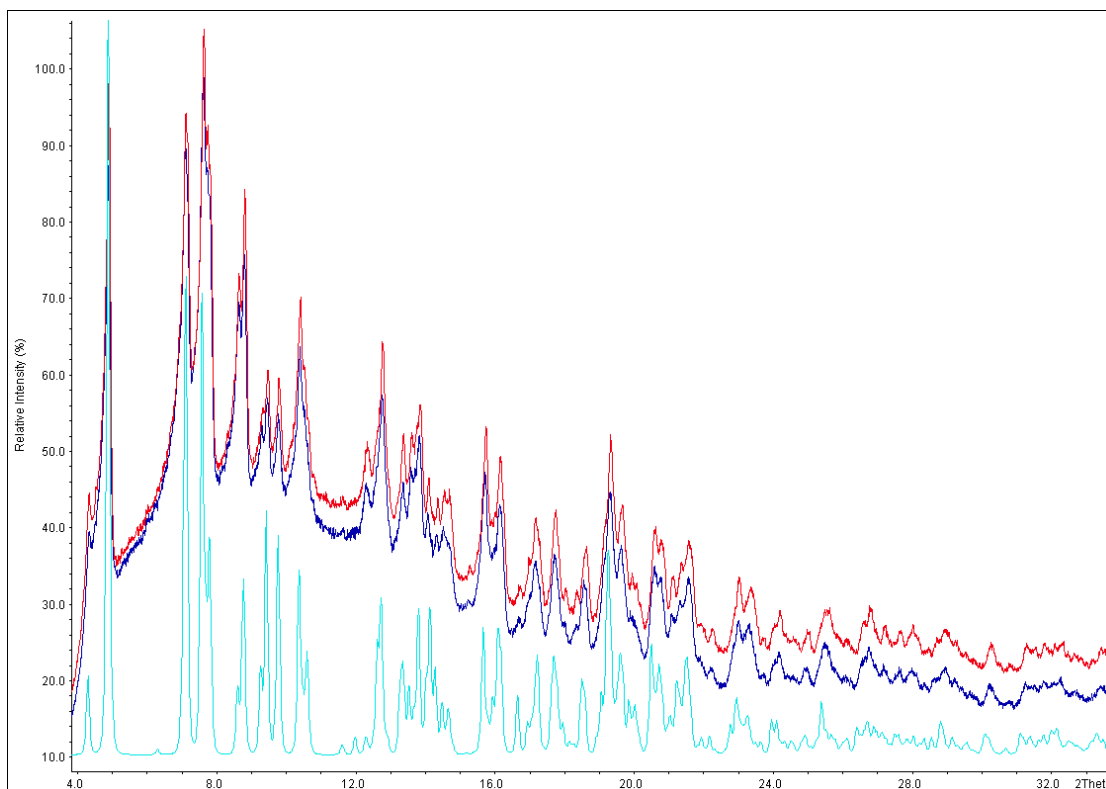


Abb. 144: Röntgenpulverdiffraktogramme (Mo-K_{α1}-Strahlung, HUBER G670) von Er(NO₃)₃ · 5 H₂O (dunkelblau) und „Tm(NO₃)₃ · 6 H₂O“ (rot), theoretisches Diffraktogramm von Y(NO₃)₃ · 5 H₂O (türkis)^[7].

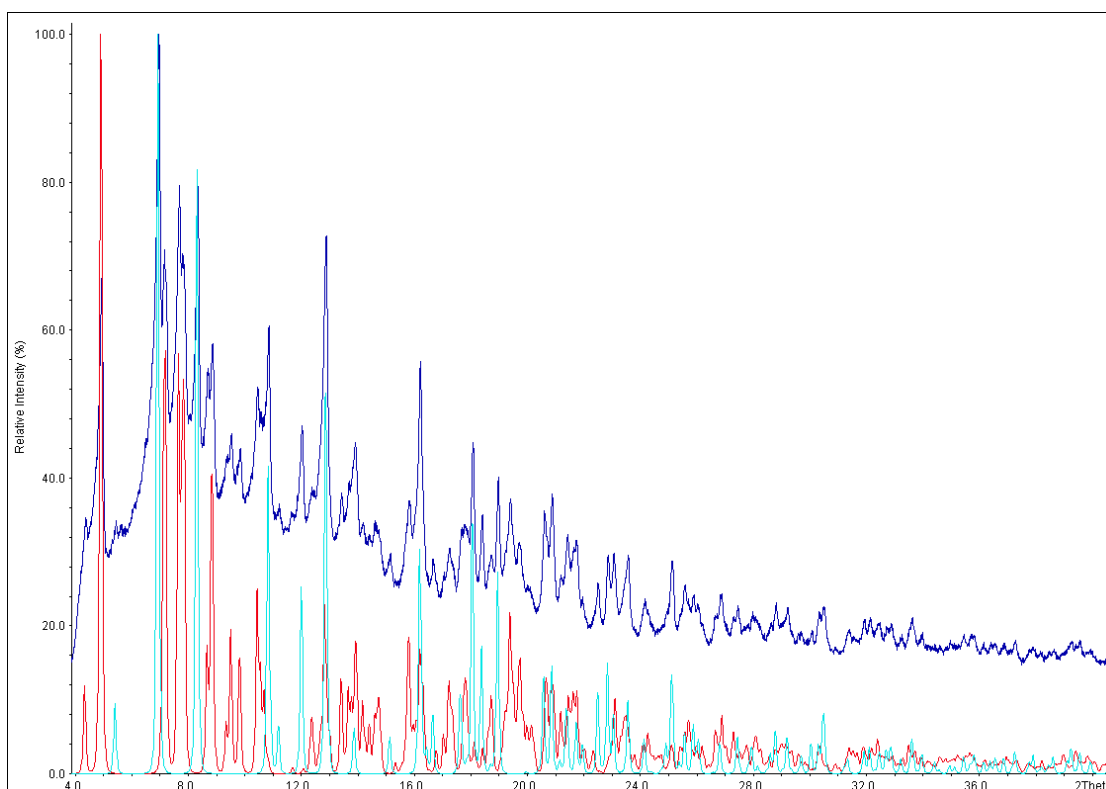


Abb. 145: Röntgenpulverdiffraktogramm (Mo-K_{α1}-Strahlung, HUBER G670) von Yb(NO₃)₃ · 5 H₂O (dunkelblau), theoretische Diffraktogramme von Yb(NO₃)₃ · 5 H₂O (rot)^[61] und Yb(NO₃)₃ · 3 H₂O (türkis)^[8].

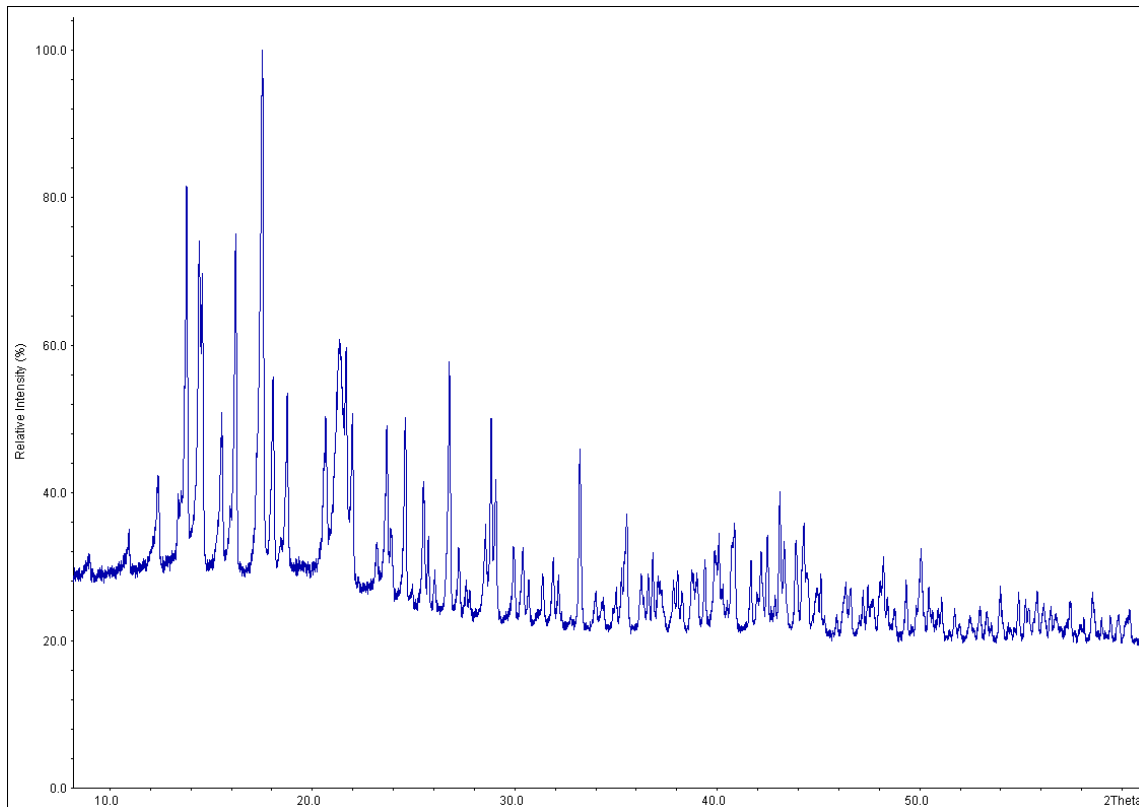


Abb. 146: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K α_1 -Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie) von Lu(NO₃)₃ · n H₂O.

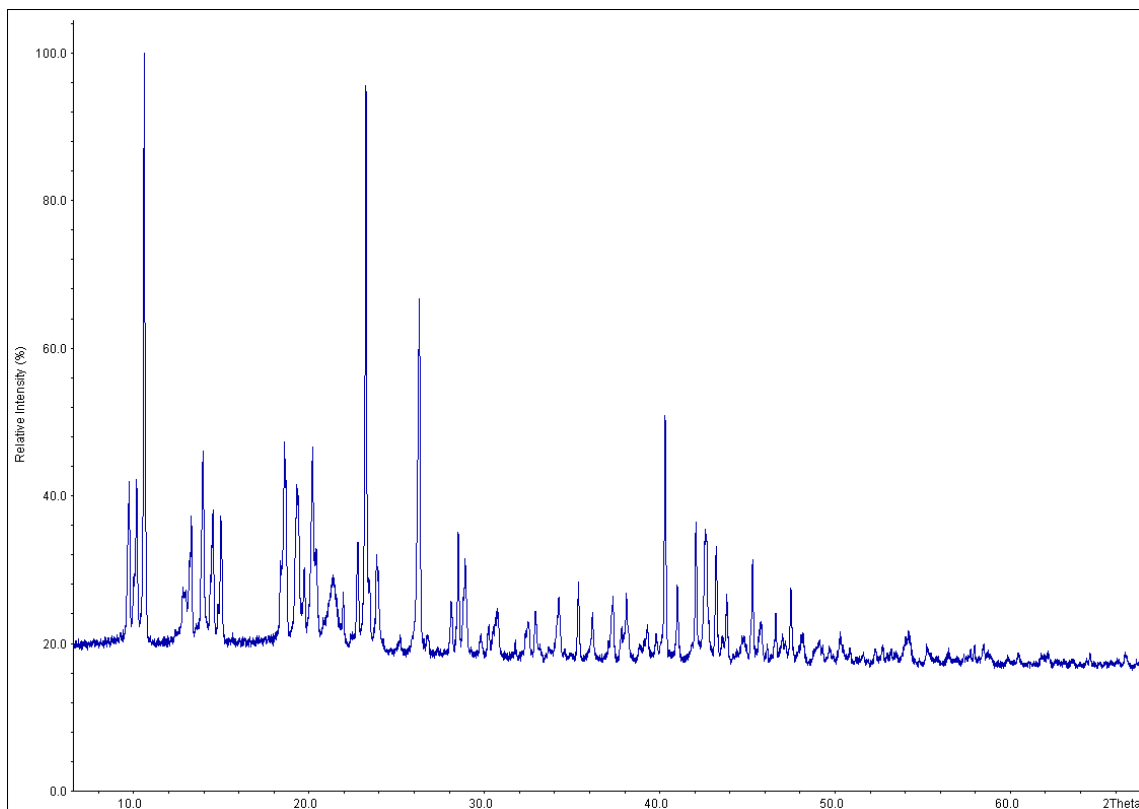


Abb. 147: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K α_1 -Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie) von Sc(NO₃)₃ · n H₂O.

7.4.2 Seltenerdmetall-Acetat-Hydrate

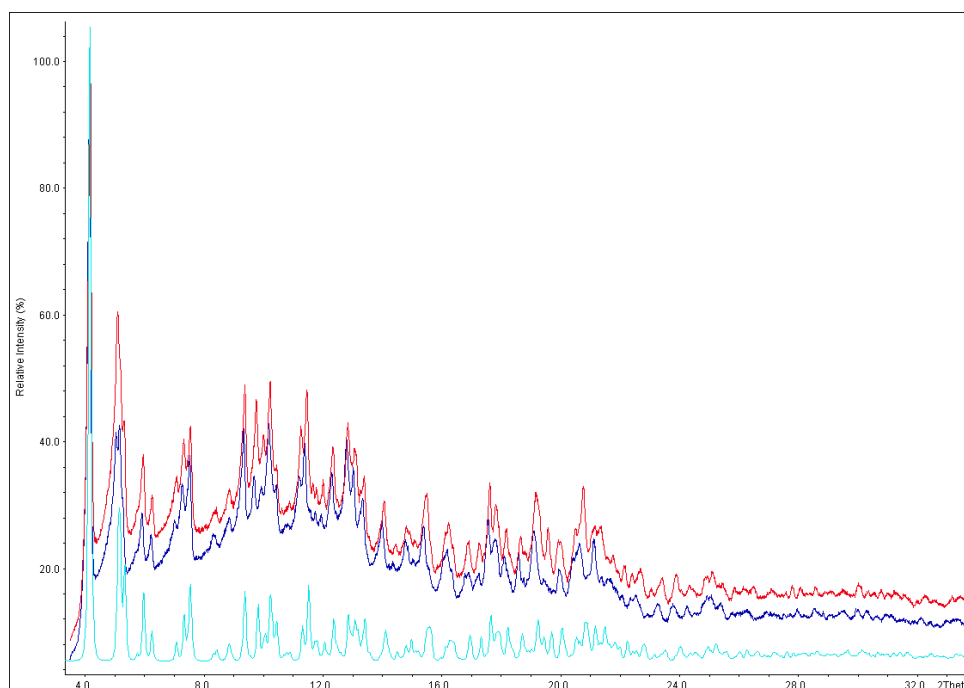


Abb. 148: Röntgenpulverdiffraktogramme (Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*) von $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (dunkelblau) und $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (rot), theoretisches Diffraktogramm von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (türkis)^[24].

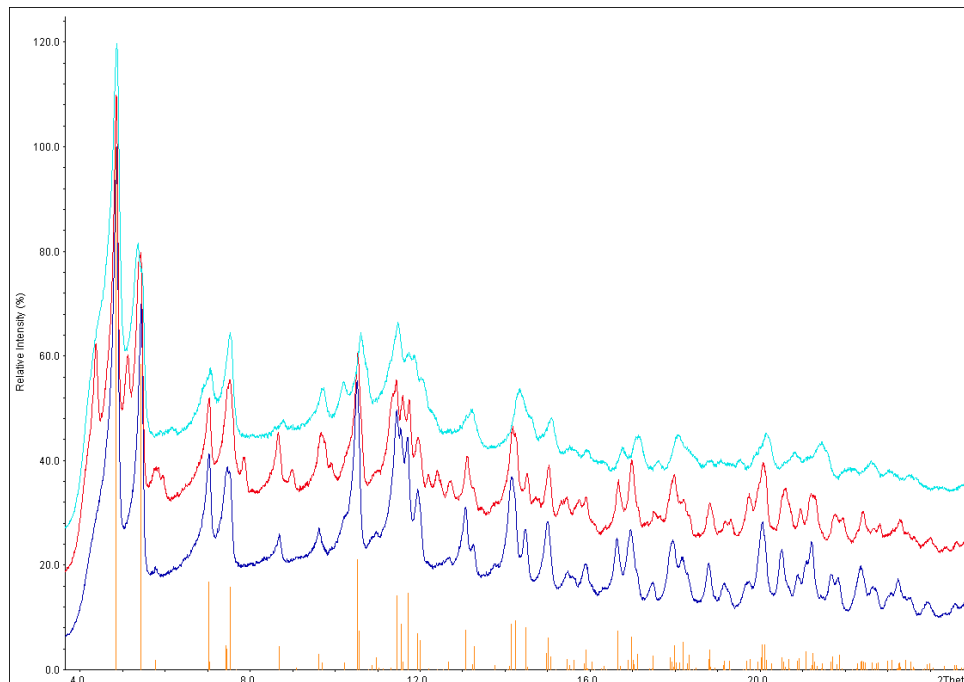


Abb. 149: Röntgenpulverdiffraktogramme (Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*) von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (dunkelblau), $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (rot) und $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (türkis), theoretische Reflexlagen & -intensitäten von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (orange)^[23]; kleinere Phasenunreinheiten bei $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (rot) stammen von $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, dessen theoretische Reflexlagen & -intensitäten der Übersichtlichkeit halber nicht mehr dargestellt wurden.

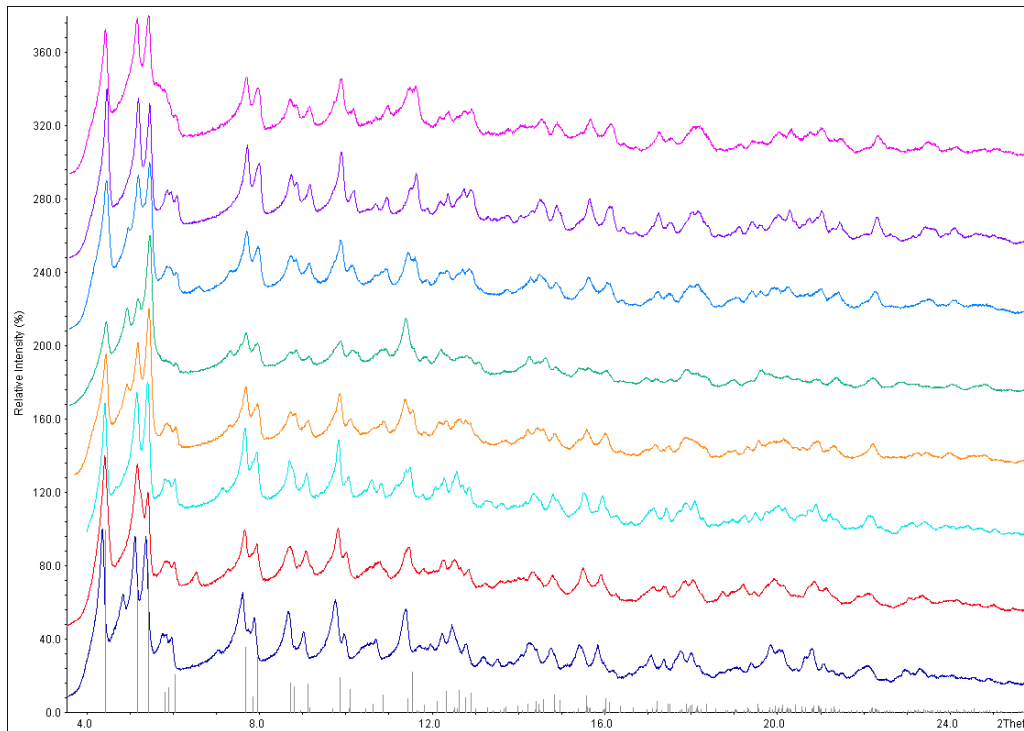


Abb. 150: Röntgenpulverdiffraktogramme (Mo-K α_1 -Strahlung, HUBER G670) von Sm(CH₃CO₂)₃ · n H₂O (dunkelblau) Gd(CH₃CO₂)₃ · n H₂O (rot), Tb(CH₃CO₂)₃ · n H₂O (türkis), Ho(CH₃CO₂)₃ · n H₂O (orange), Er(CH₃CO₂)₃ · n H₂O (grün), Tm(CH₃CO₂)₃ · 4 H₂O (mittelblau), Yb(CH₃CO₂)₃ · n H₂O (lila), Lu(CH₃CO₂)₃ · n H₂O (pink), theoretische Reflexlagen & -intensitäten von Dy(CH₃CO₂)₃ · 4 H₂O (grau)^[25]; kleinere Fremdreﬂexe stammen von SE(CH₃CO₂)₃ · n H₂O (mit n = 1, 3), dessen theoretische Reflexlagen & -intensitäten der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt wurden.

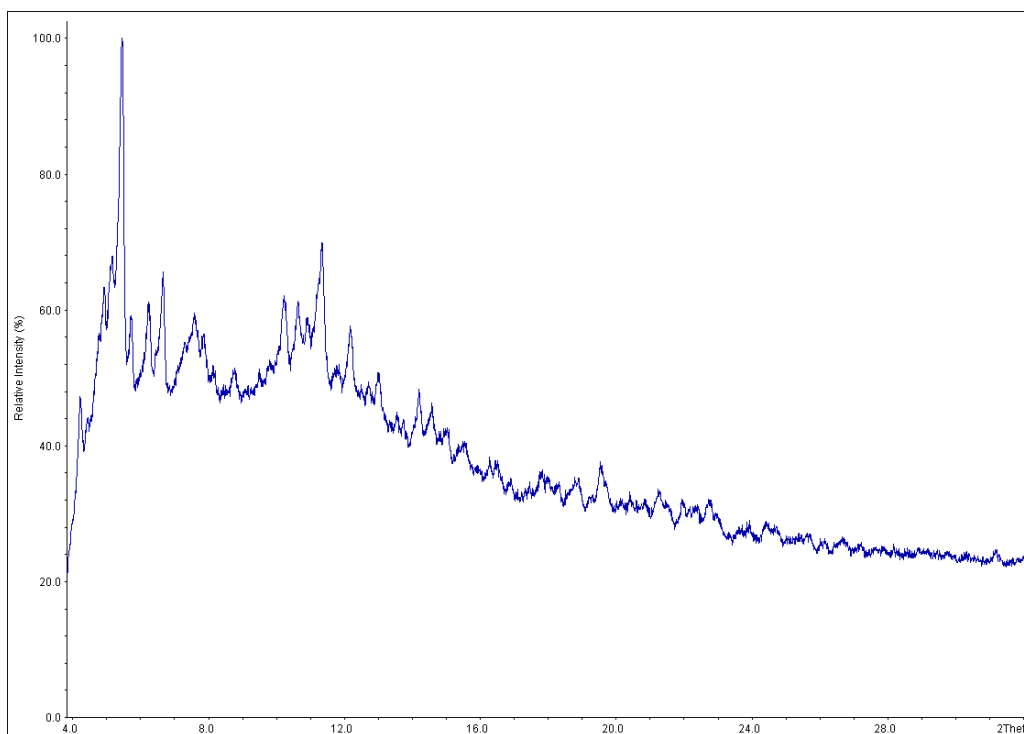


Abb. 151: Röntgenpulverdiffraktogramm (Mo-K α_1 -Strahlung, HUBER G670) von Dy(CH₃CO₂)₃ · n H₂O.

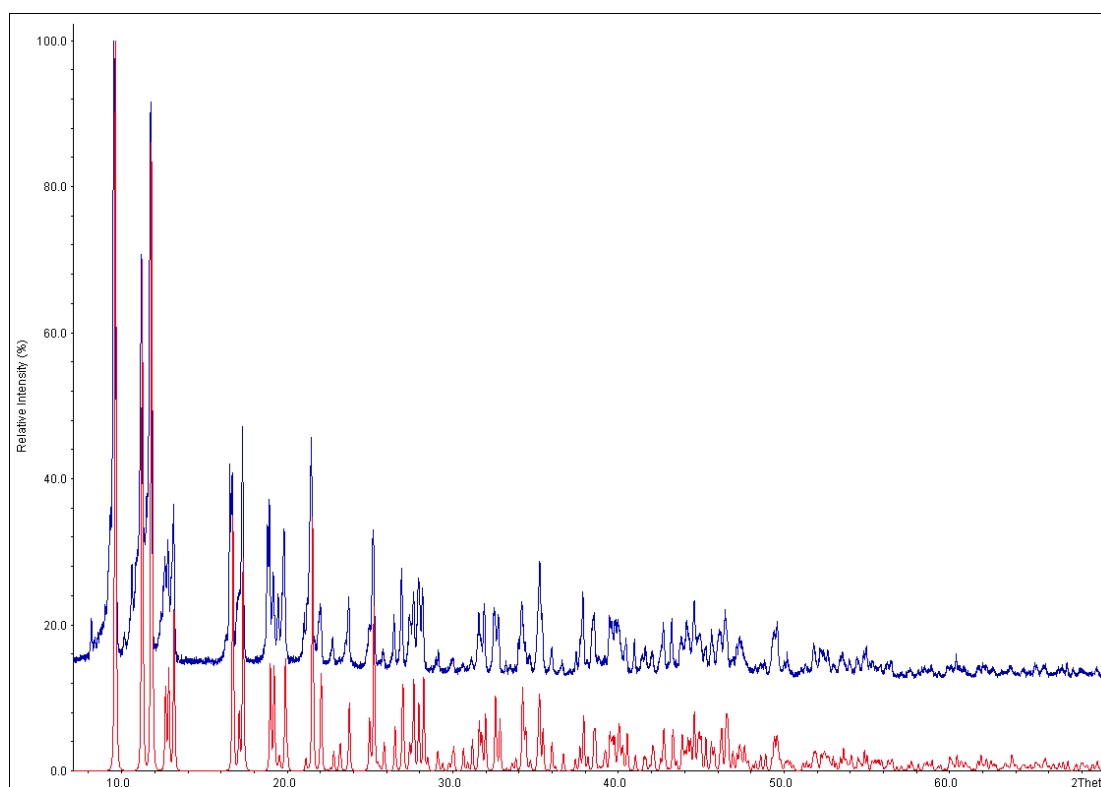


Abb. 152: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K_{α1}-Strahlung, *STOE Stadi P*, FP) von Y(CH₃CO₂)₃ · n H₂O (dunkelblau), theoretisches Diffraktogramm von Dy(CH₃CO₂)₃ · 4 H₂O (rot)^[25]; kleinere Fremdreflexe stammen von Y(CH₃CO₂)₃ · n H₂O (mit n = 0,5).

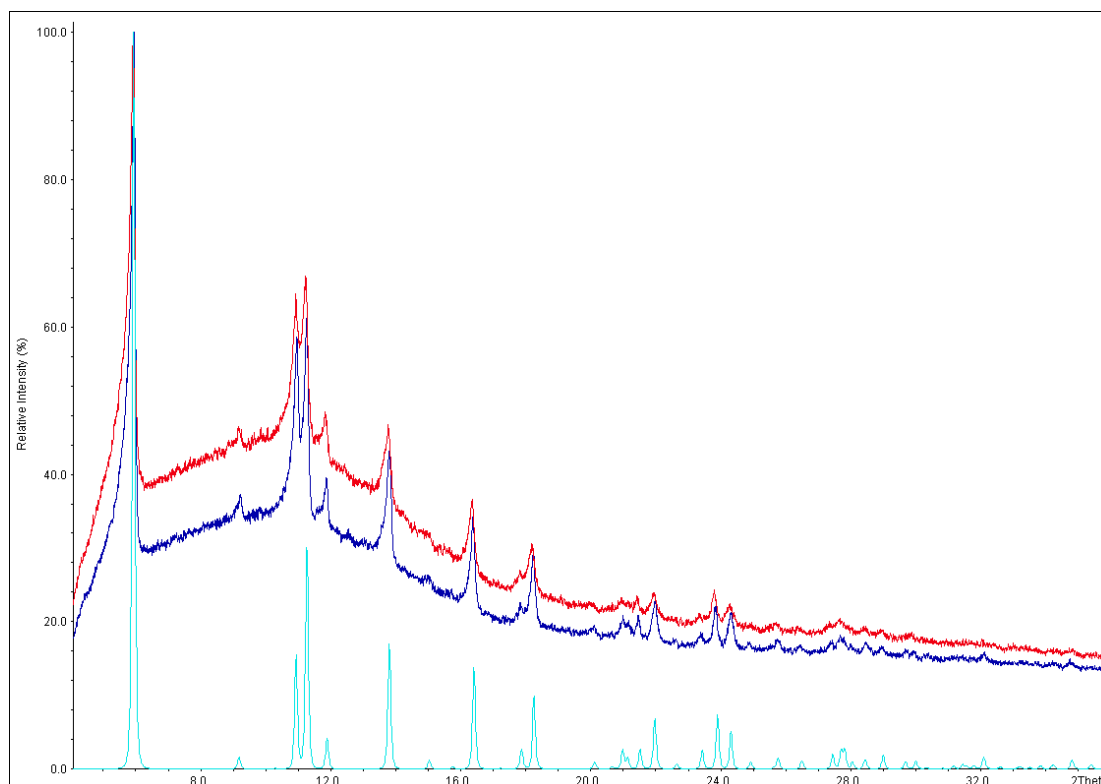


Abb. 153: Röntgenpulverdiffraktogramme (Mo-K_{α1}-Strahlung, *HUBER G670*) vom Entwässerungsversuch im Vakuum bei 220 °C (dunkelblau) und vom Edukt „Sc(CH₃CO₂)₃ · n H₂O“ (rot), theoretisches Diffraktogramm von Sc(CH₃CO₂)₃ (türkis)^[33].

7.4.3 Seltenerdmetall-Carbonat-Hydrate

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von „ $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ “ befindet sich im Ergebnisteil.

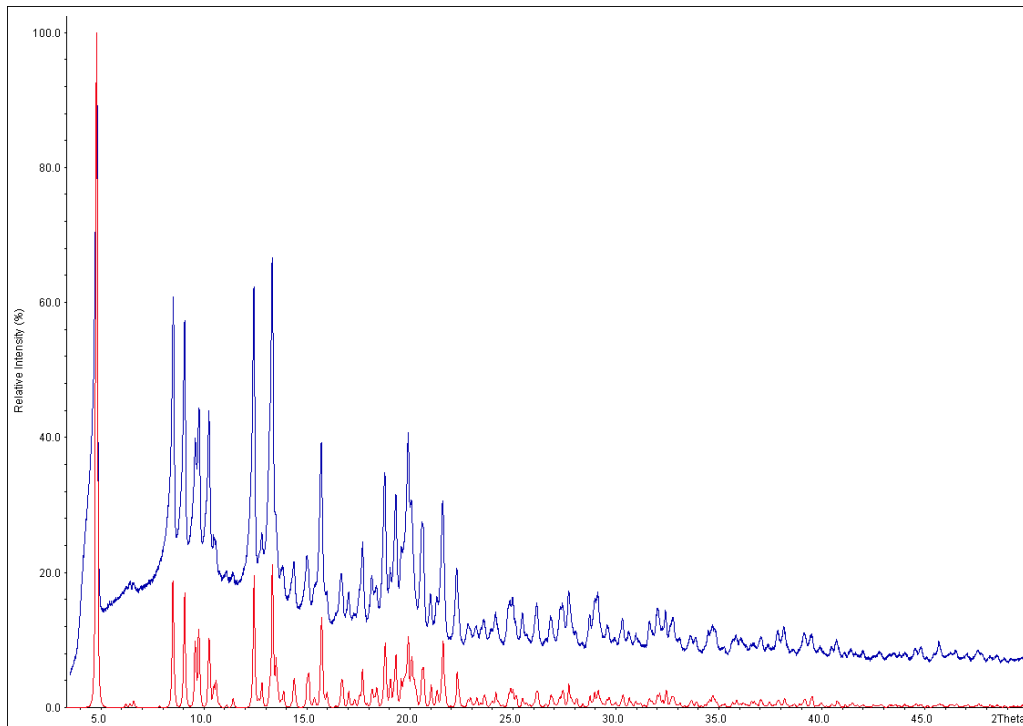


Abb. 154: Röntgenpulverdiffraktogramm ($\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*) von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (dunkelblau), theoretisches Diffraktogramm von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (rot)^[77].

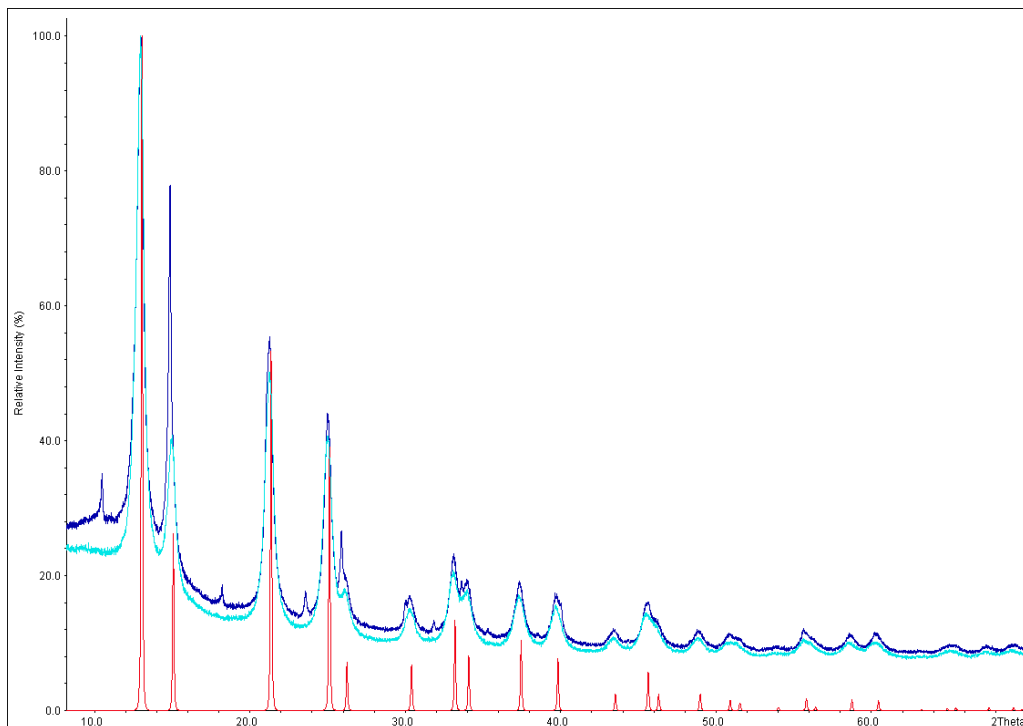


Abb. 155: Röntgenpulverdiffraktogramme ($\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*) von „ $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ “ (dunkelblau) und dem Entwässerungsversuch bei 220 °C im Vakuum (türkis), theoretisches Diffraktogramm von CeO_2 (rot)^[94].

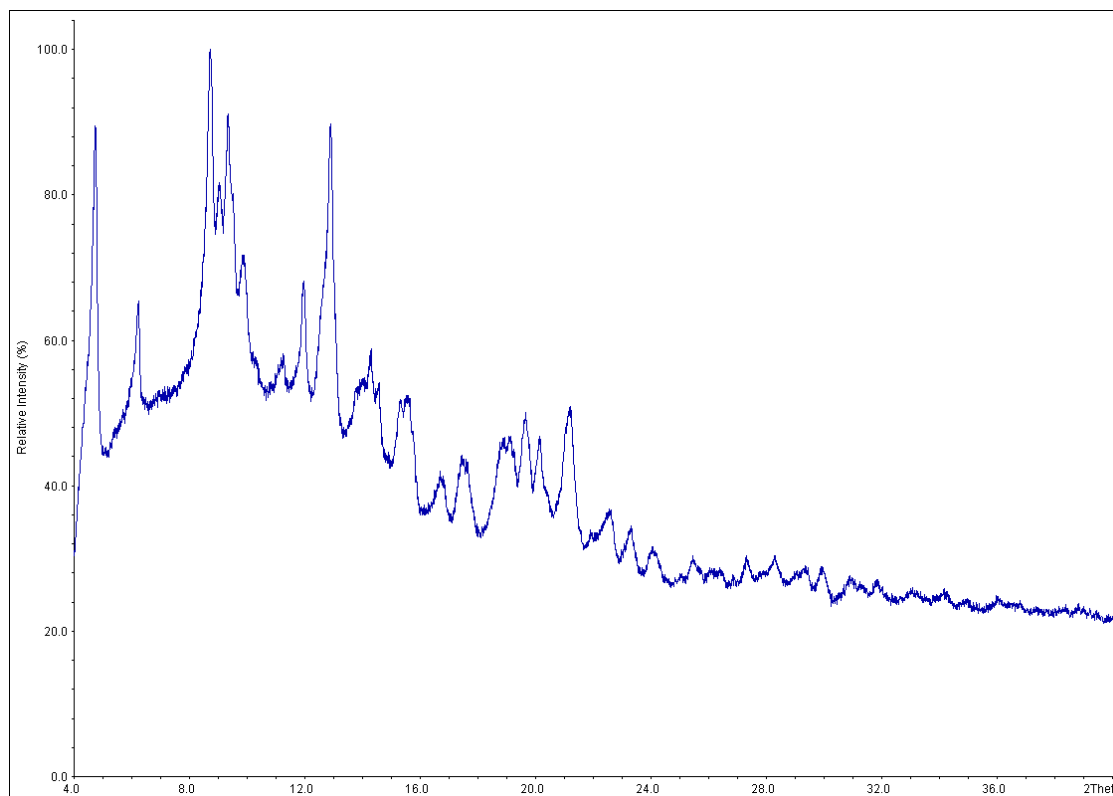


Abb. 156: Röntgenpulverdiffraktogramm (Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*) von $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

7.4.4 Lanthan-Oxalat-Hydrat

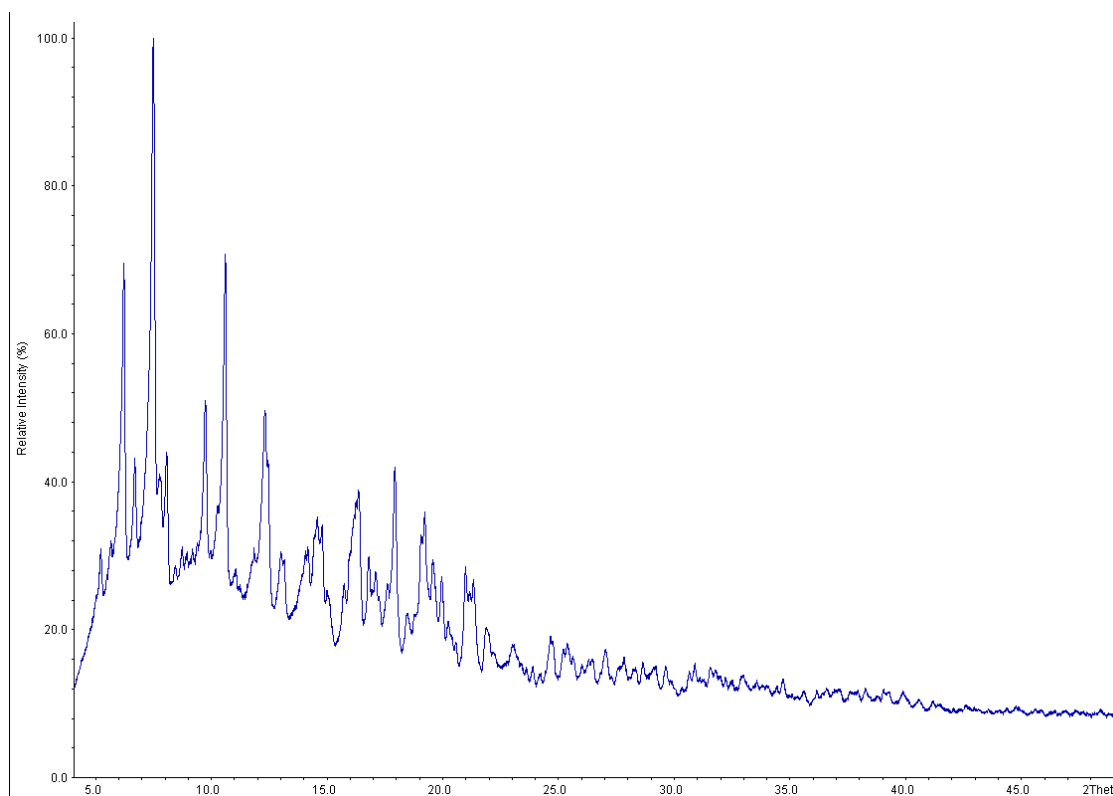


Abb. 157: Röntgenpulverdiffraktogramm (Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*) von $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

7.5. Röntgenpulverdiffraktogramme von DTA/TG- Probenrückständen

Es wurden nur von wenigen Rückständen der DTA/TG-Messungen Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen:

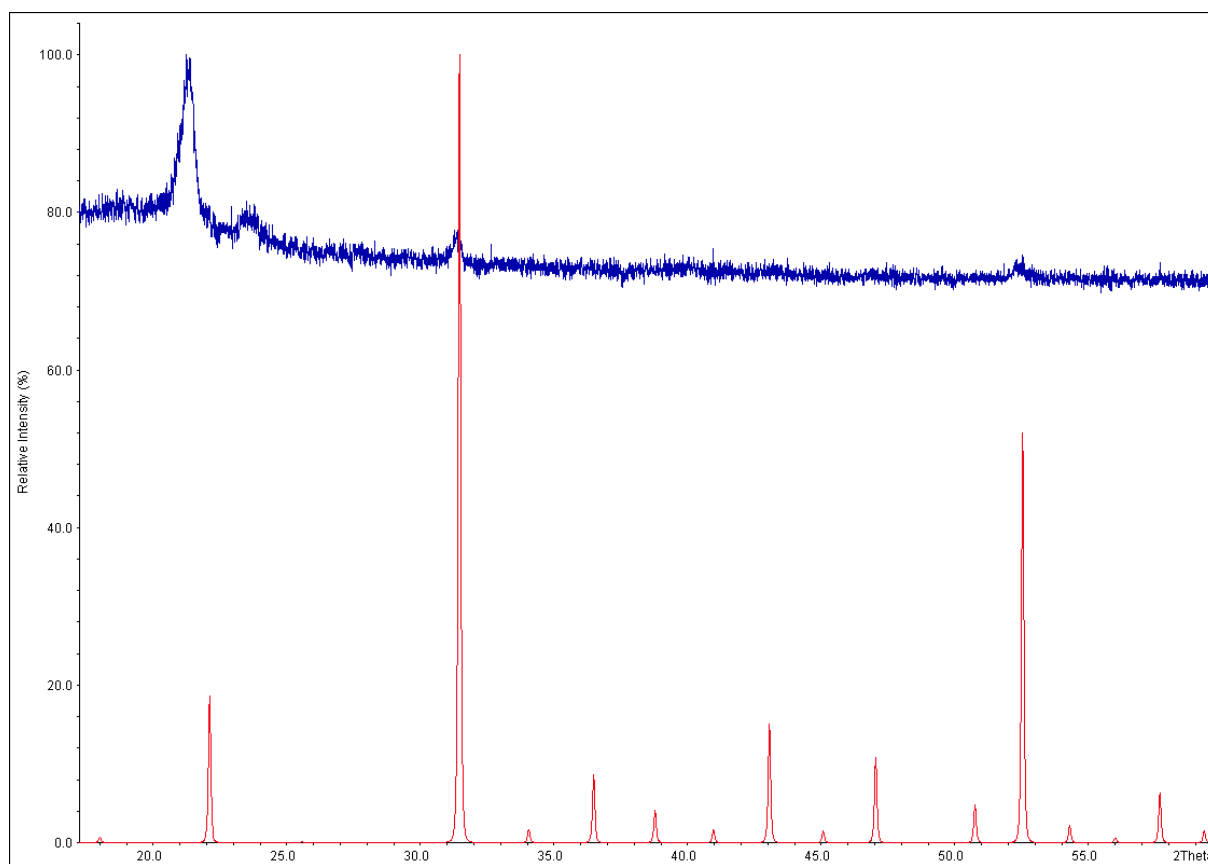


Abb. 158: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie) vom DTA/TG-Rückstand von Sc(NO $_3$) $_3 \cdot n$ H $_2$ O (dunkelblau), theoretisches Diffraktogramm von Sc $_2$ O $_3$ (rot)^[95].

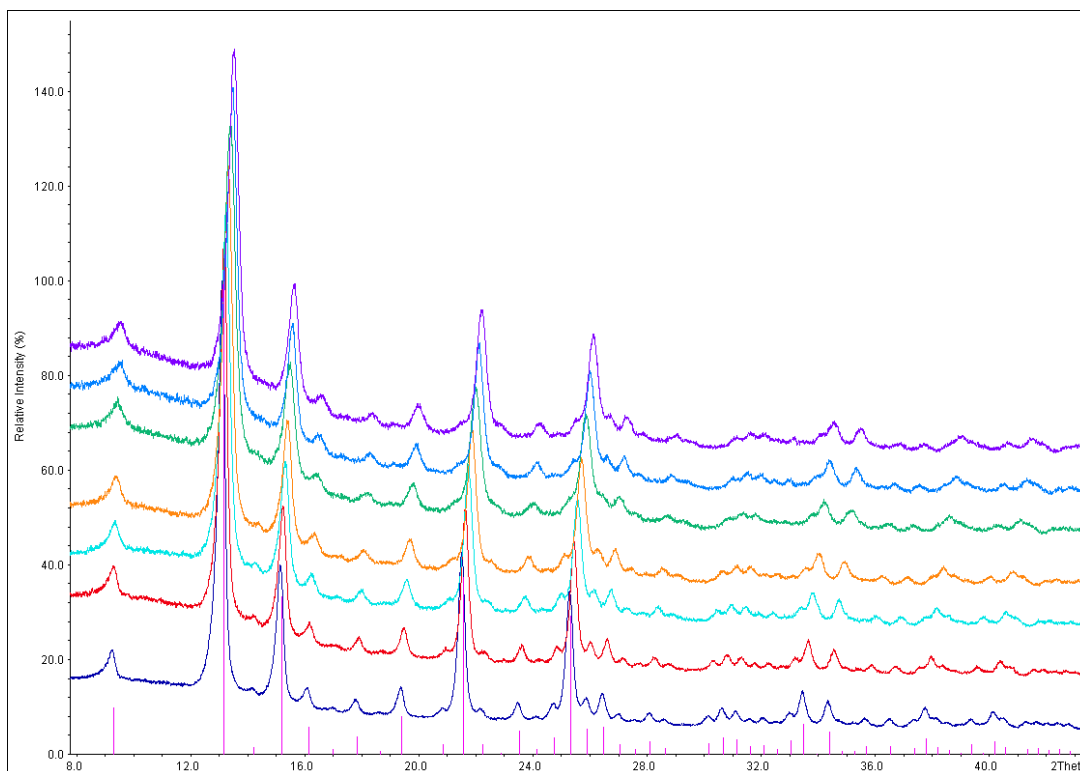


Abb. 159: Röntgenpulverdiffraktogramme (Mo-K_{α1}-Strahlung, *HUBER G670*) von SE₂O₃, den DTATG-Rückständen von SE(CH₃CO₂)₃ · n H₂O mit SE = Tb (dunkelblau), SE = Dy (rot), SE = Ho (türkis), SE = Er (orange), SE = Tm (grün), SE = Yb (mittelblau), SE = Lu (lila); theoretische Reflexlagen & -intensitäten von Tb₂O₃ (pink)^[96].

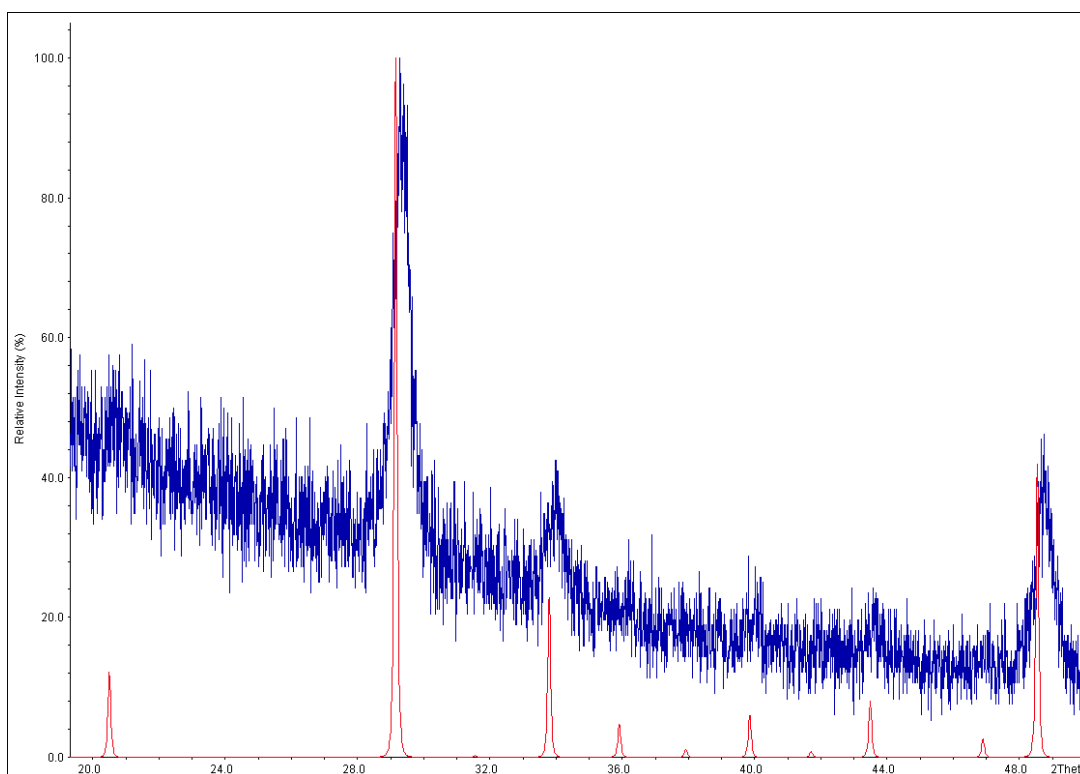


Abb. 160: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K_{α1}-Strahlung, *STOE Stadi P*, FP) vom DTATG-Rückstand von Y(CH₃CO₂)₃ · n H₂O (dunkelblau), theoretisches Diffraktogramm von Y₂O₃ (rot)^[97].

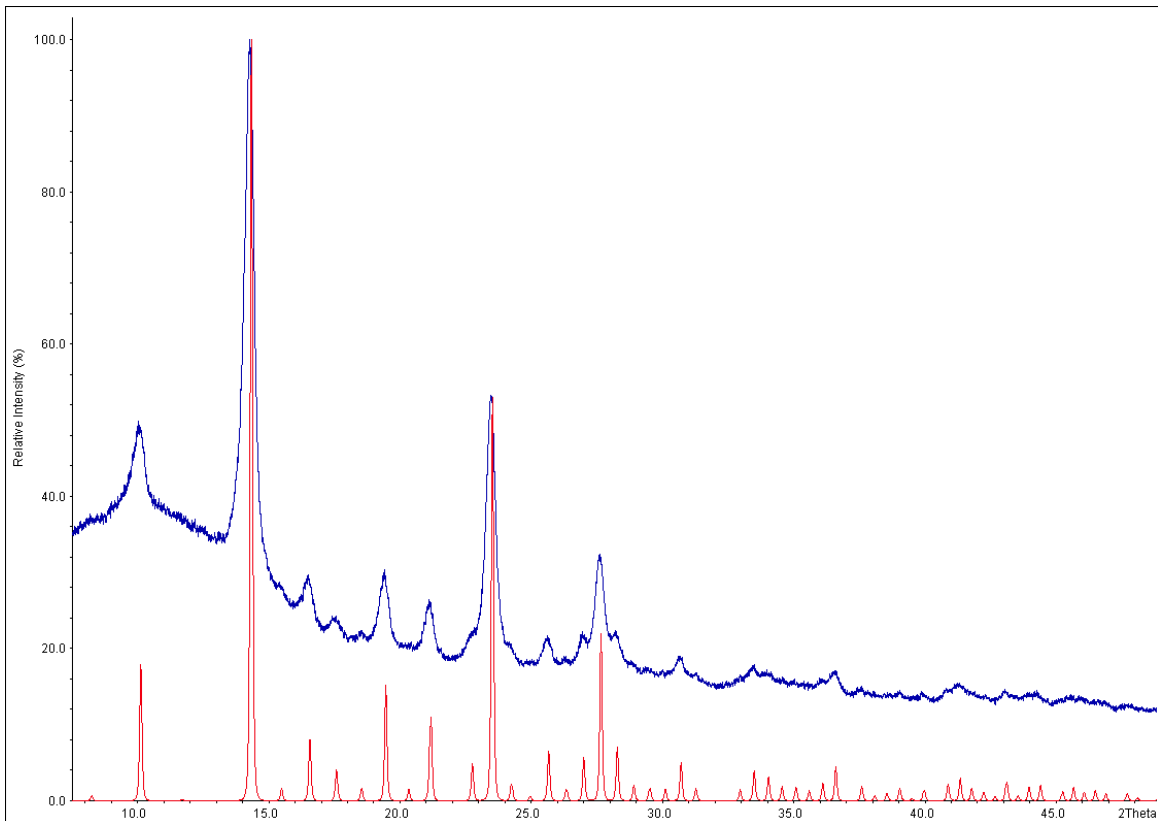


Abb. 161: Röntgenpulverdiffraktogramm (Mo-K α_1 -Strahlung, *HUBER G670*) vom DTA/TG-Rückstand von $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (dunkelblau), theoretisches Diffraktogramm von Sc_2O_3 (rot)^[95].

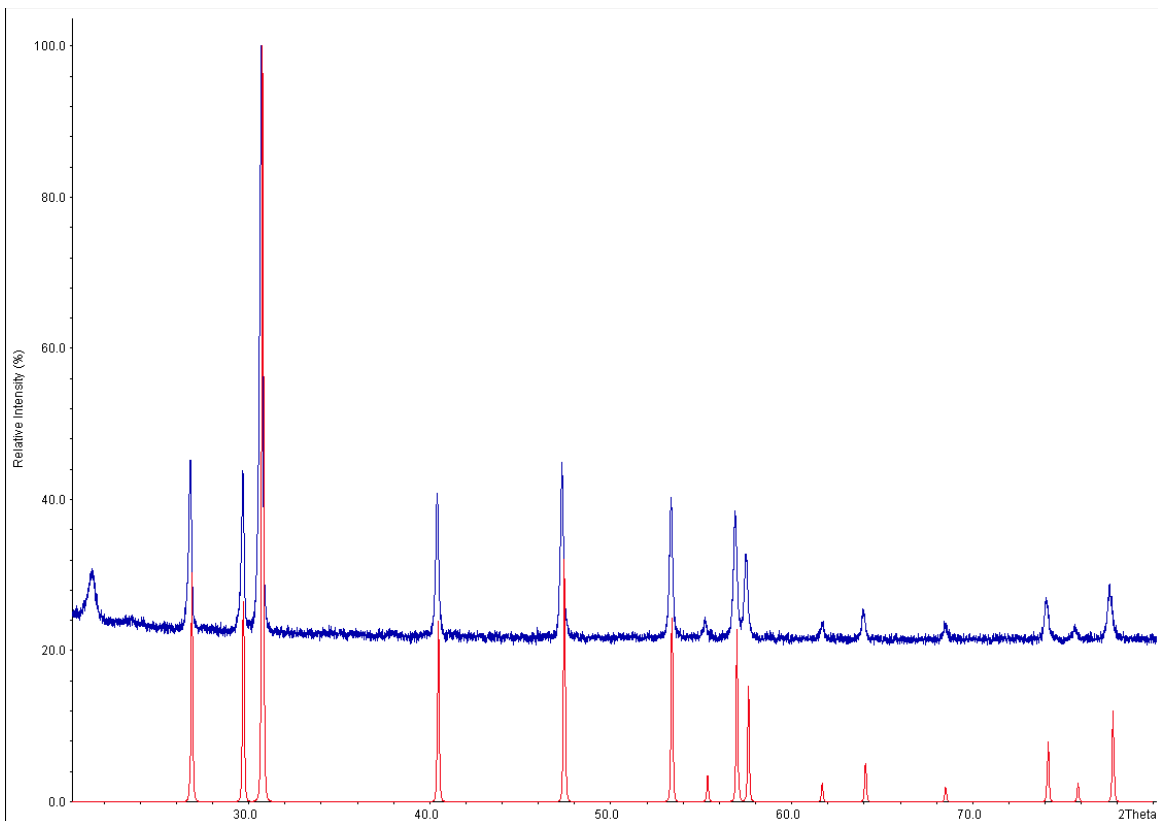


Abb. 162: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K α_1 -Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie) vom hellblauen DTA/TG-Rückstand von $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (dunkelblau), theoretisches Diffraktogramm von Nd_2O_3 (rot)^[98].

7.6. Weitere Röntgenpulverdiffraktogramme

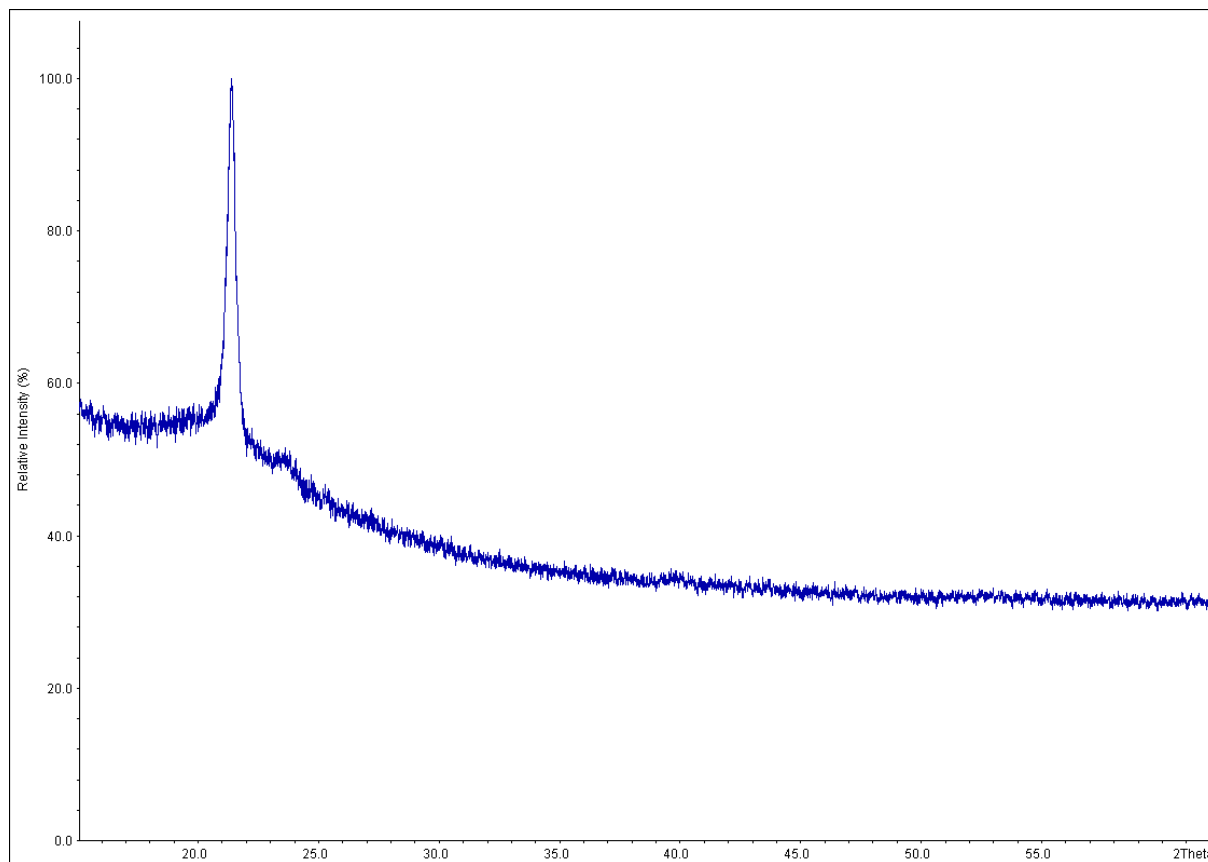


Abb. 163: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie) mit zwei breiteren Reflexen bei ca. $2\theta = 21,4^\circ$ und $2\theta = 23,5^\circ$.

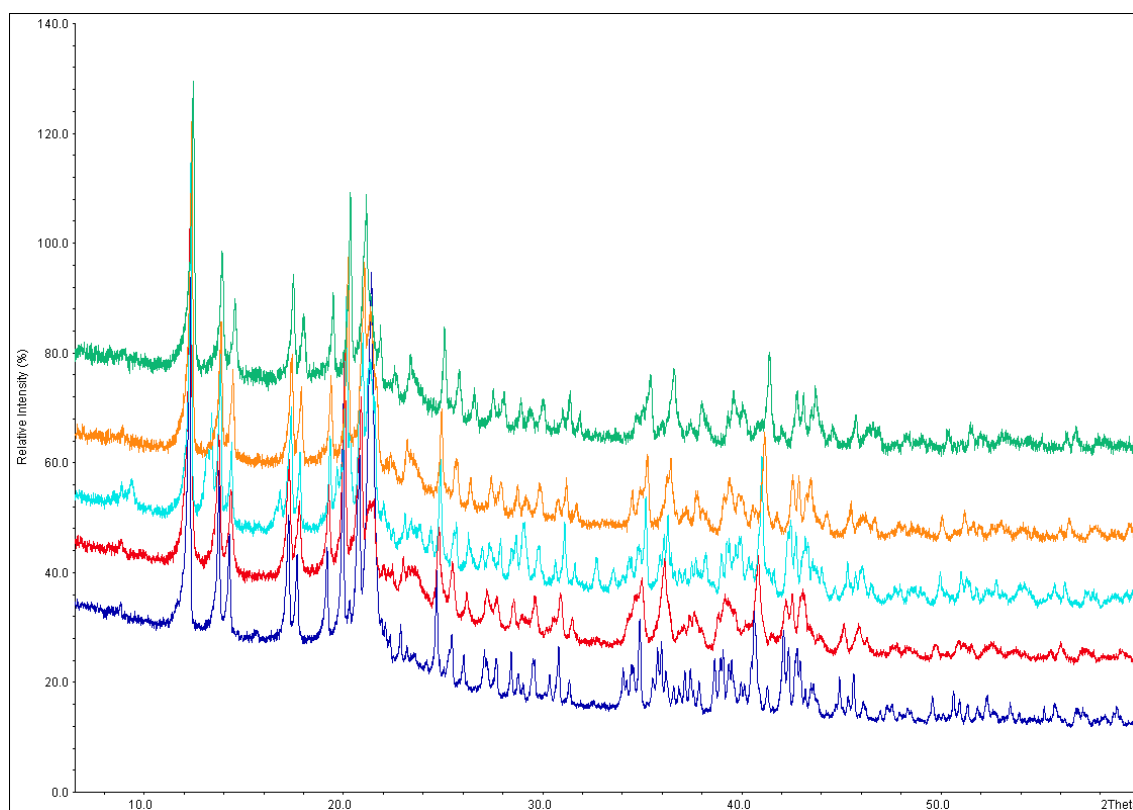


Abb. 164: Röntgenpulverdiffraktogramme (Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie) von La(NO $_3$) $_3$ (dunkelblau), Ce(NO $_3$) $_3$ (rot), Pr(NO $_3$) $_3$ (türkis), Nd(NO $_3$) $_3$ (orange) und Sm(NO $_3$) $_3$ (grün).

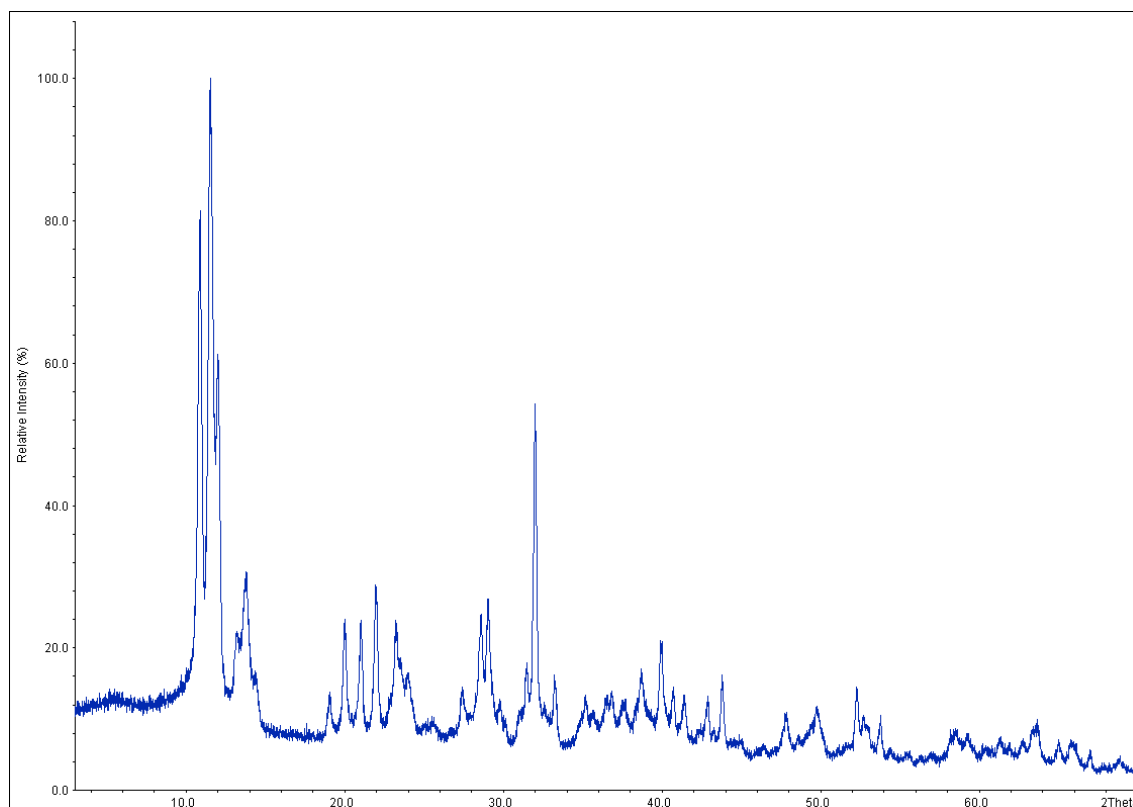


Abb. 165: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie) von dem Entwässerungsversuch von Lu(NO $_3$) $_3$ · n H $_2$ O bei 250 °C (dunkelblau).

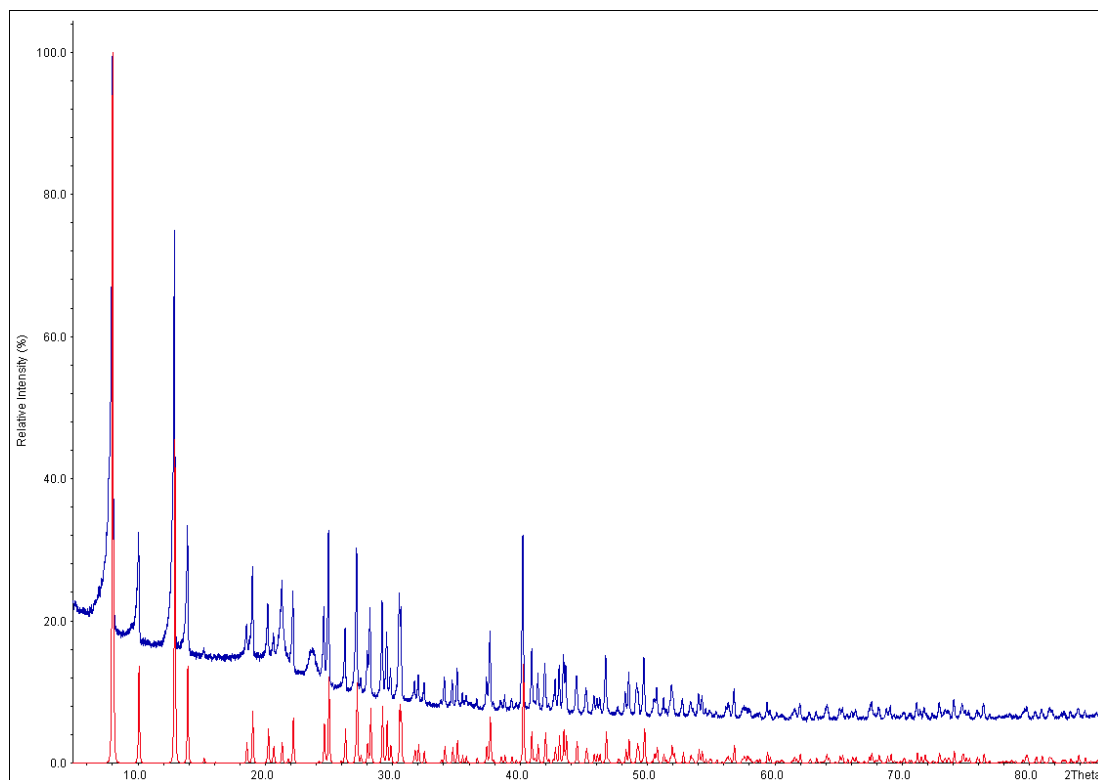


Abb. 166: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K α_1 -Strahlung, *HUBER G670*, FP mit Haushaltsfolie) von La(CH₃CO₂)₃ (dunkelblau), theoretisches Diffraktogramm von La(CH₃CO₂)₃ (rot)^[29].

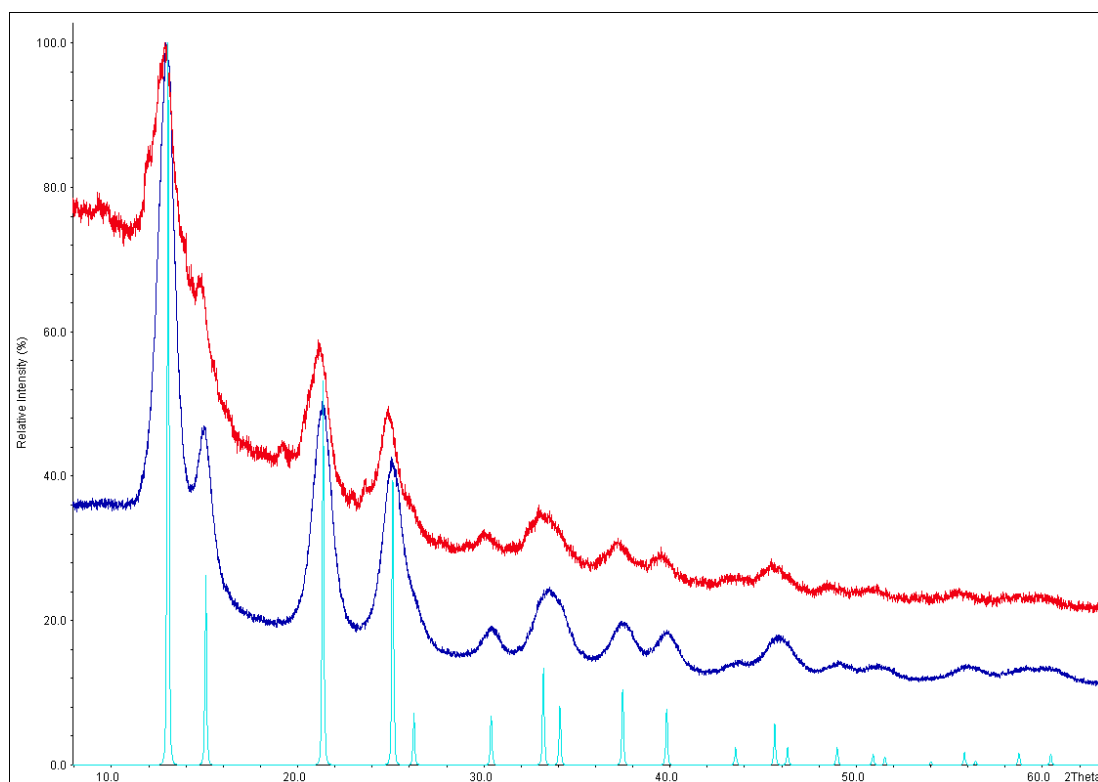


Abb. 167: Röntgenpulverdiffraktogramm (Mo-K α_1 -Strahlung, *HUBER G670*) vom Entwässerungsversuch von Ce(CH₃CO₂)₃ · 1,5 H₂O bei 220 °C im Vakuum (dunkelblau) und vom Zersetzungsversuch von Ce(CH₃CO₂)₃ · 1,5 H₂O bei 320 °C im Argon-Strom (rot), theoretisches Diffraktogramm von CeO₂ (türkis)^[94].

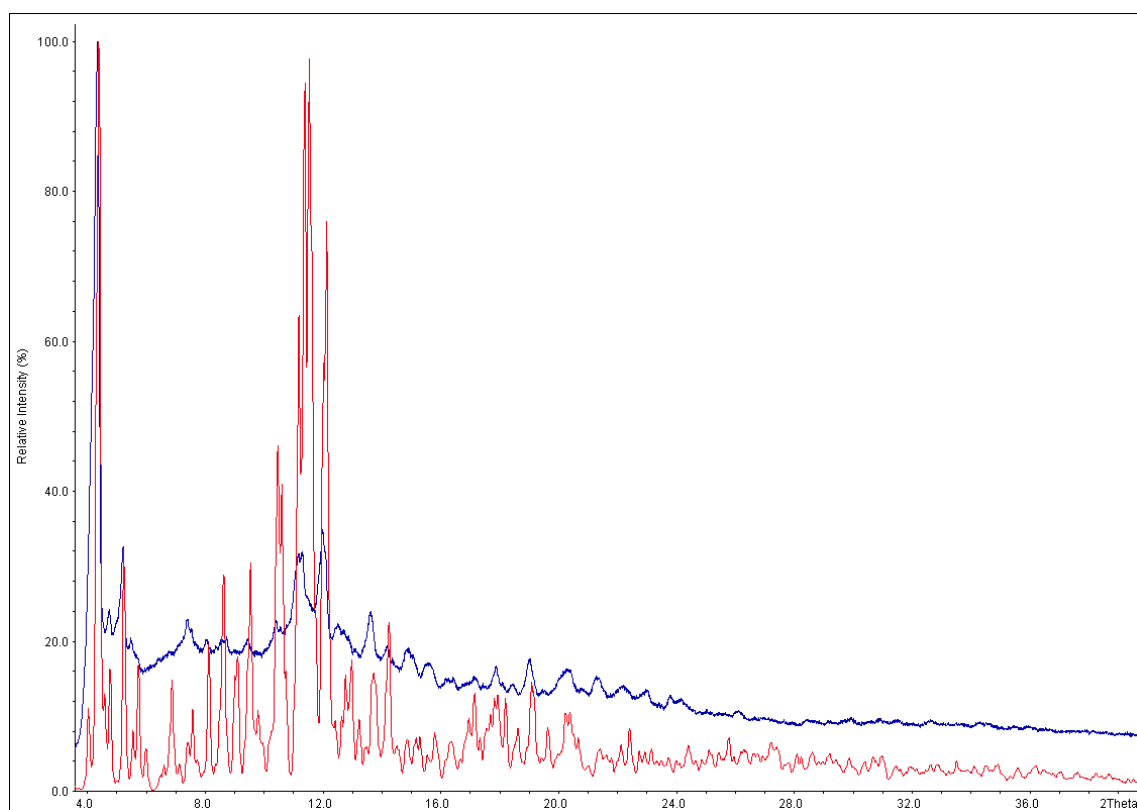


Abb. 168: Röntgenpulverdiffraktogramm (Mo-K α_1 -Strahlung, *HUBER G670*) von Nd(CH₃CO₂)₃ (dunkelblau), theoretisches Diffraktogramm von Nd(CH₃CO₂)₃ (rot)^[31].

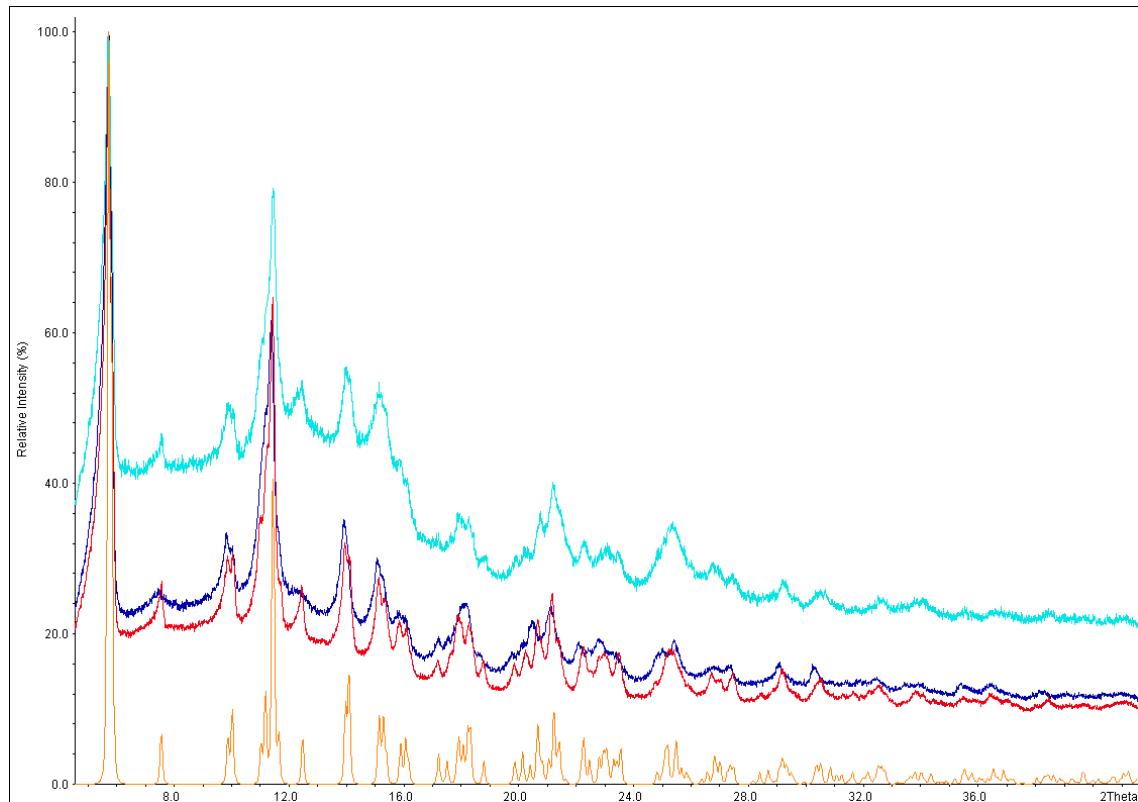


Abb. 169: Röntgenpulverdiffraktogramme (Mo-K α_1 -Strahlung, *HUBER G670*) von Tm(CH₃CO₂)₃ (dunkelblau), Yb(CH₃CO₂)₃ (rot) und Lu(CH₃CO₂)₃ (türkis), theoretisches Diffraktogramm von Lu(CH₃CO₂)₃ (orange)^[32].

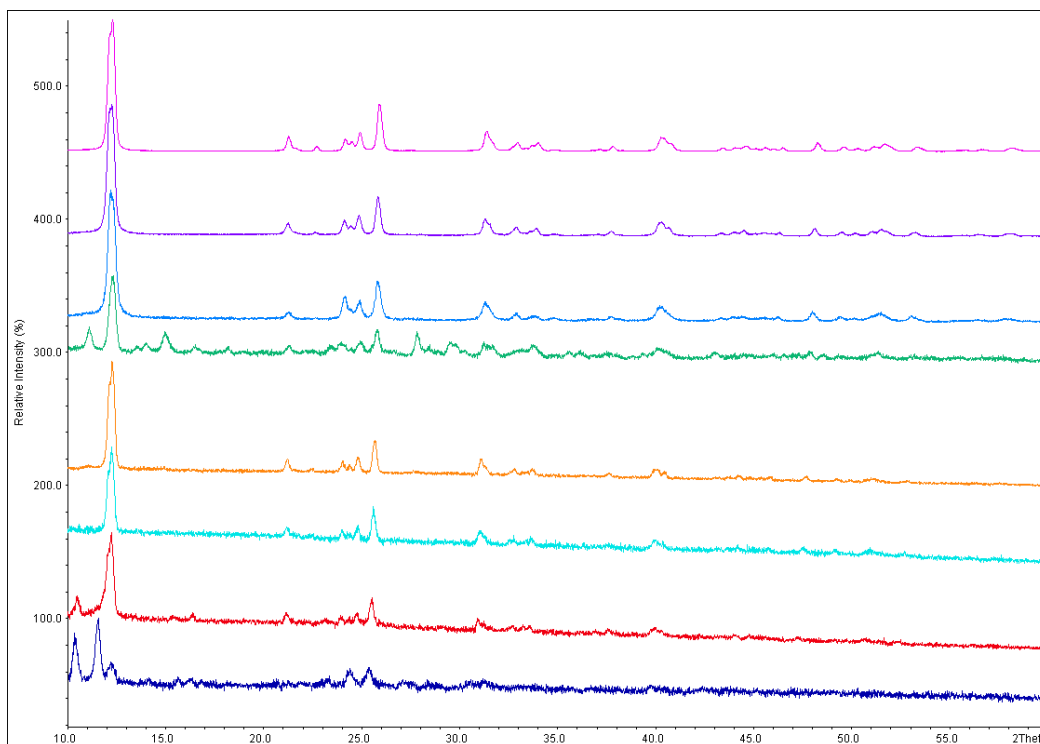
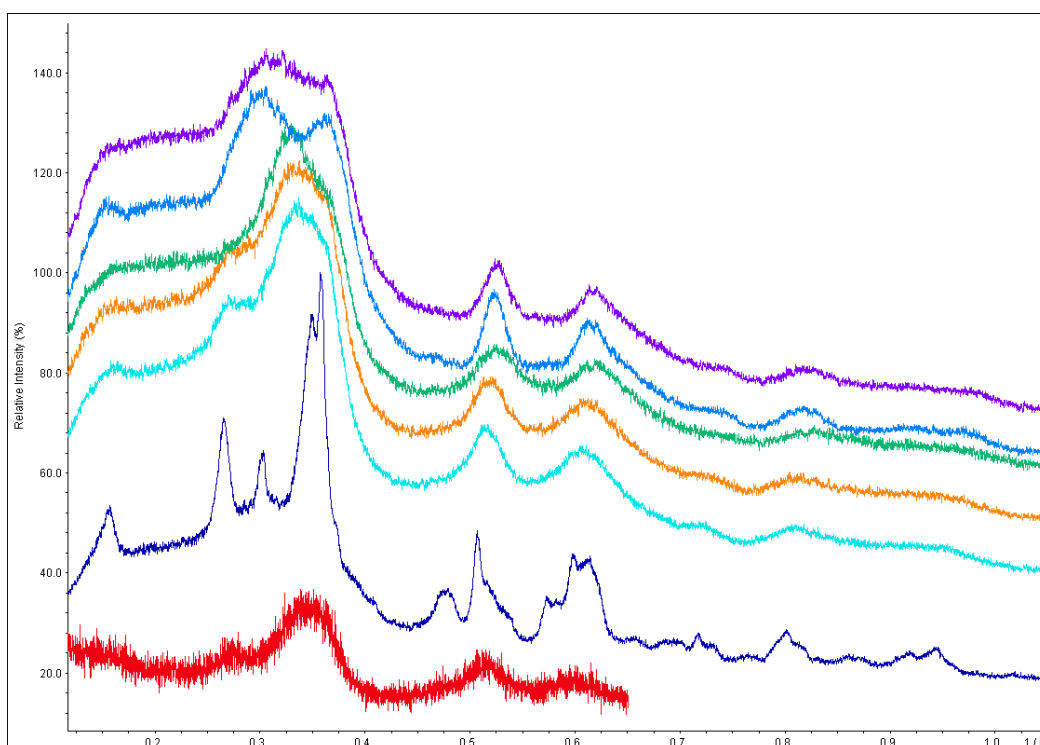


Abb. 170: Röntgenpulverdiffraktogramme (Cu-K_{α1}-Strahlung, *STOE Stadi P*, FP) von Sm(CH₃CO₂)₃ (dunkelblau), Eu(CH₃CO₂)₃ (rot), Gd(CH₃CO₂)₃ (türkis), Tb(CH₃CO₂)₃ (orange), Dy(CH₃CO₂)₃ (grün), Y(CH₃CO₂)₃ (mittelblau), Ho(CH₃CO₂)₃ (lila) und Er(CH₃CO₂)₃ (pink).



Röntgenpulverdiffraktogramm (Mo-K_{α1}-Strahlung, *HUBER G670*) von Dy(O)CH₃CO₂ (dunkelblau), Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K_{α1}-Strahlung, *STOE Stadi P*) von dem Zersetzungsprodukt von Y(CH₃CO₂)₃ · n H₂O (rot), Röntgenpulverdiffraktogramme (Mo-K_{α1}-Strahlung, *HUBER G670*) von den Zersetzungsprodukten von SE(CH₃CO₂)₃ · n H₂O mit SE = Ho (türkis), Er (orange), Tm (grün), Yb (mittelblau) und Lu (lila).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Doktorarbeit unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater *Prof. Dr. U. Ruschewitz*, der es mir nach meiner Diplom-Arbeit ermöglichte, ein interessantes Kooperationsthema mit *Prof. Dr. G. Meyer* zu bearbeiten. Außerdem danke ich ihm für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung und sein vollstes Vertrauen in mich. *Prof. Dr. G. Meyer* möchte ich für die Übernahme des zweiten Gutachtens danken. *Prof. Dr. L. Bohatý* danke ich für die Übernahme des Disputationsvorsitzes und *Dr. Volker von der Gönna* für die Schriftführung.

Ich danke *Peter Kliesen* und *Malgorzata Smolarek* für die IR- und DTA/TG-Messungen, sowie auch *Michael Keßler* für die IR-Messungen, *Silke Kremer* für die CHNS-Analysen, *Oliver Breunig* für die c_p -Messung, *H. Schumacher* für die Diffraktionsmessungen und *A. Baum* für die Aufnahme der Massenspektren.

Ein Dank geht auch an *Christian Sternemann* und *Hermann Emerich* für die hervorragende Betreuung während der Messungen mit Synchrotronstrahlung am DELTA und ESRF.

Für das Korrekturlesen der Arbeit danke ich *Irek, Verena, Steffi, Miriam & Daniela*.

Dem gesamten Arbeitskreis: *Miriam, Daniela, Steffi, Verena, Irek, John* und *Benedikt* sowie den ehemaligen Mitgliedern *Heinrich, Pascal, Christiane, Alexandra, Rainer, Thomas, Stefan, Christian, Michael, Thorsten, Simon, Katharina, Elena* und *Melanie* möchte ich für viele Gespräche und Hilfestellungen, die gemeinsam verbrachten Mittage und schönen Ausflüge danken. Ich danke allen, deren Einladungen zu zahlreichen, spannenden Kickerduellen ich immer wieder gerne annahm.

Dem AK Klein danke ich für die hervorragende Nachbarschaft, sowie weiteren nicht namentlich erwähnten Kollegen aus der AC.

Prof. Dr. G. Meyer und allen, die dabei waren, danke ich für die schönen Tage auf der SE-Tagung in Italien.

Vielen Dank *Miriam* für die tolle Zeit in unserem kleinen Labor, welche ich sehr vermissen werde.

Ich danke meinen Mann *Patrick* und *meinen Eltern* für ihre Unterstützung.

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 im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung 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 Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz betreut worden.“

Köln, den 12. August 2013

Christina Heinrichs

Teilergebnisse dieser Arbeit gingen in folgenden Tagungsbeitrag ein:

8th International Conference on f-Elements, Udine, Italien, 26. – 31. August 2012, Poster:
C. Heinrichs, G. Meyer, U. Ruschewitz, „Synthesis and Crystal Structures of Anhydrous Rare-Earth Metal Nitrates $RE(NO_3)_3$ (RE = Y, La – Yb)“.

LEBENS LAUF

■ Persönliche Daten

Name: Dipl.-Chem. Christina Heinrichs
Anschrift: Longericher Str. 45, 50767 Köln
Tel.: 0221/16928307
Mobil: 0173/7406293
E-Mail: c.heinrichs@kabelmail.de
Geburtsdatum / -ort: 08.01.1986 in Mayen
Familienstand: verheiratet mit Patrick Heinrichs

■ Schulbildung

1992 – 1996 Besuch der Grundschule in Monreal
1996 – März 2005 Besuch des Megina-Gymnasiums in Mayen
Abschluss: Abitur

■ Studium

Okt. 2005 – Aug. 2010 Chemie-Studium an der Universität zu Köln
Apr. – Aug. 2009 Aushilfstätigkeit als Studentische Hilfskraft im Institut für Anorg. Chemie; Betreuung des Nebenfachpraktikums für Biologen
März 2010 – Aug. 2010 Diplom-Arbeit im Institut für Anorg. Chemie bei Prof. Dr. U. Ruschewitz zum Thema *Synthese & Charakterisierung binärer und ternärer Acetylide*
Okt. 2010 – Aug. 2013 Promotion im Institut für Anorg. Chemie bei Prof. Dr. U. Ruschewitz zum Thema *Synthese und Charakterisierung wasserfreier Seltenerdmetall-Nitrate, -Acetate und -Oxyacetate*

■ Berufserfahrung

Okt. 2010 – Jan. 2012 Wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Anorg. Chemie bei Prof. Dr. G. Meyer; Betreuung von Studenten in Anfänger- und Fortgeschrittenenpraktika
Seit Febr. 2012 Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Department für Chemie bei Prof. Dr. G. Meyer; Betreuung von Studenten in Anfänger- und Fortgeschrittenenpraktika