Neue Carboxylate des Erbiums

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

vorgelegt von

Wassiliki Nika
aus Kalawryta/Griechenland

Köln 2002

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Meyer
Priv.-Doz. Dr. M. Wickleder

Tag der mündlichen Prüfung: 19.02.2003

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Februar 2000 bis Juli 2002 im Institut für Anorganischen Chemie der Universität zu Köln unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Meyer durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Meyer danke ich herzlich für sein stetes Interesse und großzügige Förderung und Unterstützung dieser Arbeit

Abstract

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue Erbiumcarboxylate synthetisiert und mit röntgenographischen Methoden strukturell charakterisiert. Zusätzlich wurden bei einigen Verbindungen IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt und mittels simultane DTA/TG ihr thermisches Verhalten untersucht. Mit pulverdiffraktometrischen Methoden wurde die Reinheit der Proben und Vollständigkeit der Reaktionen überprüft. Die erhaltenen Verbindungen sind aus Dicarbosäuren und Hydroxocarbonsäuren entstanden. **$Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \times 2H_2O$** ist isotyp zu der entsprechenden Eu-Verbindung und hat eine Schichtstruktur. Die Strukturen von **$Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \times 6H_2O$** und **$Er_2$(cis-OOC-CH=CHCOO)$_2$(trans-OOC-CH=CH-COO)$(H_2O)_4 \times 4H_2O$** (isotyp zu der entsprechenden Nd-Verbindung) sind eng verwandt. Tridentate-bridging-Bindungen der Carboxylatgruppen verknüpfen einerseits die Erbiumatome zu Dimeren und andererseits die Dimeren miteinander zu Bändern. Die Bänder werden über bidentate-chelating-Koordination ihrer Säureionen weiter zu Schichten verknüpft. **$Er(OOCCH_2CH_2CH_2COO)(OOCCH_2CH_2CH_2COOH)(H_2O)_2$** hat ähnliches Koordinationsmuster es fehlt aber die Verknüpfung der Bänder zu Schichten. In der Struktur von **$[Er_2OOCH_2CH_2COO)(H_2O)_3]Cl \times 2H_2O$,** verknüpfen die Succinationen durch zwei triden-tate-bridging-Koordinationen die Erbiumatome zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit Kanälen, in welchen die Chloridionen und das Kristallwasser lokalisiert sind. In der Struktur von **$Er(OOCCH_2CH_2CH_2CH_2COO)(H_2O)_5]\,Cl \times H_2O$,** werden die Erbiumatome von einem Adipation durch bidentate-chelating Koordination zu eindimensional-unendlichen kationischen Ketten verknüpft. Zwischen den Ketten längs [100] bilden sich Hohlräume, in denen wiederum die Chloridionen und das Kristallwasser lokalisiert sind. Die Struktur von **$[Er(CH_3CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]Cl \times H_2O$** besteht aus positiv geladenen Schichten, und der Ladungsausgleich erfolgt durch Chloridionen, die sich zwischen den Schichten befinden. In den Schichten werden die Erbiumatome durch bidentate-bridging-Koordination der Carboxylatgruppe des Lactations miteinander verknüpft. **$Er(C_6H_5CH(OH)COO)_3(H_2O)_2$** besteht aus neutralen monomeren Baueinheiten. Die Mandelationen koordinieren mit dem Erbiumatom chelatisierend mit der Hydroxygruppe und der Carboxylatgruppe, die unidentate Erbium koordiniert. Die Verbindungen **$Er[(HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25})]_2(H_2O)_2 \times 4H_2O$** und **$[H_5O_2][Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]$** bestehen aus Monomeren, bei der ersten neutralen und bei der zweiten einfach negativ geladene,wobei der Ladungsausgleich durch $[H_5O_2]^+$-Ionen erfolgt. Das Koordinationsmuster ist identisch; zwei Säureanionen greifen dreizähnig das Erbiumatom an. Eine Koordinationsstelle gehört der Hydroxygruppe an und die übrigen zwei Koordinationsstellen sind von zwei Carboxylatgruppen, die unidentate an Erbium koordinieren. Die strukturelle Charakterisierung von **$Er_{0,33}(H_2O)_x[Er(OOCCH_2C(OH)(CH_3)COO)_2(H_2O)_2]$** ist nicht vollständig gelungen, weil die Koordinationssphäre von zwei in der Struktur vorhandenen fehlgeordneten (Besetzungsfaktor 0,33) Erbiumatomen nicht vollständig bestimmt werden konnte.

Abstract

In the course of the work presented in this thesis new erbium(III) carboxylates were synthesized and their structures were characterized via single crystal X-ray crystallography. Furthermore most of the compounds were characterised via IR spectroscopy and investigated with simultaneous DTA/TG with respect to their thermal behaviour. The phase purity and the extent of the reactions was investigated by X-ray powder diffraction methods.

The obtained compounds were derived from dicarboxylic and hydroxocarboxylic acids. The structure of **$Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \times 2H_2O$** is isotypic to the corresponding Eu compound and represents a layered structure. The structures of **$Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \times 6H_2O$** and **$Er_2$(cis-OOC-CH=CH-COO)$_2$(trans-OOC-CH=CH-COO)$(H_2O)_4 \times 4H_2O$** (isotypic to the corresponding Nd compound) are closely related. Tridentate bridging carboxylate groups coordinating to two different erbium atoms lead to dimers that are additionally linked with other dimers forming strands. The strands furthermore are interconnected via bidentate chelating acid anions resulting in layers. In **$Er(OOCCH_2CH_2CH_2COO)(OOCCH_2CH_2CH_2COOH)(H_2O)_2$** a similar pattern of coordination is observed whereas in this case no linkage of strands occurs. In the structure of **$[Er(OOCCH_2CH_2COO)(H_2O)_3]Cl \times 2H_2O$** the tridentate bridging coordination of erbium atoms by two succinate anions leads to a three dimensional network. The lattice water molecules as well as the chloride anions are located in channels along [100]. In the case of **$[Er(OOCCH_2CH_2CH_2CH_2COO)(H_2O)_5]Cl \times H_2O$** the structure consists of one dimensional cationic chains; one acid anion coordinates two erbium atoms in the bidentate chelating mode resulting in the formation of infinite chains along [001]. The lattice water molecules and the chloride anions are located in channels along [100]. The structure of **$[Er(CH_3CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]Cl \times H_2O$** consists of layers carrying a positive charge. The charge balance is succeeded by chloride anions that are located in between layers.The layers are formed by bidentate bridging lactate anions. **$Er(C_6H_5CH(OH)COO)_3(H_2O)_2$** consits of neutral monomeric complexes. In this case a chelating coordination via the hydroxy and unidentate carboxylate groups of mandelate ions is observed. The structures of the compounds **$Er[HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25}]_2(H_2O)_2 \times 4H_2O$** and **$[H_5O_2][Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]$** also consist of monomers. In the first compound the mononucleonic complexes are neutral, whereas they are negatively charged in the second compound. The charge is balanced by the formation of the counterion $[H_5O_2]^+$. The type of coordination is identical in both compounds. Two crystallographically equivalent acid anions coordinate an erbium atom via three oxygen atoms originating from a hydroxy group and two unidentate chelating carboxylate groups. The structural characterization of **$Er_{0,33}(H_2O)_x[Er(OOCCH_2C(OH)(CH_3)COO)_2(H_2O)_2]$** has been attempted, but it has not yet been possible to exactly determine the number of coordinated water molecules and therefore to establish the exact formula of the compound nor the coordination sphere of the disordered erbium atoms could be uneqivocally determined.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**

2. Allgemeiner Teil **3**

2.1 Röntgenographische Methoden 3
2.1.1 Röntgendiffraktometrie an Pulvern 3
2.1.2 Einkristallmethoden 3

2.2 Thermoanalyse 4
2.2.1 Thermogravimetrie (TG) 4
2.2.2 Differenzthermoanalyse (DTA)
2.3 IR-Spektroskopie 4
2.4 Verwendete Computerprogramme 5

3. Spezieller Teil **6**

3.1 Synthese, röntgenographische Charakterisierung und thermischer Abbau von Dierbium-pentaaqua-trimalonat-dihydrat $Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$ (1) 7

3.2 Synthese und röntgenographische Charakterisierung von Dierbium-tetraaqua-trisuccinat-hexahydrat $Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \cdot 6H_2O$ (2) 17

3.2 Synthese, röntgenographische Charakterisierung und thermischer Abbau von Erbium-triaqua-succinat-chlorid-dihydrat $[Er(OOCCH_2CH_2COO)(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$ (3) 26

3.4 Synthese und röntgenographische Charakterisierung von Erbium-diaqua-glutarat-hydrogenglutarat $Er(OOCCH_2CH_2CH_2COO)(OOCCH_2CH_2CH_2COOH)(H_2O)_2$ (4) 33

3.5 Synthese und röntgenographische Charakterisierung von Erbium-pentaaqua-adipat-chlorid-monohydrat $[Er(OOCCH_2CH_2CH_2CH_2COO)(H_2O)_5]Cl \cdot H_2O$ (5) 42

3.6 Synthese und röntgenographische Charakterisierung von Dierbium-tetraaqua-dimaleat-fumarat-tetrahydrat $Er_2(cis\text{-}OOC\text{-}CH{=}CH\text{-}COO)_2(trans\text{-}OOC\text{-}CH{=}CH\text{-}COO)(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$ (6) 49

3.7 Synthese und röntgenographische Charakterisierung von Erbium-diaqua-trimandelat $Er(C_6H_5CHOHCOO)_3(H_2O)_2$ (7) 56

3.8 Synthese und röntgenographische Charakterisierung von Erbium-diaqua-chlorid-lactat-monohydrat $[Er(CH_3CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]Cl \cdot H_2O$ (8) 66

3.9 Synthese, röntgenographische Charakterisierung und thermischer Abbau von Erbium-diaqua-hydrogencitrat-dihydrogencitrat-dihydrat $Er[(HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25})]_2 (H_2O)_2 \cdot 2H_2O$ (9) 73

3.10 Synthese, röntgenographische Charakterisierung und thermischer Abbau von Hydroxonium-dimalatoerbat-dihydrat $[H_5O_2][Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]$ (10) 82

3.11 Versuch zur Darstellung und röntgenographische Charakterisierung eines Erbiumcitramalat-hydrats $Er_{0,33}(H_2O)_x[Er(OOCCH_2C(OH)(CH_3)COO)_2(H_2O)_2]$ (11) 90

3.12 IR-spektroskopische Untersuchungen an den Erbiumcarboxylaten 97

5. Zusammenfassung 102

6. Literaturverzeichnis 107

1. Einleitung

Carboxylate der Selten-Erd-Elemente sind seit Ende des 19ten Jahrhunderts bekannt. Kurz nach der Isolierung der Selten-Erd-Elemente sind die ersten Propionate und Butyrate synthetisiert worden [1-4]. Seitdem sind Salze aliphatischer Monocarbonsäuren wie z. B. Acetate und Formiate [5, 6], Dicarbonsäuren wie z. B. Malonate, Succinate und Phthalate [7-10] und Salze von Hydroxy-, Mono-, Di-, oder Poly-carbonsäuren, wie Mandelate, Malate, Salicylate oder Citrate [11-14] untersucht worden.

Trotz der Darstellung zahlreicher Selten-Erd-Carboxylate sind relativ wenige strukturell durch Einkristallstrukturuntersuchungen charakterisiert. Als Charakterisierungsmethoden wurden meistens IR- und NMR-Spektroskopie evl. in Kombination mit Elementaranalysen oder pulverdiffraktometrische Methoden angewendet. Die weitreichende Entwicklung der Methoden zur Strukturaufklärung von Feststoffen durch Einkristalluntersuchungen hat das Interesse geweckt, den strukturellen Aufbau dieser oder auch neuer komplexer Lanthanidcarboxylate genauer aufzuklären.

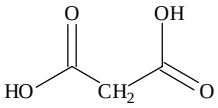
Nachdem Lanthanidcarboxylate langkettiger Monocarbonsäuren (Palmitin- und Stearinsäure) Anfang der sechziger Jahren untersucht wurden [15,16], gibt es auch ein industrielles Interesse für ihre katalytischen Eigenschaften: Nd-carboxylate langkettiger Carbonsäuren werden bei der Polymerisation von 1,4-Butadien eingesetzt, wobei überwiegend das cis-Polymer gebildet wird [17,18]. Ce-Carboxylate werden zur Schadstoffreduzierung in Abgasen verwendet [19, 20]. In der letzten Zeit hat die Darstellung neuer Lanthanidcarboxylate als mögliche poröse Materiallien großes technisches Interesse gewonnen. Deswegen sind auf diesem Gebiet mehrere Arbeiten veröffentlicht worden [21-27]. Folglich geht heute die Darstellung und strukturelle Charakterisierung neuer Lanthanidcarboxylate über das Interesse, neue Kenntnisse über die Koordinationschemie der Selten-Erd-Carboxylate zu gewinnen, hinaus.

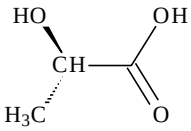
Auf dem Gebiet der Monocarbonsäuren sind besonders Selten-Erd-Salze der Acetate und Formiate recht gut charakterisiert [28-33]. Salze längerkettiger Monocarbonsäuren sind in der Literatur nur wenig repräsentiert [34, 35]. Mehrere Arbeiten sind veröffentlicht worden über die Strukturen der Lanthanidsalze der homologen Reihe der Dicarbonsäuren. Der größte Teil davon aber bezieht sich auf die Salze des ersten Vertreters dieser Reihe, der Oxalsäure, [36-41]. Mit dem zweiten Vertreter der gleichen homologen Reihe, der Malonsäure, sind vier Strukturen mit Nd und Eu bekannt [42-45]. Die weiteren Dicarbonsäuren (Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure) fokussieren das Interesse für die schon erwähnte Herstellung poröser Materiallien. Von den Seltenerd-Salzen der Hydroxycarbonsäuren ist bis auf die Struktur eines Praseodymmandelats [46] bis jetzt nichts bekannt.

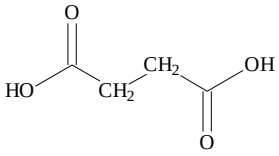
Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Darstellung und strukturellen Charakterisierung neuer Carboxylate des Erbiums, als ein Vertreter der, bezüglich des Radius, kleineren Selten-Erd-Kationen, wobei die charakteristische rosa Farbe seiner Salze das Unterscheiden von Produkten von eingesetzten Säuren erleichtert. Bis jetzt waren Erbiumsalze der Essig-

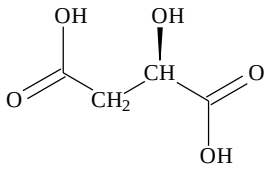
säure [47], Hydroxyessigsäure [48], Weinsäure [49] und Oxalsäure [50] bekannt. Da also relativ wenig bekannt war gab es eine große Auswahl an Carbonsäuren, die eingesetzt werden konnten. So ist es von Interesse, Carbonsäuren mit mehreren Carboxylgruppen, die eventuell auch andere O-haltige funktionelle Gruppen enthalten, z. B. Hydroxygruppen, wobei also mehrere potentielle Koordinationsstellen für das Lanthanidion zur Verfügung stehen, einzusetzen um zu untersuchen, wieweit das Koordinationsmuster oder der Vernetzungsgrad der Lanthanide dadurch beeinflußt wird. In diesem Zuge ist es von immer stärkerem Interesse, ob sich beim Einsatz dieser komplexe Anionen azentrische Kristallstrukturen bilden, die nicht - lineare optische Eigenschaften zeigen können. Schema 1.1 gibt einen Überblick über die eingesetzten Carbonsäuren.

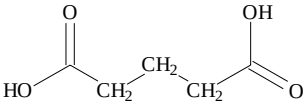
Schema 1.1: Schematische Darstellung der eingesetzten Carbonsäuren

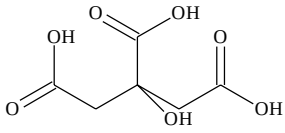
Malonsäure: 

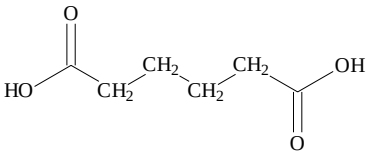
L-(+)-Milchsäure: 

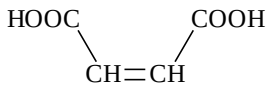
Bernsteinsäure: 

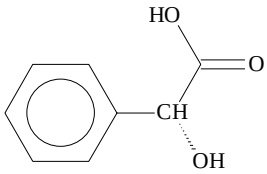
D-(+)-Äpfelsäure: 

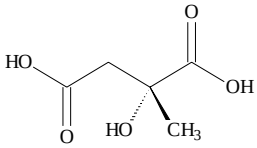
Glutarsäure: 

Zitronensäure: 

Adipinsäure: 

Maleinsäure: 

R-(-)-Mandelsäure: 

R-(-)-Citramalsäure: 

Synthese und Charakterisierung der neuen Erbiumcarboxylate wurde daraufhin ausgerichtet. Die neuen Verbindungen wurden mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Bei den meisten Verbindungen wurde die Rheinheit der Proben und Vollständigkeit der Reaktionen mit Hilfe pulverdiffraktometrischer Methoden und IR-Spektroskopie untersucht. Das thermische Verhalten einiger Verbindungen wurde mittels simultaner DTA/TG- Messung ermittelt.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Röntgenographische Methoden

2.1.1 Röntgendiffraktometrie an Pulvern

Zur Überprüfung der Reinheit von Kristallpulvern (Edukte sowie Syntheseprodukte) steht ein Transmissions-Diffraktometer STADI P (Stoe Automated Diffractometer for Powder, Fa. Stoe) mit Debye-Scherrer-Geometrie [51] zur Verfügung. Das Gerät ist mit einem Germanium-Monochromator für Cu-$K_{\alpha 1}$-Strahlung sowie mit einem ortsempfindlichen Proportionalzähler (PSD) ausgestattet, der eine gute Winkelauflösung und zuverlässige Intensitäten bei niedrigem Streustrahlhintergrund erzielt. Zur Bearbeitung der gewonnenen Meßdaten steht das Programm-Paket STOE-WinX-POW (Fa. Stoe) [52] zur Verfügung, mit dem die Meßdaten aufbereitet werden konnten.

2.1.2 Einkristallmethoden

Zur Bestimmung der Struktur unbekannter Verbindungen ist es notwendig, röntgendiffraktometrische Untersuchungen an Einkristallen vorzunehmen. Diese Methode basiert zum einen auf der in Kristallen vorliegenden dreidimensionalen Fernordnung und zum anderen darauf, daß die interatomaren Abstände von ca. 100-400 pm in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegen. Die Röntgenstrahlen werden durch Interferenz am Kristallgitter gebeugt und zu verschiedenen Raumrichtungen hin abgelenkt. Durch Vermessung der räumlichen Anordnung und Intensität dieser Reflexe ist es mittels geeigneter Rechnenprogramme möglich, auf die Lage der Atome im Kristallgitter zu schließen. Geeignete Einkristalle werden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt und in Markröhrchen (d = 0,1-0,3 mm) eingeschmolzen. Zur ersten Prüfung der Kristallqualität können Schwenkaufnahmen mit Hilfe einer Weissenberg-Kamera (Fa. Huber; Mo-Kα-Srahlung), dienen. Die Messung eines vollständigen Intensitätsdatensatzes erfolgt anschließend auf einem Imaging- Platte-Diffraktometer-System, IPDS, (Fa. STOE). Mit Hilfe des IPDS läßt sich ein Einkristall mit einer Meßzeit von ca. 12 h wesentlich schneller vermessen als mit den früher verwendeten Vierkreisdiffraktometern. Die Röntgenreflexe werden während der drei bis siebenminütigen Belichtungszeit auf einer Bildplatte in Form von Farbzentren gespeichert, deren röntgensensitive Schicht Bariumbromidfluorid enthält, welches mit Eu^{3+} dotiert ist. Durch Anregung mit einem Helium-/Neon-Laser werden die Farbzentren zur Photoemission angeregt und damit ausgelesen. Nach jeder Eizelmessung wird der Kristall um eine Orientierungsachse um 2° gedreht. Zur Strukturbestimmung und -verfeinerung aus den Datensätzen werden Computerprogramme herangezogen, die mit Hilfe Direkter Methoden [53-55] die Intensitäten in Elektronendichten umrechnen und das erhaltene Strukturbild über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinern (Programme SHELXS-96 [56] und SHELXL-96 [57]). Die Richtigkeit der bestimmten Struktur wird schließlich durch Gütefaktoren (R-Wer-

te, GooF) belegt. Der Intensitätsdatensatz wird anschließend nach einer Kristalltgestallt-Optimierung einer numerischen Absorptionskorrektur (Programme X-Red [58] und X-Shape [59]) unterworfen.

2.2 Thermoanalyse

Unter dem Begriff Thermoanalyse faßt man eine Reihe von Methoden zusammen, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften eines Stoffes oder Stoffgemisches als Funktion der Temperatur verfolgt werden [60, 61].

2.2.1 Thermogravimetrie (TG)

Themische Zersetzungsreaktionen und Abbauprozesse von Substanzen, bei denen flüchtige Komponenten freigesetzt werden, also einen Gewichtsverlust der eingesetzten Substanz verursachen, sind das Einsatzfeld der Thermogravimetrie. Hierbei wird die relative Gewichtsabnahme der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur, die über ein vorgewältes Programm gesteuert wird, mittels einer Mikrowaage verfolgt und registriert. Sind Molekulargewicht der Probe und eingewogene Masse bekannt, kann man jeder Stufe der TG-Kurve eine Äquivalentmasse zuordnen und so Hinweise auf den Zersetzungsmechanismus erhalten.

2.2.2 Differenzthermoanalyse (DTA)

Die Differenzthermoanalyse ist ein Verfahren, mit dem man in Stoffen unter Temperatureinfluß ablaufende Prozesse wie z. B. Phasenübergänge oder Enthalpieänderungen bei chemischen Reaktionen erfassen kann. Die Messung erfolgt derart, daß die Probe und eine Referenzsubstanz (z. B. Korund) in der gleichen Umgebung und sychron einem Temperaturprogramm unterzogen werden. Die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Substanzen wird als Funktion der Temperatur der Vergleichssubstanz oder der Zeit aufgetragen. Unterliegt die Probe einer Veränderung, so weicht ihre Temperatur von der Referenzsubstanz ab. Ist sie größer, so findet ein exothermer Vorgang statt, bleibt die Probe hinter dem Temperaturprogramm zurück, ist der Vorgang endotherm. Der Beginn der jeweiligen Umwandlung läßt sich graphisch leicht aus der Kurve ermitteln.

2.3 Infrarot-Spektroskopie

Eine weitere in Einzelfällen unverzichtbare Untersuchungsmethode von Festkörpern stellt die Infrarot-Spektroskopie [62] dar, die im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich zur Charakterisierung funktioneller Gruppen wie Carboxy- und Hydroxygruppen verwendet wird.
Die Anregung von Molekülschwingungen erfolgt durch Absorption elektromagnetischer Strah-

lung. Eine Schwingungsbande ist IR-aktiv, wenn sich während der Schwingung das molekulare Dipolmoment ändert. Die Anzahl der Schwingungsfreiheitssgrade (n) berechnet sich für ein nicht lineares Molekül mit N Atomen zu n = 3N - 6, wobei 6 die Summe der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade darstellt. Aufgrund der Punktgruppe des Moleküls können den Normalschwingungen Valenz- sowie Deformationsschwingungen zugeordnet werden.

2.4 Verwendete Computerprogramme

DIAMOND 2.1 [63]	Visualisierungsprogramm für Kristallstrukturen
SHELXS-96 [56]	Strukturbestimmung durch Direkte Methoden bzw. Patterson-Synthese
SHELXL-96 [57]	Strukturverfeinerung auf Basis der F^2-Werte mit „non-linear-least-squares“-Methoden
X-RED [58]	Datenreduktion für Einkristalldiffraktometerdaten
X-SHAPE [59]	Kristallgestalltoptimierung
VISUAL X^{POW} [52]	Indizierung der Gitterparameterverfeinerung von Pulverdiffraktometerdaten
PLATON [64]	Programmpaket zur geometrischen Auswertung von Struktur daten

3. Spezieller Teil

Nomenklatur der Koordinationsweisen der Carboxylatgruppen [65]

Um die verwendete Nomenklatur in der Kristallstrukturbeschreibung besser zu verstehen, werden die unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten der Carboxylatgruppe mit der dazugehörigen Nomenklatur in der Folge zusammengestellt.

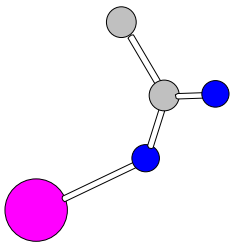
Unidentate-Koordination: einzähnige Koordination eines Sauerstoffatoms der Carboxylatgruppe an ein Zentralatom.

Bidentate-chelating-Koordination: beide Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe greifen zweizähnig an das gleiche Zentralatom an.

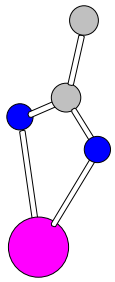
Bidentate-bridging-Koordination: jedes Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe koordiniert jeweils an einem anderen Zentralatom.

Tridentate-bridging-Koordination [66] : die Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe greifen chelatisierend an ein Zentralatom an; eines der Sauerstoffatome aber bildet zusätzlich eine Verknüpfung zu einem weiteren Zentralatom.

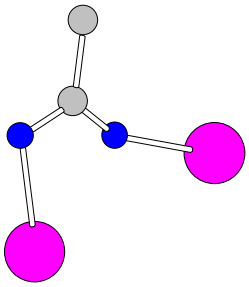
Unidentate



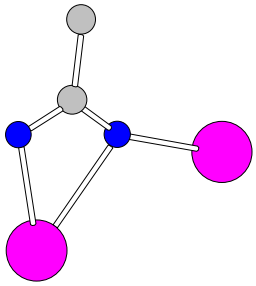
Bidentate-chelating



Bidentate-bridging



Tridentate-bridging



3.1. Synthese, röntgenographische Charakterisierung und thermischer Abbau von Dierbium-pentaaqua-trimalonat-dihydrat $Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$ (1)

Als Ausgangsstoffe zur Darstellung von **(1)** wurden $Er(OH)_3$ und Malonsäure eingesetzt. $Er(OH)_3$ wurde kurz zuvor aus Er_2O_3 hergestellt: In eine salzsaure Lösung von Er_2O_3 wurde Ammoniakwasser bis zur alkalischen Reaktion gegeben, wobei $Er(OH)_3$ ausfiel. Der Niederschlag wurde solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis im Filtrat kein Chlorid mehr nachzuweisen war. Das frischgefällte $Er(OH)_3$ wurde in einer wäßrigen Lösung von Malonsäure im Molverhältnis 1:3 gelöst. Beim isothermen Verdunsten bildeten sich nach einigen Tagen Kristalle der Zusammensetzung $Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$. Die Reinheit des Produktes wurde mit Hilfe von pulverdiffraktometrischen Methoden überprüft (Abb.1.1).

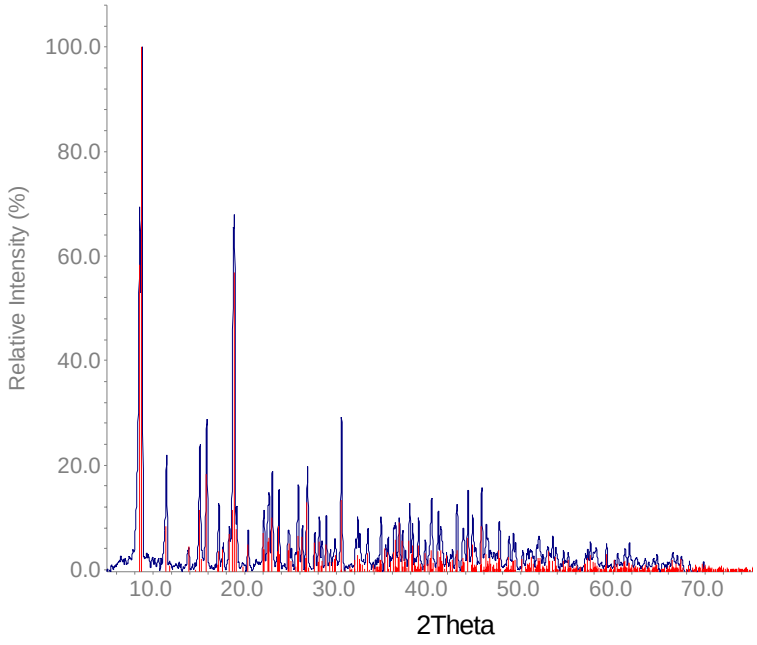


Abb. 1.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von $Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$ (blau); Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (rot).

Ein geeigneter Einkristall aus dem Reaktionsansatz wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und ein Intensitätsdatensatz mit Hilfe eines Einkristalldiffraktometers aufgenommen. Die Verbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pnma (Nr. 62) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Daten zur Strukturbestimmung befinden sich in Tabelle 1-1. Mit Hilfe des Programms SHELXS-96 unter Verwendung direkter Methoden konnten die Er-Lagen ermittelt werden. Die O- und C-Lagen wurden durch sukzessive

Differenzfouriersynthesen erhalten und unter Einbeziehung anisotroper Temperaturfaktoren verfeinert. Die H-Lagen ließen sich durch anschließende Differenzfouriersynthesen bestimmen, mit Ausnahme der vom Kristallwasser O12 und den Koordinationswassermolekülen O1 und O10. Die Struktur ist isotyp zu der entsprechenden, bereits bekannten Eu-Verbindung (a = 1222,0 pm, b = 810,0 pm, c = 2054,5 pm, Z = 4) [44].

In der Kristallstruktur existieren zwei kristallographisch unterschiedliche Erbiumatome, Er1 und Er2 . Sie sind auf der Spiegelebene gemäß der Position 4c lokalisiert (Tab. 1-2). Er1 ist von acht Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 1.2). Es bildet ein verzerrtes quadratisches Antiprisma mit Er-O-Abständen zwischen 231 und 238 pm. Der Mittelwert beträgt 234 pm; dies steht im Einklang mit dem durchschnittlichen Ln-O-Abstand, der für andere Strukturen mit einer achtfachen Sauerstoff-Koordination gefunden wurde, unter der Voraussetzung, daß der Ionenradius der Seltenererdionen dem Erbium sehr ähnlich ist [67-69]. Zwei Sauerstoffatome (O1, O5) in der Umgebung von Er1 stammen aus den Koordinationswassermolekülen. Die restlichen sechs Sauerstoffatome gehören vier unterschiedlichen Malonationen an. Zwei symmetrieäquivalente Malonationen verknüpfen durch bidentate-bridging-Koordination (O3, O9, O3´, O9´) Er1 mit jeweils einem Er2. Ein weiteres Malonation verknüpft mit seinen beiden Carboxylatgruppen (O2, O6, O2´, O6´) Er1 ebenfalls durch bidentate-bridging-Koordination mit zwei weiteren Er2-Atomen. Das vierte Malonation koordiniert mit beiden Carboxylatgruppen unidentate an Er1 (O4, O4´). Die Koordinationssphäre von Er2 (Abb. 1.3) entspricht der von Er1 mit Ausnahme des Fehlens der unidentate-bindenden Malonsäure, an deren Stelle sich ein zusätzliches Wassermolekül befindet, was zu einer verringerten Koordinationszahl von sieben führt. Damit bildet sich ein einfach überkapptes trigonales Pris-

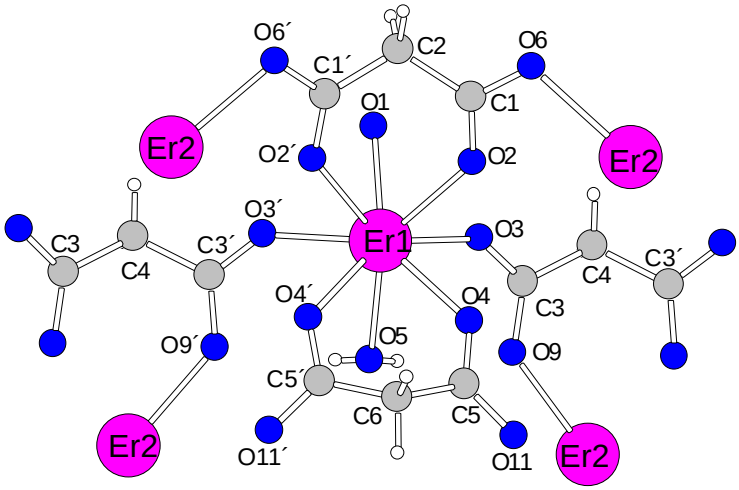


Abb. 1.2: Koordinationssphäre um Er1 in $Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$

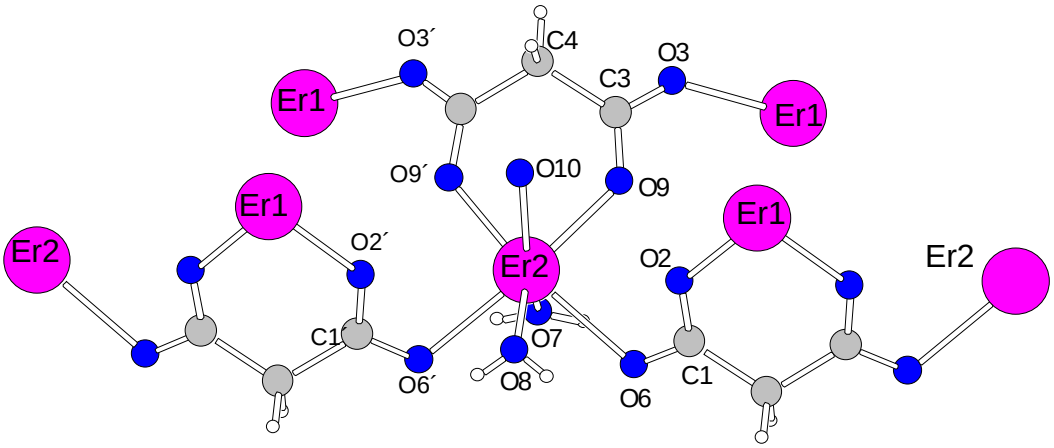


Abb.1.3: Koordinationssphäre um Er2 in $Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$

ma als Koordinationspolyeder mit Er-O-Abständen zwischen 230 und 236 pm. Alle drei kristallographisch unterschiedlichen Malonationen bilden mit dem entsprechenden Erbiumion einen Sechsring, wobei zwei (C1-C2-C1 und C3-C4-C3) in der Wannenkonformation und der dritte (C5-C6-C5) in der Sesselkonformation vorliegen (Abb. 1.4). In der entsprechenden Eu-Verbindung koordinieren an Eu2 zwei zusätzliche Sauerstoffatome, weil die Carboxylatgruppen O2-C1-O6 nicht durch bindetate- sondern durch tridetate-Bindung an das Metallatom koordinieren, was aber keinen Einfluss auf die Symmetrie der Kristallstruktur hat.

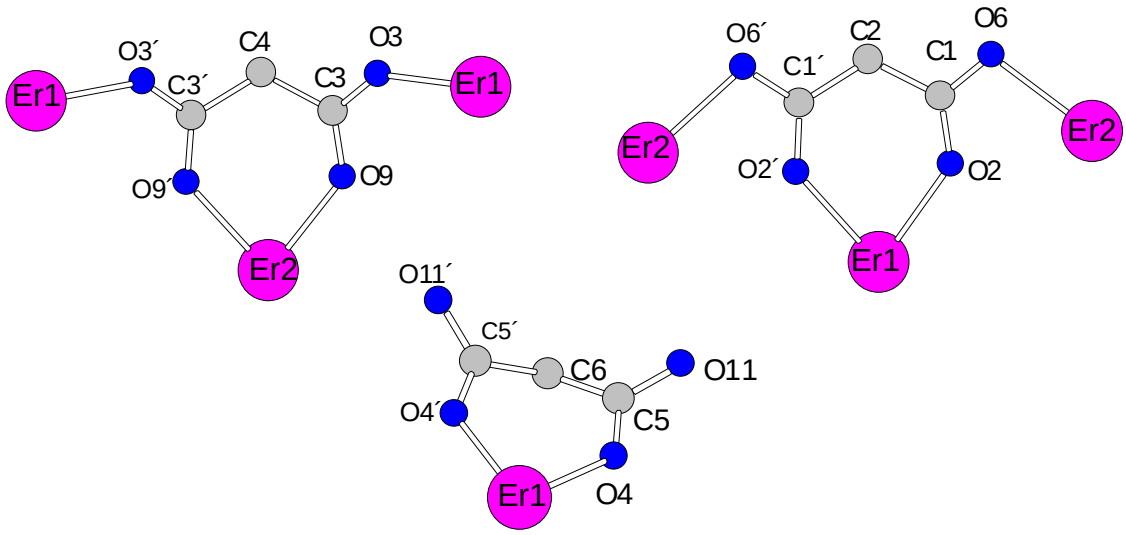


Abb. 1.4: Verknüpfungsmuster der Malonationen in der Kristallstruktur von **(1)**

Die Struktur der Malonationen weicht kaum von der einer „idealen“ Malonatgruppe ab. Die Winkel O-C-O liegen mit 121,2° bis 123,6° relativ nahe dem idealen C(sp^2)-Winkel von 120°. Auch die C-O- und C-C-Abstände mit 124,4 bis 126,9 pm bzw. 151,6 bis 152,8 pm entsprechen den erwarteten Werten (vgl. Tab. 1-4). Der kürzeste Er-Er-Abstand innerhalb der Schichten ist 495,3 pm. Das Koordinationsmuster von Er1 und Er2 führt zur Bildung von Schichten parallel (001) (Abb. 1.5). Die Schichten sind 344 pm (Abstand zwischen H2B und O8) voneinander entfernt. In diesem Zwischenraum ist das Kristallwasser, O12 , lokalisiert. Es gibt Wasserstoffbrücken, zum Teil potentielle (da einige Wasserstofflagen nicht bestimmt werden konnten), sowohl innerhalb als auch zwischen den Schichten, welche zur Stabilität der Kristallstruktur beitragen (Abb. 1.5). Sie bilden sich zwischen Koordinationswassermolekülen und Carboxylatsauerstoffatomen (O10···O4, O9···H5-O5, O11···H7-O7), Kristallwasser- und Koordinationswassermolekülen (O12···H8-O8, O12···O1) und schließlich zwischen Kristallwassermolekülen und Carboxylatsauerstoffatomen (O12···O11) (Abb.1.6) aus. Die Bindungslängen der Wasserstoffbrücken liegen zwischen 273 und 284 pm bei Winkeln zwischen 153,5° und 172,3° (Tabelle 1-5).

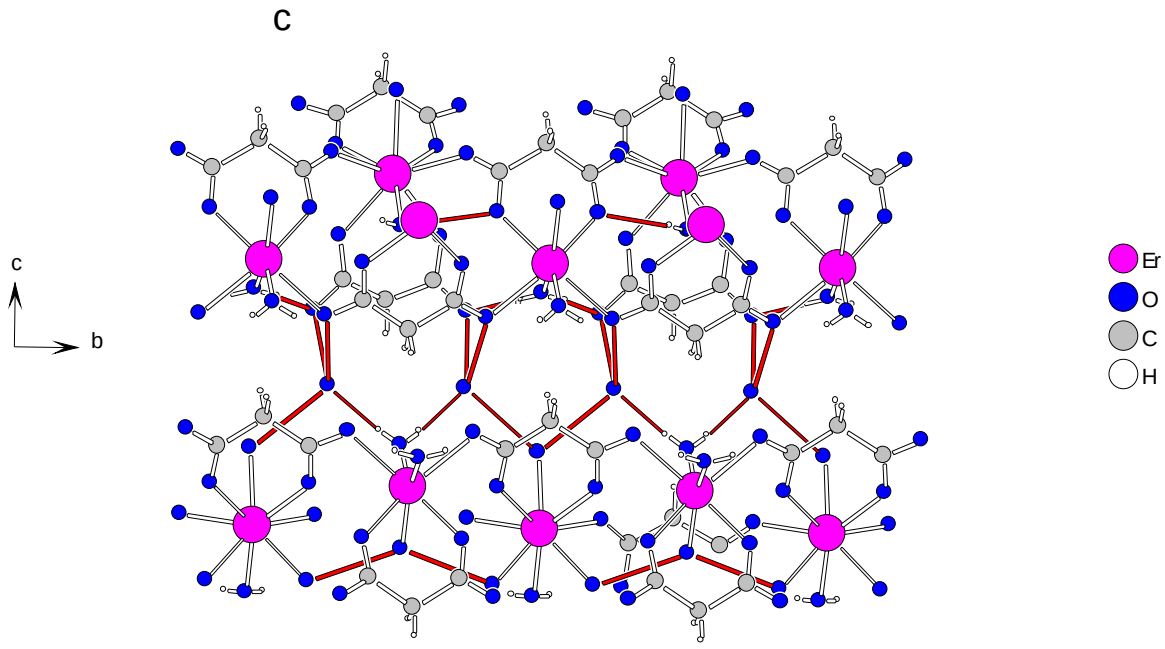
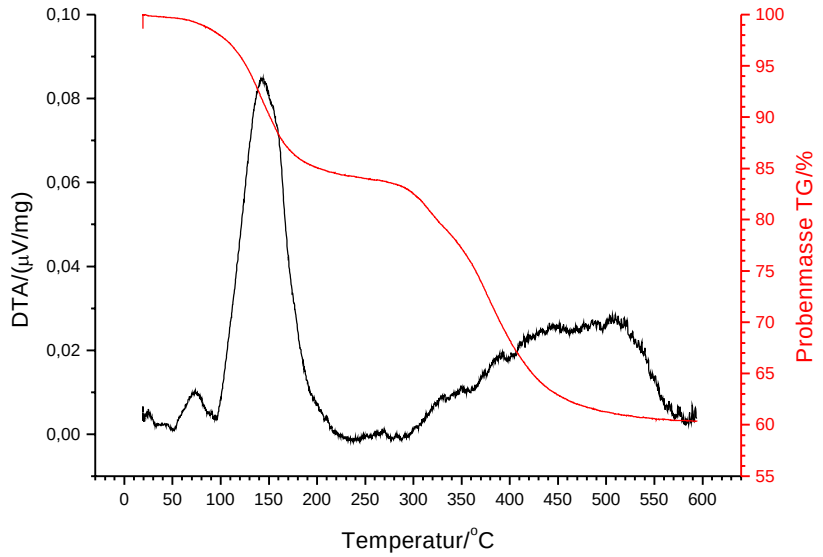


Abb. 1.5: Schichten parallel (001) mit den Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von in $Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$

Thermischer Abbau von $Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$



Mit 19,3 mg $Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$ wurde eine simultane DTA/TG-Messung in einem Argonstrom von 60ml/min von Raumtemperatur auf 600° C mit einer Heizrate von 2° C/min ausgeführt. Es handelt sich um einen thermischen Zerfall in drei Stufen, wobei die simultan aufgenommene DTA zeigt, daß alle Prozesse endotherm verlaufen. Ab etwa 50° C wird in geringem Maße an der Probe anhaftendes Wasser abgegeben (< 2%). Die ersten beiden Schritte der Zersetzung sind nicht aufgelöst, d. h. im Verlauf der TG findet sich nur eine Stufe, der Verlauf der DTA zeigt den zweiten Zersetzungsschritt jedoch in einer Schulter des ersten Zersetzungspeaks. Bis 200° C findet insgesamt ein Masseverlust von 15,6% statt. Dies entspricht der Abgabe des gesamten Koordinations- und Kristallwassers des Salzes (berechnet: 16,1%). Bei thermogravimetrischen Untersuchungen analoger Verbindungen von Scandium und Cer wurde ebenfalls die kontinuerliche Abgabe aller Wassermolüle beobachtet [70]. Ab ca. 300° C fängt der Abbau des Carboxylats an; der Zerfall läuft nicht spontan, sondern schleichend über mindenstens 100° C. Dabei findet eine Massenabnahme von 24,9% statt, was rechnerisch drei CO_2- und drei Wassermolekülen entpricht (25,2%). Die Endmasse entspricht 60% der Probenmasse. Als mögliches Endprodukt der thermischen Zersetzung bietet sich $Er_2O_2CO_3$ an (berechnet: 58,8%), dessen Bruttozusammensetzung für Seltenerd-Elemente bekannt ist [71-74]. Da das Endprodukt röntgenamorph war, ist eine genaue Aussage nicht möglich.

Tabelle 1-1: Kristallographische Daten von $Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$

Summenformel	$Er_2 C_9 O_{19} H_{20}$
Molmasse [g/mol]	766,61
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Meßtemperatur [K]	293
Verwendete Strahlung, Mo-Kα [pm]	71,073 (Graphit - Monochromator)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten [pm]	a =1209,2(1)
	b =808,79(7)
	c =2012,2(3)
Zellvolumen10^6 [pm^3]	1968,0(3)
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2,587
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	8,167
F(000)	1448
Meßbereich	$3{,}92^\circ < 2\theta < 53^\circ$
Indexbereich	$-18 \le h \le 18$
	$-10 \le k \le 12$
	$-30 \le l \le 30$
Gemessene Reflexe	37475
davon symmetrieunabhängig	2191
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	1779
Daten / Parameter	2191 / 184
Interner R-Wert	0,0986
Goodness-of-fit (F^2)	1,032
R -Werte ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	R1=0,0299, wR2=0,0656
R-Werte (alle Daten)	R1=0,0416, wR2=0,0681
Verwendete Programme	SHELXS-96 / SHELXL-96

Tabelle 1-2: Lageparameter, Wyckofflagen und äquivalente Temperaturfaktoren $U_{eq}[10^{-1}/pm^2]$ von $Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$**

	Wyckofflagen	x /a	y /b	z/c	U_{eq}
Er1	4c	0,71933(3)	1/4	0,30084(2)	23,7(1)
Er2	4c	0,00713(3)	1/4	0,84178(2)	25,5(1)
O1	4c	0,7754(5)	1/4	0,4136(3)	37(2)
O2	8d	0,5849(3)	0,0763(5)	0,3504(2)	29(1)
O3	8d	0,8228(4)	0,0146(5)	0,3231(2)	35(1)
O4	8d	0,6546(4)	0,0742(5)	0,2190(2)	34(1)
O5	4c	0,8602(7)	1/4	0,2180(5)	48(2)
O6	8d	0,0428(4)	0,0294(5)	0,9156(2)	35(1)
O7	4c	0,1947(5)	1/4	0,8688(4)	45(2)
O8	4c	0,8516(6)	1/4	0,9115(4)	41(2)
O9	8d	0,0817(3)	0,0743(5)	0,7638(2)	33(1)
O10	4c	0,8640(7)	1/4	0,7657(5)	35(2)
O11	8d	0,6474(5)	0,9834(7)	0,1153(3)	53(1)
C1	8d	0,5170(4)	0,0910(7)	0,3973(3)	27(1)
C2	4c	0,5064(8)	1/4	0,4371(5)	33(2)
C3	8d	0,8790(4)	0,9087(7)	0,2940(3)	28(1)
C4	4c	0,9060(7)	3/4	0,3328(5)	30(2)
C5	8d	0,6311(5)	0,919(8)	0,1581(3)	30(1)
C6	4c	0,5752(9)	1/4	0,1352(5)	38(2)
H2A	4c	0,4387(7)	1/4	0,459(4)	12(2)*
H2B	4c	0,5668(10)	1/4	0,4767(6)	56(3)*
H4A	4c	0,9980(7)	3/4	0,3430(5)	32(3)*
H4B	4c	0,8822(9)	3/4	0,3747(6)	44(3)*
H5	8d	0,8925(8)	0,1819(13)	0,2218(6)	91(4)*
H6A	4c	0,4794(13)	1/4	0,1370(8)	95(5)*
H6B	4c	0,5830(13)	1/4	0,0861(8)	95(5)*
H7	8d	0,2350(6)	0,1607(9)	0,8753(4)	35(2)*
H8	8d	0,8258(10)	0,1782(16)	0,9336(7)	140(6)*
H10	4c	0,8403(12)	1/4	0,0466(7)	46(5)*

* isotroper Temperaturfaktor für H-Atome

** $U_{eq} = 1/3\ (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ [74]

Tabelle 1-3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-1}/pm^2] für $Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er1	25,6(2)	18,0(2)	27,5(2)	0	4,2(2)	0
Er2	24,9(2)	20,9(2)	30,9(2)	0	2,0(2)	0
O1	47(4)	33(3)	31(3)	0	-6(3)	0
O2	29(2)	25(2)	33(2)	-2(2)	6(2)	-3(2)
O3	38(2)	27(2)	39(3)	-3(2)	7(2)	13(2)
O4	47(2)	21(2)	32(2)	0(2)	-2(2)	-5(2)
O5	49(4)	27(4)	67(6)	0	31(4)	0
O6	39(2)	23(2)	42(3)	2(2)	-9(2)	-6(2)
O7	23(3)	25(3)	87(6)	0	-5(3)	0
O8	35(3)	41(4)	48(4)	0	6(3)	0
O9	41(2)	23(2)	36(3)	-1(2)	12(2)	2(2)
O10	33(4)	35(4)	37(4)	0	-8(3)	0
O11	75(3)	45(3)	40(3)	-13(3)	-11(3)	20(3)
O12	102(5)	63(4)	55(4)	-3(3)	0(4)	-9(4)
C1	28(3)	23(3)	29(3)	4(2)	-4(2)	5(2)
C2	41(5)	26(4)	32(5)	0	15(4)	0
C3	24(3)	18(3)	40(4)	-3(2)	-3(3)	-3(2)
C4	31(4)	21(4)	38(5)	0	-1(4)	0
C5	30(3)	29(3)	32(3)	1(3)	0(2)	-4(2)
C6	48(6)	26(4)	40(6)	0	-14(5)	0

Tabelle 1-4: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$

Er1-O1	235,9(7)	O2-C1-O6	121,2(5)
-O2	236,8(4) 2x	O3-C3-O9	124,4(6)
-O3	232,2(4) 2x	O11-C5-O4	123,6(6)
-O4	231,5(5) 2x	C1-C2-C1	115,6(7)
-O5	238,7(8)	C3-C4-C3	113,2(7)
Er2-O6	236,2(5) 2x	C5-C6-C5	114,8(8)
-O7	233,1(7)		
-O8	234,5(8)		
-O9	230,2(4) 2x		
-O10	231,1(9)		
O2-C1	125,6(7)		
O6-C1	126,9(7)		
O3-C3	124,4(8)		
O9-C3	126,4(7)		
O4-C5	126,5(7)		
O11-C5	124,5(8)		
C1-C2	152,1(8)		
C3-C4	153,9(8)		
C5-C6	151,6(8)		

Tabelle 1-5: Abstände für z. T. potentielle Wasserstoffbrücken zwischen und innerhalb der Schichten in $Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$

O1 ··· O12	278 pm	
O4 ··· O10	280 pm	
O6 ··· O12	284 pm	
O9 ··· H5-O5	212 pm ··· 279 pm	153,5°
O11 ··· H7-O7	185 pm ··· 273 pm	163,2°
O11 ··· O12	280 pm	
O12 ··· H8-O8	172 pm ··· 277 pm	172,3°

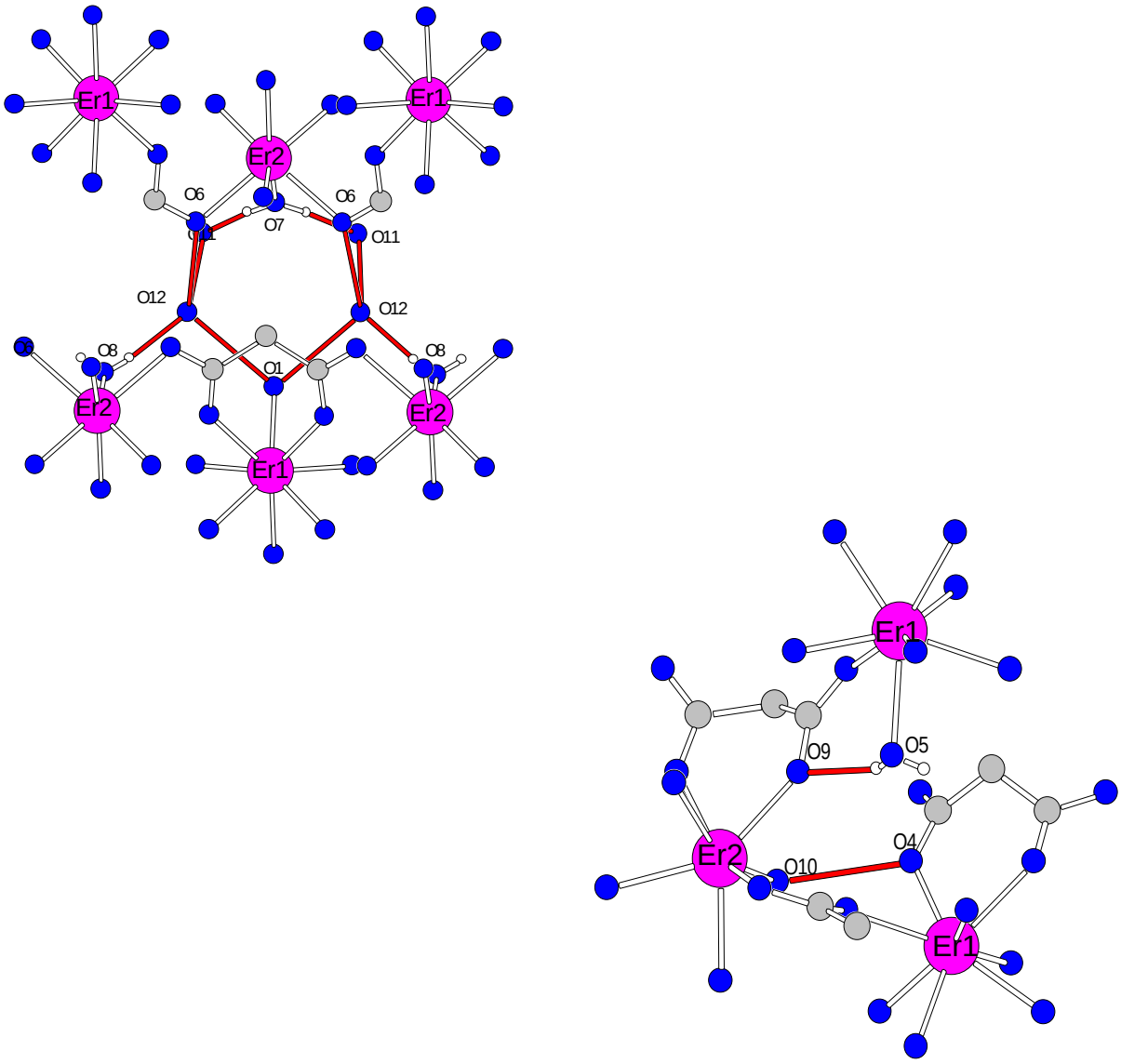


Abb. 1.6: Die Abstände aus Tab. 1-5 sind in den Abbildungen verdeutlicht

3.2 Synthese und röntgenographische Charakterisierung von Dierbium-tetraaqua-trisuccinat-hexahydrat $Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \cdot 6H_2O$ (2)

In einer wässrigen Lösung von 0,24 g (2 mmol) Bernsteinsäure in 20 ml H_2O (pH = 3,5) wurde frisch gefälltes $Er(OH)_3$ in Molverhältnis 3:1 unter ständigem Rühren gelöst. Bei langsamem Verdunsten bei Raumtemperatur bildeten sich innerhalb von etwa fünf Tagen rosafarbene Kristalle der Zusammensetzung $Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \cdot 6H_2O$. Die Reinheit des Produktes wurde mit Hilfe von pulverdiffraktometrischen Methoden überprüft (Abb.2.1).

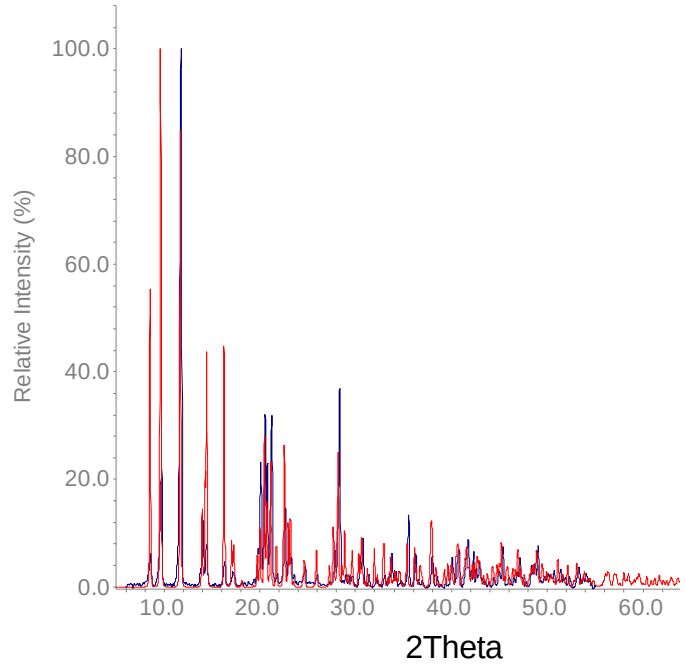


Abb. 2.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von $Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \cdot 6H_2O$; Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm.

Unter dem Polarisationsmikroskop wurde aus dem Reaktionsansatz ein geeigneter Kristall für die Messung auf dem IPDS ausgewählt.
$Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \cdot 6H_2O$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1(Nr. 2) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Daten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 2-1 zusammengestellt. Die Schweratome konnten mit dem Programm SHELXS-96 mit Hilfe direkter Methoden lokalisiert werden. Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wurden schrittweise aus den Differenzfourier-Karten eingelesen und verfeinert. Die Wasserstoffatome H4B und H9A mußten mit dem Befehl “AFIX” an den aus der Differenzfourier-Karte ermittelten Positionen “festgehalten” werden. In der Kristallstruktur ist das Erbiumatom von neun Sauerstoffatomen umgeben. Es resultiert ein stark verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Prisma (Abb. 2.2). Zwei von den Sauerstoffatomen (O1, O4) stammen aus

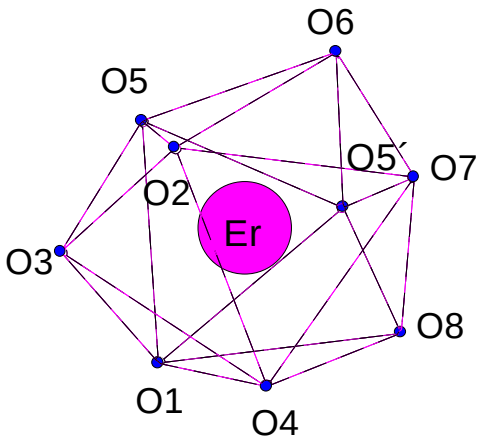


Abb. 2.2: Koordinationspolyeder um das Erbiumkation von **(2)**

Koordinationswassermolekülen (Abb.2.2). Drei weitere Sauerstoffatome, (O5, O5´ und O8) gehören zwei tridentate-bridging-Koordinationen unterschiedlicher Succinationen, die in einer pseudo-cis-Konfiguration vorliegen, an. Diese verbrücken zwei Erbiumatome zu einem Dimer (Abb. 2.3). Die anderen zwei Carboxylatgruppen dieser Succinationen (O6, O7) koordinieren bidentate-chelating an die Erbiumatome benachbarter Dimere und verknüpfen sie zu Bändern entlang [100] (Abb. 2.4).

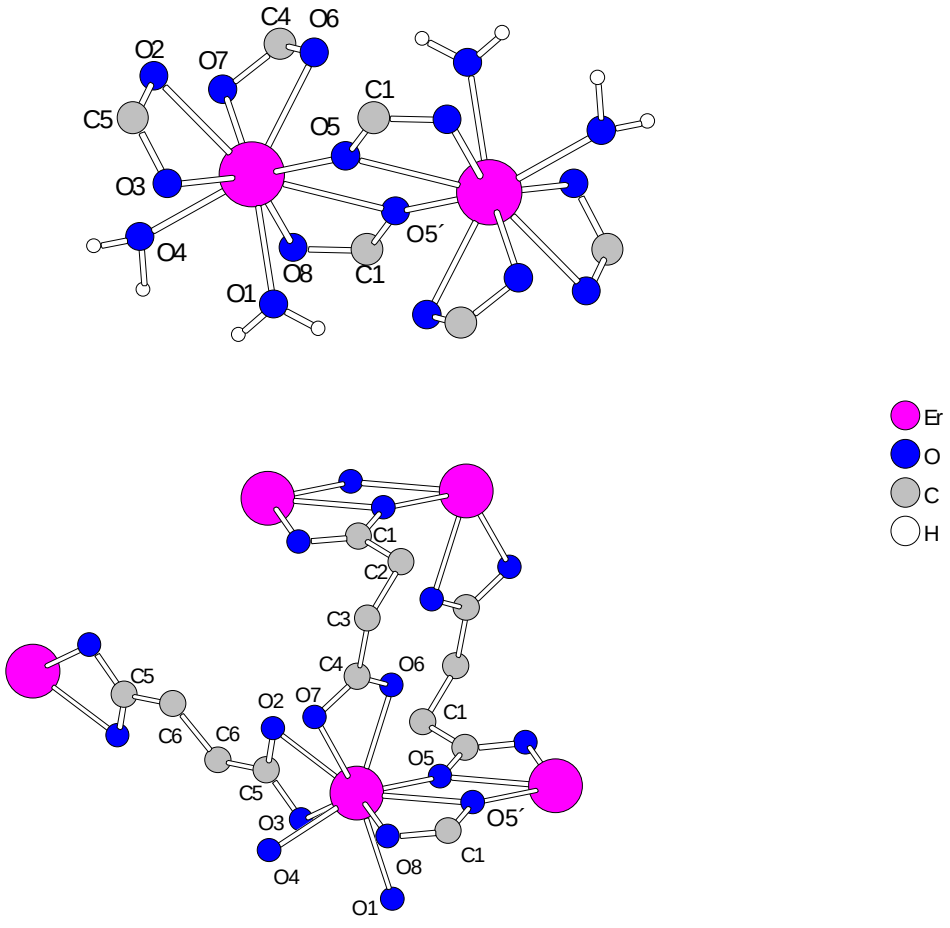


Abb. 2.3: Koordinationssphäre und Verknüpfungen der Er^{3+}-Ionen in $Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \cdot 6H_2O$

Die Bänder werden durch eine vierte Succinatgruppe, die in einer pseudo-trans-Konfiguration vorliegt und bidentate-chelating (O2, O3) an die Erbiumatome koordiniert, zu Schichten parallel (010) verknüpft (Abb. 2.4).

Die Abstände vom Zentralatom zu den Sauerstoffatomen liegen im Intervall von 232,0 bis 260,9 pm, der Mittelwert ist 241,7 pm. Die Abstände vom Erbiumatom zu den Koordinationswassermolekülen gehören zu den kürzesten Abständen (232 und 236 pm). Die verbrückende Koordination Er^{3+}-O5´ stellt dabei mit 260,9 pm den größten Abstand dar. Die Carboxyl-C-Atome haben Bindungswinkel von annähernd 120° (117,8° und 119,1°) und die Bindungslängen von 125,6 - 128,3 pm für C-O und 149,4 - 152,6 pm für C-C entsprechen den Erfahrungswerten (vgl. Tab. 2-4). Den kürzesten Abstand zueinander haben die Er^{3+}-Ionen innerhalb der Dimeren, er beträgt 412,9 pm.

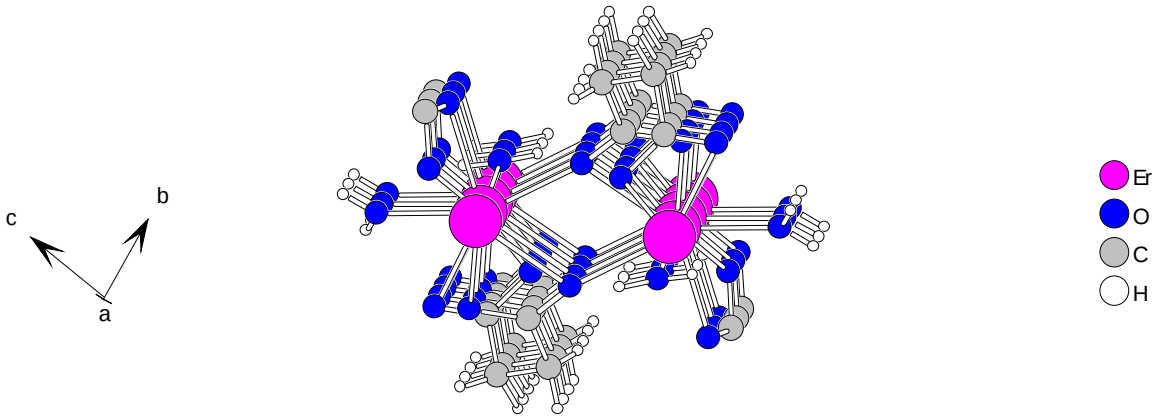


Abb. 2.4: Verknüpfung der Dimeren zu Bändern entlang [100] in $Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \cdot 6H_2O$

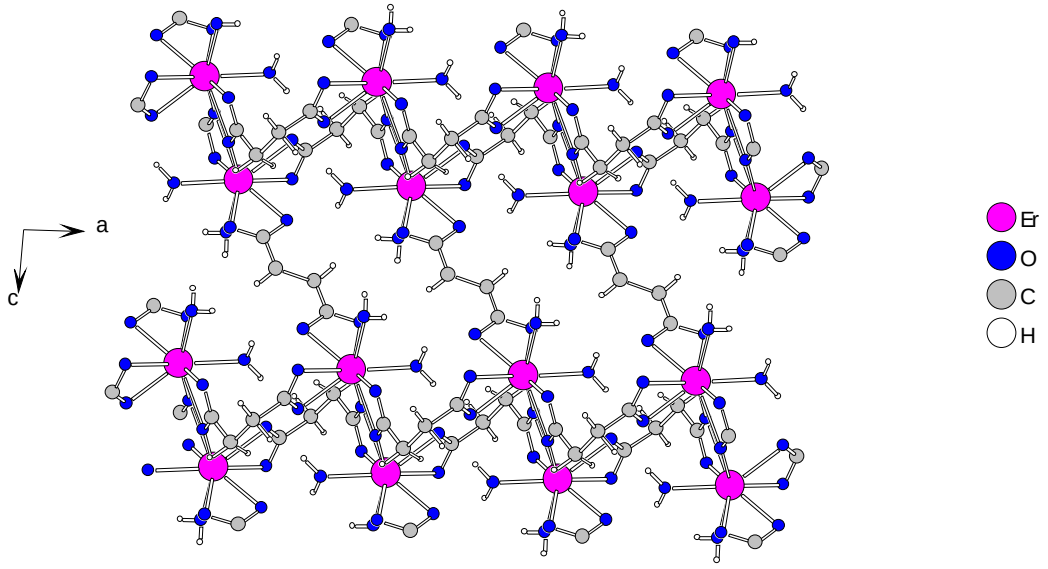


Abb.2.5: Ausschnitt einer Schicht in der Kristallstruktur von $Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \cdot 6H_2O$ parallel (010)

In der Kristallstruktur gibt es zwei kristallographisch unabhängige Succinationen. Die Succinatgruppe C1-C2-C3-C4 liegt in zwei Ebenen und der Diederwinkel beträgt 63,9°. Die Succinatgruppe C5-C6-C6-C5 ist näherungsweise planar und liegt in der (010)-Ebene, wie die perspektivische Darstellung der Elementarzelle in Abbildung 2.6 zeigt. Der Abstand zwischen entsprechenden Succinatgruppen benachbarter Schichten entspricht der Gitterkonstante b (982,5 pm). In diesem Raum ist alles Kristallwasser lokalisiert. Abbildung 2.6 zeigt, wie die Schichten durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kristallwassermolekülen, Koordinationswassermolekülen und Carboxylatsauerstoffatomen verbunden sind. Folgende Wasserstoffbrücken sind in der Kristallstruktur festzustellen (Tab.2-6, Abb.2.7):

O6 ··· H1B-O1 zwischen Koordinationswasser und Carboxylatsauerstoffatomen (innerhalb der Schichten),

O3 ··· H10A-O10, O11-H11··· O7, O2 ··· H9B-O9 zwischen Kristallwassermolekülen und Carboxylatsauerstoffatomen,

O10 ··· H4A-O4 zwischen Kristallwasser- und Koordinationswassermolekülen und

O10 ··· H9A-O9, O11 ··· H10B-O10 zwischen den Kristallwassermolekülen

Die O ···H-O Abstände sind zwischen 275,0 und 328,4 pm lang bei Winkeln zwischen 144,2° und 170,5°.

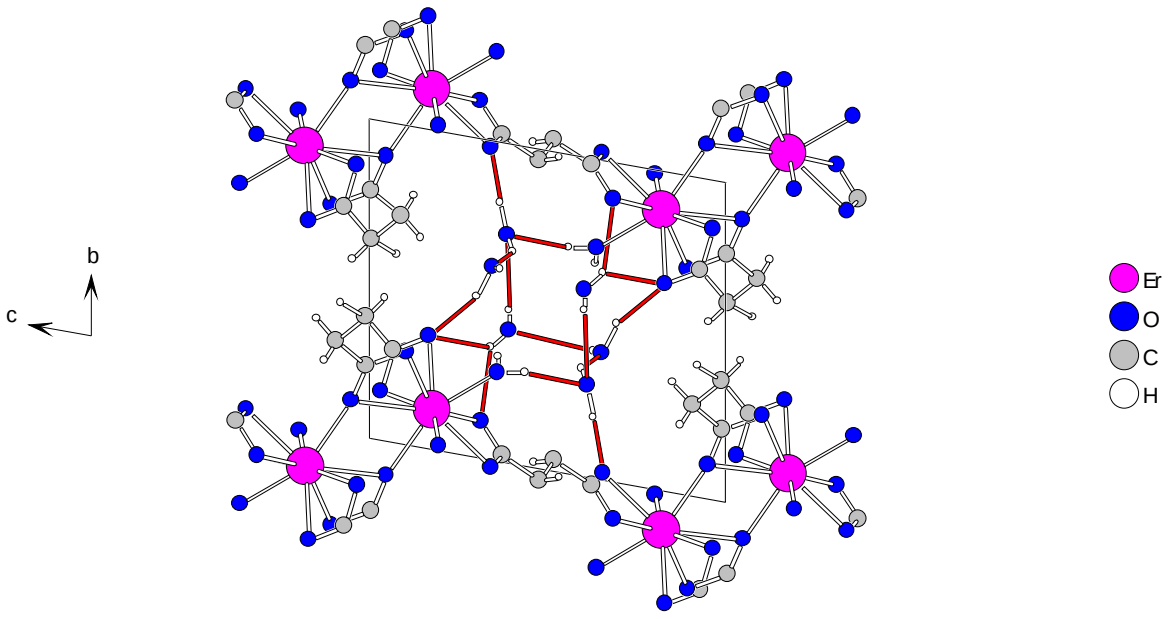


Abb. 2.6: Projektion der Kristallstruktur von **(2)** auf die (100)-Ebene zur Verdeutlichung des Wasserstoffbrückensystems

Tabelle 2-1: Kristallographische Daten von $Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \cdot 6H_2O$

Summenformel	$Er_2C_{12}O_{22}H_{32}$
Molmasse [g/mol]	862,90
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Meßtemperatur [K]	293
Verwendete Strahlung, Mo-Kα [pm]	71,073 (Graphit - Monochromator)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)
Gitterkonstanten [pm]	a =654,3(1) α = 80,27(2)º
	b =982,5(2) β = 89,80(2)º
	c =1051,5(2) γ = 71,45(2)º
Zellvolumen10^6 [pm^3]	630,6(2)
Zahl der Formeleinheiten	1
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2,272
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	6,703
F(000)	416
Meßbereich	5,38º < 2θ < 54º
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7
	-12 ≤ k ≤ 12
	-13 ≤ l ≤ 13
Gemessene Reflexe	7023
davon symmetrieunabhängig	2580
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	2333
Daten / Parameter	2580 / 221
Interner R-Wert	0,0713
Goodness-of-fit (F^2)	1,075
R-Werte ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	R1=0,0372, wR2=0,0897
R-Werte (alle Daten)	R1=0,0417, wR2=0,0912
Verwendete Programme	SHELXS-96 / SHELXL-96

Tabelle 2-2: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren $U_{eq}[10^{-1}/pm^2]$* von $Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \cdot 6H_2O$**

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Er	0,12614(5)	0,87621(3)	0,17787(2)	18,1(1)
O1	0,7518(9)	0,9840(6)	0,1961(5)	29(1)
O2	0,4251(9)	0,8846(6)	0,3129(5)	30(1)
O3	0,1007(9)	0,0217(6)	0,3426(5)	33(1)
O4	0,0797(10)	0,7223(6)	0,3607(5)	31(1)
O5	0,0484(9)	0,1072(5)	0,0493(5)	28(1)
O6	0,4120(9)	0,8479(6)	0,0339(5)	30(1)
O7	0,4324(10)	0,6487(6)	0,1681(5)	34(1)
O8	0,9751(11)	0,7082(6)	0,1051(5)	36(1)
O9	0,7757(13)	0,5866(10)	0,3929(7)	46(2)
O10	0,1793(12)	0,7126(8)	0,6125(6)	46(2)
O11	0,3802(14)	0,3943(8)	0,3466(8)	51(2)
C1	0,0910(11)	0,2247(7)	0,0074(7)	22(1)
C2	0,2150(13)	0,2848(8)	0,0912(6)	25(1)
C3	0,6663(13)	0,6242(8)	0,9912(8)	29(2)
C4	0,4955(11)	0,7113(7)	0,0685(6)	21(1)
C5	0,2994(11)	0,9785(8)	0,3736(6)	23(1)
C6	0,3834(16)	0,0358(13)	0,4791(10)	32(2)
H1A	0,7144(18)	0,9249(12)	0,2541(11)	43(27)**
H1B	0,6447(17)	0,0507(11)	0,1372(10)	35(24)**
H2A	0,1014(15)	0,3437(10)	0,1468(9)	28(21)**
H2B	0,3203(16)	0,2167(11)	0,1257(10)	73(41)**
H3A	0,5588(12)	0,5908(7)	0,9227(7)	10(16)**
H3B	0,7470(13)	0,5510(9)	0,0456(8)	12(17)**
H4A	0,0848(17)	0,7081(11)	0,4381(11)	39(25)**
H4B	0,9609	0,6738	0,3628	101(49)**
H6A	0,2849(24)	0,0174(15)	0,5365(14)	70(38)**
H6B	0,3763(27)	0,828(16)	0,4552(16)	63(59)**
H9A	0,8097	0,5208	0,3938	49(43)**

*** $U_{eq} = 1/3\ [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$ [74]

** isotroperTemperaturfaktor für H-Atome

* alle Wyckofflagen sind 2i

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
H9B	0,6888(18)	0,6488(12)	0,3409(11)	40(27)*
H10A	0,1205(25)	0,8105(17)	0,6315(14)	81(43)*
H10B	0,3375(160)	0,6627(10)	0,5980(9)	30(22)*
H11A	0,3720(21)	0,4961(15)	0,3026(13)	65(35)*
H11B	0,2724(20)	0,3980(12)	0,3687(11)	43(34)*

* isotroper Temperaturfaktor für H-Atome

Tabelle 2-3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-1}/pm^2] für $Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \cdot 6H_2O$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er	21,4(2)	23(2)	11(2)	-3,3(1)	1,1(1)	-8,6(1)
O1	24(3)	40(3)	17(2)	4(2)	1(2)	7(2)
O2	27(3)	42(3)	25(3)	-17(2)	2(2)	-10(2)
O3	26(3)	48(3)	27(3)	-17(2)	-3(2)	-8(2)
O4	42(3)	39(3)	15(2)	5(2)	-1(2)	-21(2)
O5	37(3)	24(2)	27(3)	-4(2)	10(2)	16(2)
O6	30(3)	31(3)	21(2)	0(2)	8(2)	-3(2)
O7	47(4)	26(2)	31(3)	-1(2)	16(2)	-14(2)
O8	54(4)	31(3)	27(3)	-2(2)	-12(2)	-22(2)
O9	48(4)	44(4)	43(4)	8(3)	-7(3)	-19(3)
O10	57(4)	46(4)	33(3)	-13(3)	-4(3)	-10(3)
O11	50(5)	41(4)	56(5)	-7(3)	5(3)	-10(3)
C1	21(3)	22(3)	24(3)	-9(3)	6(2)	-7(2)
C2	29(4)	34(4)	16(3)	-6(3)	2(3)	-15(3)
C3	29(4)	28(4)	37(4)	-16(3)	10(3)	-15(3)
C4	21(3)	29(3)	19(3)	-5(3)	-1(2)	-14(3)
C5	24(4)	36(4)	14(3)	-6(3)	0(2)	-15(3)
C6	35(5)	41(5)	26(4)	-18(4)	-1(3)	-14(4)

Tabelle 2-4: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \cdot 6H_2O$

Er-O1	236,0(5)	O8-C1-O5´	119,1(6)
-O2	245,2(5)	O3-C5-O2	117,8(6)
-O3	239,9(5)	O7-C4-O6	119,1(6)
-O4	232,0(5)	O3-C5-C6	120,3(7)
-O5	233,9(5)	O2-C5-C6	121,9(7)
-O5´	260,9(6)	O8-C1-C2	119,7(6)
-O6	237,9(5)	C1-C2-C3	110,9(6)
-O7	249,9(6)	C4-C3-C2	113,4(6)
-O8	240,0(5)	O6-C4-C3	120,6(6)
O5-C1	127,9(8)	C6-C6-C5	116,4(9)
O8-C1	125,6(9)	O6-C4-C3	120,6(6)
O6-C4	126,6(9)	O7-C4-C3	120,3(6)
O7-C4	125,6(8)		
O2-C5	128,3(8)		
O3-C5	125,8(9)		
C1-C2	150,6(9)		
C2-C3	152,6(10)		
C3-C4	150,4(9)		
C5-C6	150,4(9)		
C6-C6	149,4(20)		

Tabelle 2-5: Abstände für die Wasserstoffbrücken zwischen und innerhalb den Schichten in $Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \cdot 6H_2O$

O2 ··· H9B-O9	237,9 pm	··· 328,4 pm	143,7°
O3 ··· H10A-O10	187,6 pm	··· 284,6 pm	155,0°
O6 ··· H1B-O1	187,9 pm	··· 281,6 pm	144,2°
O7 ··· H11A-O11	201.6 pm	··· 302,9 pm	156,7°
O9 ··· H4B-O4	169,4 pm	··· 272,5 pm	170,5°
O10 ··· H4A-O4	194,9 pm	··· 275,0 pm	157,7°
O10 ··· H9A-O9	194,9 pm	··· 309,9 pm	161,5°
O11 ··· H10B O10	181,7 pm	··· 283,6 pm	149,3°

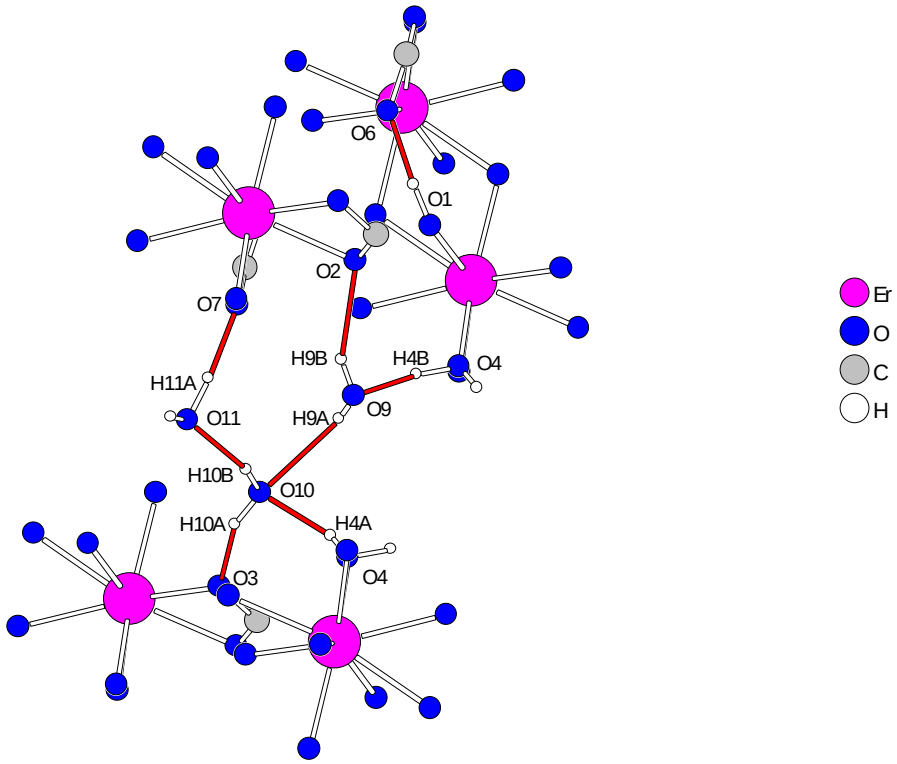


Abb. 2.7: Die Abstände aus Tab. 2-5 sind in der Abbildung verdeutlicht

3.3. Synthese, röntgenographische Charakterisierung und thermischer Abbau von Erbium-triaqua-succinat-chlorid-dihydrat $[Er(OOCCH_2CH_2COO)(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$ (3)

Aus einer äquimolaren wässrigen Lösung von $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ mit Bernsteinsäure bei pH = 3,5 erhält man beim Verdunsten bei Raumtemperatur plättchenförmige, rosafarbene Kristalle der Zusammensetzung $[Er(OOCH_2CH_2COO)_2(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$. Die Reinheit des Produktes wurde mit Hilfe von pulverdiffraktometrischen Methoden überprüft (Abb.3.1).

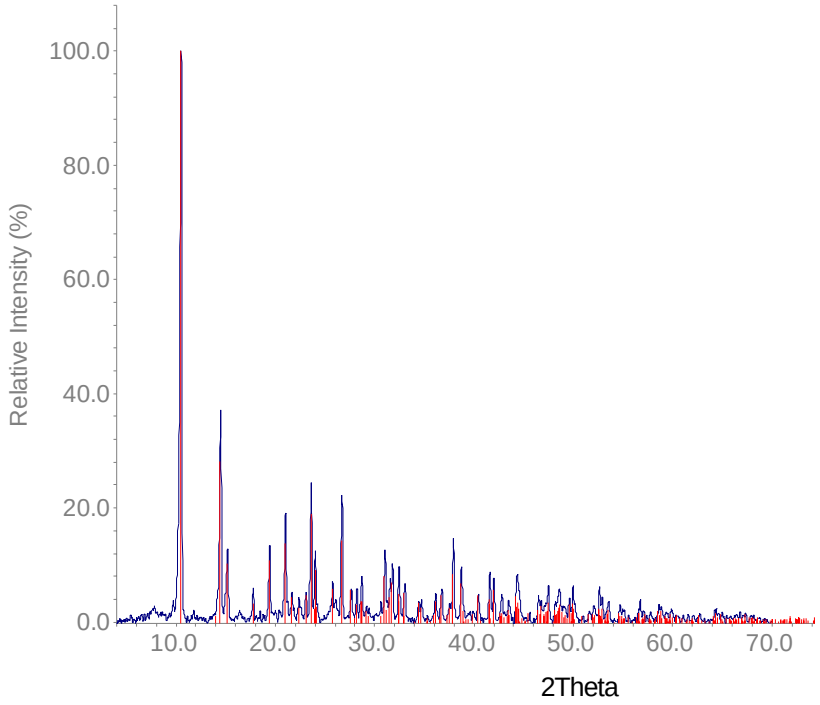


Abb. 3.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von $[Er(OOCH_2CH_2COO)_2(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$; Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm.

Ein Intensitätsdatensatz eines unter polarisiertem Licht ausgewälten Kristalls wurde auf dem IPDS erstellt.

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe I2/a (Nr. 15) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.Tabelle 3-1 faßt die kristallographischen Daten zusammen. Mit Hilfe direkter Methoden konnten die Er-Lagen ermittelt werden. Die O- , C- Cl- und H-Lagen wurden schrittweise aus den Differenzfourierkarten eingelesen und verfeinert (Tabellen 3-2, 3-3). Die Erbium- und Chlorid-atome und das Koordinationswasser O1 sind auf der zweizähligen Achse lokalisiert gemäß der Wyckofflage 4e. In der Kristallstruktur sind die Erbiumatome von neun Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 3.2). Drei Sauerstoffatome (O1, O4, O4) gehören dem Hydratwasser an. Die übrigen sechs kommen von vier symmetrieäquivalenten Carboxylatgruppen (O2-C1-O3,O3´). Sie bilden jeweils eine tridentate-bridging-Koordination, die die Erbiumatome zu Ketten entlang [100] verknüpft (Abb. 3.3). Im Mittelpunkt der durch den (Er-O)-Vierring der tridentate-bridging-Koordination aufgespannten Ebene liegt jeweils ein Symmetriezentrum. Alle vier Succinationen sind eben

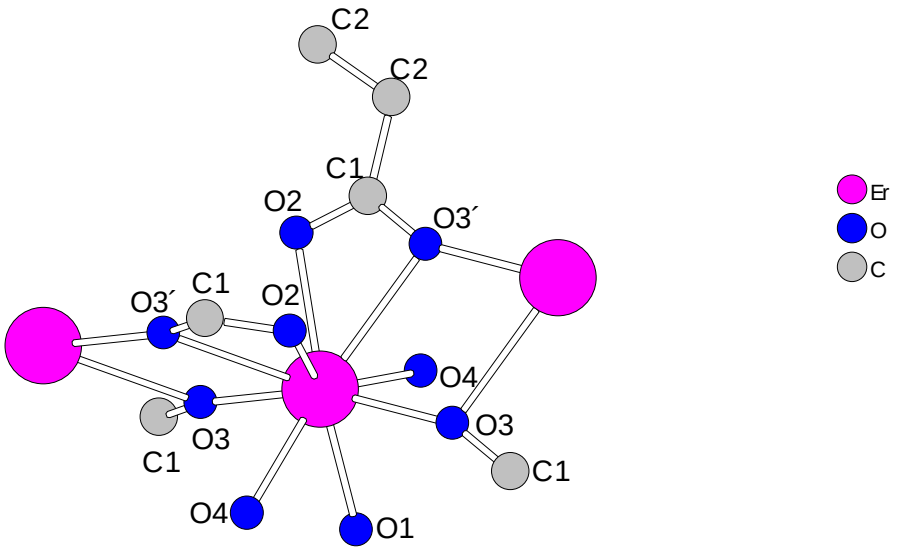


Abb. 3.2: Koordinationssphäre des Er^{3+}-Ions in $[Er(OOCH_2CH_2COO)_2(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$.

und stehen senkrecht aufeinander. Dadurch werden die Ketten über die Succinationen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden (Abb. 3.4, 3.5). Der kürzeste Abstand zwischen den Erbiumionen innerhalb der Bänder beträgt 412,1 pm. Die Er-O Abstände liegen im Bereich von 228,7 bis 265,6 pm, der Mittelwert ist 242,3 pm. Der größte Abstand ist zwischen Erbium und dem verbrückenden Sauerstoffatom O3´ (265,6 pm). Die C-O- und C-C-Abstände und der O-C-O- und der O-C-C-Winkel entsprechen den erwarteten Werten (vgl. Tab.3-4).Die Verknüpfung der Bänder durch die Succinatgruppen führt zur Bildung von Kanälen längs [100], bei denen der Abstand zwischen den gegenüberstehenden Ketten 692 pm (O1 -O1) und 1234 pm (Er -Er) ist.

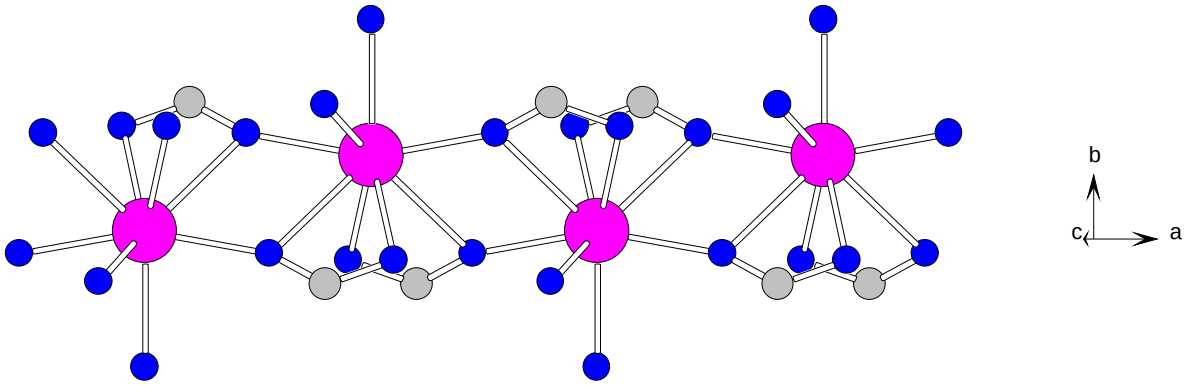


Abb. 3. 3: Verknüpfung der Er^{3+}-Ionen zu Ketten längs [100] in **(3)**

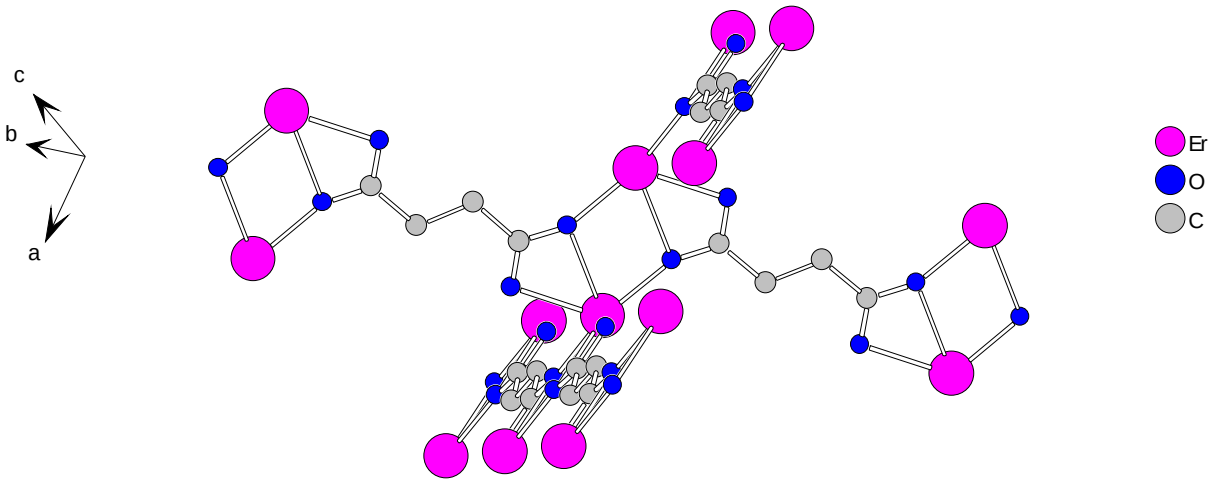


Abb. 3.4: Die Bänder sind in **(3)** über die Succinationen miteinander zu einem dreidimen sionalen Gerüst verknüpft

In diesen Hohlräumen ist das Kristallwasser und die Chloridionen lokalisiert (Abb. 3.5). Wie Abbildung 3.5 zeigt, erzeugen die Chloridionen und das Kristallwasser ein „vernetztes“ Wasserstoffbrückensystem, wobei die Cl ··· H-O Abstände bei 314 pm liegen. Zusätzlich gibt es Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kristall- und Koordinationswassermolekülen, (O1, O4) und innerhalb der Bänder, zwischen dem Koordinationswasser O4 und dem Carboxylatsauerstoff O2. Die O ··· H-O Abstände betragen dabei 271,8 pm bzw. 283,9 pm bei Winkeln von 157,5° bzw. 169,1° (Tab. 3-5, Abb.3.6).

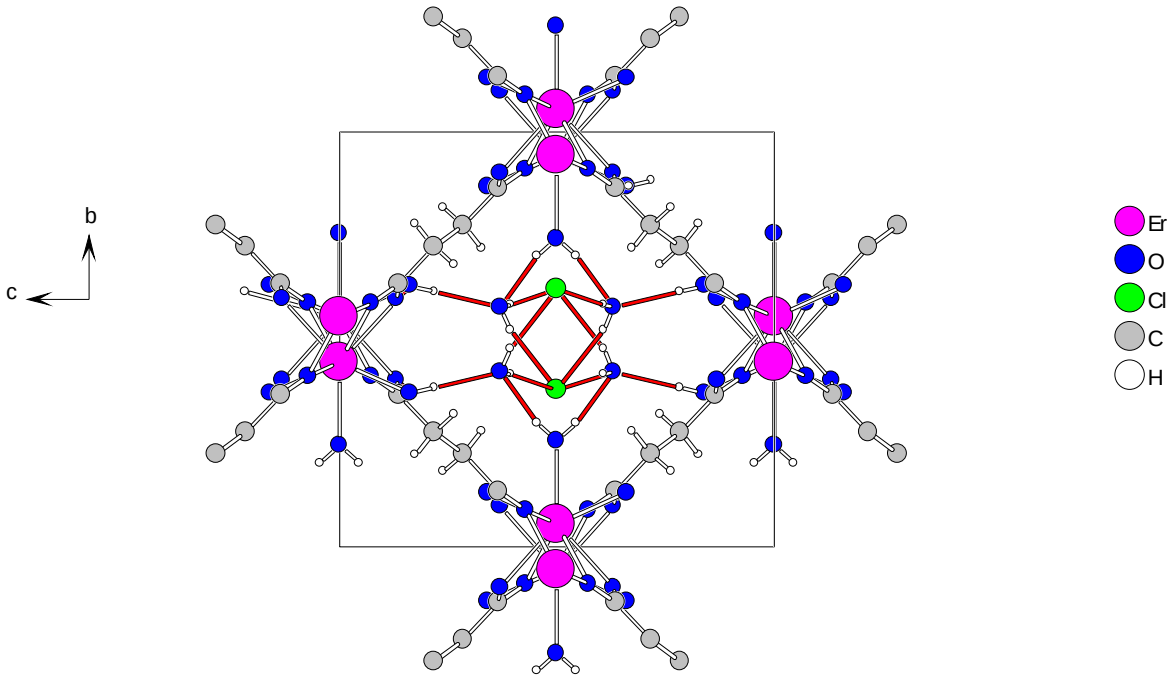
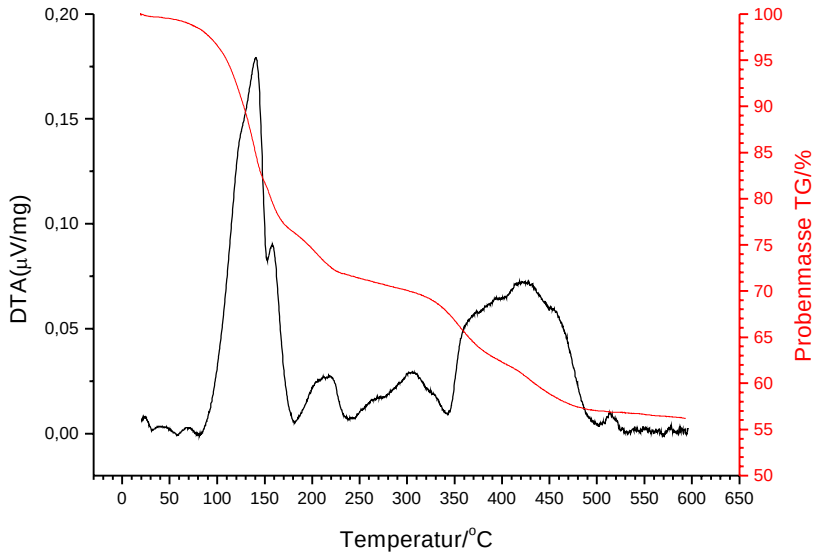


Abb. 3.5: Das Wasserstoffbrückensystem in den Hohlräumen der Kristallstruktur von $[Er(OOCCH_2CH_2COO)(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$

Thermischer Abbau von $[Er(OOCH_2CH_2COO)_2(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$



Mit 22,5 mg $[Er(OOCH_2CH_2COO)_2(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$ wurde eine simultane DTA/TG-Messung im Argonstrom von 60ml / min von Raumtemperatur bis 600° C mit einer Heitzrate von 2° C / min ausgeführt. Es handelt sich um einen thermischen Zerfall, der nach der TG in vier Stufen verläuft, wobei die simultan aufgenommene DTA zeigt, daß alle Prozeße endotherm verlaufen. Die ersten drei Schritte der Zersetzung im Temperaturbereich beginnend bei etwa 80° C sind nicht aufgelöst, d. h. im Verlauf der TG finden sich weniger Stufen. Der Verlauf der DTA zeigt jedoch zwei weitere Signale, eins davon als Schulter des Hauptsignals und ein drittes als schwächeres Signal. In diesen drei Stufen findet die Entwässerung der Verbindung statt. Im ersten Schritt werden 8,2% der Startmasse abgegeben, was rechnerisch genau zwei Wassermolekülen entspricht; das Kristallwasser der Verbindung. Die dem zweiten und dritten Schritt entsprechenden Massenverluste von 9,5% bzw. 4,5% stimmen sehr gut mit der Abgabe von zuerst zwei und dann von einem weiteren Wassermolekül überein, was auch im Einklang mit dem Aufbau der Koordinationssphäre des Erbiums in der Kristallstruktur der Verbindung steht; zwei Koordinationswassermoleküle sind kristallographisch identisch und nehmen an zwei Wasserstoffbrückenbindungen Teil, während das dritte koordinierende Wassermolekül keine Wasserstoffbrücken bildet. Der nachfolgende Bereich der DTA bis 340° C zeigt keinen eindeutigen Massenverlust und bleibt unklar. Das wasserfreie Salz gibt in der nächsten Stufe, bei ca. 340° C weitere 8% der Startmasse ab, entsprechend einer Formeleinheit „Cl“. Ab ca. 400 fängt die Zersetzung des Carboxylats an. Das Endprodukt des thermischen Abbaues entsteht bei ca. 500° C. Im Endprodukt bleiben 56% der Startmasse übrig. Dieser Massenanteil stimmt gut mit dem für $Er_2O_2CO_3$ berechneten überein (55,1%). Ein endgültiger Nachweis des Endproduktes z. B. durch Pulverdiffraktometrie war nicht möglich, da das Endprodukt röntgenamorph war.

Tabelle 3-1: Kristallographische Daten von $[Er(OOCCH_2CH_2COO)(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$

Summenformel	$Er\ C_4\ O_9\ H_{14}\ Cl$
Molmasse [g/mol]	408,75
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Meßtemperatur [K]	293
Verwendete Strahlung, Mo-Kα [pm]	71,073 (Graphit - Monochromator)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I2/a (Nr. 15)
Gitterkonstanten [pm]	a =782,4(1)
	b =1168,9(1) β =105,39(2)°
	c =1271,9(2)
Zellvolumen10^6 [pm^3]	1121,6(3)
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2,421
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	7,387
F(000)	780
Meßbereich	$4,82° < 2\theta < 56,08°$
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10$
	$-15 \leq k \leq 15$
	$-16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	6726
davon symmetrieunabhängig	1351
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	1235
Daten / Parameter	1351 / 98
Interner R-Wert	0,0483
Goodness-of-fit (F^2)	1,177
R-Werte ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	R1=0,0239, wR2=0,0588
R-Werte (alle Daten)	R1=0,0273, wR2=0,0596
Verwendete Programme	SHELXS-96 / SHELXL-96

Tabelle 3-2: Lageparameter, Wyckofflagen sowie äguivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^{-1}/pm^2] für $[Er(OOCCH_2CH_2COO)(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$**

	Wyckofflagen	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Er	4e	1/4	0,44459(2)	0	9,4(1)
O1	4e	1/4	0,2441(4)	0	2,9(1)
O2	8f	0,1656(4)	0,9016(3)	0,3690(3)	1,9(1)
O3	8f	0,5457(4)	0,0890(3)	0,5731(3)	17(1)
O4	8f	0,3092(5)	0,1303(3)	0,3403(3)	21(1)
O5	8f	0,1420(8)	0,0786(4)	0,1308(4)	40(1)
C1	8f	0,6851(6)	0,1338(3)	0,6357(3)	12(1)
C2	8f	0,6638(6)	0,2240(4)	0,7167(4)	16(1)
Cl	4e	1/4	0,8777(2)	0	39(1)
H1	8f	0,2680(8)	0,2980(5)	0,4551(5)	13(1)*
H2A	8f	0,5905(10)	0,1812(6)	0,7620(6)	40(2)*
H2B	8f	0,5852(9)	0,2790(6)	0,6741(6)	31(2)*
H4A	8f	0,2491(1)	0,1162(6)	0,2822(6)	27(2)*
H4B	8f	0,4157(1)	0,1312(6)	0,3334(6)	40(2)*
H5A	8f	0,0384(15)	0,0844(8)	0,1075(9)	67(3)*
H5B	8f	0,1727(15)	0,0224(9)	0,1074(9)	77(4)*

** $U_{eq} = 1/3\,[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ [74]

* isotroper Temperaturfaktor für H-Atome

Tabelle 3-3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-1}/pm^2] für $[Er(OOCCH_2CH_2COO)(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er	8,1(1)	9,5(1)	9,9(1)	0	10,3(9)	0
O1	49(4)	16(2)	29(3)	0	23(3)	0
O2	12(2)	21(2)	24(2)	-7(1)	5(1)	-0,2(1)
O3	16(2)	18(1)	15(2)	-6(1)	0(1)	-3(1)
O4	19(2)	26(2)	18(2)	3(1)	6(2)	2(1)
O5	43(3)	46(3)	27(2)	-8(2)	3(2)	-3(2)
C1	11(2)	11(2)	12(2)	-4(1)	2(2)	-2(1)
C2	13(2)	19(2)	15(2)	10(2)	2(2)	-1(2)
Cl	44(1)	37(1)	34(1)	0	9(1)	0

Tabelle 3-4: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $[Er_2OOCH_2CH_2COO)(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$

Er-O1	234,3(5)	O2-C1-O3	119,1(4)	O2-C1	125,5(5)
-O2	242,1(3) 2x	O3-C1-C2	118,6(4)	O3-C1	128,0(5)
-O3	228,7(3) 2x	C1-C2-C2	114,6(5)	C2-C1	151,4(5)
-O3´	265,6(5) 2x	O2-C1-C2	122,3(4)	C2-C2	151,7(8)
-O4	236,8(4) 2x				

Tabelle 3-5: Abstände für die Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von $Er(OOCCH_2CH_2COO)(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$

O5 ··· H1-O1	204,3 pm ··· 283.9 pm	166,8°
Cl ··· H5A-O5	235,0 pm ··· 313,9 pm	165,3°
Cl ··· H5B-O5	235,2 pm ··· 313,7 pm	166,9°
O2 ··· H4B-O4	192,5 pm ··· 278,6 pm	157,5°
O5 ··· H4A-O4	193,8 pm ··· 271,8 pm	169,1°

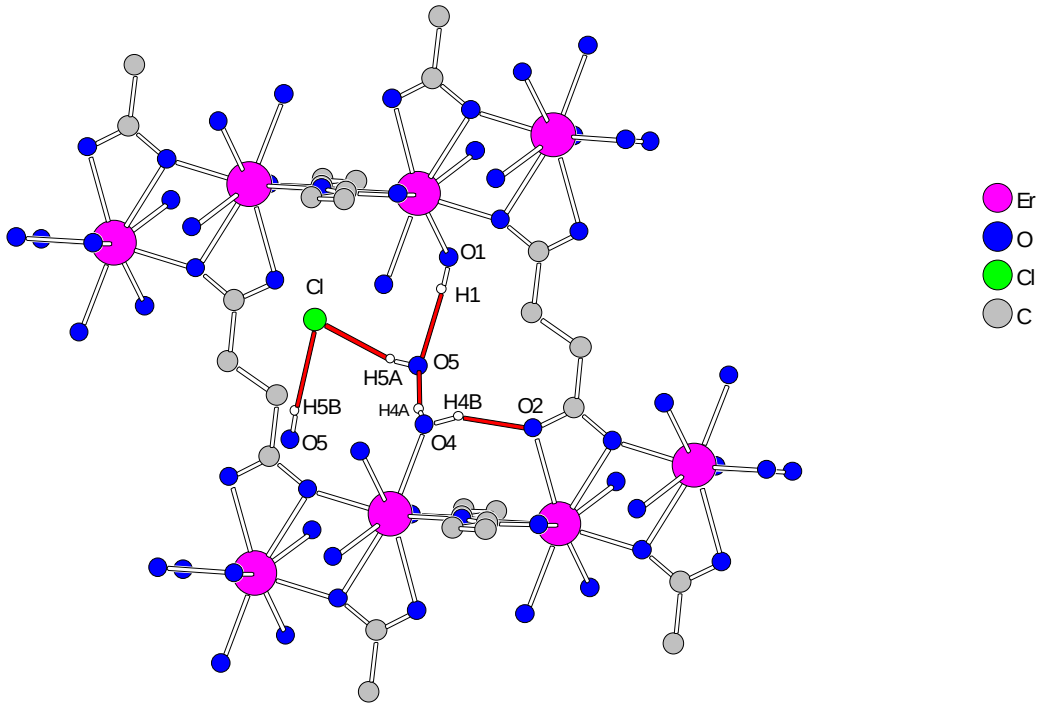


Abb. 3.6: Die Abstände aus Tab. 3-5 sind in der Abbildung verdeutlicht

3.4. Synthese und röntgenographische Charakterisierung von Erbium-diaqua-glutarat-hydrogenglutarat $Er(OOCCH_2CH_2CH_2COO)(OOCCH_2CH_2CH_2COOH)(H_2O)_2$ (4)

Frisch gewonnenes $Er(OH)_3$ wurde in einer heißen wässrigen Glutarsäurelösung (3 g/40 ml) im Molverhältnis 1:4 gelöst und mehrere Stunden bei 60° gerührt. Nach Stehenlassen der Lösung bei Raumtemperatur bildeten sich in etwa 5 Tagen rosafarbene Kristalle der Zusammensetzung $Er(OOCCH_2CH_2CH_2COO)(OOCCH_2CH_2CH_2COOH)(H_2O)_2$. Die Reinheit des Produktes wurde mit Hilfe der pulverdiffraktometrischen Methode überprüft (Abb. 4.1).

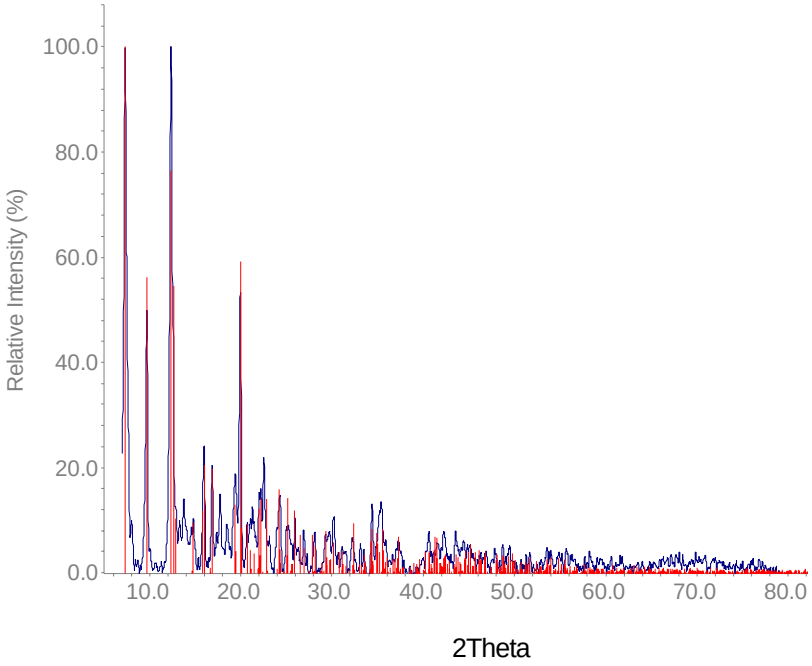


Abb. 4.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von
$Er(OOCCH_2CH_2CH_2COO)(OOCCH_2CH_2CH_2COOH)(H_2O)_2$(blau);
Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (rot).

Ein für die Strukturbestimmung geeigneter Kristall wurde auf dem IPDS-Einkristalldiffraktometer gemessen. In der Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr. 14) konnten die Schweratome mit dem Programm SHELXS-96 mit Hilfe der direkten Methoden ermittelt werden. Die C- und O-Lagen wurden mit Fouriersynthesen ermittelt und verfeinert. Die H-Lagen wurden durch anschließende Differenzfouriersynthesen bestimmt. Die Wasserstoffatome H4A, H4B, H7A, H7B, H8A und H8B mußten mit dem Befehl “AFIX” an der aus der Differenzfourier-Karte ermittelten Positionen “festgehalten” werden. Die Wasserstoffatome des Koordinationswassers O6 und der Carboxylatgruppe O9 - C10 - O10 konnten nicht bestimmt werden. Daten zur Strukturbestimmung sind in der Tabelle 4-1 zusammengefaßt.
Die Erbiumatome sind von insgesamt neun Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 4.2). Zwei Sauerstoffatome (O5, O6) gehören dem Hydratwasser an. Die übrigen sieben Sauerstoff-

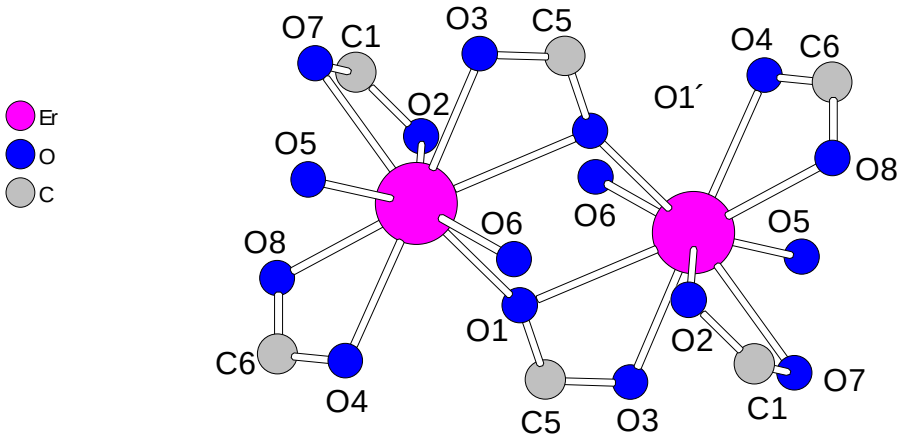


Abb. 4.2: Dimere Baueinheit in $Er(OOCCH_2CH_2CH_2COO)(OOCCH_2CH_2CH_2COOH)(H_2O)$

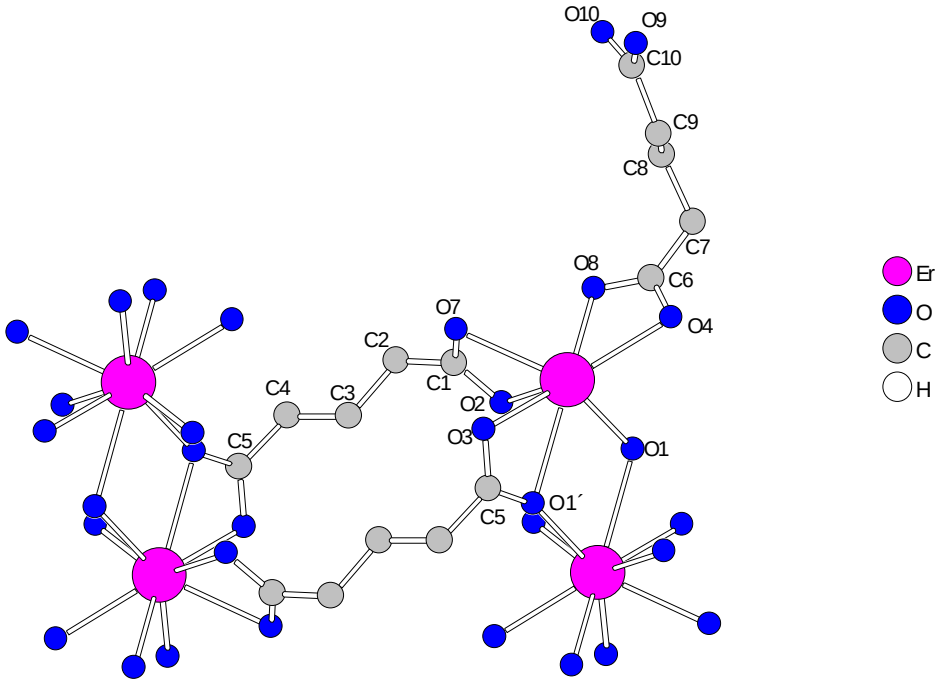


Abb. 4.3: Verknüpfungsweise der Dimeren zu Bändern in **(4)**

atome stammen aus vier Carboxylatgruppen . Drei davon (O1, O3, O1´) sind Bestandteil von zwei tridentate-bridging-Bindungen unterschiedlicher kristallographisch jedoch identischer Glutarationen. Diese Sauerstoffatome verbrücken zwei Er^{3+}-Ionen zu einem Dimer (Abb. 4.2). Die anderen beiden Carboxylatgruppen dieser Glutarationen koordinieren bindentate-chelating an die Erbiumatome benachbarter Dimere und verknüpfen diese zu Bändern entlang [100]. Die restlichen beiden Sauerstoffatome (O4, O8) gehören einem weiteren Glutaration an, dessen andere Carboxylgruppe (O9, O10) nicht an Erbium koordiniert ist

(Abb. 4.3). Die zwei symmetrieäquivalenten Glutarationen, die die Dimere miteinander verbinden, sind fast planar (C5 ist aus der Ebene mit einem Torsionswinkel von 8,9° herausgedreht). Die Er-O-Abstände liegen im Intervall von 230,4 bis 259,6 pm (Tab. 4-4). Der mittlere Er-O-Abstand der Neuner-Umgebung mißt 240,4 pm. Die Entfernungen zu den Hydratwassermolekülen, O5 und O6, gehören mit 230,4 bzw. 232,3 pm zu den kürzesten, während der Abstand des Zentralatoms zum verbrückenden Sauerstoffatom O1´ mit 259,1 pm der längste ist. Der Er-Er-Abstand innerhalb der Dimere beträgt 408,9 pm. Die Carboxylatgruppen sind nur geringfügig verzerrt. Die Bindungswinkel O-C-O und O-C-C liegen dicht bei 120°. Die C-O-Abstände sind, wie erwartet, bei den deprotonierten Carboxylatgruppen O1-C5-O3, O2-C1-O7, O4-C6-O8 homogen (125,6-127,7 pm), während bei der protonierten Carboxylatgruppe O9-C10-O10 ein kürzerer Abstand für C=O- und ein längerer für C-O-H zu finden (119,4 bzw. 127,0 pm) ist. Die C-C-Bindungslängen entsprechen mit 146,9-154,9 pm den erwarteten Werten (vgl. Tab. 4-4).

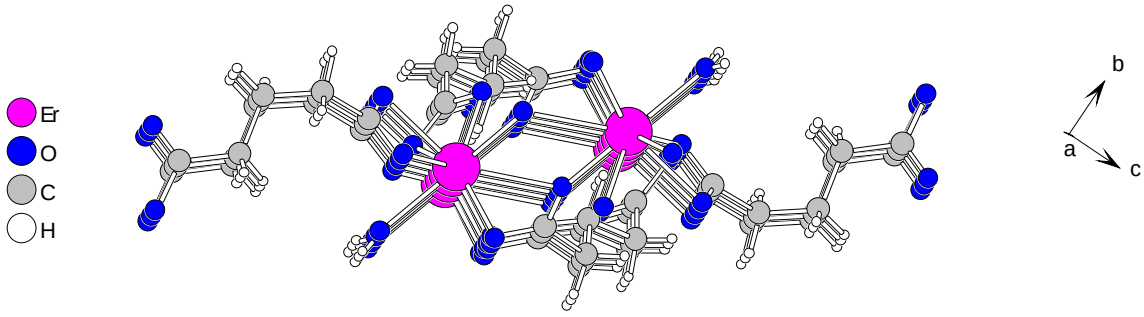


Abb. 4.4: Die Dimeren in $Er(OOCCH_2CH_2CH_2COO)(OOCCH_2CH_2CH_2COOH)(H_2O)_2$ sind zu Bändern entlang [100] verknüpft

Ein ausgedehntes Wasserstoffbrückensystem von, z. T. potentiellen, Wasserstoffbrücken liegt in der Kristallstruktur vor (Abb. 4.5). Außer der Wasserstoffbrückenbindung O6 ··· O8 (265,8 pm),die innerhalb der Dimere ausgebildet wird, wirken die übrigen Wasserstoffbrückenbindungen O6 ··· O3, O8 ··· O9, O4 ··· H5A-O5, O7 ··· O5B-O5 mit Abständen von 267,3 bis 280,2 pm zwischen benachbarten Bändern und tragen so zum Zusammenhalt der Bänder in der Struktur bei (Tab. 4-5, Abb. 4.6).

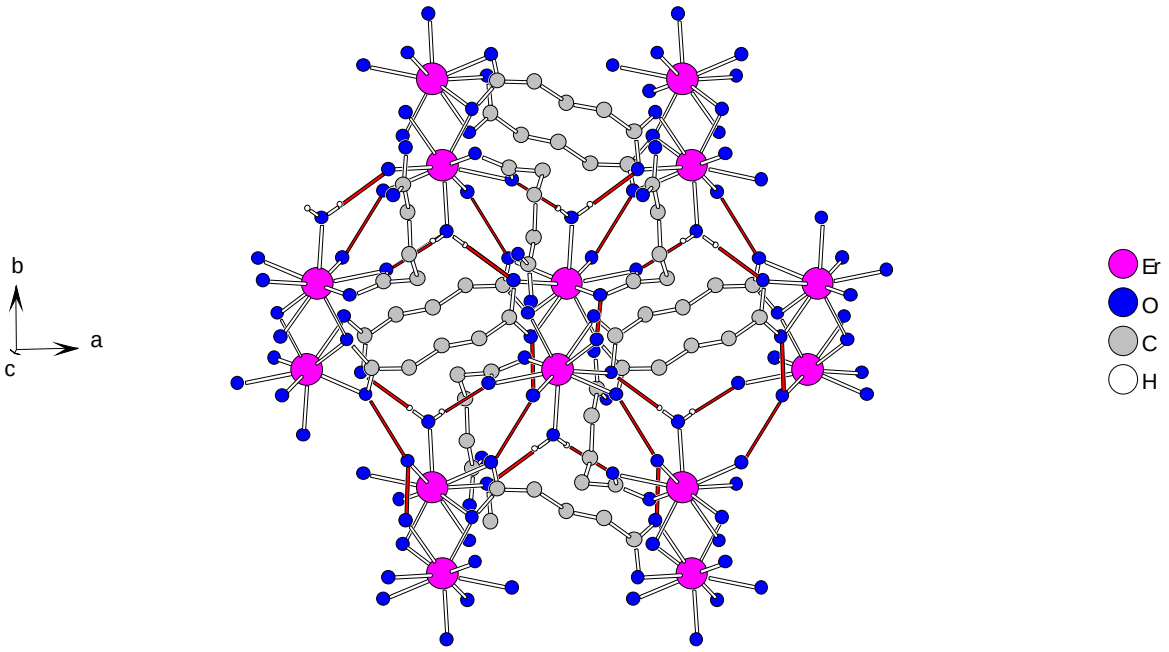


Abb. 4.5: Das Wasserstoffbrückensystem in der Kristallstruktur von $Er(OOCCH_2CH_2CH_2COO)(OOCCH_2CH_2CH_2COOH)(H_2O)_2$

Tabelle 4-1: Kristallographische Daten von $Er(OOCCH_2CH_2CH_2COO)(OOCCH_2CH_2CH_2COOH)(H_2O)_2$

Summenformel	$Er\,C_{10}O_{10}H_{17}$
Molmasse [g/mol]	464,36
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Meßtemperatur [K]	293
Verwendete Strahlung, Mo-Kα [pm]	71,073 (Graphit - Monochromator)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P\,2_1/a$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten [pm]	a =882,4(1)
	b =1375,3(1) β =107,13(1)°
	c =1267,4(2)
Zellvolumen10^6 [pm^3]	1469,7(4)
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2,099
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	5,481
F(000)	900
Meßbereich	$5,66° < 2\theta < 50°$
Indexbereich	$-14 \le h \le 14$
	$-22 \le k \le 22$
	$-20 \le l \le 20$
Gemessene Reflexe	17283
davon symmetrieunabhängig	2598
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	1721
Daten / Parameter	2598 / 226
Interner R-Wert	0,1250
Goodness-of-fit (F^2)	0,757
R-Werte ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	R1=0,0305, wR2=0,0414
R-Werte (alle Daten)	R1=0,0466, wR2=0,0674
Verwendete Programme	SHELXS-96 / SHELXL-96

Tabelle 4-2: Lageparameter sowie äquivalente und isotrope äguivalente Temperaturaktoren U_{eq} [10^{-1}/pm^2]* für $Er(OOCCH_2CH_2CH_2COO)(OOCCH_2CH_2CH_2COOH)(H_2O)_2$**

	x /a	y/b	z/c	U_{eq}
Er	0,02028(3)	0,39454(2)	0,11705(3)	18(8)
O1	0,1383(5)	0,5329(4)	0,0719(4)	22(1)
O2	0,8730(6)	0,5251(4)	0,1573(5)	35(1)
O3	0,7843(5)	0,3332(4)	0,9876(4)	31(1)
O4	0,2966(5)	0,3605(3)	0,2144(4)	28(1)
O5	0,0369(8)	0,2338(4)	0,1706(5)	35(2)
O6	0,1192(9)	0,3308(4)	0,9808(5)	35(1)
O7	0,8036(5)	0,3861(5)	0,2094(4)	34(1)
O8	0,1511(6)	0,4232(4)	0,3089(4)	36(2)
O9	0,3728(17)	0,0616(8)	0,5461(9)	130(4)
O10	0,3231(17)	0,1776(9)	0,6396(11)	166(6)
C1	0,7884(7)	0,4772(6)	0,2031(6)	29(2)
C2	0,6661(8)	0,5306(7)	0,2424(6)	30(2)
C3	0,5179(9)	0,5482(6)	0,1477(6)	31(2)
C4	0,6128(7)	0,3991(7)	0,8180(5)	25(1)
C5	0,7612(7)	0,3978(7)	0,9143(5)	23(1)
C6	0,2851(7)	0,3888(8)	0,3067(6)	30(2)
C7	0,4199(9)	0,3822(9)	0,4083(6)	49(2)
C8	0,3887(11)	0,3220(8)	0,4991(7)	54(2)
C9	0,3824(16)	0,2187(9)	0,4733(9)	62(3)
C10	0,3618(13)	0,1521(11)	0,5609(11)	68(3)
H2A	0,7227(12)	0,5883(11)	0,2719(8)	101(40)**
H2B	0,6461(9)	0,4970(6)	0,2996(7)	43(23)**
H3A	0,5414(6)	0,5896(5)	0,904(5)	11(16)**
H3B	0,4753(6)	0,4744(5)	0,1247(5)	10(15)**
H4A	0,5798	0,3331	0,7956	30**
H4B	0,6329	0,4323	0,7559	30**

*** $U_{eq} = 1/3\,[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ [74]

** isotroperTemperaturfaktor für H-Atome

* Alle Wyckofflagen sind 4e

H5A	0,0817(12)	0,2101(8)	0,1969(8)	62(35)*
H5B	0,1112(11)	0,1998(7)	0,1752(8)	61(32)*
H7A	0,4489	0,4474	0,4361	59*
H7B	0,5099	0,3547	0,3896	59*
H8A	0,4720	0,3336	0,5674	65*
H8B	0,2888	0,3418	0,5098	65*
H9A	0,4467(20)	0,1951(13)	0,4458(14)	167(78)*
H9B	0,2962(12)	0,2026(8)	0,4066(9)	83(35)*

* isotroperTemperaturfaktor für H-Atome

Tabelle 4-3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-1}/pm^2] für $Er(OOCCH_2CH_2CH_2COO)(OOCCH_2CH_2CH_2COOH)(H_2O)_2$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er	15,1(1)	13,9(1)	25,3(1)	1,3(2)	6,5(8)	0,7(2)
O1	14(2)	15(3)	35(3)	4(2)	4(2)	-4(2)
O2	39(3)	20(3)	58(4)	8(3)	33(3)	10(2)
O3	31(3)	25(3)	30(3)	9(3)	-4(2)	14(2)
O4	23(2)	38(4)	26(3)	-1(2)	10(2)	1(2)
O5	31(3)	17(3)	62(4)	16(3)	21(3)	3(3)
O6	45(4)	28(3)	37(4)	0(3)	21(3)	10(3)
O7	27(2)	27(3)	52(3)	3(3)	18(2)	1(3)
O8	37(3)	37(4)	35(3)	-12(2)	14(2)	0(2)
O9	259(15)	56(7)	106(8)	16(6)	101(9)	-3(8)
O10	259(15)	138(10)	154(10)	77(8)	145(11)	77(10)
C1	16(3)	41(5)	31(4)	4(4)	8(3)	5(3)
C2	21(4)	42(5)	30(4)	1(4)	11(3)	3(3)
C3	24(4)	38(5)	33(5)	4(4)	13(4)	3(4)
C4	21(3)	26(4)	27(4)	1(4)	6(3)	4(4)
C5	21(3)	22(4)	28(4)	-5(4)	12(3)	2(4)
C6	24(3)	23(4)	40(4)	2(5)	3(3)	-4(4)
C7	43(4)	52(7)	38(5)	8(5)	-12(4)	-5(5)
C8	55(5)	71(7)	31(5)	10(5)	3(4)	14(5)
C9	77(8)	55(8)	51(7)	-1(5)	17(6)	10(6)
C10	64(7)	81(10)	65(8)	29(7)	28(6)	10(6)

Tabelle 4-4: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $Er(OOCCH_2CH_2CH_2COO)(OOCCH_2CH_2CH_2COOH)(H_2O)_2$

Er-O1	231,9(5)
-O1´	259,1(5)
-O2	235,7(5)
-O3	239,3(5)
-O4	243,3(5)
-O5	230,9(6)
-O6	232,4(6)
-O7	251,9(5)
-O8	239,6(6)

O1-C5	127,7(10)
O3-C5	125,3(10)
O2-C1	125,6(9)
O7-C1	126,0(10)
O4-C6	126,8(9)
O8-C6	127,7(9)
O9-C10	127,0(15)
O10-C10	119,4(16)
C1-C2	150,5(10)
C2-C3	151,1(11)
C3-C4	154,0(11)
C4-C5	150,8(10)
C6-C7	147,9(11)
C7-C8	150,1(15)
C8-C9	146,9(17)
C9-C10	151,0(17)

O2-C1-C2	118,6(7)
O3-C5-C4	121,4(7)
O4-C6-O8	117,3(6)
O4-C6-C7	121,6(7)
O7-C1-C2	122,5(7)
O8-C6-C7	121,0(7)
O2-C1-O7	118,9(6)
O4-C6-O8	117,3(6)
O3-C5-O1	118,1(6)
O3-C5-C4	121,4(7)
C1-C2-C3	110,6(6)
C2-C3-C4	113,5(6)
C3-C4-C5	108,9(6)
C6-C7-C8	114,7(7)
C7-C8-C9	111,7(9)
C8-C9-C10	115,9(11)

Tabelle 4-5: Abstände für z. T. potentielle Wasserstoffbrücken zwischen und innerhalb den Bändern in $Er(OOCCH_2CH_2CH_2COO)(OOCCH_2CH_2CH_2COOH)(H_2O)_2$

O6 ··· O2	265,8 pm		
O6 ··· O3	267,3 pm		
O8 ··· O9	269,7 pm		
O4 ··· H5A-O5	196,8 pm	··· 270,9 pm	160,8°
O7 ··· O5B-O5	200,8 pm	··· 280,2 pm	172,4°

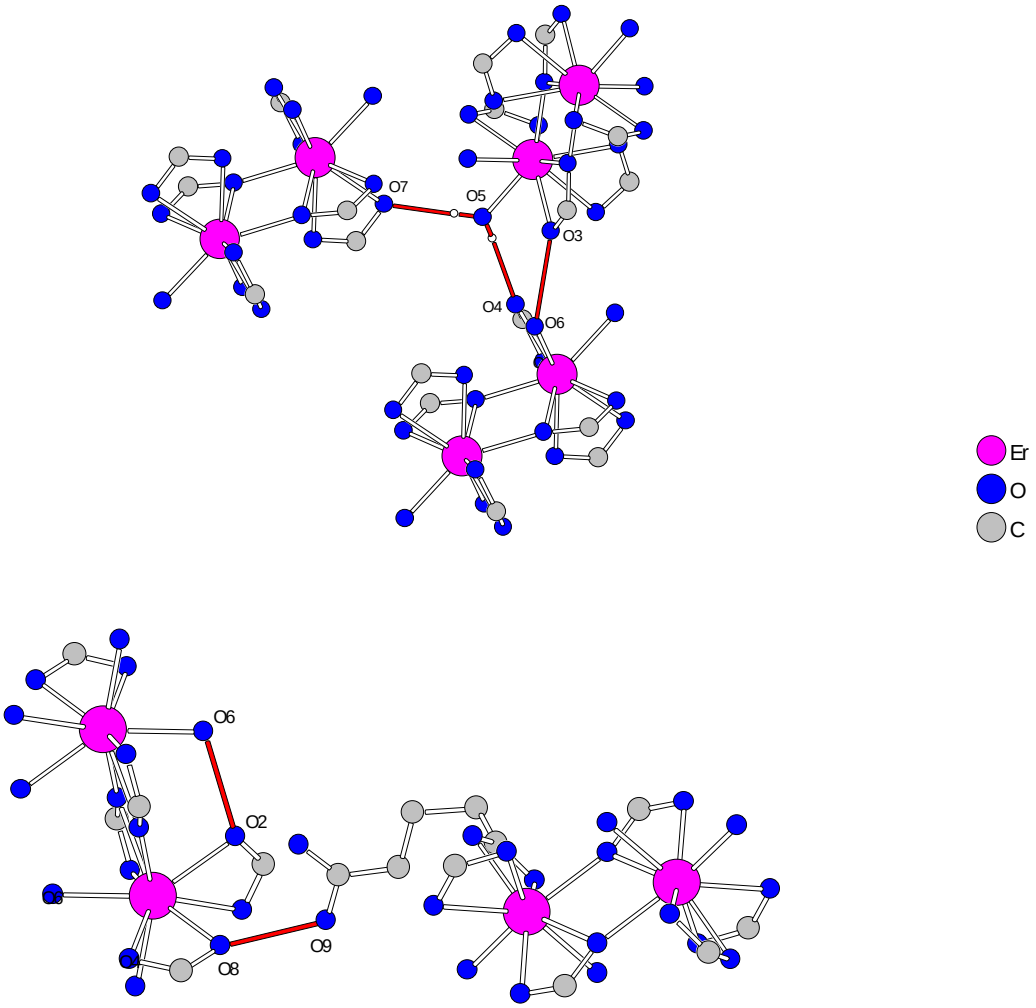


Abb. 4.6: Die Abstände aus Tab. 4-5 sind in den Abbildungen verdeutlicht

3.5. Synthese und röntgenographische Charakterisierung von Erbium-pentaaqua-adipat-chlorid-monohydrat $[Er(OOCCH_2CH_2CH_2CH_2COO)(H_2O)_5]Cl \cdot H_2O$ (5)

1,2 g (8,2 mmol) Adipinsäure wurde zu einer wäßriger Lösung einer äquimolaren Menge $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ (50 ml) gegeben und fünf Stunden bei 60° erhitzt. Beim isothermen Verdunsten bildeten sich nach etwa zehn Tagen wenige, sehr feine, plättchenförmige Kristalle der Zusammensetzung $[Er(OOCCH_2CH_2CH_2CH_2COO)(H_2O)_5]Cl \cdot H_2O$.
Die Zellbestimmung und Messung eines Kristalls auf dem IPDS-Einkristalldifraktometer ergaben das monokline Kristallsystem. Die Strukturlösung gelang in der Raumgruppe I2/a (Nr. 15). Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Die Lagen der Er-Atome konnten mit Hilfe direkter Methoden ermittelt werden. Die C-, O- , Cl- und H-Lagen wurden schrittweise aus den Differenzfourier-Karten eingelesen und verfeinert. Das Wasserstoffatom H4B mußte mit dem Befehl “AFIX” an der aus der Differenzfourier-Karte ermittelten Position “festgehalten” werden. Die Wasserstoffatomlagen von Koordinationswasser O3 und Kristallwasser O6 konnten nicht bestimmt werden. Die Chloridionen und das Kristallwassermolekül O6 sind fehlgeordnet und ihre Lagen sind nur zur Häfte besetzt. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in den Tabellen 5-1 bis 5-5 zusammengestellt.

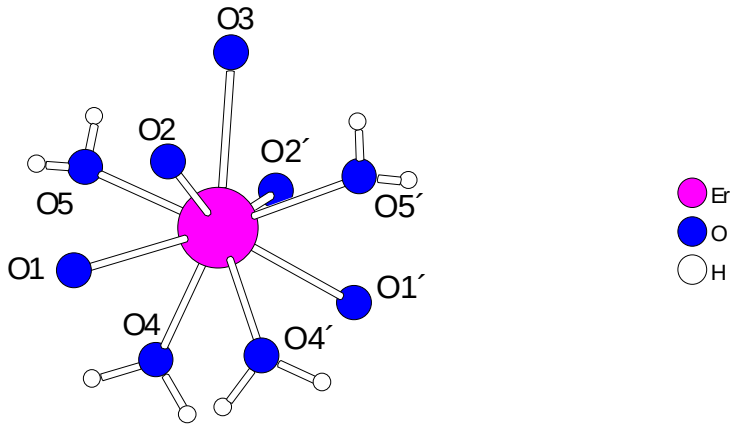


Abb. 5.1: Koordinationssphäre von Er^{3+} in $[Er(OOCCH_2CH_2CH_2CH_2COO)(H_2O)_5]Cl \cdot H_2O$

In der Kristallstrukrur sind die Erbiumatome von neun Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 5.1). Fünf Sauerstoffatome (O3, O4, O4´, O5, O5´) gehören Hydratwasser an. Die übrigen vier Sauerstoffatome (O1, O1´, O2, O2´) kommen aus zwei Carboxylatgruppen, die zwei kristallographisch indentischen Adipationen angehören. Sie verknüpfen durch bindetate-chelating-Koordination die Erbiumatome mit zwei weiteren Erbiumatomen zu positiv geladenen Ketten längs [001] (Abb. 5.2). Die Er-O-Abstände liegen im Intervall von 233,1 bis

245,6 pm. Der mittlere Er-O-Abstand der Neuner-Umgebung mißt 239,9 pm. Die Bindungswinkel O-C-O und O-C-C liegen dicht bei 120°. Die C-O- und die C-C-Abstände weichen kaum von den idealen Werten ab (vgl. Tab. 5-4). Der Er-Er-Abstand innerhalb der Ketten beträgt 1007,0 pm und der kürzeste Abstand zwischen den Erbiumionen benachbarter Ketten ist 603,5 pm (Ab. 5.3)

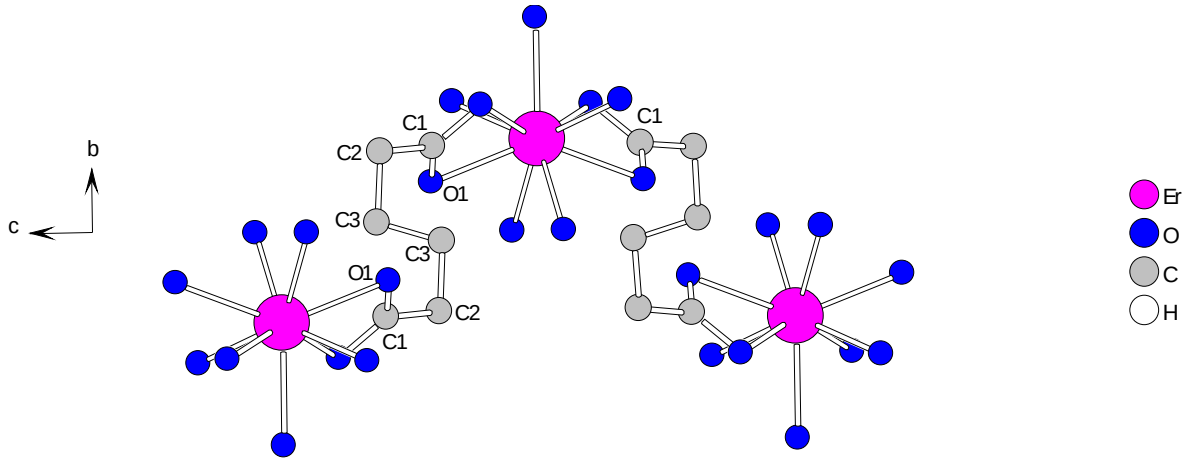


Abb. 5.2: Ausschnitt aus einer eindimensional-unendlichen Kette in der Struktur von $[Er(OOCCH_2CH_2CH_2CH_2COO)(H_2O)_5]Cl \cdot H_2O$

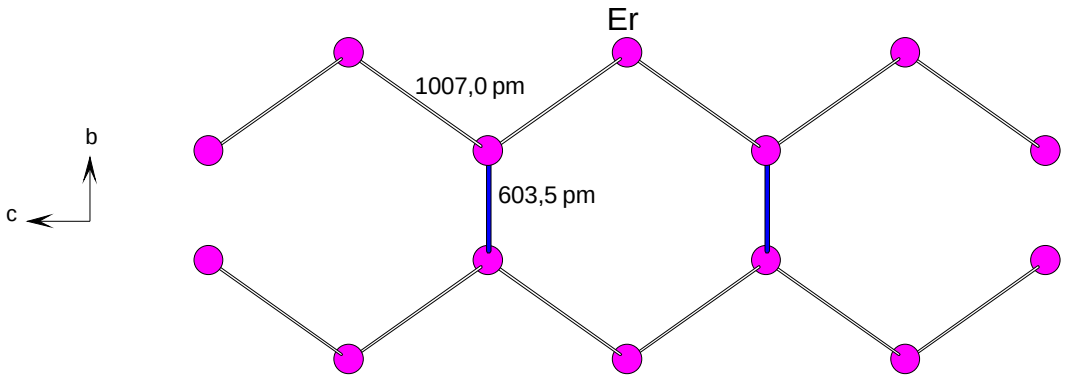


Abb. 5.3: Zwei, in Blickrichtung [100], untereinander liegende Er-Ketten und der dazwischen vorhandene Abstand (blaue Bindungsstriche)

Die stark gewinkelte Kette des einzigen in der Kristallstruktur kristallographisch unterscheidbar vorhandenen Adipations (Abb. 5.2) und das Vorhandensein eines Symmetriezentrums im Mittelpunkt der Elementarzelle (Abb. 5.4) führen zur Bildung von engeren (H4A-H4A, 459,6 pm) und ausgedehnteren Räumen (H4B-H4B, 761,8 pm) zwischen den Ketten längs [100] (Abb. 5.3, 5.4). In den größeren Hohlräumen sind das Kristallwasser und die Chlorid-

ionen, die zum Ladungsausgleich zwischen den kationionischen Ketten eingebaut (je eins pro Er) sind, lokalisiert. Chlorid besetzt die allgemeine Lage 8f. Da das Erbiumatom die spezielle Lage 4e besetzt, darf zum Ladungsausgleich die Chloridlage nur zur Hälfte besetzt sein, was auch durch die vorhandene Elektronendichte bestätigt wurde. Wie Abbildung 5.4 zeigt, sind die Chloridionen durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den Koordinationswassermolekülen (Cl··· H4A-O4, Cl··· H5A-O5) verbunden. Zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen wirken zwischen Kristallwasser- und Koordinationswassermolekülen (O6··· H4A-O4,O6··· H5B-O5) und zwischen Koordinationswassermolekülen und Carboxylatsauerstoffatomen (O2 ··· O3, O1··· H4B-O4, O2 ··· H5A-O5) (Abb.5.5). Die Abstände sind bei Cl··· H-O von 307,2 bis 320,0 pm bei Winkeln 146,0° bzw. 147,9° und bei O··· O-H von 274,4 bis 310,2 pm bei Winkeln von 161,1° bis 177,4°. Für die Stabilität der Struktur sind vor allem die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den kationischen Ketten und den Chloridionen veantwortlich. Dabei spielen die Wasserstoffbrückenbindungen eine wesentlich kleinere Rolle.

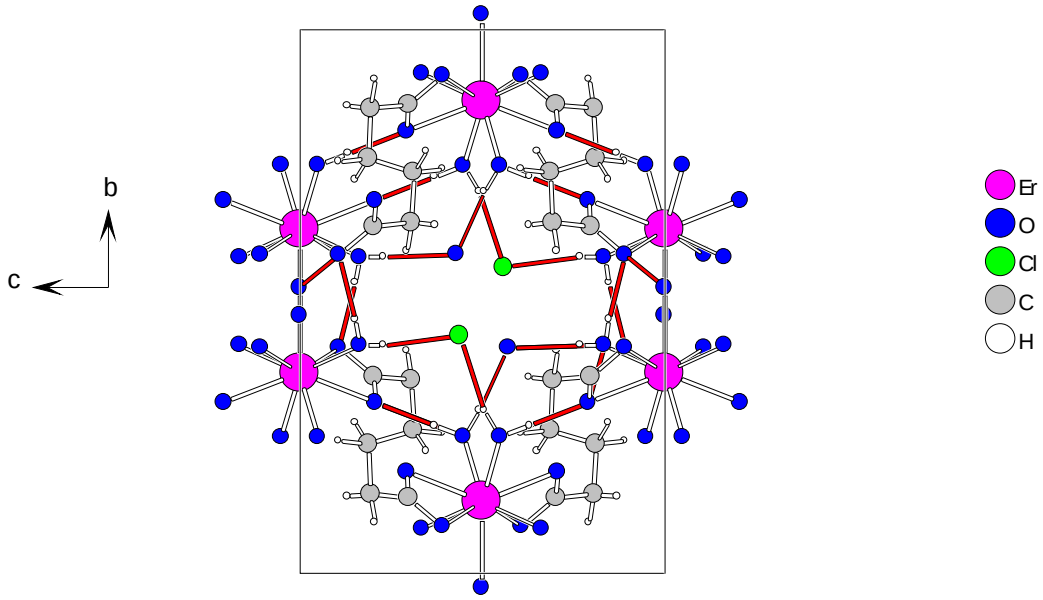


Abb. 5.4: Projektion der Kristallstruktur auf die (100)-Ebene zur Darstellung des Wasserstoffbrückensystems in **(5)**

Tabelle 5.1: Kristallographische Daten von $[Er(OOCCH_2CH_2CH_2CH_2COO)(H_2O)_3]Cl \cdot 3H_2O$

Summenformel	$Er\,C_6\,O_{10}\,H_{20}\,Cl$
Molmasse [g/mol]	454,77
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Meßtemperatur [K]	293
Verwendete Strahlung, Mo-Kα [pm]	71,073 (Graphit - Monochromator)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I2/a (Nr. 15)
Gitterkonstanten [pm]	a =895,41(9)
	b =1532,59(14) β =101,92(1)°
	c =1050,29(10)
Zellvolumen10^6 [pm^3]	1410,3(2)
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2,142
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	5,898
F(000)	884
Meßbereich	$4{,}78° < 2\theta < 56°$
Indexbereich	$-13 \le h \le 13$
	$-22 \le k \le 22$
	$-15 \le l \le 15$
Gemessene Reflexe	11948
davon symmetrieunabhängig	1700
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	1656
Daten / Parameter	1700 / 122
Interner R-Wert	0,0533
Goodness-of-fit (F^2)	1,340
R-Werte ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	R1=0,0268, wR2=0,0733
R-Werte (alle Daten)	R1=0,0278, wR2=0,0736
Verwendete Programme	SHELXS-96 / SHELXL-96

Tabelle 5-2: Lageparameter, Wyckofflagen und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^{-1}/pm^2]* von [Er(OOCCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$COO)(H$_2$O)$_3$]Cl · 3H$_2$O**

	Wyckofflagen	x /a	y /b	z/c	U_{eq}
Er	4e	1/4	0,63203(2)	0	16,0(1)
O1	8f	0,9000(4)	0,3136(2)	0,2071(3)	26(1)
O2	8f	0,0042(4)	0,4144(2)	0,1082(4)	28,0(7)
O3	4e	1/4	0,4735(4)	0	42(2)
O4	8f	0,1101(4)	0,7507(3)	0,0503(4)	28(1)
O5	8f	0,1267(6)	0,5814(3)	0,1642(5)	40(1)
O6**	8f	0,8869(14)	0, 4137(6)	0,5709(10)	44(2)
C1	8f	0,0131(5)	0,3615(3)	0,2027(5)	21(1)
C2	8f	0,1573(6)	0,3550(4)	0,3057(6)	29(1)
C3	8f	0,2736(6)	0,2372(4)	0,1875(5)	30(1)
Cl**	8f	0,0488(5)	0,5630(2)	0,4390(4)	42,3(7)
H2A	8f	0,2352(9)	0,4078(5)	0, 2939(8)	44(19)*
H2B	8f	0,1248(10)	0,3611(5)	0,3710(9)	43(23) *
H3A	8f	0,1755(7)	0,2430(4)	0,1098(6)	27(15)*
H3B	8f	0,3655(11)	0,2773(61)	0,1540(10)	72(28)*
H4A	8f	0,1386(8)	0,8006(4)	0,0128(8)	59(24)*
H4B	8f	0,1133	0,7730	0,1376	85(33)*
H5A	8f	0,0888(9)	0,5346(6)	0,1507(8)	44(21)*
H5B	8f	0,1425(8)	0,5815(4)	0,2286(7)	22(17)*

*** $U_{eq} = 1/3\,[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ [74]

** Besetzungsfaktor 0,5

* isotroper Temperaturfaktor für H-Atome

Tabelle 5-3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-1}/pm^2] für [Er(OOCCH$_2$CH$_2$COO)(H$_2$O)$_3$]Cl · 2H$_2$O

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er	12,9(2)	17,5(2)	17,8(2)	0	4,0(1)	0
O1	21(2)	33(2)	24(2)	5(1)	4(1)	-6(1)
O2	24(2)	30(2)	28(2)	6(1)	1(1)	-6(1)
O3	33(3)	27(3)	74(5)	0	27(3)	0

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O4	30(2)	30(2)	25(2)	-1(1)	9(1)	8(1)
O5	59(3)	39(2)	25(2)	-2(2)	17(2)	-20(2)
O6	61(7)	34(5)	35(5)	-2(4)	9(5)	-12(4)
C1	19(2)	23(2)	22(2)	-2(2)	3(2)	2(1)
C2	21(2)	35(3)	28(3)	-4(2)	-1(2)	5(2)
C3	23(2)	41(3)	25(3)	4(2)	3(2)	9(2)
Cl	51(2)	37(2)	44(2)	-9(1)	21(2)	-8(1)

Tabelle 5-4: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $[Er(OOCCH_2CH_2COO)(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$

Er-O1	245,6(6) 2x	O1-C1-O2	118,7(4)
-O2	243,1(3) 2x	O1-C1-C2	120,7(5)
-O3	243,0(6)	O2-C1-C2	120,6(4)
-O4	233,1(4) 2x	C1-C2-C3	111,8(4)
-O5	236,3(4) 2x	C2-C3-C3	112,4(6)
O1-C1	125,9(6)		
O2-C1	127,0(6)		
C1-C2	150,7(7)		
C2-C3	153,7(7)		
C3-C3	151,3(10)		

Tabelle 5-5: Abstände für z. T. potentielle Wasserstoffbrücken zwischen den Bändern in $[Er(OOCCH_2CH_2COO)(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$

Cl ··· H5B-O5	251,5 pm ··· 319,7 pm	147,9°
Cl ··· H4A-O4	229,8 pm ··· 320,0 pm	146,0°
O1··· H4B-O4	182,0 pm ··· 274,4 pm	177,4°
O2 ··· O3	282,6 pm	
O2 ··· H5A-O5	200,5 pm ··· 276,8 pm	176,3°
O6 ··· H4A-O4	229,8 pm ··· 283,2 pm	161,1°
O6 ··· H5B-O5	241,8 pm ··· 310,2 pm	162,6°

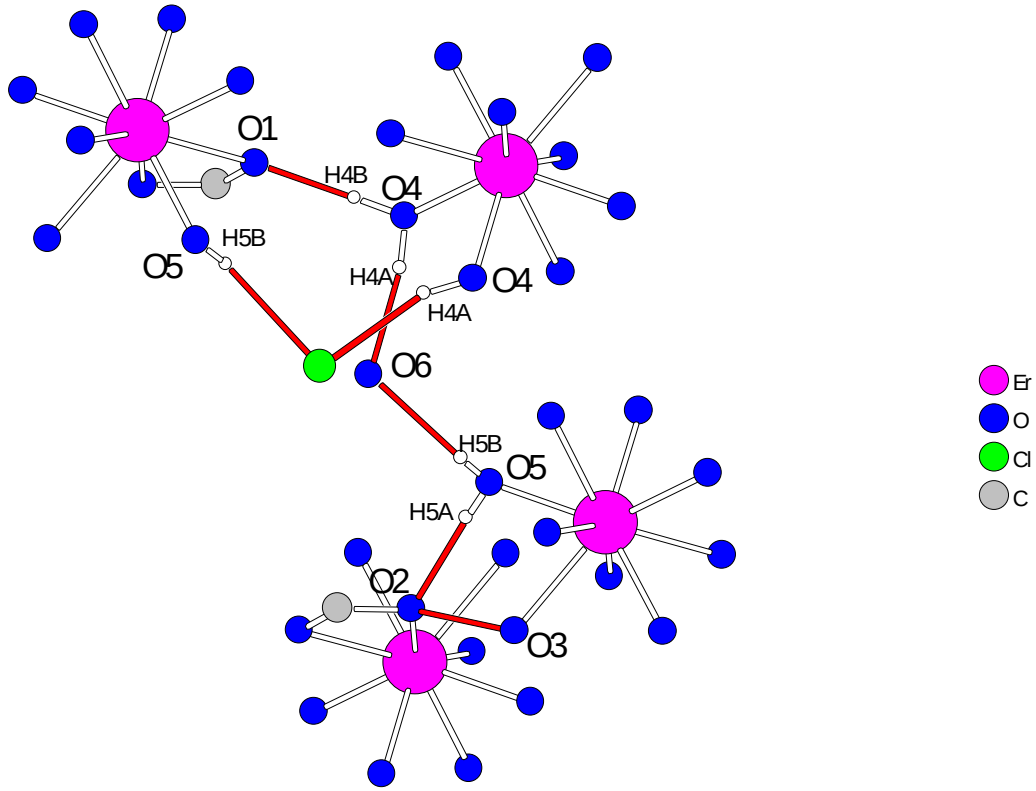


Abb. 5.5: Die Abstände aus Tab.5-5 sind in der Abbildung verdeutlicht

3.6. Synthese und röntgenographische Charakterisierung von Dierbium-tetraaqua-dimaleat-fumarat-tetrahydrat Er_2(cis-OOC-CH=CH-COO)$_2$(trans-OOC-CH=CH-COO)$(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$ (6)

Frisch gefälltes $Er(OH)_3$ wurde in einer wäßrigen Lösung von Maleinsäure im Molverhältnis 1:3 gelöst. Beim isothermen Verdunsten bildeten sich nach etwa vier Tagen Kristalle der Zusammensetzung Er_2(cis-OOC-CH=CH-COO)$_2$(trans-OOC-CH=CH-COO)$(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$. Die partielle Isomerisierung der Maleinsäure zu der thermodynamisch stabileren Fumarsäure findet in der Lösung während der Kristallisation statt.

Die Zellbestimmung und Messung eines Kristalls auf dem IPDS-Einkristalldiffraktometer ergaben das trikline Kristallsystem. Die Strukturlösung gelang in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2). Die Lagen der Er-Atome konnten mit Hilfe direkter Methoden ermittelt werden. Die C- und O- und H-Lagen wurden schrittweise aus den Differenzfourier-Karten eingelesen und verfeinert. Die H-Lagen der fehlgeordneten Kristallwassermoleküle O9A, O9B, sowie der Koordinationswassermoleküle O8 und O10 konnten nicht bestimmt werden. Auffällig sind die hohen Temperaturfaktoren des Kristallwassermolelüls O10. In Kombination mit der kurzen Bindung des O10 zu O9A (254,0 pm) (vgl. Tab.6-4) führt dies zu der Vermutung, daß O10 fehlgeordnet ist. Der sehr kleine Abstand zwischen potentiellen Splitlagen für O10 läßt aber nicht zu, diese Lagen getrennt voneinander zu verfeinern. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in den Tabellen 6-1 bis 6-4 zusammengestellt.

Die Kristallstruktur ist eng verwandt mit der in der vorliegenden Arbeit bereits beschriebenen Struktur (Kapitel 3.2) von Dierbium-tetraaqua-trisuccinat-hexahydrat $Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \cdot 6H_2O$ **(2)**. Die Erbiumatome sind in beiden Kristallstrukturen von neun Sauerstoffatomen umgeben. Ihr Koordinationspolyeder ist ein verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Prisma. In der Kristallstruktur von Er_2(cis-OOC-CH=CH-COO)$_2$(trans-OOC-CH=CH-COO)$(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$ liegen die Er-O-Abstände im Intervall von 233,8 pm bis

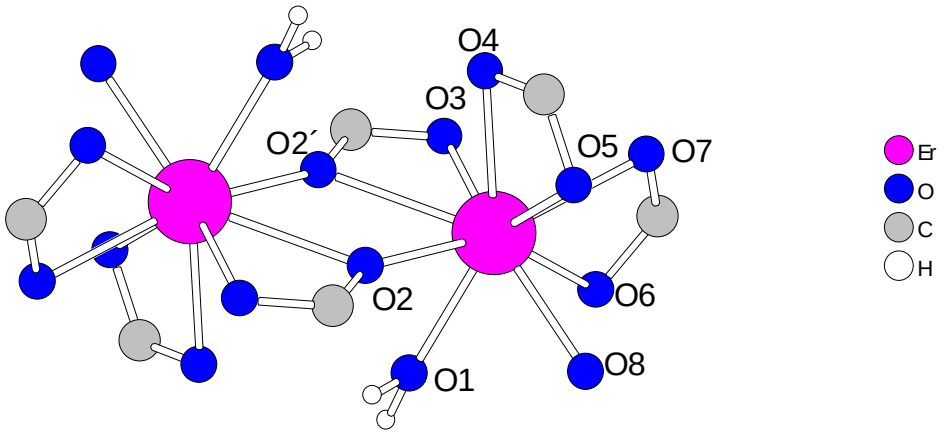


Abb. 6.1: Koordinationssphäre der Er^{3+}-Ionen in Er_2(cis-OOC-CH=CH-COO)$_2$(trans-OOC-CH=CH-COO)$(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$

256,8 pm und der Mittelwert beträgt 240,8 pm. Dies entspricht nahezu dem Mittelwert in Verbindung **(2)**, der um 0,9 pm länger ist. Die entsprechenden C-O-Abstände, und die O-C-O Winkel sind ebenfalls sehr ähnlich (vgl. Tabellen 2-4 und 6-4). Die Verknüpfungsmuster in beiden Verbindungen sind identisch. Zwei von den koordinierenden Sauerstoffatomen (O1, O8) stammen aus Koordinationswassermolekülen. Drei Sauerstoffatome (O2, O2´, O3) gehören zwei kristallographisch identischen Maleationen an (im Vergleich zu Verbindung **(2)** sind an der Stelle der Succinationen in ihrer pseudo-cis-Konfiguration die Maleationen, die cis-Konfiguration haben). Sie verbinden die Erbiumionen durch tridentate-bridging-Koordination mit dem benachbarten Erbiumion zu einem Dimer. In der Mitte des Dimers liegt ein Inversionszentrum (Abb. 6.1). Die andere Carboxylatgruppe der Maleationen (O4, O5) verknüpft durch bidentate-chelating-Koordination die Dimere zu Bändern entlang [100] (Abb. 6.2). Die restlichen zwei Sauerstoffatome (O6,O7) gehören einem Fumaration an (im Vergleich zu Verbindung **(2)** sind an der Stelle der Succinationen in ihrer pseudo-trans-Konfiguration die Fumarationen, die trans-Konfiguration haben). Dieses verknüpft durch bidentate-chelating-Koordination die Bänder zu Schichten parallel (010) (Ab. 6.3).

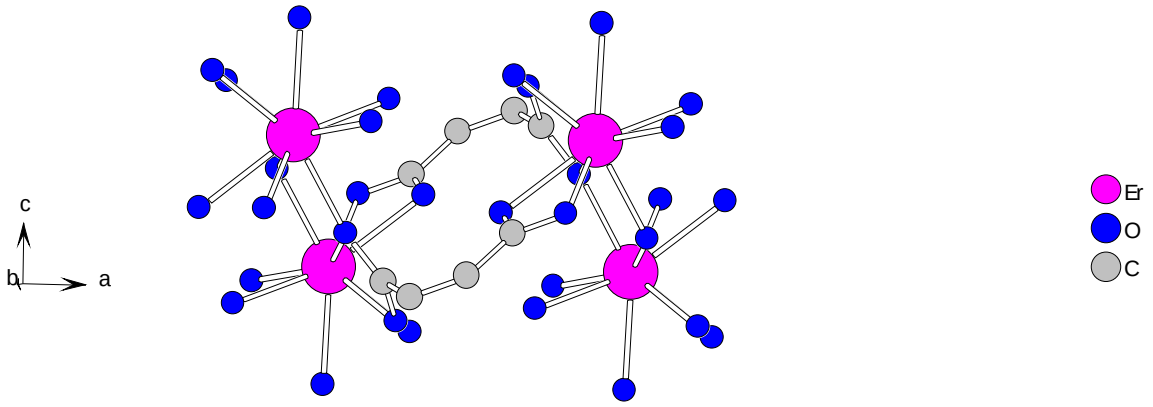


Abb. 6.2: Verknüpfung der Dimere zu Bänder entlang [100] in **(6)**

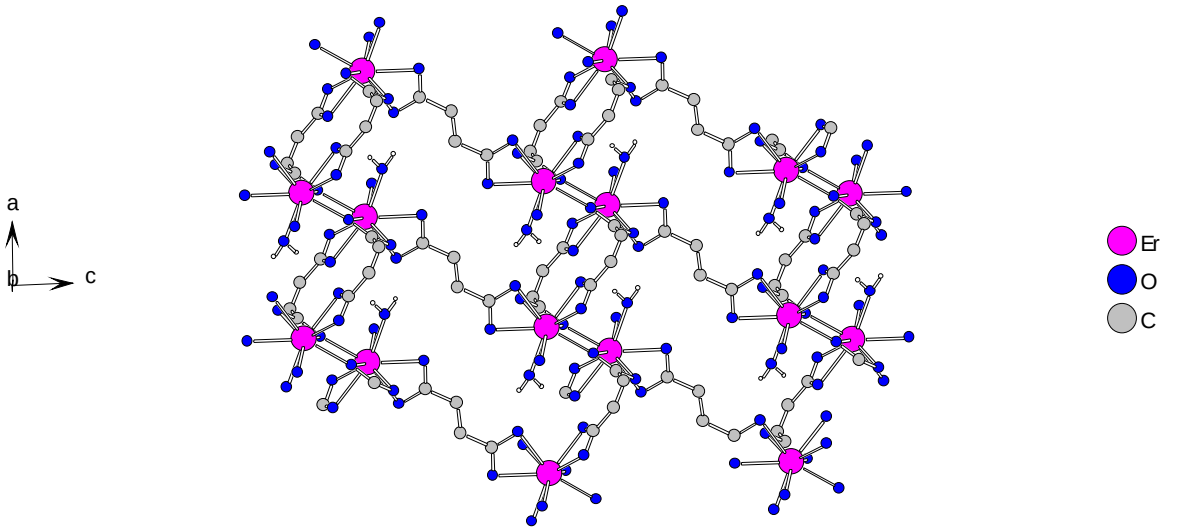


Abb. 6.3: Ausschnitt aus einer Schicht in der Kristallstruktur von $Er_2(cis\text{-}OOC\text{-}CH{=}CH\text{-}COO)_2(trans\text{-}OOC\text{-}CH{=}CH\text{-}COO)(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$ parallel (010)

Die Schichten werden über Wasserstoffbrücken zusammengehalten (Abb. 6.4). Einerseits treten direkte Wasserstoffbrücken zwischen Koordinationswassermolekülen der einen und Carboxylatsauerstoffatomen der anderen Schicht auf (O5 ··· O8). Andererseits ist ein verzweigtes Wasserstoffbrückensystem zwischen den Schichten und den Kristallwassermolekülen zu beobachten (O9A ··· O10, O9B ···O10, O6 ··· O9A, O6 ··· O9B, O8 ··· O9B) (Abb. 6.5). Verbindung **(2)** hat zwei Kristallwassermoleküle mehr. Dies hat zur Folge, daß ein anderes Wasserstoffbrückensystem zwischen den Schichten erzeugt wird (vgl. Abb. 2.6 und 6.4). Es gibt ebenfalls in dieser Kristallstruktur kleinere und ausgedehnte Räume zwischen den Schichten. Die Abstände zwischen den Schichten in den kleineren Räumen sind in beiden Verbindungen fast gleich, während die Abstände zwischen den Schichten in den ausgedehnten Räumen bei Er_2(cis-OOC-CH=CH-COO)$_2$(trans-OOC-CH=CH-COO)$(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$ um 186,4 pm kürzer als bei Verbindung **(2)** sind. Der Grund dafür ist die etwas unterschiedliche Struktur der Anionen, d. h. die sp^2- im Vergleich zur sp^3-Hybridisierung in der C-Kette. Damit verbunden ist die etwas andere Packung der Schichten trotz annähernd gleicher Koordinationssphäre um die Er-Ionen.

Eine ebenfalls ähnliche Struktur hat die homologe Neodym-Verbindung (a=619,5 pm, b=1126,0 pm, c=1070,9 pm, $\alpha = 72{,}2^o$, $\beta = 88{,}3^o$ $\gamma = 89{,}7^o$), die jedoch mit einem zusätzlichen Koordinationswassermolekül kristallisiert [75]. In beiden Verbindungen haben die Selten-Erd-Ionen die gleiche Koordinationszahl; da aber die Er-Er-Abstände (416,4 pm) kleiner als die Nd-Nd-Abstände (619,5 pm) sind, gibt es in der Neodym-Verbindung keine tridentate-, sondern nur eine bindetate-bridging-Koordination zwischen den Nd^{3+}-Ionen. Diese freie Koordinationsstelle wird stattdessen mit einem zusätzlichen Hydratwasser gesättigt.

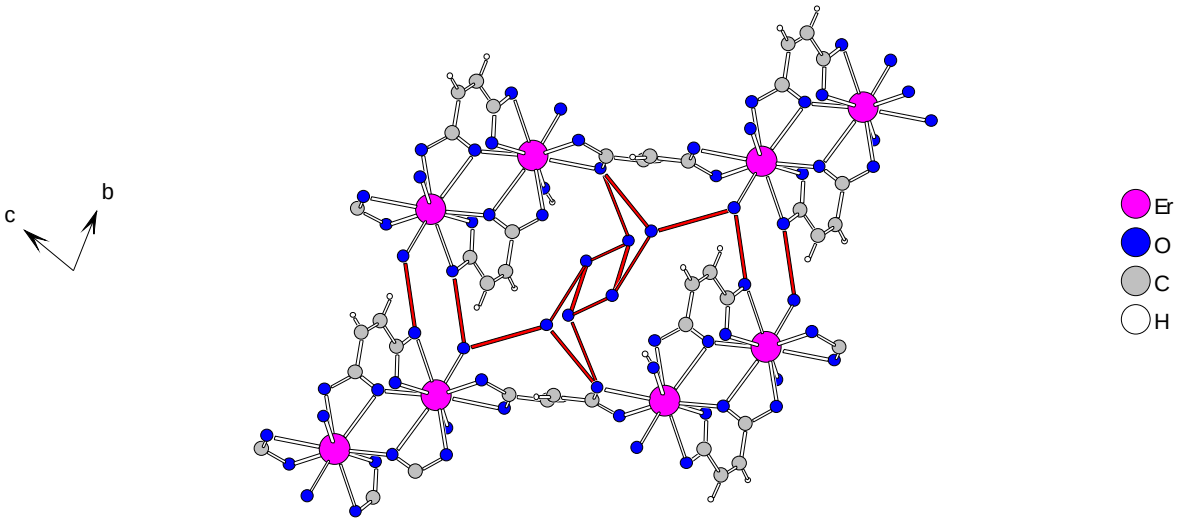


Abb. 6.4: Wasserstoffbrückensystem zwischen den Schichten in der Kristallstruktur von Er_2(cis-OOC-CH=CH-COO)$_2$(trans-OOC-CH=CH-COO)$(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$

Tabelle 6. 1: Kristallographische Daten von
$[Er_2(cis\text{-}OOCCH{=}CHCOO)_2(trans\text{-}OOCCH{=}CHCOO)(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$

Summenformel	$Er_2 C_{12} O_{20} H_{22}$	
Molmasse [g/mol]	820,64	
Meßgerät	IPDS (Stoe)	
Meßtemperatur [K]	293	
Verwendete Strahlung, Mo-Kα [pm]	71,073 (Graphit -Monochromator)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)	
Gitterkonstanten [pm]	a = 612,8(1)	α = 72,73(2)°
	b =902,2(1)	β =88,25(2)°
	c =1057,0(2)	γ =89,76(2)°
Zellvolumen 10^6 [pm^3]	557,7(2)	
Zahl der Formeleinheiten	1	
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2,443	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	7,212	
F(000)	390	
Meßbereich	4,72° < 2θ < 47,98°	
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7	
	-11 ≤ k ≤ 11	
	-13 ≤ l ≤ 13	
Gemessene Reflexe	4503	
davon symmetrieunabhängig	1656	
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	1506	
Daten / Parameter	1656 / 175	
Interner R-Wert	0,0727	
Goodness-of-fit (F^2)	1,043	
R-Werte ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	R1=0,0512, wR2=0,1266	
R-Werte (alle Daten)	R1=0,0548, wR2=0,1287	
verwendete Programme	SHELXS-96 / SHELXL-96	

Tabelle 6-2: Lageparameter sowie äquivalente und isotrope Temperaturfaktoren $U_{eq}[10^{-1}/pm^2]$*** für $[Er_2(cis\text{-}OOCCH{=}CHCOO)_2(trans\text{-}OOCCH{=}CHCOO)(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$**

	a/x	b/y	c/z	U_{eq}
Er	0,40848(7)	0,28451(4)	0,62872(4)	24,1(3)
O1	0,7326(17)	0,3595(12)	0,7062(11)	48(2)
O2	0,3966(14)	0,5821(9)	0,5650(8)	35(2)
O3	0,2060(15)	0,4465(9)	0,7376(8)	36(2)
O4	0,1100(13)	0,3515(8)	0,4810(7)	25(2)
O5	0,2969(15)	0,1449(8)	0,4788(9)	38(2)
O6	0,4045(13)	0,1529(8)	0,8631(8)	33(2)
O7	0,1150(14)	0,1211(9)	0,7541(7)	33(2)
O8	0,6345(24)	0,0680(16)	0,6565(11)	80(5)
O9A ****	0,4906(64)	0,3043(64)	0,0493(54)	93(15)
O9B ***	0,4445(37)	0,2175(39)	0,1082(26)	37(10)
O10	0,8083(31)	0,4788(26)	0,9372(15)	128(7)
C1	0,2680(19)	0,5778(11)	0,6605(10)	26(2)
C2	0,1982(22)	0,7215(14)	0,6918(12)	36(3)
C3	0,9786(23)	0,1962(13)	0,3515(13)	39(3)
C4	0,1339(20)	0,2334(11)	0,4393(10)	28(3)
C5	0,2111(19)	0,0982(11)	0,8644(10)	23(2)
C6	0,1037(22)	0,0145(13)	0,9929(12)	32(3)
H2	0,2856	0,7509	0,7415	10(23)**
H3	0,0079	0,0942	0,3527	30(32)**
H6	0,0138	0,9672	0,0476	45(38)**
H1A	0,8136(233)	0,3930(137)	0,6560(127)	19(32)**
H1B	0,8327(379)	0, 3818(222)	0,7518(203)	83(64)**

***** $U_{eq} = 1/3\ [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$ [74]

**** Besetzungsfaktor 0,54

*** Besetzungsfaktor 0,46

** isotroper Temperaturfaktor für H-Atome

* Alle Wyckofflagen sind 2i

Tabelle 6-3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-1}/pm^2]* für $[Er_2(cis\text{-}OOCCH{=}CHCOO)_2(trans\text{-}OOCCH{=}CHCOO)(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er	21,1(4)	26,2(3)	24,3(3)	-0,6(2)	-6(2)	3,4(2)
O1	24(6)	68(6)	40(5)	1(5)	-7(5)	-14(4)
O2	33(6)	46(5)	29(4)	-14(4)	0(4)	0(4)
O3	41(6)	33(4)	36(5)	-15(3)	0(4)	-5(4)
O4	25(5)	23(3)	34(4)	-20(3)	-7(3)	4(3)
O5	43(6)	23(4)	52(5)	-20(3)	-5(4)	10(3)
O6	28(5)	33(4)	36(4)	-9(3)	-9(3)	-3(3)
O7	31(5)	39(4)	34(4)	-18(3)	-6(3)	-12(3)
O8	99(11)	112(10)	45(6)	-45(6)	-33(6)	84(8)
O9A	119(26)	66(29)	113(32)	-50(28)	-52(21)	-1(20)
O9B	59(15)	19(17)	42(15)	-20(11)	-17(10)	-7(9)
O10	116(16)	222(22)	80(11)	-98(13)	-5(9)	25(13)
C1	27(7)	27(5)	31(6)	-18(4)	-10(5)	-3(4)
C2	38(8)	46(7)	36(6)	-32(5)	-8(5)	-14(5)
C3	51(9)	32(6)	52(7)	-39(5)	2(6)	-3(5)
C4	42(8)	16(5)	31(6)	-16(4)	3(5)	-4(4)
C5	24(7)	22(5)	25(5)	-9(4)	-3(4)	-5(4)
C6	32(7)	32(6)	32(6)	-11(5)	-9(5)	-1(5)

Tabelle 6-4: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $[Er_2(cis\text{-}OOCCH{=}CHCOO)_2(trans\text{-}OOCCH{=}CHCOO)(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$

Er-O1	234,8(10)	O6-C5	128,3(14)
-O2	233,8(8)	O7-C5	128,3(13)
-O2´	256,8(8)	C1-C2	148,9(16)
-O3	242,8(8)	C2-C3	132,5(19)
-O4	239,9(7)	C3-C4	145,6(18)
-O5	241,4(8)	C5-C6	147,9(17)
-O6	240,8(7)	C6-C6	129,4(23)
-O7	242,5(8)		
-O8	234,1(9)	O2-C1-O3	119,1(9)
		O2-C2-O6	121,1(4)
O2-C1	125,3(14)	O6-C5-O7	118,8(10)
O3-C1	127,4(13)	O6-C5-C6	119,1(10)
O4-C4	127,5(12)	O7-C5-C6	122,0(10)
O5-C4	127,7(14)	C1-C2-C3	126,0(10)

C1-C2-C1	115,6(7)	C3-C4-C3	113,2(7)
C2-C3-C4	124,4(10)	C5-C6-C6	123,2(14)

Tabelle 6-5: Abstände für potentielle Wasserstoffbrücken zwischen den Schichten in $[Er_2(cis\text{-}OOCCH{=}CHCOO)_2(trans\text{-}OOCCH{=}CHCOO)(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$

O9A ··· O10	254,0 pm
O5 ··· O8	273,8 pm
O6 ··· O9A	277,2 pm
O9B··· O6	283,7 pm
O9B ··· O8	303,1 pm
O9B ··· O10	306,0 pm

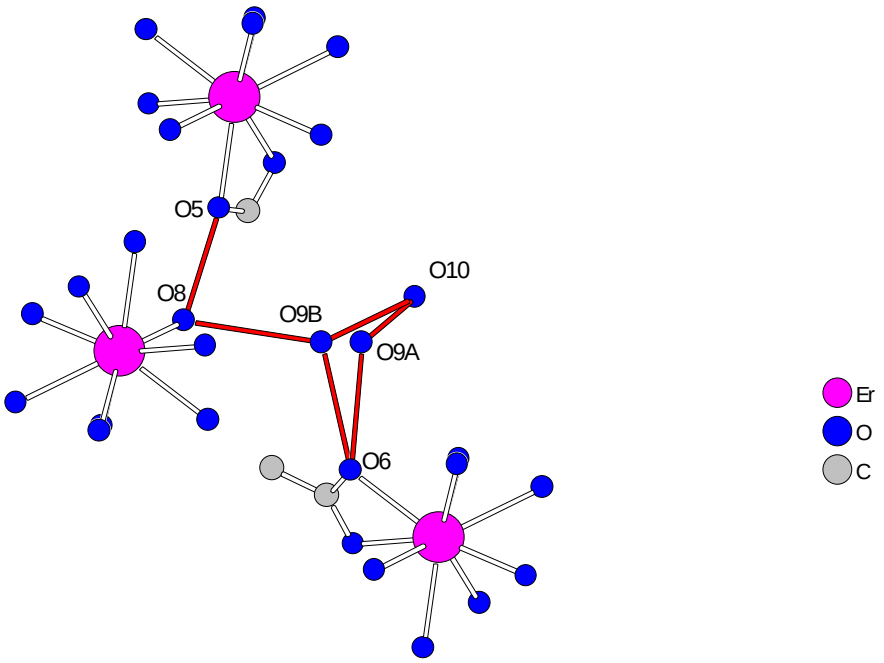


Abb. 6.5: Die Abstände aus Tabellen 6-5 sind in dieser Abbildung verdeutlicht

3.7. Synthese und röntgenographische Charakterisierung von Erbium-diaqua-trimandelat $Er(C_6H_5CHOHCOO)_3(H_2O)_2$ (7)

In einer wässrigen Lösung von 0,8 g (5 mmol) $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ wurden 1,5 g (9 mmol) R-(-)-Mandelsäure gelöst und anschließend tropfenweise Ammoniakwasser zugegeben bis pH = 5 erreicht wurde. Bei langsamem Verdunsten bei Raumtemperatur bildeten sich innerhalb von etwa vier Tagen rosafarbene Kristalle der Zusammensetzung $Er(C_6H_5CHOHCOO)_3(H_2O)_2$. Die Reinheit des Produktes wurde mit Hilfe von pulverdiffraktometrischen Methoden überprüft (Abb. 7.1).

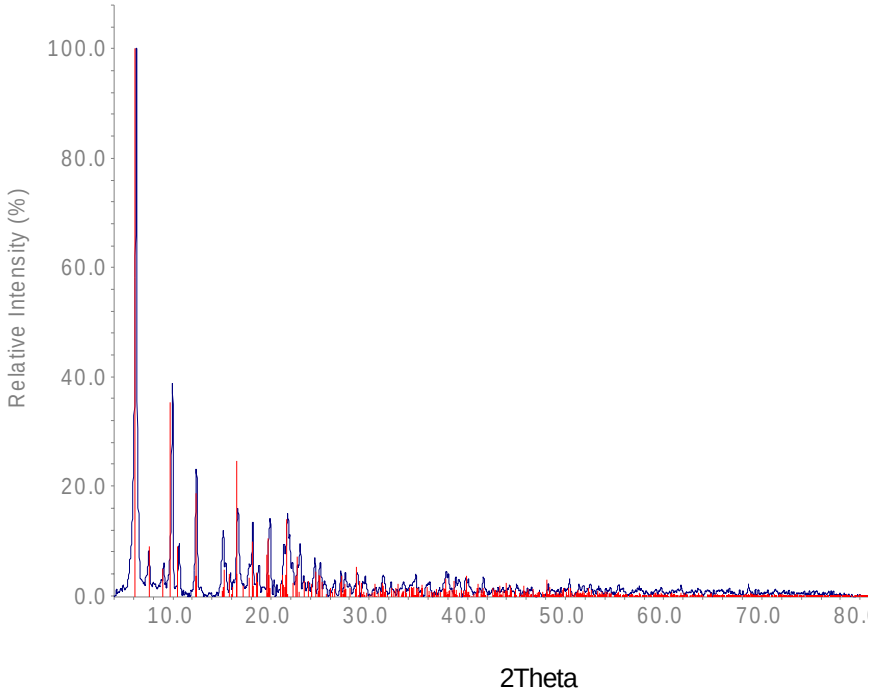


Abb. 7.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von $Er(C_6H_5CHOHCOO)_3(H_2O)_2$ (blau); Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (rot).

Die Zellbestimmung und Messung eines Kristalls auf dem IPDS-Einkristalldifraktometer ergaben das orthorhombische Kristallsystem. Die Strukturlösung gelang in der azentrischen Raumgruppe $P\,2_1\,2_1\,2_1$ (Nr. 19) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die aus dem Datensatz erhaltenen Strukturparameter weisen jedoch recht hohe Standardabweichungen auf. Diese sind darauf zurückzuführen, dass lediglich sehr kleine Kristalle zur Verfügung standen und zudem eine große Anzahl von schwach streuenden Leichtatomen in der Elementarzelle vorhanden ist. Infolgedessen konnte nur ein intensitätsschwacher Datensatz erhalten werden. Dadurch war es möglich die Er- und O-Atome, nicht jedoch alle C-Atome anisotrop zu verfeinern. Die Atome C18 und C13 ließen sich nicht anistrop verfeinern. Die Wasserstoffatomlagen mußten mit dem Befehl “AFIX” geometrisch erzeugt werden. Die Wasserstoffatome der Hydroxysauerstoffatome O5, O6, O7 und der Koordinationswassermoleküle O1, O2 konnten nicht bestimmt werden. Eine Zusammenstellung der Einkristalldaten findet sich in Tabelle 7-1.

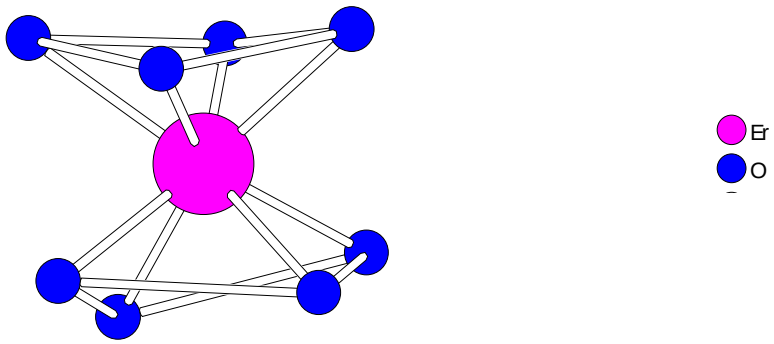


Abb. 7.2: Koordinationspolyeder um das Erbiumatom in $Er(C_6H_5CHOHCOO)_3(H_2O)_2$

Die wichtigste Baueinheit in der Kristallstruktur ist ein neutraler, einkerniger Komplex (Abb. 7.3). In ihm sind acht Sauerstoffatome in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas um das Zentralatom angeordnet (Abb. 7.2). Die Abstände der Sauerstoffatome vom Zentralatom liegen zwischen 228,9 pm und 248,7 pm; der mittlere Abstand beträgt 236,9 pm. Zwei Sauerstoffatome (O1, O2) gehören Hydratwasser an. Die übrigen sechs Sauerstoffatome stammen aus drei Mandelationen der R-Konfiguration. Jedes Mandelation koordiniert einerseits über das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe (O3, O6, O7) und andererseits unidentate über das Sauerstoffatom (O4, O5, O8) der Carboxylatgruppe an das Erbiumatom (Abb.7.3).

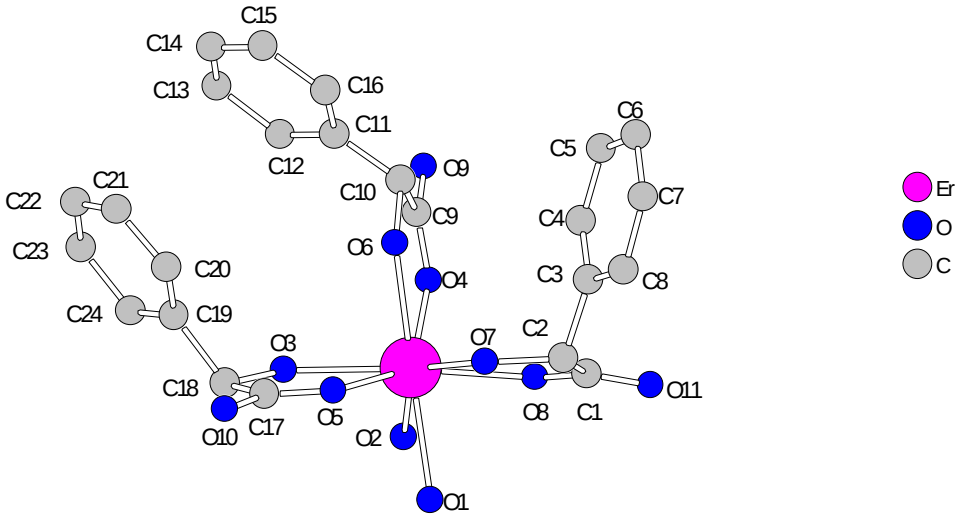


Abb. 7.3: Der einkernige Komplex in der Kristallstruktur von $Er(C_6H_5CHOHCOO)_3(H_2O)_2$

Die C-O-Abstände bei den Carboxylatgruppen sind inhomogen (121,9-131,0 pm), aber im Rahmen der relativ großen Standardabweichungen gleich. Der Abstand zwischen den Erbiumatomen der Monomere ist in [001]-Richtung am kürzesten; er beträgt 546,7 pm (Abb.7.4). Die Phenylringe der Komplexe in [100] Richtung stehen jeweils parallel zueinander so, daß π-π-Wechselwirkungen auftreten (Abb. 7.5).

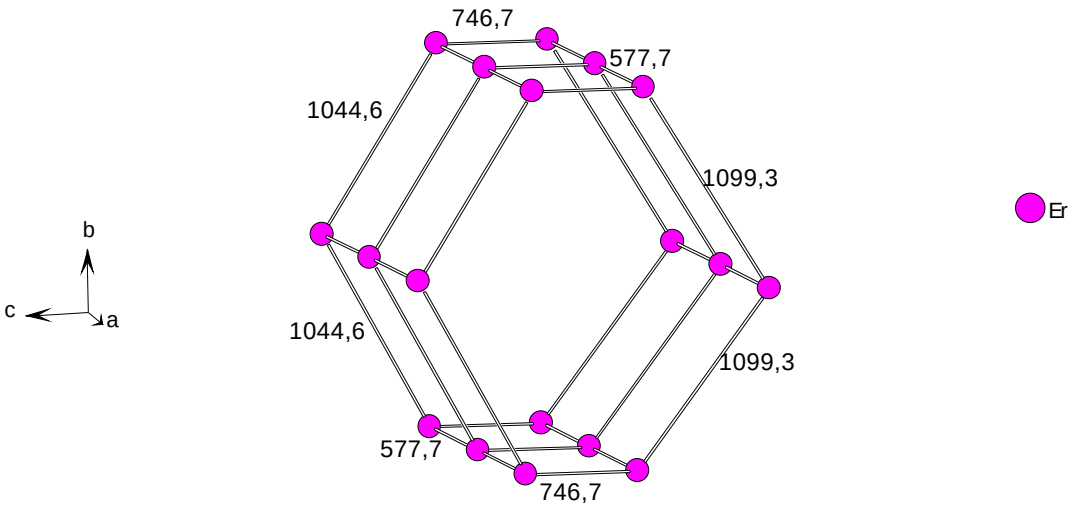


Abb. 7.4: Anordnung der Erbiumatome und ihre Abstände in der Kristallstruktur von $Er(C_6H_5CHOHCOO)_3(H_2O)_2$ (Abstände in pm)

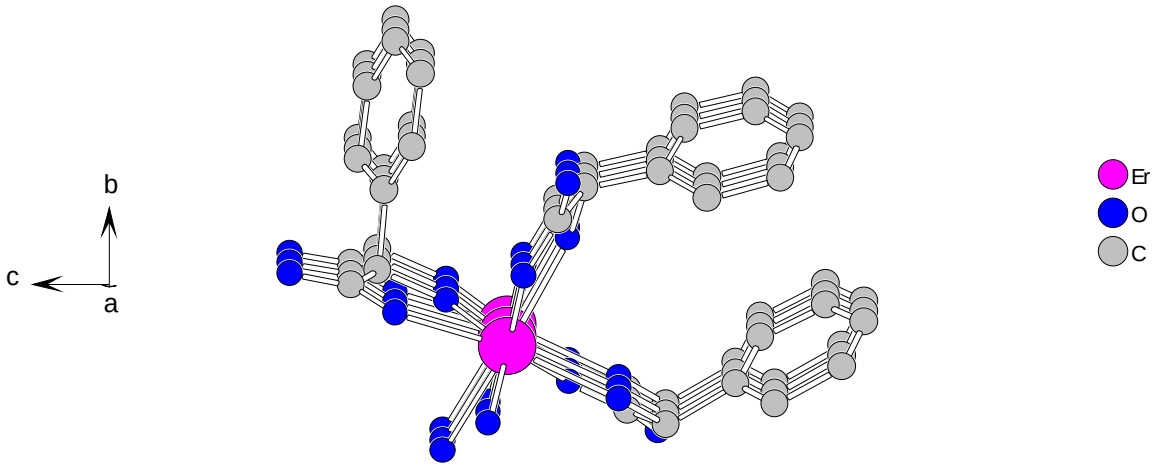


Abb. 7.5: Parallele Anordnung der Phenylringe der Komplexe längs [100] in der Kristallstruktur von **(7)**

Ein begrenztes Wasserstoffbrückensystem besteht zwischen den Komplexen in [100]-Richtung einerseits und andererseits zwischen benachbarten Komplexe auf gleicher Höhe (Er-Er 746,7 pm) (Abb.7.6). Die Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich zwischen den Carboxylatsauerstoffatomen O5, O7, O11 und den Koordinationswassermolekülen O1, O2 (Abb. 7.7). Die O ··· O-Abstände liegen zwischen 265,0 und 311,8 pm (Tab. 7-5).

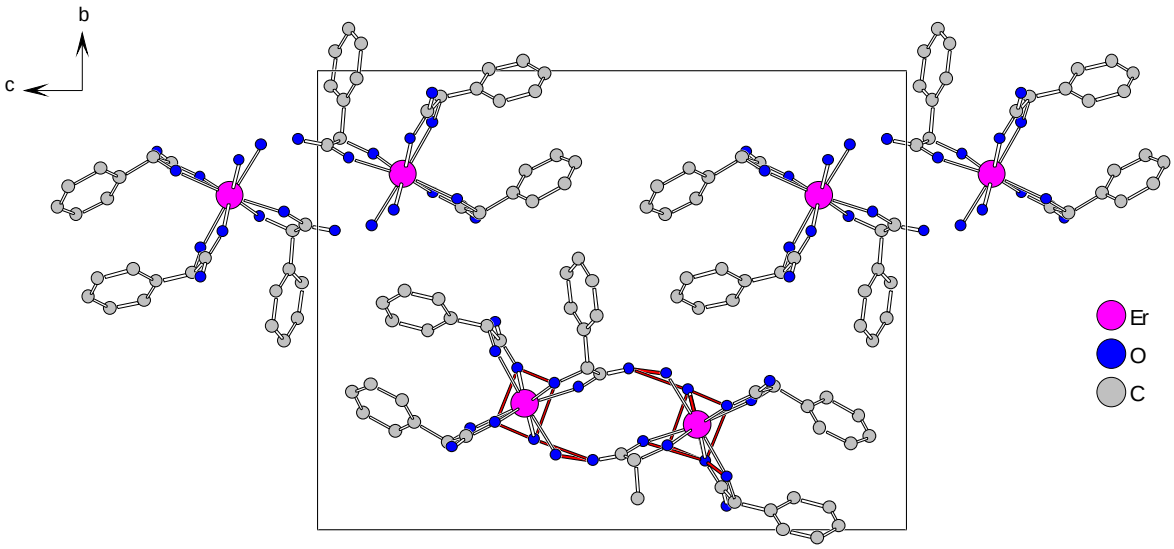


Abb. 7.6: Projektion eines Ausschnittes aus der Kristallstruktur von $Er(C_6H_5CHOHCOO)_3(H_2O)$ in Richtung [100] zur Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen

Tabelle 7-1: Kristallographische Daten von $Er(C_6H_5CHOHCOO)_3(H_2O)_2$

Summenformel	$Er\,C_{24}O_{11}H_{25}$
Molmasse [g/mol]	656,70
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Meßtemperatur [K]	293
Verwendete Strahlung, Mo-Kα [pm]	71,073 (Graphit -Monochromator)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\,2_12_12_1$ (Nr. 19)
Gitterkonstanten [pm]	a = 577,7(3)
	b = 1816(1)
	c = 2329(1)
Zellvolumen10^6 [pm^3]	2444,1(2)
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1,785
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3,314
F(000)	1300
Meßbereich	$3,5^o < 2\theta < 48,41^o$
Indexbereich	$-6 \leq h \leq 6$
	$-20 \leq k \leq 20$
	$-26 \leq l \leq 26$
Gemessene Reflexe	15670
davon symmetrieunabhängig	3648
beobachtete ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	2496
Daten / Parameter	3648 / 315
Flack x parameter	-0,0009 (0,0379)
Interner R-Wert	0,2151
Goodness-of-fit (F^2)	1,083
R-Werte ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	R1=0,0772, wR2=0,1688
R-Werte (alle Daten)	R1=0,0998, wR2=0,1785
Verwendete Programme	SHELXS-96 / SHELXL-96

Tabelle 7-2: Lageparameter sowie äquivalente und isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} [10^{-1}/pm^2]* für $Er(C_6H_5CHOHCOO)_3(H_2O)_2$**

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Er	0.33776(15)	0.77275(5)	0.85324(3)	32,3(3)
O1	0,2133(27)	0,6612(7)	0,9061(6)	47(4)
O2	0,6604(29)	0,6954(6)	0,8690(4)	33(3)
O3	0,4292(20)	0,7193(10)	0,7618(5)	43(4)
O4	0,6513(30)	0,8507(8)	0,8401(5)	45(4)
O5	0,0237(21)	0,7334(9)	0,8023(5)	39(3)
O6	0,2417(22)	0,8867(9)	0,8040(7)	52(4)
O7	0,0121(22)	0,8174(7)	0,9033(5)	34(3)
O8	0,4259(21)	0,8090(9)	0,9455(6)	43(4)
O9	0,8312(36)	0,9497(8)	0,8032(7)	56(4)
O10	0,8489(33)	0,6786(8)	0,7295(6)	54(4)
O11	0,3269(27)	0,8496(6)	0,0313(5)	31(3)
C1	0,2775(32)	0,8369(11)	0,9811(8)	32(5)
C2	0,0365(36)	0,8501(11)	0,9588(9)	35(5)
C3	0,9930(34)	0,9338(11)	0,9547(8)	33(5)
C4	0,1570(54)	0,9818(13)	0,9322(9)	59(6)
C5	0,1141(58)	0,570(14)	0,9250(12)	73(9)
C6	0,0907(51)	0,5881(13)	0,5547(13)	62(9)
C7	0,7462(50)	0,0402(17)	0,9687(13)	77(10)
C8	0,7843(37)	0,9653(13)	0,9756(10)	47(6)
C9	0,6475(49)	0,9110(15)	0,8111(9)	59(7)
C10	0,4218(34)	0,9397(14)	0,7888(9)	40(6)
C11	0,4155(40)	0,9592(13)	0,7283(11)	51(7)
C12	0,5770(48)	0,9338(16)	0,6890(10)	67(8)
C13	0,5546(63)	0,9545(20)	0,6290(10)	87(11)
C14	0,3860(72)	0,9949(22)	0,6148(15)	104(14)
C15	0,2269(54)	0,0179(17)	0,6498(15)	87(10)

** Alle Atome besetzen die Wyckofflage 4a

* $U_{eq} = 1/3\ (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ [74]

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C16	0,2330(44)	0,0006(13)	0,7067(13)	60(8)
C17	0,0279(39)	0,7031(12)	0,7541(7)	42(6)
C18	0,2563(31)	0,6915(11)	0,7239(8)	30(5)
C19	0,2646(30)	0,7322(14)	0,6666(7)	36(5)
C20	0,1019(37)	0,7804(14)	0,6459(10)	62(7)
C21	0,1158(58)	0,8127(19)	0,5925(16)	104(13)
C22	0,3246(72)	0,7971(19)	0,5605(11)	108(13)
C23	0,4854(46)	0,7534(12)	0,5802(10)	49(6)
C24	0,4600(43)	0,7165(16)	0,6337(8)	61(7)
H2	0,0239	0,8281	0,9852	42*
H4	0,3007	0,9632	0,9215	71*
H5	0,2227	0,0865	0,9065	88*
H6	0,1172	0,6385	0,5566	75*
H7	0,6046	0,0594	0,9803	92*
H8	0,6744	0,9360	0,9937	57*
H12	0,6985	0,9039	0,7010	81*
H13	0,6612	0,9384	0,6018	104*
H14	0,3752	0,0092	0,5765	125*
H15	0,1064	0,0468	0,6358	105*
H16	0,1154	0,0165	0,7310	72*
H18	0,2813	0,6387	0,7175	36*
H20	0,0758	0,7919	0,6690	74*
H21	0,0087	0,8425	0,5779	124*
H22	0,3451	0,8191	0,5248	130*
H23	0,6193	0,7461	0,5587	59*
H24	0,5704	0,6830	0,6464	73*

* Der Temperaturfaktor der H-Atome wurde auf dem 1,2-fachen Wert der gebundenen C-Atome festgehalten

Tabelle 7-3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-1}/pm^2] für $Er(C_6H_5CHOHCOO)_3(H_2O)_2$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er	18,4(4)	56,5(5)	21,9(4)	2,0(5)	0,0(4)	-1,5(5)
O1	54(12)	36(8)	51(8)	12(7)	13(7)	-14(7)
O2	33(7)	39(7)	27(7)	3(5)	1(7)	-10(8)
O3	16(7)	95(12)	18(6)	2(8)	-1(4)	1(8)
O4	46(9)	57(9)	32(8)	6(6)	-23(8)	5(9)
O5	20(7)	78(10)	20(6)	3(7)	7(5)	7(8)
O6	18(9)	88(12)	49(9)	25(8)	-2(6)	-11(7)
O7	17(8)	51(9)	34(7)	3(6)	-1(6)	8(6)
O8	8(8)	89(11)	32(8)	-13(7)	0(5)	-1(6)
O9	26(10)	68(11)	74(10)	30(8)	-3(10)	5(10)
O10	39(10)	78(11)	44(8)	-18(7)	-9(9)	-13(10)
O11	36(8)	32(7)	23(6)	5(5)	-1(7)	4(7)
C1	25(13)	37(12)	36(12)	23(9)	-5(8)	-11(8)
C2	16(11)	38(13)	52(13)	12(10)	-14(9)	1(9)
C3	22(13)	36(13)	42(12)	-2(9)	-14(9)	-2(9)
C4	51(16)	81(18)	45(13)	3(11)	11(14)	10(16)
C5	99(28)	47(16)	74(19)	19(13)	-24(17)	-28(17)
C6	82(25)	26(14)	78(18)	16(13)	-24(15)	-30(13)
C7	52(22)	78(22)	100(24)	-25(18)	-6(15)	41(16)
C8	23(15)	53(15)	66(15)	-9(12)	-5(10)	-1(10)
C9	34(16)	99(20)	43(13)	8(13)	-1(13)	29(17)
C10	20(14)	65(16)	36(12)	1(11)	-3(8)	15(10)
C11	44(18)	47(15)	61(16)	23(12)	-9(11)	-11(11)
C12	66(21)	93(21)	43(14)	1(13)	4(12)	34(15)
C13	103(28)	136(31)	21(13)	-11(14)	7(13)	16(22)
C14	94(33)	136(33)	83(25)	72(25)	-9(22)	-57(25)
C15	72(24)	97(22)	93(24)	60(22)	-22(20)	30(16)
C16	53(20)	44(15)	82(20)	-7(13)	3(13)	6(11)
C17	44(14)	76(18)	6(9)	-4(9)	7(8)	31(12)
C19	24(11)	60(13)	24(9)	4(10)	-6(6)	-2(11)
C20	57(17)	77(17)	51(12)	33(16)	20(12)	14(12)
C21	60(27)	128(28)	123(29)	76(24)	34(19)	1(19)
C22	115(28)	169(36)	40(14)	30(18)	2(19)	-71(29)
C24	55(15)	97(22)	30(13)	-23(13)	-8(10)	5(15)

Tabelle 7-4: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $Er(C_6H_5CHOHCOO)_3(H_2O)_2$

Er-O1	248,7(13)
-O2	234,7(17)
-O3	241,0(14)
-O4	232,5(17)
-O5	228,9(14)
-O6	243,0(16)
-O7	236,8(13)
-O8	229,9(13)
O8-C1	129,7(23)
O11-C1	122,6(23)
O4-C9	126,7(28)
O9-C9	129,6(36)
O5-C17	125,7(25)
O10-C17	126,7(29)
O7-C2	143,1(24)
O6-C10	147,3(26)
O3-C18	144,8(26)
C3-C4	137,7(36)
C3-C8	144,1(30)
C4-C5	141,5(34)
C5-C6	140,7(41)
C6-C7	142,6(41)
C7-C8	142,3(35)
C9-C10	154,2(33)
O3-C18	144,8(26)
C10-C11	147,1(31)
C11-C12	140,4(34)
C11-C16	138,7(33)
C12-C13	145,6(38)
C13-C14	127,0(47)
C14-C15	135,0(48)
C15-C16	139,5(42)
C17-C18	151,5(28)
C18-C19	154,8(26)
C19-C24	143,2(30)
C23-C24	147,9(33)
C19-C20	137,1(29)
C20-C21	139,1(37)
C21-C22	145,7(50)

O11-C1-O8	122,2(18)
O8-C1-C2	116,8(19)
O11-C1-C2	120,9(19)
O7-C2-C1	109,2(19)
O7-C2-C3	108,2(16)
C1-C2-C3	108,5(18)
C4-C3-C2	122,8(20)
C8-C3-C2	117,7(19)
C3-C4-C5	122,6(27)
C4-C3-C8	119,4(20)
C5-C6-C7	116,2(22)
C6-C5-C4	120,6(27)
C8-C7-C6	124,1(23)
C7-C8-C3	116,6(22)
O4-C9-O9	123,0(24)
C11-C10-O6	110,6(17)
C11-C10-C9	115,3(18)
O6-C10-C9	105,8(19)
C16-C11-C10	118,0(24)
C12-C11-C10	122,7(21)
O4-C9-C10	120,3(27)
O9-C9-C10	116,5(23)
C11-C12-C13	118,1(24)
C11-C16-C15	118,6(25)
C13-C14-C15	123,5(32)
C14-C13-C12	119,7(30)
C14-C15-C16	120,7(26)
C16-C11-C12	119,2(24)
C19-C20-C21	121,8(23)
C20-C21-C22	115,4(28)
C22-C23-C24	121,4(25)
C23-C22-C21	124,1(26)
C19-C24-C23	113,8(22)
C20-C19-C24	123,4(19)
O5-C17-O10	122,2(20)
O3-C18-C17	104,3(16)
O3-C18-C19	109,2(19)
O5-C17-C18	121,4(21)
C17-C18-C19	111,0(16)
O10-C17-C18	116,3(18)
C20-C19-C18	126,5(18)
C24-C19-C18	110,0(18)

Tabelle 7-5: Abstände für potentielle Wasserstoffbrücken zwischen den monomeren Baueinheiten in $Er(C_6H_5CHOHCOO)_3(H_2O)_2$

O1 ··· O11	267,1 pm
O2 ··· O5	269,9 pm
O2 ··· O7	311,8 pm
O2 ··· O11	265,0 pm

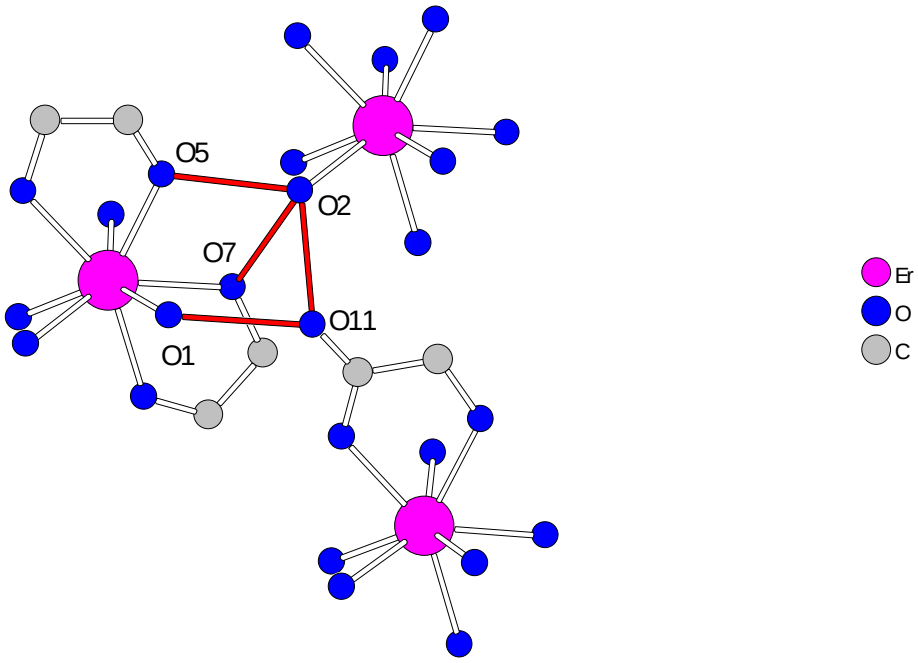


Abb. 7.7: Die Abstände aus Tab. 7-5 sind in der Abbildung verdeutlicht

3.8. Synthese und röntgenographische Charakterisierung von Erbium-diaqua-chlorid-dilactat-monohydrat $[Er(CH_3CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]\,Cl \cdot H_2O$ (8)

0,13 g (1,24 mmol) L-(+)- Milchsäurelösung (85%) wurde mit 20 ml Methanol gemischt und in eine wäßrige Lösung gleichen Volumens von 1,28 g (2 mmol) $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ gegeben. Beim isothermen Verdunsten bildeten sich nach etwa sechs Tagen sehr feine plättchenförmige Kristalle der Zusammensetzung $[Er(CH_3CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]Cl \cdot H_2O$. Die Zellbestimmung und Messung eines Kristalls auf dem IPDS-Einkristalldifraktometer ergaben das trikline Kristallsystem. Die Strukturlösung gelang in der azentrischen Raumgruppe P1 (Nr. 1) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Wegen der schlechten Qualität des Kristalls weisen jedoch die aus dem Datensatz erhaltenen Strukturparameter recht hohe Standardabweichungen auf. Dadurch war es nur möglich, die Er- und Cl-Atome, nicht jedoch die O- und C-Atome, mit anisotropen Temperaturfaktoren zu verfeinen. Die Geometrie der Moleküle und deren Anordnung in der Elementarzelle sind zwar unzweideutig, bei der Interpretation von Abständen und Winkeln ist aber die geringe Qualität der Strukturlösung zu berücksichtigen. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in den Tabellen 8-1 bis 8-4 zusammengestellt.

In der Kristallstruktur ist das Erbiumatom von acht Sauerstoffatomen umgeben (Abb.8.1). Die Er-O-Abstände liegen im Intervall von 228,4 bis 251,4 pm. Zwei Sauerstoffatome (O1, O4) stammen aus dem Hydratwasser. Die restlichen sechs gehören vier Lactationen an. Zwei Lactationen koordinieren jeweils einerseits über das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe (O2, O7),die dabei protoniert bleibt, und andererseits über die Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen (O3, O6), die durch bindetate-bridging-Koordination das Er^{3+}-Ion mit zwei weiteren Erbiumatomen verknüpfen.

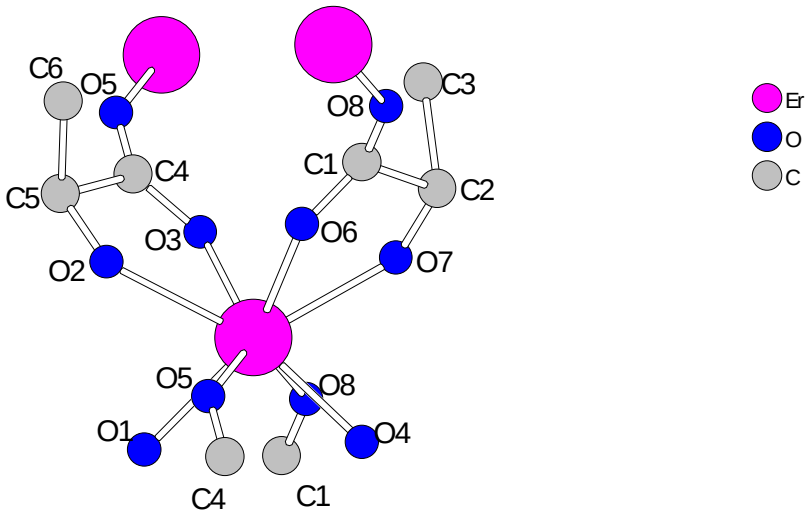


Abb. 8.1: Verknüpfung der Erbiumatome durch die Lactationen in der Kristallstruktur von $[Er(CH_3CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]Cl \cdot H_2O$

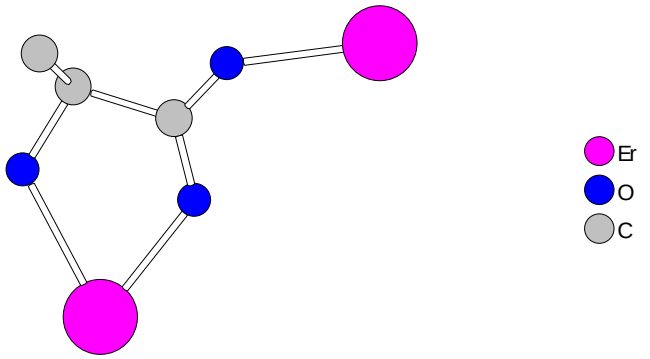


Abb. 8.2: Verknüpfungsmuster der Lactationen in der Kristallstruktur von **(8)**

Die übrigen beiden Sauerstoffatome (O5, O8) der Koordinationssphäre des Erbiumatoms gehören zwei weiteren Lactationen an, die jeweils durch bidentate-bridging-Koordination der Carboxylatgruppen das Erbiumatom mit zwei weiteren Erbiumatomen verknüpfen. Die O-C- und C-C-Abstände mit 116,5-130,2 bzw. 139,0-169,5 pm und die O-C-O Winkel weichen mit 126,1° relativ stark von den erwarteten Werten ab, sind jedoch noch innerhalb der relativ großen Standardabweichungen (vgl. Tab. 8-4).

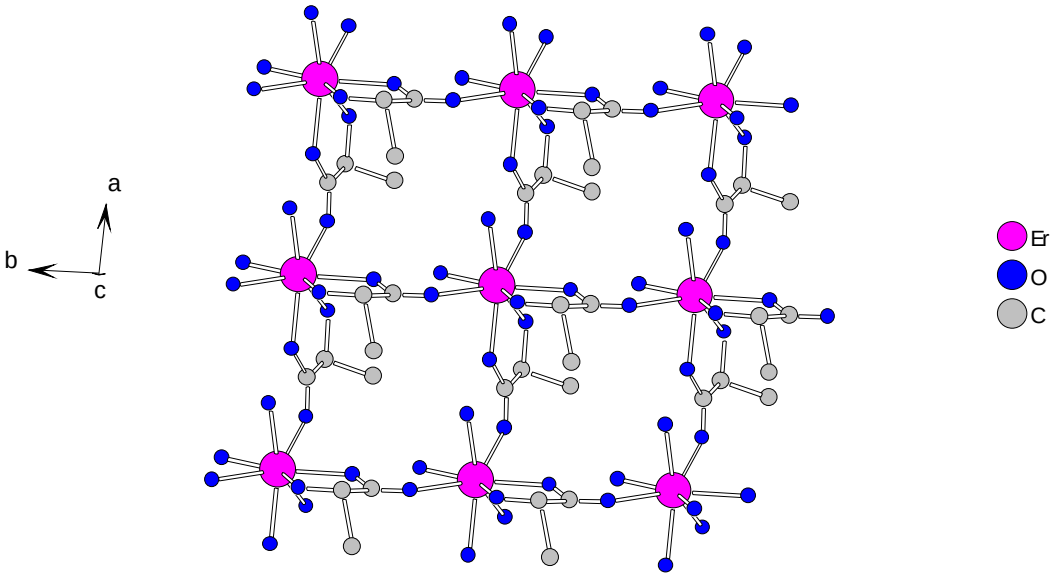


Abb.8.3: Ausschnitt aus einer Schicht in $[Er(CH_3CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]Cl \cdot H_2O$

Das Verknüpfungsmuster der Er^{3+}-Ionen führt zu positiv geladenen Schichten parallel (001) (Abb. 8.3). Die Schichten sind 468,0 pm voneinander entfernt (C3-C5). In diesem Raum sind die Chloridionen und die Kristallwassermoleküle lokalisiert. In der Struktur tragen die isolierten Chloridionen durch elekrostatische Wechselwirkungen mit den positiv geladenen Schichten und in wesentlich kleinerem Anteil über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Kristallwasser- und den Koordinationswassermolekülen (Abb. 8.4), einen erheblichen Anteil zum Zusammenhalt der Struktur bei. Die O···Cl Abstände betragen dabei 328,1 bzw. 319,6 pm. Auch innerhalb der Schichten werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Koordinationswasser O1 und Carboxylatsauerstoffatom O6 (263,1 pm) ausgebildet (Abb.8.4).

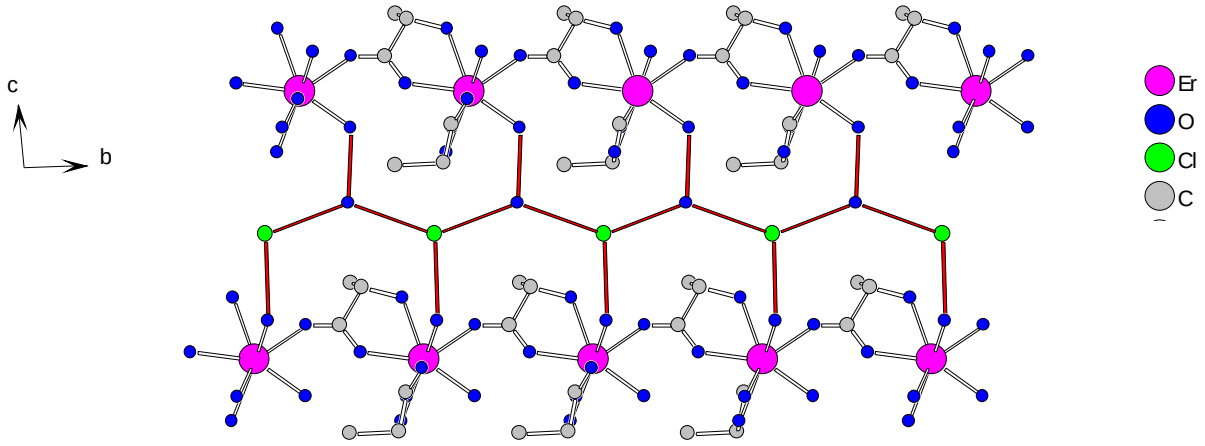


Abb. 8.3: Zwei Schichten in Blickrichtung [100] und ihre Verknüpfung über die Chloridionen und das Kristallwasser

Tabelle 8-1: Kristallographische Daten von $[Er(CH_3CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]Cl \cdot H_2O$

Summenformel	$Er\,C_6\,O_9\,H_{16}\,Cl$	
Molmasse [g/mol]	444,90	
Meßgerät	IPDS (Stoe)	
Meßtemperatur [K]	293	
Verwendete Strahlung, Mo-Kα [pm]	71,073 (Graphit -Monochromator)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P1 (Nr. 1)	
Gitterkonstanten [pm]	a = 601,6(2)	α = 93,08(3)°
	b = 602,4(2)	β = 99,33(3)°
	c = 970,7(4)	γ = 92,72(3)°
Zellvolumen 10^6 [pm^3]	346,1(2)	
Zahl der Formeleinheiten	1	
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2,087	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	6,282	
F(000)	209	
Meßbereich	$6,8° < 2\theta < 45,0°$	
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$	
	$-8 \leq k \leq 9$	
	$-14 \leq l \leq 14$	
Gemessene Reflexe	1480	
davon symmetrieunabhängig	973	
beobachtete ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	916	
Daten / Parameter	973 / 79	
Flack x Parameter	-0,0037 (0,0945)	
Interner R-Wert	0,1203	
Goodness-of-fit (F^2)	1,088	
R-Werte ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	R1 = 0,0655 wR2 = 0,1640	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0740 wR2 = 0.1798	
Verwendete Programme	SHELXS-96 / SHELXL-96	

Tabelle 8-2: Lageparameter sowie äquivalente und isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} [10^{-1}/pm^2]** für $[Er(CH_3CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]Cl \cdot H_2O$**

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Er	0,41945(3)	0,51255(3)	0,79812(3)	26,3
O1	0,4548(6)	0,7973(66)	0,6556(51)	73(11)
O2	0,2278(48)	0,3437(49)	0,5640(36)	45(8)
O3	0,0380(49)	0,5098(49)	0,7702(37)	47(8)
O4	0,7586(72)	0,6010(72)	0,9367(56)	83(12)
O5	0,6926(54)	0,03961(53)	0,6676(41)	53(8)
O6	0,4197(48)	0,1379(47)	0,8260(36)	43(7)
O7	0,3444(38)	0,3994(38)	0,0241(30)	25(6)
O8	0,3556(45)	0,8382(46)	0,9356(35)	38(7)
O9	0,8105(80)	0,6389(77)	0,2149(61)	99(15)
C1	0,3535(56)	0,0298(57)	0,9253(42)	23(8)
C2	0,3300(75)	0,1782(73)	0,0576(58)	46(12)
C3	0,0616(84)	0,0986(89)	0,0730(68)	63(15)
C4	0,8893(60)	0,4139(60)	0,6696(46)	28(9)
C5	0,9868(67)	0,3330(69)	0,5319(53)	37(10)
C6	0,9118(126)	0,0947(114)	0,5003(89)	96(22)
Cl	0,3589(21)	0,6322(22)	0,3289(18)	64(4)
H2	0,4397	0,1473	0,1396	55***
H3A	0,0205	0,1777	0,1528	95**
H3B	0,0510	0,0415	0,0848	95**
H3C	0,0613	0,1316	0,9901	95**
H5	0,9340	0,4227	0,4531	45***
H6A	0,9675	0,0399	0,4184	144**
H6B	3/4	0,0798	0,4839	144**
H6C	0,9696	0,0104	0,5781	144**

**** $U_{eq} = 1/3\ [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$ [74]

*** Der Temperaturfaktor der H-Atome wurde auf dem 1,2-fachen Wert der gebundenen C-Atome festgehalten

** Der Temperaturfaktor der H-Atome wurde auf dem 1,5-fachen Wert der gebundenen C-Atome festgehalten

* Alle Atome besetzen die Wyckofflage 1a

Tabelle 8-3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-1}/pm^2] für $[Er(CH_3CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]Cl \cdot H_2O$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er	25,2(7)	20,4(7)	35,1(11)	1,2(6)	8,1(6)	9,8(5)
Cl	58(8)	68(9)	68(11)	3(7)	14(7)	15(7)

Tabelle 8-4: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $[Er(CH_3CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]Cl \cdot H_2O$

Er-O1	228,4(44)	O5-C4-O3	126,1(41)
-O2	251,4(33)	O8-C1-O6	126,1(39)
-O3	226,6(29)	O3-C4-C5	115,2(32)
-O4	227,8(45)	O5-C4-C5	118,5(37)
-O5	234,2(35)	O8-C1-C2	117,6(40)
-O6	228,7(27)	O6-C1-C2	114,3(33)
-O7	243,6(29)	C1-C2-C3	99,2(33)
-O8	239,4(29)	C4-C5-C6	107,0(44)
O3-C4	130,2(51)		
O5-C4	118,0(47)		
O6-C1	129,5(50)		
O8-C1	116,5(43)		
O2-C5	147,5(45)		
O7-C2	139,0(52)		
C1-C2	155,4(62)		
C2-C3	169,5(65)		
C4-C5	160,5(62)		
C5-C6	148,4(62)		

Tabelle 8-5: Abstände für potentielle Wasserstoffbrücken zwischen und innerhalb der Schichten in $[Er(CH_3CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]Cl \cdot H_2O$

Cl ··· O1	319,6 pm
Cl ··· O9	328,1 pm
O1 ··· O6	263,1 pm
O4 ··· O9	268,1 pm

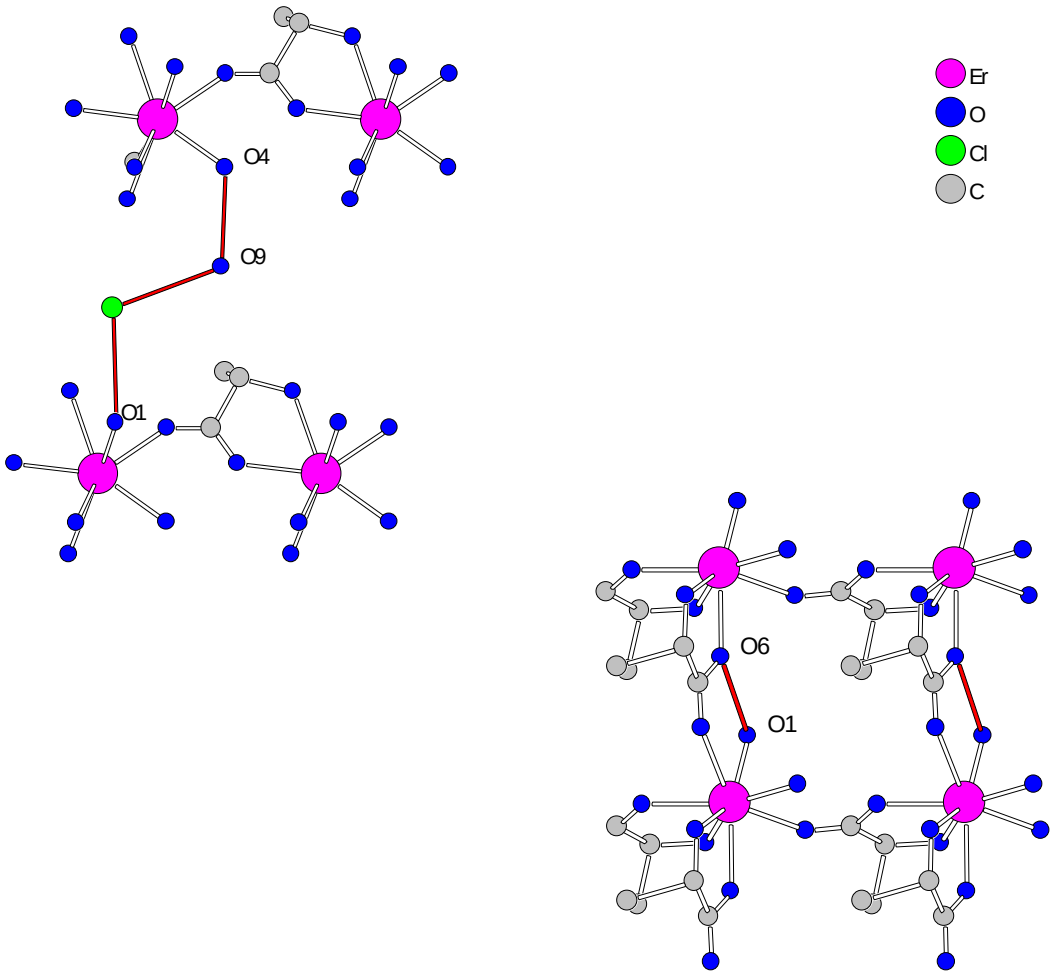


Abb. 8.4: Die Abstände in Tab. 8-5 sind in den Abbildungen verdeutlicht

3.9. Synthese, röntgenographische Charakterisierung und thermischer Abbau von Erbium-diaqua-hydrogencitrat-dihydrogencitrat-tetrahydrat $Er[HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25}]_2 (H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ (9)

Frisch gefälltes $Er(OH)_3$ wurde in einer wäßrigen Zitronensäurelösung im Molverhältnis 1:4 gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit Ammoniakwasser neutralisiert. Beim isothermen Verdunsten bildeten sich nach etwa drei Tagen Kristalle der Zusammensetzung $Er[(HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25})]_2 (H_2O)_2 \cdot 4H_2O$. Die Reinheit des Produktes wurde mit Hilfe von pulverdiffraktometrischen Methoden überprüft (Abb. 9.1).

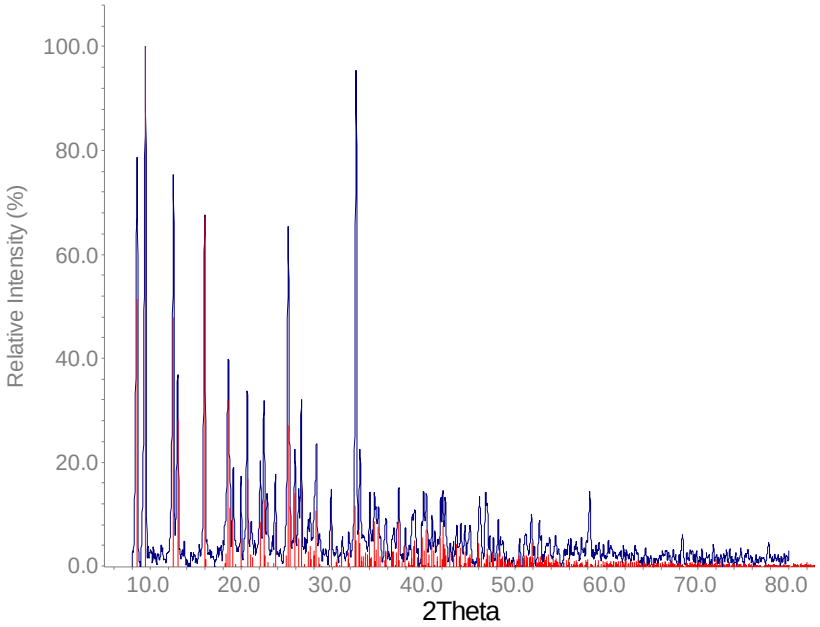


Abb. 9.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von
$Er[(HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25})]_2 (H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ (blau);
Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (rot).

Ein für die Strukturbestimmung geeigneter Kristall wurde auf dem IPDS-Einkristalldiffraktometer gemessen. Die Zellbestimmung ergab eine C-zentierte monokline Elementarzelle. Die Strukturlösung erfolgte in der Raumgruppe C2/c (Nr. 15). Die Lagen der Er-Atome konnten mit Hilfe der direkten Methoden ermittelt werden. Die C-, O-, und H-Lagen wurden schrittweise aus den Differenzfourier-Karten eingelesen und verfeinert. Je ein Wasserstoffatom von Koordinationswasser O4 und Kristallwasser O10 und das Wasserstoffatom der Carboxylatgruppe, die bei der Koordination mit Erbium protoniert bleibt, konnten nicht bestimmt werden. Weitere Angaben zu den kristallographischen Daten und deren Bestimmung finden sich in Tab. 9-1.

Die Struktur besteht aus monomeren $Er[(HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25})]_2 (H_2O)_2$-Komplexen, in welchen das Erbiumatom von acht Sauerstoffatomen koordiniert ist. Das resultierende Polyeder ist ein verzerrtes quadratisches Antiprisma (Abb. 9.2). Zwei Sauerstoffatome der Koordinationssphäre von Erbiumatom stammen aus dem Hydratwasser (O4,

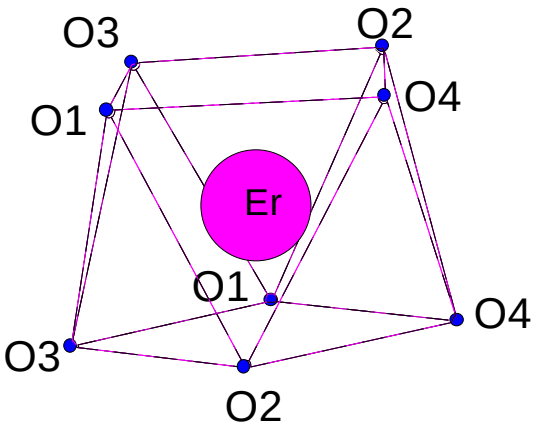


Abb. 9.2: Koordinationspolyeder um das Erbiumatom in **(9)**

O4). Die übrigen sechs stammen aus zwei kristallographisch identischen Citratgruppen, die dreizähnig (O1,O2, O3) an Er^{3+} koordinieren. O1 und O3 gehören unterschiedlichen Carboxylatgruppen der Zitronensäure an und koordinieren unidentate. Das dritte koordinierende Sauerstoffatom der Zitronensäure, O2, stammt aus der Hydroxygruppe, die dabei protoniert bleibt (Ab. 9.3). Die Er-O-Abstände sind homogen und liegen im Intervall von 231,1 bis 235,6 pm. Den kürzesten Abstand (231,1 pm) haben die Hydratwassermoleküle O4. Die C-O-Abstände sind bei der unkoordinierenden Carboxylgruppe, wie erwartet, unterschiedlich lang (127,7 und 119,4 pm). Bei den koordinierenden sind die C-O-Abstände in beiden Carboxylatgruppen (128,5, 123,6 bzw. 127,9,123,3 pm) sehr ähnlich. Sie sind nicht homogen wie bei deprotonierten Carbonsäuren, aber auch nicht deutlich verschieden, wie man bei protonierten Carbonsäuren zu erwarten hat, sondern die koordinierenden Sauerstoff-

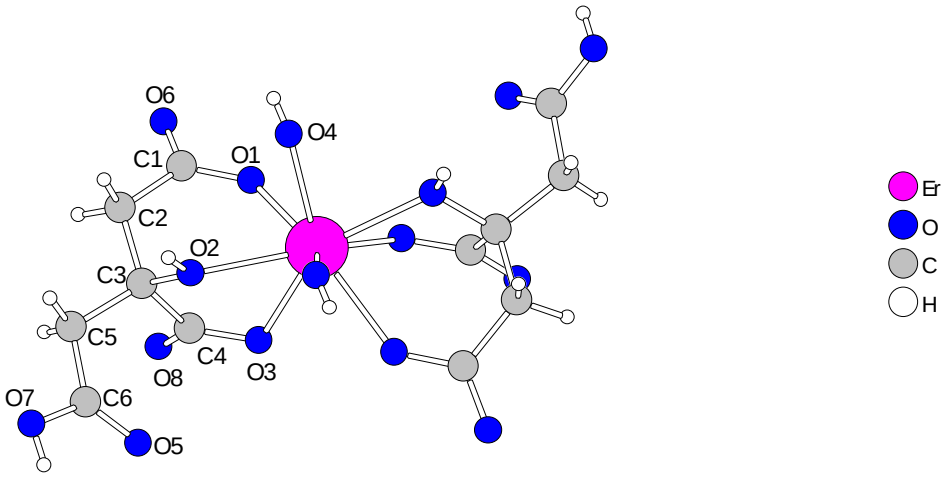


Abb. 9.3: Der einkernige Komplex in der Kristallstruktur von

$$Er[(HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25})]_2\,(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$$

atome zeigen etwa 5 pm längere Abstände als die nicht koordinierenden. Wegen der Neutralität der Komplexe, muß eine Carboxylatgruppe der koordinierenden Zitronensäure protoniert sein. Das zugehörige Wasserstoffatom, wie erwähnt, konnte aus den Differenzfouriersynthesen nicht bestimmt werden. Aus diesen Gründen kann man keine genaue Aussage bezüglich der Lokalisierung des Protons machen.In der Kristallstruktur ist der Abstand zwischen den Erbiumatomen der Monomere in [010]-Richtung am kürzesten; er beträgt 575,5 pm. Das Zusammenhalten der Monomere kommt zustande einerseits durch direkte Wasserstoffbrückenbindungen, andererseits durch Wasserstoffbrückenbindungen, die über die Kristallwassermoleküle wirken (Abb. 9.4). Folgende Wasserstoffbrückenbindungen sind in der Kristallstruktur festzustellen (Abb. 9.5): O6 ··· H4-O7 zwischen Carboxylatsauerstoffatomen
O8 ··· H2-O2 zwischen Carboxylatsauerstoffatomen und Sauerstoffatomen der Hydroxygruppe
O3 ··· O4 zwischen Carboxylatsauerstoffatomen und Koordinationswassermolekülen
O4 ··· O9 zwischen Koordinationswasser- und Kristallwassermolekülen
O5 ··· O9B-O9, O6 ··· H9A-O9, O5 ··· O10, O1 ··· O10 zwischen Carboxylatsauerstoffatomen und Kristallwassermolekülen und
O10 ··· O10 zwischen Kristtallwassermolekülen. Die O ···H-O Abstände sind zwischen 269,1 und 294,1 pm lang bei Winkeln zwischen160,1° und 172,4° (Tab. 9-5).

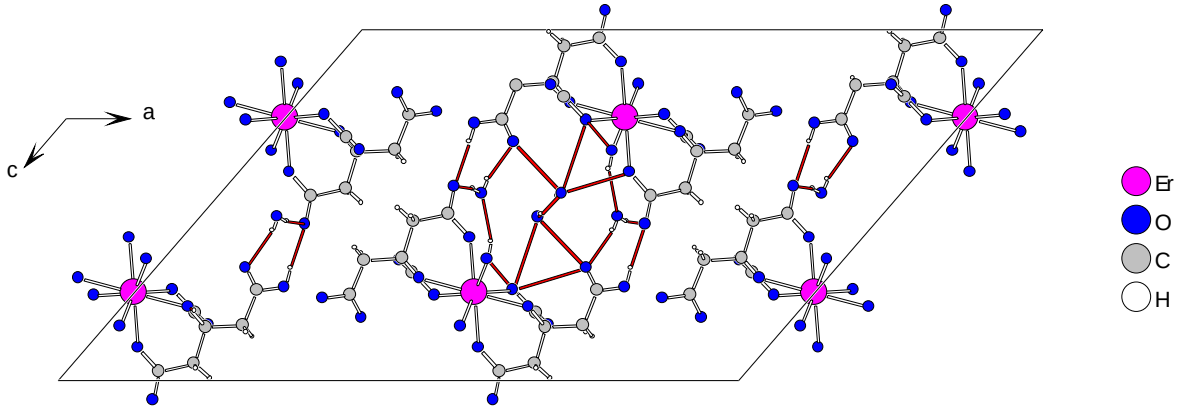
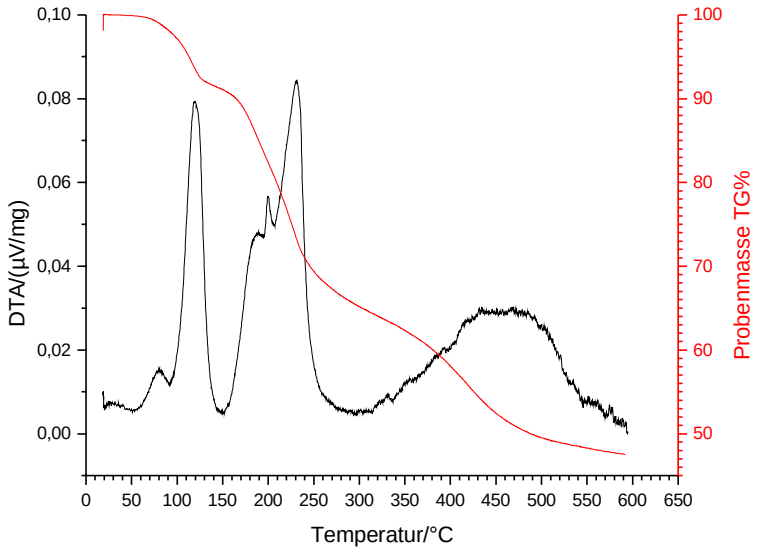


Abb. 9.4: Die Wasserstoffbrückenbindungen in der Elementarzelle von
$Er[(HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25})]_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$

Thermischer Abbau von $Er[(HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25})]_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$



Mit 23,4 mg $Er[(HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25})]_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ wurde eine simultane DTA/TG-Messung in einem Argonstrom von 60 ml / min von Raumtemperatur auf 600° C mit einer Heitzrate von 2° C / min ausgeführt. Die TG zeigt einen thermischen Zerfall in drei Stufen an, wobei die simultan aufgenommene DTA- Kurve sechs endotherme Energieumsätze angibt. Die thermische Zersetzung setzt bei ca. 60° C ein und endet bei 580° C. Der Gesamtmassenverlust beträgt 51,8%. Das erste Signal der DTA (ca. 60° C, Masseverlust 2,4%) kann, wegen der niedriegen Temperatur, mit der Abgabe annähernd eines anhaftenden Wassermoleküls erklärt werden. Bei 90° folgt die erste Stufe der Zersetzung mit einer Massenabnahme von 5,9%, die zwei Wassermolekülen entspricht. Zwischen 160° und 190° C zeigt die DTA drei endotherme Signale, die nicht gut aufgelöst sind. Nach der TG ist in den ersten zwei Schritten die gemessene Massenabnahme etwa 9,8%. Dies entspricht der Abspaltung von vier Wassermolekülen (berechnet:10,8%). Es entsteht das wasserfreie Salz. Die Entwässerung erfolgt also in insgesamt drei Schritten zu jeweils zwei abgegebenen Wassermolekülen. Die zwei koordinierenden Wassermoleküle werden plausiblerweise als letzte abgespalten. Das wasserfreie Salz zerfällt jedoch sofort weiter bis ca. 250° C; der gemessene Masseverlust von 16,5% kann zwei Molekülen CO_2 und einem Wassermolekül zugeordnet werden (berechnet: 16,1%). Die letzte Zersetzungsstufe findet ab 300° C schleichend statt. Die Masse des Endprodukts der thermischen Zersetzung überschreitet jede der berechneten Endmassen bekannter Verbindungen, die in diesem Temperaturbereich stabil sind (Er_2O_3:33,3%, $Er_2(CO_3)_3$:39,2% und $Er_2O_2CO_3$34,5%); d. h. das Endprodukt ist vermutlich ein Gemenge möglicher Erbiumverbindungen mit Kohlenstoff, was auch die schwarze Farbe des Rückstands bestätigt. Eine pulverdiffraktometrische Untersuchung erwies das Produkt als röntgenamorph, so dass eine Charakterisierung des Rückstandes nicht möglich war.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Abbauschema:

$Er[(HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25})]_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$

90^{o} C: $Er[(HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25})]_2(H_2O)_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$

$160\text{-}190^{o}$ C: $Er[(HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25})]_2 + 4H_2O$

ca. 250^{o} C: $Er\,(H_3C\text{-}C(OH)(COO)\text{-}CH_2\text{-}COO)\,(H_3C\text{-}C(COOH)=CH\text{-}COO) + 2CO_2 + H_2O$

ab ca. 300^{o} C: Er_2O_3, $Er_2(CO_3)_3$ oder $Er_2O_2CO_3 + xC$

Tabelle 9-1: Kristallographische Daten von $Er[(HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25})]_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$

Summenformel	$Er\ C_{12}O_{20}H_{25}$
Molmasse [g/mol]	656,38
Meßgerät	IPD(Stoe)
Meßtemperatur [K]	293
Verwendete Strahlung, Mo-Kα [pm]	71,073(Graphit -Monochromator)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr.15)
Gitterkonstanten [pm]	a =2727,8(4)
	b =575,66(5) β =130,873(9)°
	c =1858,8(3)
Zellvolumen 10^6 [pm^3]	2207,1(5)
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1,975
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3,897
F(000)	1300
Meßbereich	$5,80° < 2\theta < 50°$
Indexbereich	$-43 \leq h \leq 43$
	$-7 \leq k \leq 9$
	$-30 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	13478
davon symmetrieunabhängig	1939
beobachtete ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	1686
Daten / Parameter	1939 /190
Interner R-Wert	0,1149
Goodness-of-fit (F^2)	0,853
R-Werte ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	R1=0,0289, wR2=0,0478
R-Werte (alle Daten)	R1=0,0390, wR2=0,0496
Verwendete Programme	SHELXS-96 / SHELXL-96

Tabelle 9-2: Lageparameter,Wyckofflage* sowie äguivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^{-1}/pm^2]* für $Er[(HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25})]_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$**

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Er	0	0,46179(6)	1/4	14,6(1)
O1	0,0758(1)	0,5936(5)	0,4063(2)	23(1)
O2	0,0990(2)	0,3530(6)	0,2916(3)	18(1)
O3	0,0542(2)	0,7622(5)	0,2420(2)	20(1)
O4	0,0228(2)	0,1469(6)	0,3448(3)	31(1)
O5	0,1339(2)	0,6180(7)	0,1801(3)	42(1)
O6	0,1649(2)	0,6663(6)	0,5549(3)	31(1)
O7	0,2150(2)	0,3759(8)	0,2340(3)	46(1)
O8	0,1508(1)	0,9362(6)	0,3427(2)	29(1)
O9	0,1156(3)	0,8915(12)	0,340(4)	80(2)
O10	0,0024(3)	0, 7235(17)	0,4654(5)	98(3)
C1	0,1377(2)	0,5942(7)	0,4739(3)	19(1)
C2	0,1794(2)	0,5043(9)	0,4525(3)	21(1)
C3	0,1496(2)	0,5226(8)	0,3486(3)	16(1)
C4	0,1159(2)	0,7624(8)	0,3072(4)	18(1)
C5	0,2018(2)	0,4848(11)	0,3416(3)	18(1)
C6	0,1791(2)	0,4992(9)	0,2444(4)	24(1)
H2	0,1129(34)	0,2304(115)	0,3018(55)	45(23)**
H2A	0,1880(22)	0,3464(81)	0,4661(34)	11(13)**
H2B	0,2203(21)	0,5929(75)	0,4929(31)	10(11)**
H4	0,1991(31)	0,3969(107)	0,1800(50)	49(22)**
H4A	0,405(35)	0,1347(120)	0,3959(54)	58(26)**
H5A	0,2157(27)	0,3334(98)	0,3618(41)	24(16)**
H5B	0,2313(24)	0,5930(94)	0,3764(37)	17(14)**
H9A	0,1346(24)	0,0018(116)	0,475(37)	23(16)**
H9B	0,1251(32)	0,8067(117)	0,741(52)	41(20)**
H10	0(42)	0,5810(130)	0,4732(58)	64(30)**

*** $U_{eq} = 1/3\,[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ [74]

** isotroperTemperaturfaktor für H-Atome

* Das Er-Atom besetzt die spezielle Lage 4e, alle übrigen Atome besetzen die allgemeine Lage 8f

Tabelle 9-3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-1}/pm^2] für $Er[(HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25})]_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er	11,9(1)	10,5(1)	17,8(2)	0	8,2(1)	0
O1	17(2)	23(2)	26(2)	-5(1)	13(2)	-3(1)
O2	16(2)	8(2)	24(2)	-2(2)	10(2)	2(1)
O3	14(2)	13(2)	25(2)	5(1)	10(2)	4(1)
O4	31(2)	23(2)	23(2)	9(2)	11(2)	0(2)
O5	37(2)	60(3)	36(2)	19(2)	26(2)	23(2)
O6	27(2)	44(2)	18(2)	-7(2)	12(2)	-3(2)
O7	50(3)	65(3)	32(3)	15(2)	31(2)	32(2)
O8	18(2)	11(2)	46(2)	0(2)	16(2)	-3(2)
O9	97(5)	52(4)	35(3)	6(3)	19(3)	-34(3)
O10	66(4)	169(8)	65(5)	-1(5)	46(4)	-21(5)
C1	25(3)	14(3)	18(2)	-1(2)	13(2)	-5(2)
C2	19(2)	20(4)	18(2)	-1(2)	10(2)	-4(2)
C3	12(2)	10(2)	20(2)	2(2)	9(2)	-1(2)
C4	17(3)	19(3)	21(3)	2(2)	13(2)	3(2)
C5	18(2)	14(3)	22(2)	-2(2)	12(2)	-2(2)
C6	22(2)	21(3)	34(3)	2(2)	20(2)	3(2)

Tabelle 9-4: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $Er[(HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25})]_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$

Er-O1	233,0(3) 2x	C2-C3	153,2(6)
-O2	235,6(4) 2x	C3-C4	155,4(7)
-O3	234,2(3) 2x	C3-C5	152,8(6)
-O4	231,1(4) 2x	C5-C6	148,9(6)

O1-C1	128,5(5)	O6-C1-O1	123,3(5)
O6-C1	123,6(6)	O8-C4-O3	125,8(4)
O3-C4	127,9(6)	O5-C6-O7	122,2(5)
O8-C4	123,3(6)	C1-C2-C3	115,9(4)
O5-C6	121,9(6)	C2-C3-C4	109,8(4)
O7-C6	131,9(6)	C2-C3-C5	109,8(3)
O2-C3	143,7(5)	C3-C5-C6	115,0(3)
C1-C2	152,0(7)	C4-C3-C5	111,6(4)

O1-C1-C2	118,2(4)	O3-C4-C3	117,0(4)
O6-C1-C2	118,5(4)	O8-C4-C3	117,2(4)
O2-C3-C2	110,1(4)	O5-C6-C5	124,9(4)
O2-C3-C5	110,0(4)	O7-C6-C5	112,8(4)
O2-C3-C4	105,5(3)		

Tabelle 9-5: Abstände für, z. T potentielle, Wasserstoffbrücken zwischen den monomeren Baueinheiten in $Er[(HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25})]_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$

O5 ··· H9B-O9	212,1 pm ··· 289,7 pm	166,5°
O6 ··· H9A-O9	205,1 pm ··· 280,4 pm	165,9°
O6 ··· H4-O7	189,1 pm ··· 269,1 pm	160,1°
O8 ··· H2-O2	186,7 pm ··· 263,3 pm	172,4°
O5 ··· O10	288,9 pm	
O10 ··· O10	291,9 pm	
O1 ··· O10	294,1 pm	
O3 ··· O4	273,4 pm	
O4 ··· O9	268,1 pm	

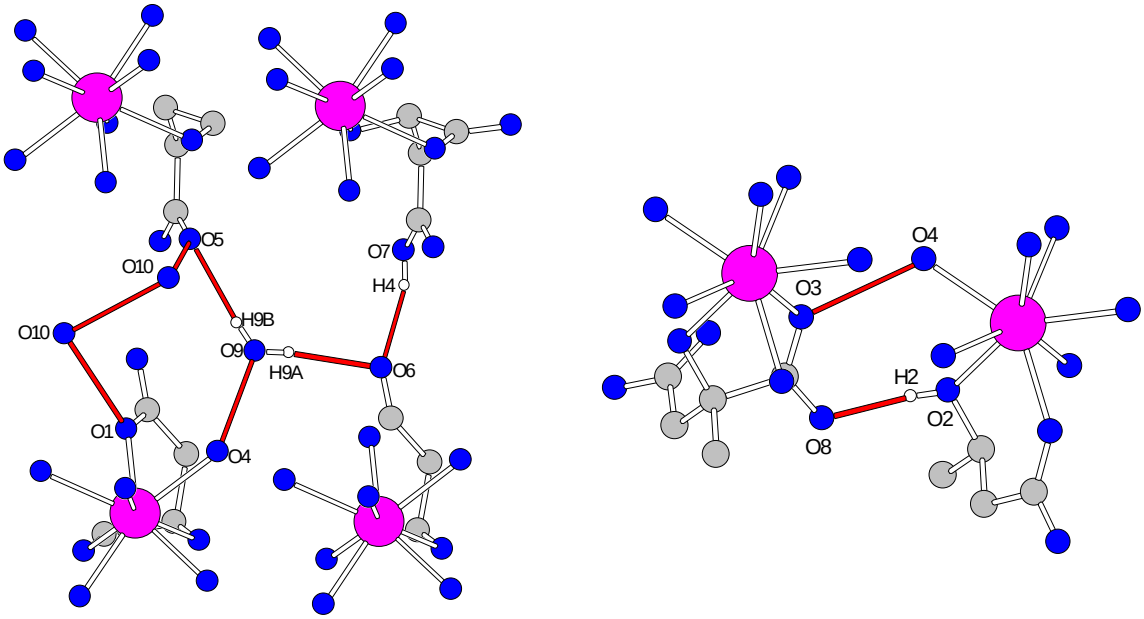


Abb. 9.5: Die Abstände aus Tab. 9-5 sind in den Abbildungen verdeutlicht

3.10. Synthese, röntgenographische Charakterisierung und thermischer Abbau von Hydroxonium-dimalatoerbat-dihydrat $[H_5O_2][Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]$ (10)

Aus einer Lösung von frisch gefälltem $Er(OH)_3$ und L(-)-Äpfelsäure im Molverhältnis 1:4 bei pH = 4 bildeten sich beim isothermen Verdunsten nach etwa drei Tagen rosa, plättchenförmige Kristalle der Zusammensetzung $[H_5O_2][Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]$. Die Reinheit des Produktes wurde mit Hilfe der pulverdiffraktometrischen Methode überprüft (Abb. 10.1).

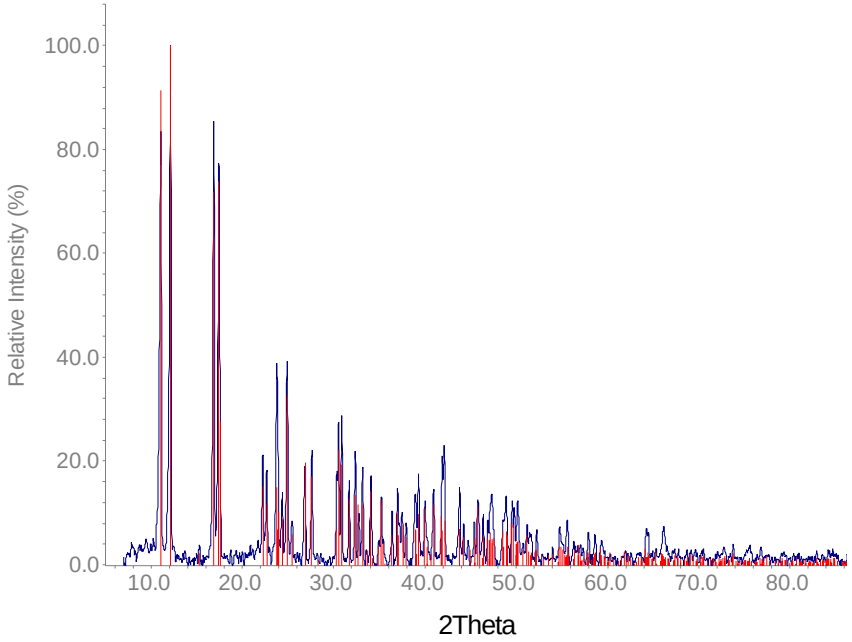


Abb. 10.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von $[H_5O_2][Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]$ (blau); Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (rot)

Aus dem Reaktionsansatz wurde mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops ein geeigneter Einkristall ausgewählt, in eine Glaskapillare eingeschmolzen und ein Intensitätsdatensatz mit Hilfe eines Einkristalldiffraktometers aufgenommen. Gemäß der Röntgenstrukturanalyse kristallisiert **(10)** im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte in der azentrischen Raumgruppe I2 (Nr. 5) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Mit Hilfe des Programms SHELXS-96 unter Verwendung direkter Methoden konnten die Er-Lagen ermittelt werden. Die C-, O-, und H-Lagen wurden schrittweise aus den Differenzfourier-Karten eingelesen und verfeinert. Der hohe Temperaturfaktor von Sauerstoffatom O7 hat zu der Vermutung geführt, daß es fehlgordnet ist, was sich aber nicht bestätigte. Die Wasserstofflagen des Hydroxysauerstoffatoms O3, des einen Wasserstoffatoms von Koordinationswasser O6 und die von O7 im $[H_5O_2]^+$- Komplex konnten aus den Differenz-fouriersynthesen nicht bestimmt werden. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in Tab. 10-1 zusammengestellt.

In der Kristallstruktur ist das Erbiumatom von acht Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas umgeben (Abb. 10.2). Zwei Sauerstoffatome der Koordinationssphäre (O6, O6) stammen aus den Koordinationswassermolekülen. Die übrigen sechs Koordinationsstellen gehören zwei symmetrieäquivalenten Malationen an. Jedes Malation greift dreizähnig (O1, O3, O4) an das Erbiumkation an. Beide Carboxylatgruppen des Malations (O1-C1-O2, O4-C4-O5) koordinieren unidentate an das Zentralion. Die dritte Koordinationsstelle, O3, gehört der Hydroxygruppe des Malations an, die dabei protoniert bleibt (Abb. 10.3). In der Elementarzelle sind die Erbiumatome derart angeordnet, daß sie auf der zweizähligen Drehachse liegen (Abb. 10.4). Entlang der Drehachse haben die Erbiumatome den kürzesten Abstand; er beträgt 589,8 pm. Die Abstände der Sauerstoffatome von Zentralion sind homogen und liegen zwischen 232,0 pm und 235,4 pm. Die O-C-O-Winkel (122,4° und 124,4°) und die C-C-Abstände (152,3-154,2 pm) entsprechen den erwarteten Werten (Tab. 10-4).

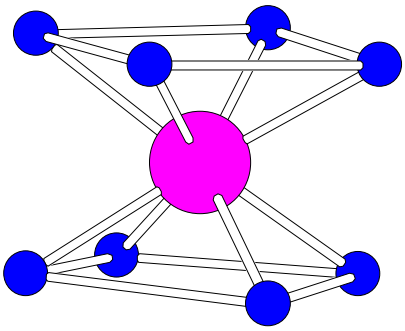


Abb. 10.2: Koordination um das Erbiumkation in $[H_5O_2][Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]$

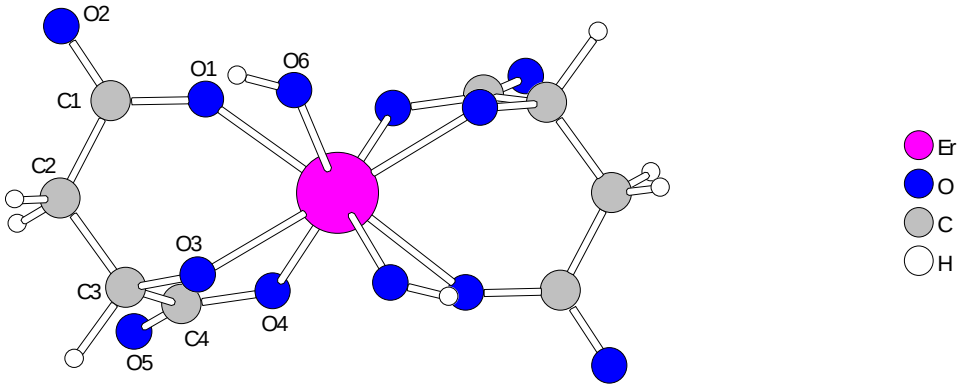


Abb 10.3: Einkerniger Komplex $[Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]^-$ in $[H_5O_2][Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]$

Die C-OH-Abstände sind143 pm; bei der Carboxylatgruppe O4-C4-C5 sind sie wie erwartet homogen (126,1 und 126,9 pm), bei der Carboxylatgruppe O1-C1-O2 zeigen die C-O-Abstände eine relativ große Abweichung voneinander (123,1 und 130,1 pm), was mehr einer protonierten Carboxylatgruppe entspricht. Die Existenz einfach positiv geladenen

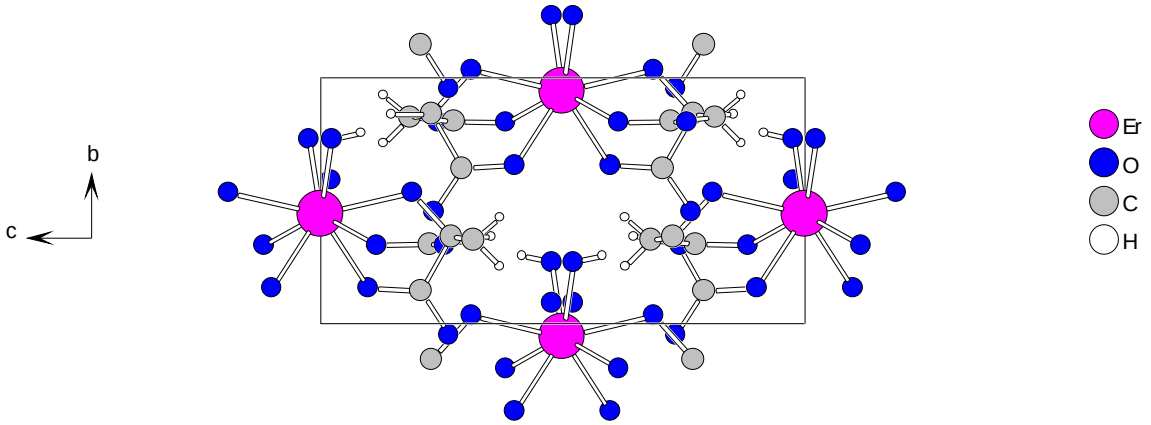


Abb. 10.4: Elementarzelle von $[H_5O_2][Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]$;
Projektion auf (100)-Ebene

Ionen, $[H_5O_2]^+$, mit dem für solche Komplexe typisch kurzen Abstand von 241,9 pm zwischen den nicht an Erbium koordinierenden Sauerstoffatomen O7 und die kurzen Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Carboxylatsauerstoffatom O5 (258,2 pm) einerseits und zu dem koordinierten Wassermolekül O6 (266,8 pm) (Abb. 10.4) anderseits sprechen dafür, daß die Carboxylatgruppe O1-C1-O2 trotz der unterschiedlichen C-O-Abstände deprotoniert ist und folglich die monomeren Er-Komplexe einfach negativ geladen sind. In der Kristallstruktur werden zwischen den anionischen Komplexen zusätzlich auch direkte Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Sie wirken zwischen dem Hydroxysauerstoffatom O3 und dem Carboxylatsauerstoffatom O5 (311,1 pm) und zwischen dem Koordinationswassermolekül O6 und dem Carboxylatwasserstoffatom O2 (274,4 pm, 162,4°) (Abb. 10.6, Tab. 10-5).

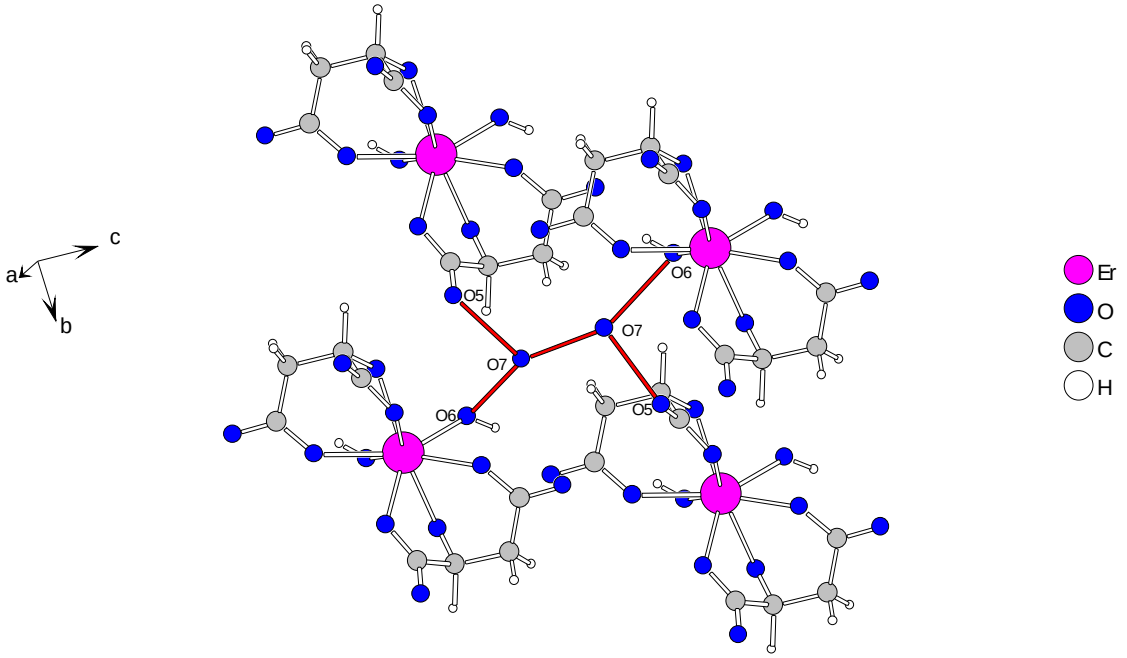
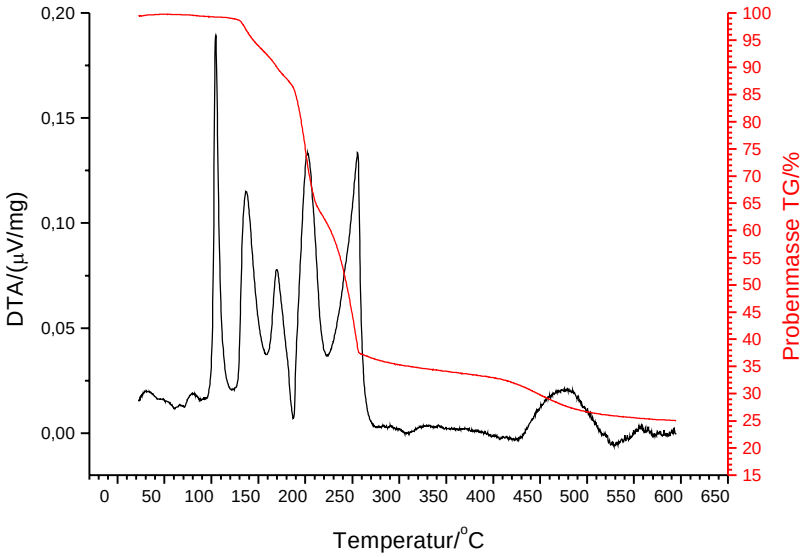


Abb. 10.4: $[H_5O_2]^+$-Ionen und Wasserstoffbrücken zu den komplexen Anionen in der Kristallstruktur von $[H_5O_2]$ $[Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2$ $(H_2O)_2]$

Thermischer Abbau von $[H_5O_2][Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]$



Eine simultane DTA/TG-Messung mit 29,5 mg der Substanz wurde in einem Argonstrom von 60 ml/min aufgenommen. Der Verlauf der DTA-Untersuchung zeigt sechs endotherme Signale im Bereich von 100° bis 600° C. Bei dem ersten DTA-Signal, bei 100° C, wird keine Massenabnahme beobachtet. Weil gerade bei dieser Temperatur der Schmelzpunkt eines der Eddukte liegt, nämlich der Äpfelsäure, kann vermutet werden, daß das Erbiumsalz mit freier Säure verunreinigt war. Durch diese Annahme kann auch erklärt werden, daß die Menge des Endprodukts des thermischen Abbaues (24,7%) weniger ist als die Menge an erbiumhaltiger Endmasse, die am Ende vorhanden sein sollte ($Er_2(CO_3)_3$: 53,2%, $Er_2(CO_3)_3$: 55,5%, Er_2O_3:38%). Nach dem Verlauf DTA und TG verläuft der Zerfall des Gemisches in fünf Stufen. Der Masseverlust von 7,5% im ersten Schritt (130° C) und 6,5% im zweiten (160° C) entspricht jeweils zwei Wassermolekülen (berechnet: 7%), vermutlich zuerst das nichtkoordinierende Kristallwasser, dann die Koordinationswassermoleküle. Die zweistufige Abgabe des gesamten Wassers des Erbiumsalzes bei diesen Temperaturen stimmt mit den Literaturangaben überein [70]. Hier ist formal das wasserfreie Carboxylat erreicht. Die nächste Stufe bei 190° C ergibt einen Masseverlust von 24%. Das Abbauprodukt zerfällt sofort weiter in einer nächsten Stufe bei 220° C mit einem Masseverlust von 26,5%. In diesem Temperaturbereich findet sowohl die Verdampfung der Zersetzungsprodukte der Äpfelsäure (Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure, 200° bzw 230° C) [76], als auch die Zersetzung des Erbiumsalzes statt [70]. Aufgrund dessen ist ein Versuch zur weiteren Interpretation der Massen dieser Abbauschritte kaum möglich. Zwischen dem vorletzten und letzten Schritt des thermischen Abbaues ist die gemessene Massenabnahme 5,8%, was rechnerisch 1,5 Mol Wasser entspricht (berechnet: 5,25). Es kann also angenommen werden, daß in der vorletzten Stufe, bei ca. 270° C, $Er(OH)_3$ entsteht, welches unter Abgabe von drei Wassermolekülen zu einem Äquivalent Er_2O_3, dem Endprodukt des thermischen Abbaues, führt. Das Endprodukt erwies sich als röntgenamorph und konnte demnach nicht weiter charakterisiert werden.

Tabelle 10-1: Kristallographische Daten von $[H_5O_2][Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]$

Summenformel	$Er\ C_8\ O_{14}H_{17}$
Molmasse [g/mol]	504,34
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Meßtemperatur [K]	293
Verwendete Strahlung, Mo-Kα [pm]	71,073 (Graphit -Monochromator)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I2 (Nr. 5)
Gitterkonstanten [pm]	a =1012,3(2)
	b =589,80(7) β =95,11(2)°
	c =1163,2(2)
Zellvolumen 10^6 [pm^3]	691,7(2)
Zahl der Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2,422
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	5,847
F(000)	472
Meßbereich	$5,12° < 2\theta < 56,14°$
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$
	$-7 \leq k \leq 7$
	$-14 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	3355
davon symmetrieunabhängig	1644
beobachtet ($I_o>2\sigma(I_o)$)	1639
Daten / Parameter	1644 / 121
Flack x Parameter	0,0445 (0,0449)
Interner R-Wert	0,0398
Goodness-of-fit (F^2)	1,137
R-Werte ($I_o>2\sigma(I_o)$)	R1=0,0346, wR2=0,0876
R-Werte (alle Daten)	R1=0,0352, wR2=0,0901
Verwendete Programme	SHELXS-96 / SHELXL-96

Tabelle 10-2: Lageparameter* sowie äquivalente und isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} [10^{-1}/pm^2]** für $[H_5O_2][Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]$**

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Er	0	0,4433	0	14,7(1)
O1	0,1636(6)	0,3160(11)	0,8836(5)	21(1)
O2	0,2986(6)	0,3159(11)	0,7436(5)	23(1)
O3	0,0757(6)	0,5308(11)	0,1890(5)	21(1)
O4	0,1068(6)	0,1423(11)	0,0990(5)	21(1)
O5	0,1202(6)	0,9524(33)	0,2660(4)	23(1)
O6	0,1414(7)	0,7481(12)	0,9768(6)	27(1)
O7	0,3856(10)	0,5815(26)	0,0224(7)	69(3)
C1	0,1858(8)	0,3202(14)	0,7751(7)	17(1)
C2	0,9321(9)	0,3370(18)	0,3154(7)	23(2)
C3	0,0693(7)	0,3510(14)	0,2707(7)	15(1)
C4	0,1007(7)	0,1308(14)	0,2071(6)	16(1)
H2A	0,9243(77)	0,4266(420)	0,3703(73)	13(22)*
H2B	0,9524(146)	0,2301(273)	0,3699(125)	42(37)*
H3	0,1510(132)	0,3503(223)	0,3532(113)	37(35)*
H6	0,1759(93)	0,7737(161)	0,9161(85)	4(19)*

*** Erbium besetzt die spezielle Lage 2a, alle übrigen Atome besetzen die allgemeine Lage 4c

** $U_{eq} = 1/3\,[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ [74]

* isotroper Temperaturfaktor für H-Atome

Tabelle 10-3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-1}/pm^2] für $[H_5O_2][Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er	9,5(2)	13,3(2)	11,5(2)	0	3,2(1)	0
O1	21(3)	23(3)	19(3)	-1(2)	4(2)	3(2)
O2	23(3)	21(3)	27(3)	-2(2)	12(2)	2(2)
O3	28(3)	15(3)	19(3)	1(2)	4(2)	-1(2)
O4	31(3)	20(3)	14(3)	-3(2)	8(2)	0(2)
O5	36(2)	16(3)	16(2)	-2(6)	1(2)	8(6)
O6	38(4)	23(4)	24(3)	1(2)	12(3)	-2(3)
O7	42(5)	141(11)	25(4)	19(5)	2(3)	-6(6)
C1	19(3)	15(4)	18(3)	1(3)	6(3)	3(3)
C2	25(4)	26(4)	19(4)	1(3)	2(3)	6(3)
C3	16(3)	11(3)	19(4)	-3(3)	3(3)	2(3)
C4	16(3)	22(4)	9(3)	-2(3)	-2(2)	2(3)

Tabelle 10-4: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $[H_5O_2][Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]$

Er-O1	235,4(6) 2x	O1-C1-O2	122,2(7)
-O3	232,0(6) 2x	O4-C4-O5	124,4(8)
-O4	233,0(6) 2x	O3-C3-C4	106,4(6)
-O6	232,8(7) 2x	O3-C3-C2	111,3(6)
		O1-C1-C2	118,7(7)
O1-C1	130,1(10)	O4-C4-C3	117,5(7)
O2-C1	123,1(10)	C1-C2-C3	116,6(7)
O3-C3	143,0(10)	C2-C3-C4	110,5(7)
O4-C4	126,6(9)		
O5-C4	126,1(18)		
C1-C2	152,3(11)		
C2-C3	152,8(12)		
C3-C4	154,2(11)		

Tabelle 10-5: Abstände für (z. T. potentielle) Wasserstoffbrücken zwischen den Monomeren in $[H_5O_2][Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]$

O2 ··· H6A-O6	191,5 pm ···	274,4 pm	162,4°
O6 ··· O7	266,8 pm		
O5 ··· O7	258,2 pm		
O3 ··· O5	311,1 pm		
O7 ··· O7	241,9pm		

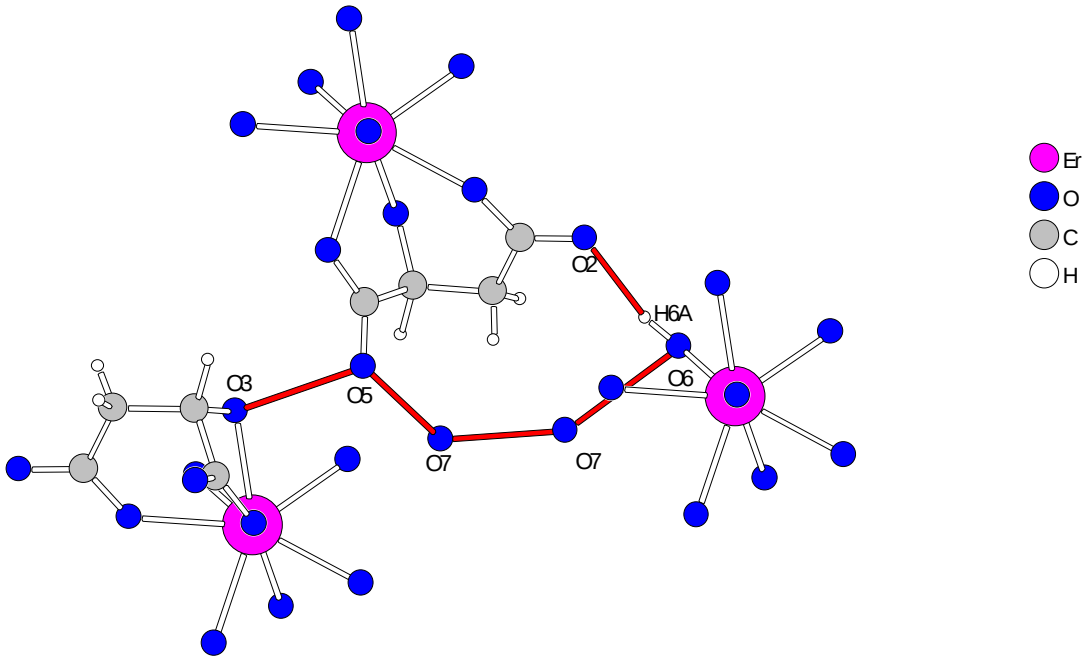


Abb. 10.6: Die Abstände aus Tab. 10-5 sind in der Abbildung verdeutlicht

3.11 Versuch zur Darstellung und röntgenographischen Charakterisierung eines Erbiumcitramalat-hydrats $Er_{0,33}(H_2O)_x[Er(OOCCH_2C(OH)(CH_3)COO)_2(H_2O)_2]$ (11)

0,8 g (5 mmol) R-(-)-Citramalsäure wurde in einer äquimolaren wäßrigen Lösung von $ErCl_3$ gelöst und anschließend tropfenweise Ammoniakwasser zugegeben bis pH = 5 erreicht wurde. Beim Verdunsten der Lösung bei Raumtemperatur bildeten sich nach zwei Tagen rosafarbene Kristalle in Form von feinen Nadeln. Die Reinheit des Produktes wurde mit Hilfe der pulverdiffraktometrischen Methode überprüft (Abb. 11.1).

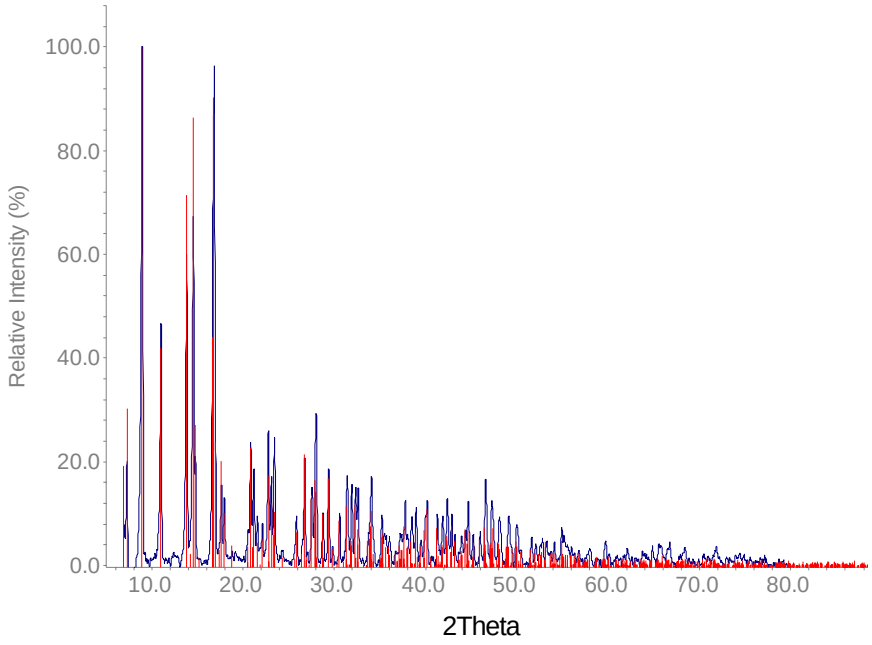


Abb. 11.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von
$Er_{0,33}(H_2O)_x[Er(OOCCH_2C(OH)(CH_3)COO)_2(H_2O)_2]$ (blau);
Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (rot)

Von einem unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählten Kristall wurde mit Hilfe des IPDS ein Intesitätsdatensatz erstellt. Die Qualität des vermessenen Kristalls erwies sich allerdings als nicht ausreichend, weder um die genaue Struktur des Erbiumcitramalats aufzuklären, noch, um die Summenformel exakt zu bestimmen. Der Grund dafür ist, dass die Positionen der Sauerstoffatome in der Koordinationssphäre der fehlgeordneten (Besetzungsfaktor 0,33) Erbiumatome Er3A, Er3B bis auf O12, O13 nicht bestimmt werden konnten. Wegen der schlechten Qualität des Kristalls weisen die aus dem Datensatz erhaltenen Strukturparameter recht hohe Standardabweichungen auf (vgl. Tab. 11-2, 11-4). Dadurch war es nur möglich, die Er-Atome, nicht jedoch die O- und C-Atome anisotrop zu verfeinen. Die Wasserstoffatomlagen mußten mit dem Befehl “AFIX” geometrisch erzeugt werden. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der azentrischen Raumgruppe P2 (Nr. 3) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 11-1 aufgelistet

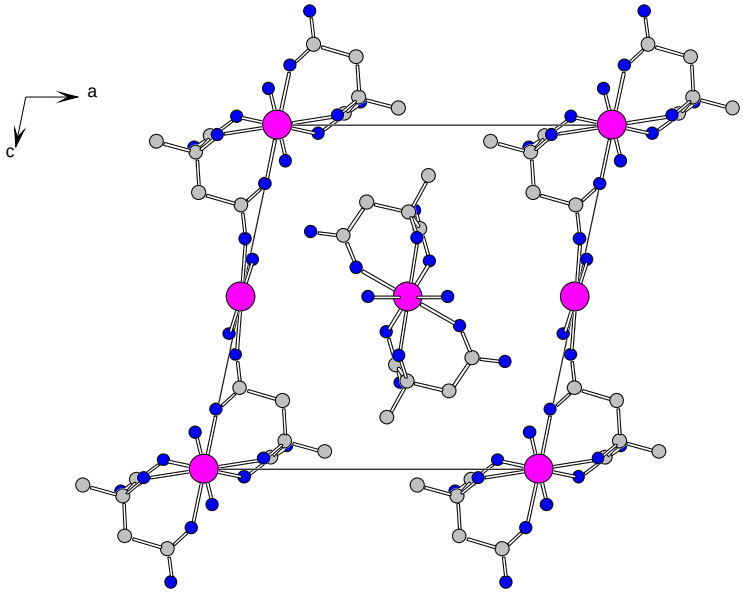


Abb. 11.2: Projektion der Elementarzelle von **(11)** auf die (010)-Ebene

In der Kristallstruktur existieren drei kristallographisch unterschiedliche Erbiumatome, Er1, Er2 und das fehlgeordnete Er3 (Er3A, Er3B). Alle Erbiumatome liegen auf zweizähligen Drehachsen (Abb. 11.2) gemäß der Wyckofflagen 1a, 1b und 1d. Er1 ist von acht Sauerstoffatomen koordiniert. Das Koordinationsmuster ist identisch mit dem in den Verbindungen **(9)** und **(10)**. Zwei Sauerstoffatome (O1, O1) stammen aus Koordinationswassermolekülen. Die übrigen sechs gehören zwei symmetrieäquivalenten Citramalationen an, die jeweils dreizähnig (O2, O3, O4) an Erbium koordinieren. O2 und O3 stammen aus der Carboxylatgruppen der Citramalsäure, die unidentate an Erbiumatom koordinieren. Die dritte Koordinationsstelle gehört der Hydroxygruppe an, die dabei protoniert bleibt (Abb. 11.4). Im Unterschied zu Er1 wird Er2 (Abb. 11.4) über O12 mit Er3A und Er3B abwechselnd verknüpft, wobei diese Verknüpfung bei 2/3 der Er2-Atome stattfindet.

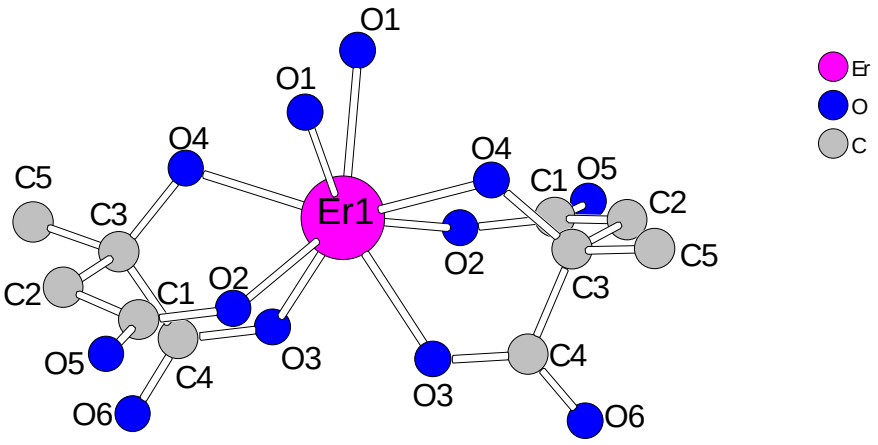


Abb. 11.3: Koordinationationssphäre um Er1 in **(11)**

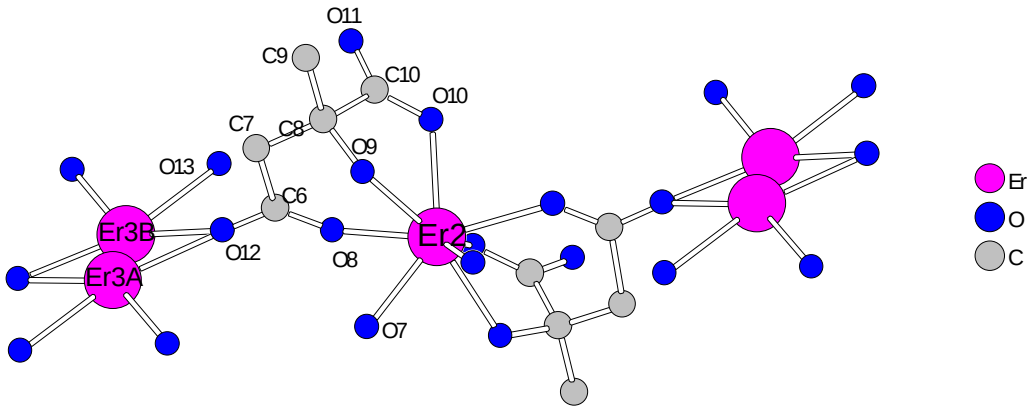


Abb. 11.4: Koordination von Er2 in der Kristallstruktur von **(11)**

Die Er-O-Abstände in den Koordinationspolyedern um Er1 und Er2 sind homogen und bewegen sich im Intervall von 233,7 bis 239,6 pm. Die C-O-Abstände bei den Hydroxygruppen sind 144,6 und 150 pm. Bei den Carboxylatgruppen variieren die C-O-Abstände inhomogen (119,0-130,7 pm). Weil in der Strukturlösung eine restliche Elektronendichte vohanden war, die einem fehlgeordneten Erbiumatom mit Besetzungsfaktor 0,33 entspricht, muß angenommen werden, daß der einkernige Erbiumkomplex einfach negativ geladen ist; d. h. die koordinierten Carboxylatgruppen beide deprotoniert sind und die Inhomogenität der C-O-Abstände der Carboxylatgruppen O2-C1-O5 und O8-C6-O12 (130,7 und 126,4 bzw. 130,3 und 119,0 pm) ist auf die schlechte Qualität des Kristalls zurückzuführen.
In der Kristallstruktur sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Koordinationswassermolekülen O1 und O7 und Carboxylatsauerstoffatomen O3, O5 und O10 mit Abständen von 271,3 , 274,6 und 278,4 pm ausgebildet. (Abb. 11.5, Tab. 11-5).

Tabelle 11-1: Kristallographische Daten von $Er_{0,33}(H_2O)_x[Er(OOCCH_2C(OH)(CH_3)COO)_2(H_2O)_2]$

Summenformel	$Er_{1,33}C_5O_xH_x$
Molmasse [g/mol]	
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Meßtemperatur [K]	293
Verwendete Strahlung, Mo-Kα [pm]	71,073 (Graphit -Monochromator)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 (Nr. 3)
Gitterkonstanten [pm]	a = 1244,4(4) β =102,07(2)°
	b =585,4(1)
	c =1309,2(4)
Zellvolumen 10^6 [pm^3]	932,6(4)
Zahl der Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2,062
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	6,774
F(000)	532
Meßbereich	3,08°< 2θ <44,98°
Indexbereich	-16 $\leq$ h $\leq$ 16
	-6 $\leq$ k $\leq$ 6
	-17 $\leq$ l $\leq$ 17
Gemessene Reflexe	6330
davon symmetrieunabhängig	2327
beobachtete ($I_o>2\sigma(I_o)$)	1482
Daten / Parameter	2327/114
Flack x Parameter	0,0266(0,0708)
Interner R-Wert	0,1002
Goodness-of-fit (F^2)	1,035
R-Werte ($I_o>2\sigma(I_o)$)	R1=0,0632, wR2=0,1420
R-Werte (alle Daten)	R1=0,0988, wR2=0,1515
Verwendete Programme	SHELXS-96 / SHELXL-96

Tabelle 11-2: Lageparameter sowie äquivalente und isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} [10^{-1}/pm^2]**** für $Er_{0,33}(H_2O)_x[Er(OOCCH_2C(OH)(CH_3)COO)_2(H_2O)_2]$**

	Wyckofflagen	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Er1	1d	1/2	0,2854(3)	1/2	21,1(8)
Er2	1a	0	0,8114(4)	0	18,0(8)
Er3A *****	1b	0	0,8325(17)	1/2	40(2)
Er3B*****	1b	0	0,5909(12)	1/2	31,7(14)
O1	2e	0,6191(18)	0,6076(46)	0,5032(18)	32(6)****
O2	2e	0,3269(15)	0,1561(35)	0,4146(15)	35(5)****
O3	2e	0,5432(14)	0,9866(33)	0,3971(14)	29(4)****
O4	2e	0,4882(19)	0,3944(55)	0,3216(19)	31(7)****
O5	2e	0,1688(17)	0,1454(39)	0,3060(17)	46(5)****
O6	2e	0,4693(14)	0,8091(56)	0,2486(13)	49(5)****
O7	2e	0,9517(14)	0,1379(31)	0,8924(14)	27(4)****
O8	2e	0,0001(18)	0,7009(54)	0,1720(18)	29(6)****
O9	2e	0,8231(15)	0,9046(32)	0,0276(15)	33(5)****
O10	2e	0,8760(17)	0,5044(43)	0,9772(17)	26(6)****
O11	2e	0,7688(16)	0,3222(65)	0,0640(16)	69(6)****
O12	2e	0,9763(25)	0,6855(62)	0,3310(25)	88(10)****
O13*	2e	0,0080(32)	0,2041(78)	0,3919(33)	63(8)****
C1	2e	0,2714(23)	0,1739(54)	0,3184(23)	36(7)****
C2	2e	0,3212(20)	0,2043(47)	0,2255(20)	28(6)****
C3	2e	0,4435(20)	0,2055(45)	0,2471(21)	25(6)****
C4	2e	0,4901(22)	0,9782(51)	0,3071(23)	30(7)****
C5	2e	0,4920(19)	0,2550(57)	0,1515(18)	29(6)****
C6	2e	0,9386(27)	0,6906(62)	0,2303(28)	50(9)****
C7	2e	0,8191(23)	0,7437(65)	0,1957(23)	51(9)****
C8	2e	0,7723(23)	0,7327(52)	0,0812(23)	43(8)****
C9	2e	0,6504(23)	0,7358(54)	0,0490(23)	44(8)****
C10	2e	0,8111(23)	0,5068(54)	0,0369(23)	35(7)****
H2A	2e	0,2949	0,3473	0,1919	34***
H2B	2e	0,2951	0,0823	0,1764	34***
H5A	2e	0,5708	0,2512	0,1711	43**
H5B	2e	0,4687	0,4033	0,1244	43**
H5C	2e	0,4672	0,1415	0,0989	43**
H7A	2e	0,8066	0,8962	0,2198	61***
H7B	2e	0,7784	0,6384	0,2304	61***

****** $U_{eq} = 1/3\,[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ [74]

***** Besetzungsfaktor 0,33

**** isotroper Temperaturfaktor

*** Der Temperaturfaktor der H-Atome wurde auf dem 1,2-fachen Wert der gebundenen C-Atome festgehalten

** Der Temperaturfaktor der H-Atome wurde auf dem 1,5-fachen Wert der gebundenen C-Atome festgehalten

* Besetzungsfaktor 0,62

Tabelle 11-3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-1}/pm^2] für $Er_{0,33}(H_2O)_x[Er(OOCCH_2C(OH)(CH_3)COO)_2(H_2O)_2]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er1	26,0(13)	11(2)	20,5(12)	0	-7,8(9)	0
Er2	18,7(11)	17(2)	16,7(11)	0	0,8(9)	0
Er3A	47(3)	47(8)	22(3)	0	2(2)	0
Er3B	33(3)	42(4)	22(3)	0	10(2)	0

Tabelle 11-4: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $[Er(OOCCH_2C(OH)(CH_3)COO)_2(H_2O)_2]_2^- \cdot [Er_{0,33}(H_2O)_x]_2^+$

Er1-O1	239,4(26) 2x
-O2	233,6(18) 2x
-O3	233,7(19) 2x
-O4	239,6(25) 2x
Er2-O7	237,6(18) 2x
-O8	234,3(25) 2x
-O9	236,8(19) 2x
-O10	234,7(24) 2x
Er3A-O12	233,5(32) 2x
-O13	260,8(46) 2x
Er3B-O12	224,0(32) 2x
-O1	268,3(46) 2x

O2-C1	130,7(33)
O5-C1	126,4(34)
O3-C4	122,6(32)
O6-C4	124,5(39)
O8-C6	119,0(39)
O12-C6	130,3(39)
O11-C10	128,4(43)
O10-C10	123,6(37)
O4-C3	150,3(37)
O9-C8	144,6(34)
C1-C2	148,6(41)
C2-C3	148,9(41)
C3-C4	159,2(38)

C3-C5	152,6(36)	O5-C1-C2	119,6(25)
C6-C7	149,4(42)	O6-C4-C3	110,7(24)
C7-C8	149,2(40)	O8-C6-C7	121,8(31)
C8-C9	148,7(40)	O9-C8-C9	112,2(23)
C8-C10	156,1(43)	O9-C8-C7	109,8(23)
		O9-C8-C10	102,0(23)
		O10-C10-C8	122,6(28)
O3-C4-O6	128,6(27)	O11-C10-C8	115,7(28)
O5-C1-O2	115,4(27)	O12-C6-C7	115,7(28)
O8-C6-O12	120,4(32)	C1-C2-C3	115,5(22)
O10-C10-O11	121,7(30)	C2-C3-C5	114,2(21)
		C2-C3-C4	110,0(21)
O2-C1-C2	124,8(24)	C5-C3-C4	113,4(22)
O3-C4-C3	120,6(24)	C6-C7-C8	116,8(28)
O4-C3-C2	110,6(22)	C7-C8-C9	116,5(27)
O4-C3-C5	103,7(22)	C9-C8-C10	106,3(23)
O4-C3-C4	104,3(20)	C7-C8-C10	108,9(24)

Tabelle 11-5: Abstände für potentielle Wasserstoffbrücken in $Er_{0,33}(H_2O)_x[Er(OOCCH_2C(OH)(CH_3)COO)_2(H_2O)_2]$

O1 ··· O3	274,6 pm
O5 ··· O7	278,4 pm
O7 ··· O10	271,3 pm

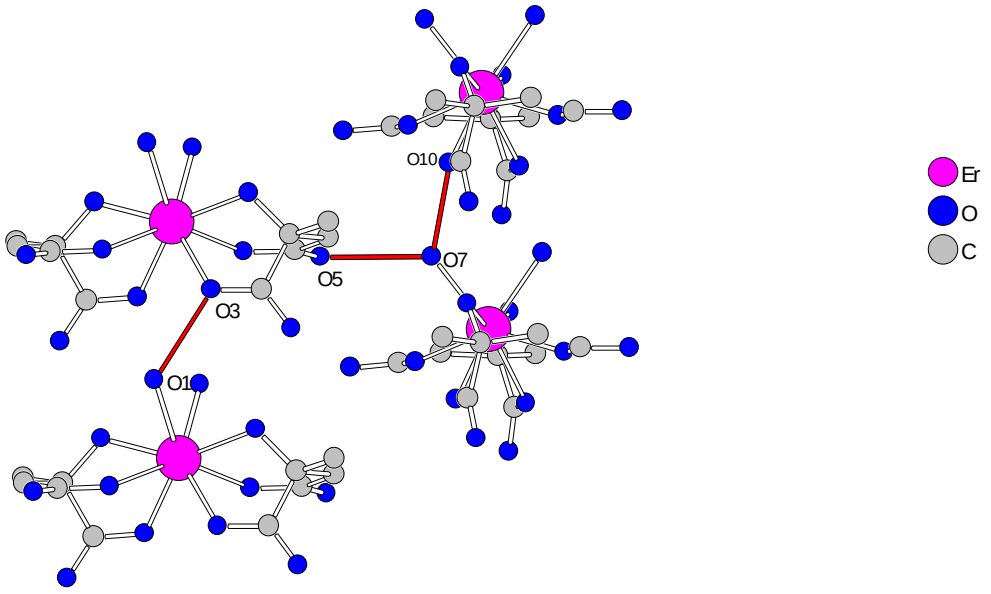


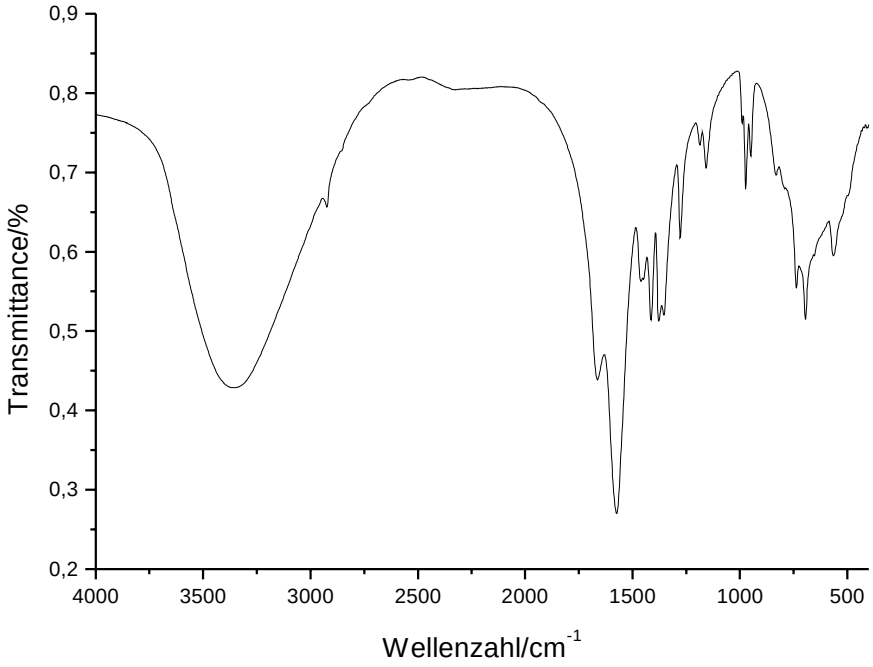
Abb. 11.5: Die Abstände aus Tab. 11-5 sind in der Abbildung verdeutlicht

3.12 IR- Spektroskopische Untersuchungen an den Erbiumcarboxylaten

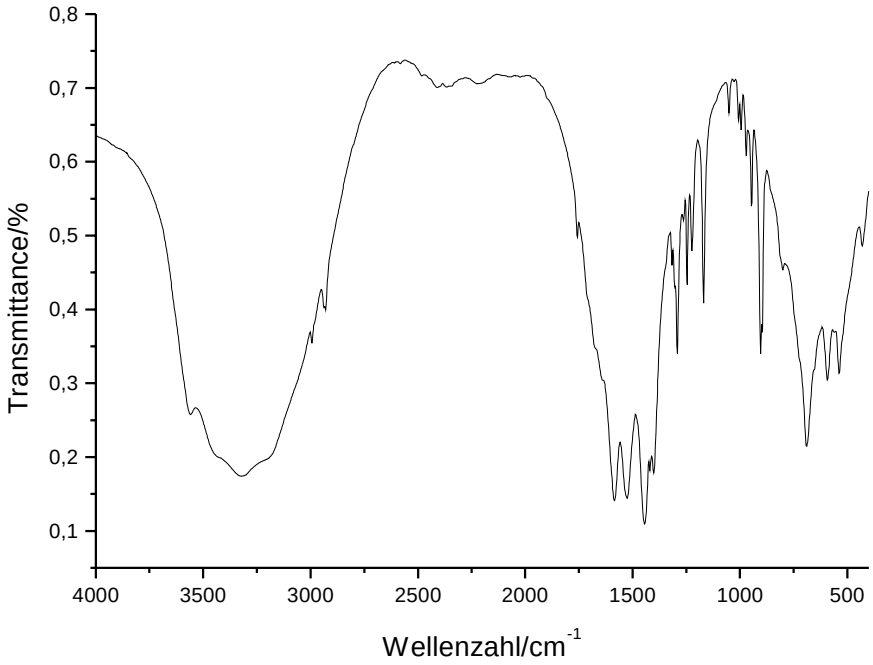
Von den meisten Verbindungen wurden mit Hilfe von KBr-Preßlingen IR-Spektren von Bereich 4000 bis 400 cm^{-1} aufgenommen.
Freie Carbonsäuren bieten sich als Vergleichssubstanzen an, da sie schon als Edukte der Bildungsreaktionen dienen. Dabei sind Banden in den Schwingungsspektren der Carboxylate zu erwarten, die gleich zur zugehörigen Carbonsäure sind, solche, die im Vergleich verschoben sind, z. B. durch hinzukommende Bindungen (Er-O), und solche, die gegenüber der jeweils freien Säure aufgespalten sind. Charakteristisch sind in jedem Fall die CO-Valenzschwingungen. Die in den freien Carbonsäuren beobachteten Absorptionsbanden bei ca. 1700 cm^{-1} werden in den komplexen Carboxylatsalzen in zwei Absorptionsbanden, die den symmetrischen und antisymmetrischen CO-Valenzschwingungen entsprechen, aufgespalten. In der Literatur [77, 78] werden Absorptionsbanden der symmetrischen und antisymmetrischen CO-Valenzschwingungen der unidentate-, bidentate-bridging- und bidentate-chelating-Koordinationen der Carboxylatgruppen nach dem Abstand, $\Delta\nu$, zwischen den Banden zugeordnet. Eine entsprechende genaue Zuordnung ist für die untersuchten Verbindungen nur beschränkt möglich.
Die Kristallstrukturen der Verbindungen **(1)**, **(2)**, **(3)** und **(4)** weisen nicht nur mehrere Carboxylatgruppen mit unterschiedlichen Koordinationsmustern, sondern auch Carboxylatgruppen, die zwar nach gleicher Weise an Erbiumatome koordinieren, kristallographisch aber nicht äquivalent sind, auf. Als Folge dessen entstehen mehrere Absorptionsbanden, die sich überlappen, d. h. nicht aufgelöst sind. Dazu kommt auch das Problem, daß der Bereich der CO-Valenzschwingungen (1600-1300 cm^{-1}) der verschiedenen Carboxylatgruppen mit dem Bereich der C-H-Deformationsschwingungen der CH_2-Gruppen (1470-1370 cm^{-1}), die in diesen Verbindungen vorhanden sind, überschneidet. Auf Grund dessen ist eine Zuordung der entsprechenden Absorptionsbanden nicht zuverlässig möglich. Folglich ist die einzig zuverlässige Ausage, dass im Bereich von 1610-1550 cm^{-1} die antisymmetrischen und im Bereich 1420-1300 cm^{-1} die symmetrischen CO-Valenzschwingungen auftreten.
Dagegen koordinieren die zwei kristallographisch unterschiedlichen Carboxylatgruppen der Verbindungen **(9)** und **(10)** nur unidentate-bridging, wodurch die entsprechenden Banden gut erkennbar sind. Sie treten bei ca. 1570 und 1404 **(9)** bzw. 1589 und 1374 cm^{-1} **(10)** auf. Die geringe Aufspaltung der Banden kommt von den zwei kristallographisch unterschiedlichen Carboxylatgruppen zustande. Die bei allen Spektren auftretende starke und breite Absorptionsbande zwischen ca. 3200 und 3410 cm^{-1} ist typisch für wasserhaltige Verbindungen und entspricht der OH - Valenzschwingung von Wasserstoffbrücken. Sie tritt normalerweise im Bereich 3600-3200 cm^{-1} auf; Je tiefer die Frequenz ist um so stärker sind die Wasserstoffbrückenbindungen [62]. Bei 1724 cm^{-1} (**(3)**) und bei1719 cm^{-1} (**(9)**) treten die O-H-Valenzschwingung von der unkoordinierenden Carboxylgruppe**(3)** und der koordinierenden

Carboxylatgruppe von **(9)**, auf da sie protoniert bleibt. Die entsprechende Absorptionsbande tritt auch in **(6)** (bei 1720 cm^{-1}) auf, und bestättigt damit die Annahme bei der Interpretation der DTA/TG (siehe Kapitel 3.10), dass das Produkt mit der freien Säure verunreinigt ist. Die Absorptionsbande(n), die in den Spektren zwischen 2930 und 2940 cm^{-1} auftreten, sind der C-H-Valenzschwingungen der CH_2-Gruppen zuzuordnen.

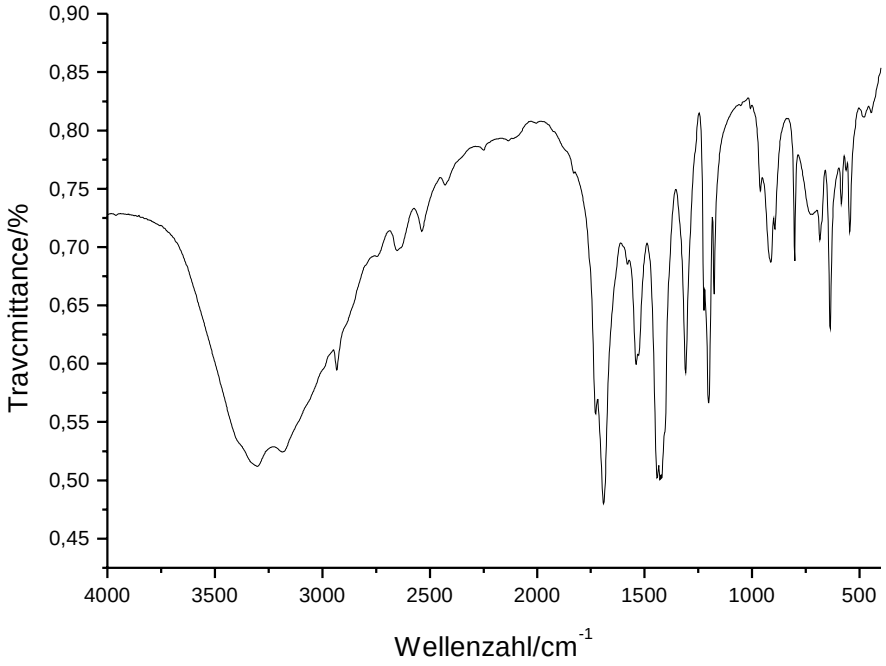
IR-Spektrum von $Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$ (1)



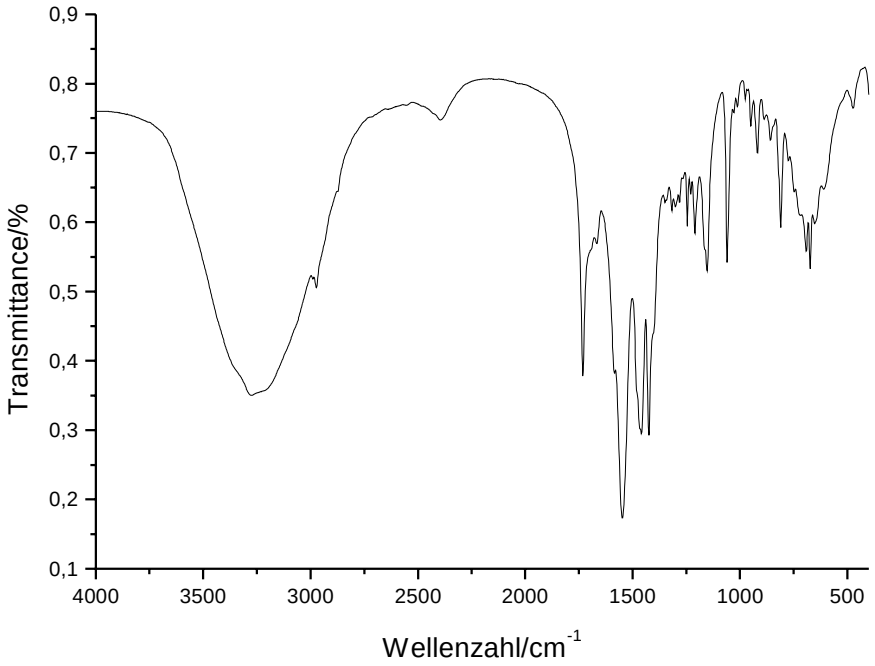
IR-Spektrum von $Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \cdot 6H_2O$ (2)



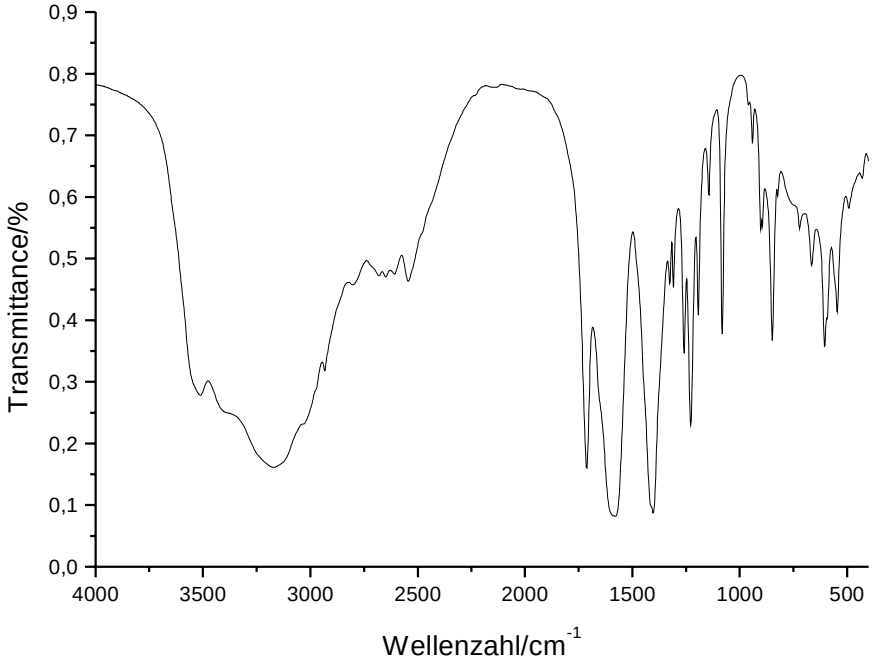
IR-Spektrum von $[Er(OOCCH_2CH_2COO)(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$ (3)



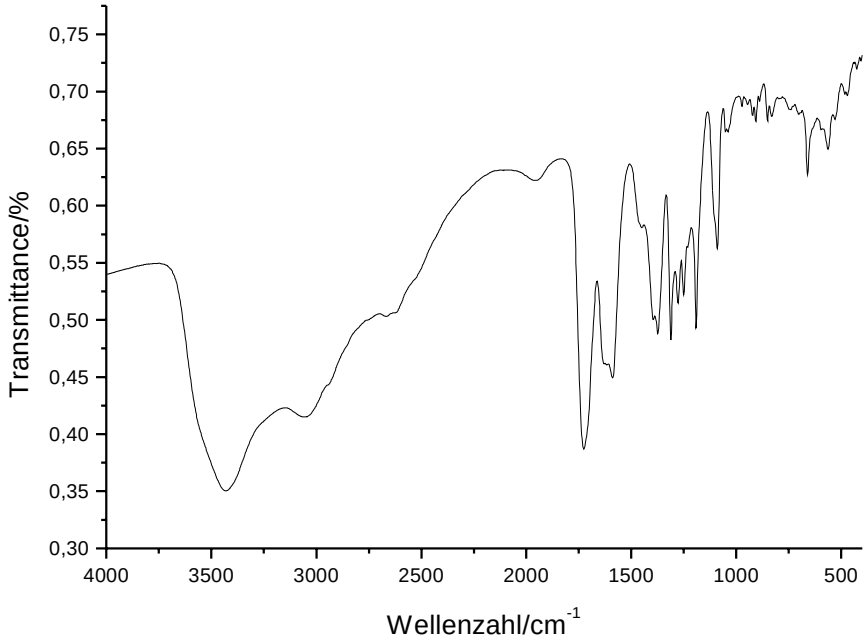
IR-Spektrum von $Er(OOCCH_2CH_2CH_2COO)(OOCCH_2CH_2CH_2COOH)(H_2O)_2$ (4)



IR-Spektrum von$Er[HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25}]_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ (9)



IR-Spektrum von $[H_5O_2][Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]$ (10)



4. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, Erbiumcarboxylate darzustellen und ihre Kristallstrukturen röntgenographisch aufzuklären.

Die Verbindungen entstanden aus wässriger Lösung mit Ausnahme von Erbium-diaqua-chlorid-dilactat-monohydrat $[Er(CH_3CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]Cl \cdot H_2O$ **(8),** wobei als Reaktionsmedium ein Gemisch aus Wasser und Methanol im Volumenverhältnis 1:1 diente. Als Erbiumquelle wurde frisch gefälltes $Er(OH)_3$ oder $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ eingesetzt. Bei den Experimenten bei denen $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ eingesetzt wurde und die zur Bildung der Produkte **(3)**, **(5)**, **(7)**, **(8)**, **(11)** führten, wurde in **(3)**, **(5)** und **(8)** das Chloridion in die Struktur eingebaut.

Die eingesetzten Carbonsäuren gehören zu den Dicarbonsäuren (A) und den Hydroxycarbonsäuren mit einer oder mehreren Carboxylgruppen (B).

.

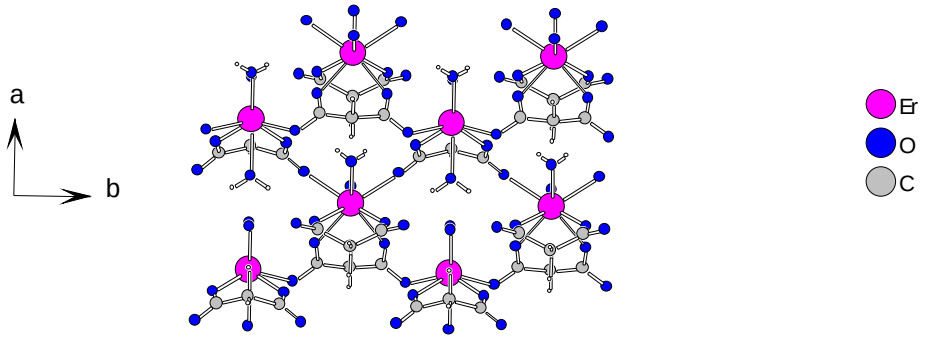
A. Neue Erbiumcarboxylate mit Dicarbonsäuren

Die erhaltenen Produkte sind Erbiumcarboxylate von aliphatischen Dicarbonsäuren mit einer CH_2-Gruppe zwischen den Carboxylatgruppen **(1)**, mit zwei **(2)**, **(3)**, mit drei **(4)** und mit vier Methylengruppen **(5)** entsprechend den Dicarbonsäuren Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure. In Verbindung **(6)** wurde die olefinische Dicarbonsäure Maleinsäure eingesetzt. Ihre Struktur ist eng verwandt mit der Struktur der entsprechenden aliphatischen Dicarbonsäure, Bernsteinsäure **(2)**. In den vorgestellten Strukturen kommen alle bekannte Koordinationsmöglichkeiten der Carboxylatgruppe vor, d. h. unidentate-, bidentate-chelating-, bidentate-bridging- und tridentate-bridging-Koordinationen. Die häufigste Koordinationszahl für Erbium ist neun; nur bei **(1)** sind die zwei kristallographisch vorhandenen Erbiumatome von acht bzw. nur sieben Sauerstoffatomen koordiniert. Der Vernetzungsgrad der Carboxylationen nimmt mit zunehmender C-Kettenlänge ab. Die Verbindungen **(1)**, **(2)**, und **(6)** zeigen Schichtstrukturen; dabei muß erwähnt werden, daß mit Bernsteinsäure zwei Erbiumsalze dargestellt werden konnten, **(2)** und **(3)**. Verbindung **(2)** entsteht aus Bernsteinsäure und $Er(OH)_3$ und hat eine Schichtstruktur, während sich Verbindung **(3)** aus Bernsteinsäure und $ErCl_3 \cdot 5H_2O$ bildet, wobei das Chloridion in die Struktur eingebaut ist. Entgegen dem Trend des Vernetzungsgrades bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk. Bei weiterer Verlängerung der Kette der Dicarbonsäure (Glutarsäure Verbindung **(4)**), bilden sich nicht mehr Schichten, sondern nur noch Bänder. Bei noch längerer Kette der Dicarbonsäure (Adipinsäure) entsteht eine Struktur, die aus Ketten besteht **(5)**. Wiederum sind Chloridionen aus dem eingesetzten $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ in die Struktur eingebaut. Versuche, Erbiumsalze aus Dicarbonsäuren mit noch längeren Ketten darzustellen, haben nicht zum Erfolg geführt.

Dierbium-pentaaqua-trimalonat-dihydrat, $Er_2(OOCCH_2COO)_3(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$ (1)

Orthorhombisch, Pnma (Nr. 62), Z = 4

a = 1209,2(1) pm	R1= 0,0416	GooF = 1,032
b = 808,79(7) pm	wR2 = 0,0681	
c = 2012,2(3) pm	R(int) = 0,0986	

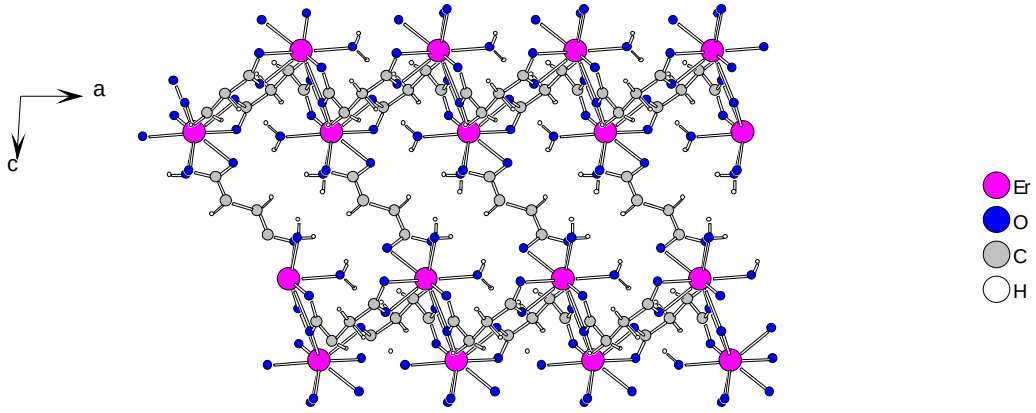


Die Struktur besteht aus Schichten parallel (001). Es existieren zwei kristallographisch unterscheidbare Erbiumatome, welche von acht bzw. sieben Sauerstoffatomen koordiniert werden. Von den drei symmetrieunabhängigen Malonationen in der Kristallstruktur verknüpfen zwei durch bidentate-bridging-Koordination beider Carboxylatgruppen die Erbiumatome zu Schichten. Das dritte Malonation koordiniert mit beiden Carboxylatgruppen unidentate mit dem Erbiumatom.

Dierbium-tetraaqua-trisuccinat-hexahydrat, $Er_2(OOCCH_2CH_2COO)_3(H_2O)_4 \cdot 6H_2O$ (2)

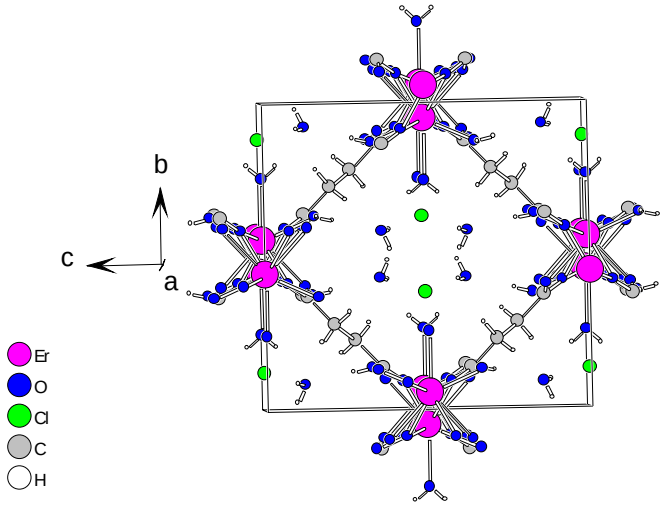
triklin, P-1 (Nr.2), Z = 1

a =654,3(1)	α = 80,27(2)º	R(int) = 0,0713	GooF = 1,075
b =982,5(2)	β = 89,80(2)º	R1 = 0,0417	
c =1051,5(2)	γ = 71,45(2)º	wR2 = 0,0912	



Es handelt sich ebenfalls um eine Schichtstruktur. Zwei symmetrieäquivalente Succinatgruppen verknüpfen durch tridentate-bridging-Koordination die Erbiumatome einerseits miteinander zu Dimeren andererseits die Dimere miteinander zu Bändern entlang [100]. Die Bänder werden über zwei weitere symmetrieäquivalente Succinationen, die bidentate-chelating an die Erbiumatome koordinieren, zu Schichten parallel (010) verknüpft. Zwischen den Schichten sind die Kristallwassermoleküle lokalisiert.

Erbium-triaqua-succinat-chlorid-dihydrat, $Er(OOCCH_2CH_2COO)(H_2O)_3]Cl \cdot 2H_2O$ (3)



monoklin, I2/a (Nr.15), Z = 4

a =782,4(1)

b =1168,9(1) β =105,39(2)°

c =1271,9(2)

R1 = 0,0273

wR2 = 0,0596

R(int) = 0,0483

Goof = 1,117

Das Einbauen des Chlorids in der Kristallstruktur führt zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks. Die Erbiumatome sind von neun Sauerstoffatomen umgeben. Sechs davon stammen aus vier kristallographisch identischen Succinatgruppen. Sie stehen senkrecht zueinander und verknüpfen durch tridentate-bridging-Koordination die Erbiumatome zu Bändern entlang [100]. Die Ketten werden über die Succinationen zu einem Raumnetz verknüpft, wobei sich Kanäle in [100]-Richtung bilden. In diesen Kanälen sind die Kristallwassermoleküle und die Chloridionen lokalisiert.

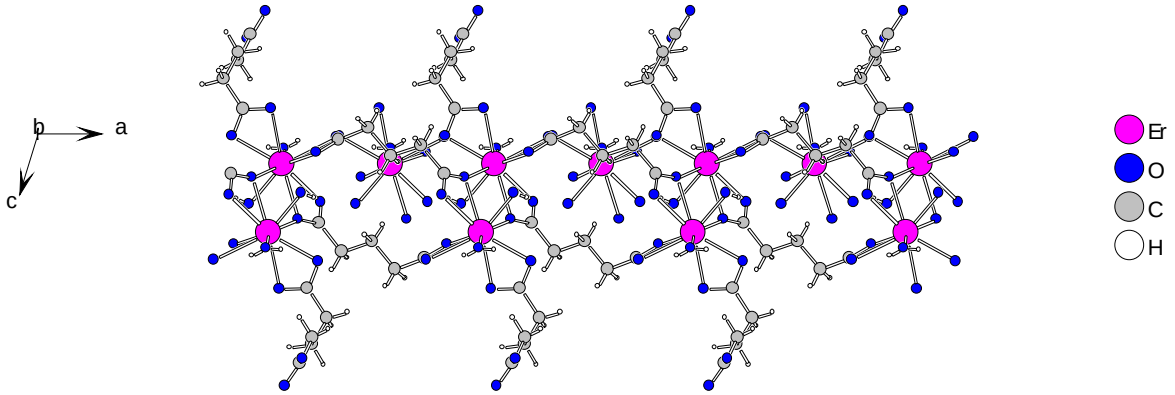
Erbium-diaqua-glutarat-hydrogenglutarat,
$Er(OOCCH_2CH_2CH_2COO)\ (OOCCH_2CH_2CH_2COOH)(H_2O)_2$ (4)

monoklin, $P2_1/a$ (Nr. 14) , Z = 4

a = 882,4(1) R(int) =0,1250 GooF = 0,757

b = 1375,3(1) β = 107,13(1) ° R1 = 0,0466

c = 1267,4(4) wR2 = 0,0674

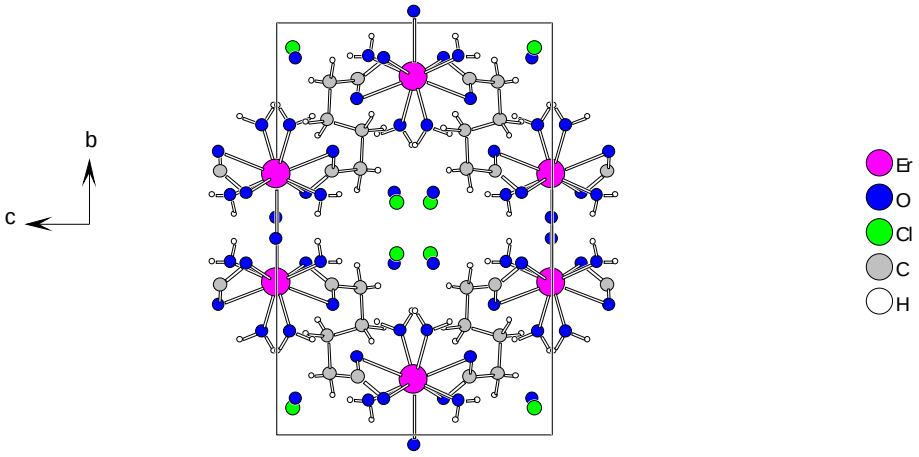


Die Kristallstruktur besteht aus Bändern entlang [100] und zeigt starke Analogien zur Struktur der Verbindung **(2)**. Das Koordinationsmuster in beiden Strukturen ist identisch. Im Unterschied zu **(2)** werden die Bänder nicht weiter zu Schichen verknüpft, sondern es bleiben die entsprechenden Carboxylatgruppen beider symmetrieäquivalenter Glutarationen unkoordiniert.

Erbium-pentaaqua-adipat-chlorid-monohydrat,
$[Er(OOCCH_2CH_2CH_2CH_2COO)(H_2O)_5]\,Cl \cdot H_2O$ (5)

monoklin, I2/a (Nr. 15), Z =4

a = 895,41(1)		R(int) = 0,0533	GooF = 1,340
b = 1532,59(1)	β = 101,92(1) º	R1 = 0,0278	
c = 1050,29(2)		wR2 = 0,0736	

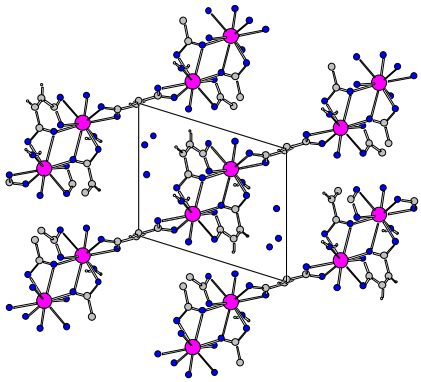


Die Kristallstruktur besteht aus kationischen Ketten. Diese kommen durch bidetate-chelating-Koordination zweier Carboxylatgruppen zustande, die aus zwei kristallographisch identischen Adipationen stammen. Die Ketten verlaufen längs der [001]-Richtung. Die stark gewinkelte Form der Ketten in Kombination mit einem Symmetriezentrum in der Mitte der Elementarzelle führen zur Bildung von Kanälen. In diesen Kanälen sind die Chloridionen und das Kristallwasser lokalisiert.

Dierbium-tetraaqua-dimaleat-fumarat-tetrahydrat,
Er_2(cis-OOC-CH=CH-COO)$_2$(trans-OOC-CH=CH-COO) (H_2O)$_4$· 4H_2O (6)

triklin, P-1 (Nr. 2), Z = 1

a = 612,8(1)	α = 72,73(2)°	R(int) = 0,0727	GooF = 1,043
b = 902,2(1)	β = 88,25(2)°	R1 = 0,0548	
c = 1057,0(2)	γ = 89,76(2)°	wR2 = 0,1287	



Die Kristallstruktur besteht aus Schichten parallel (010). Die Verknüpfung der Erbiumatome in der Struktur ist identisch zum Verknüpfungsmuster in Verbindung **(2)**. Die sp^2- Hybridisierung in der C-Kette im Maleation im Vergleich zur sp^3-Hybridisierung in der C-Kette im Succination führt aber zu einer leicht veränderten Packung der Schichten.

B. Neue Erbiumcarboxylate mit Hydroxycarbonsäuren (Mono-, Di-, und Tricarbonsäure(n))

Die Strukturen dieser Erbiumsalze bestehen alle mit Ausnahme von Verbindung **(8)**, wobei es sich wiederum um ein Chlorid handelt und sich eine Schichtstruktur bildet, aus monomeren Komplexen. Chloridhaltige Produkte weisen also generell einen höheren Vernetzungsgrad auf als die analogen chloridfreien. Die Erbiumatome sind bei allen diesen Verbindungen von acht Sauerstoffatomen umgeben. Zwei davon stammen aus den Koordinationswassermolekülen. Die Carboxylatgruppen koordinieren fast immer unidentate mit dem Erbiumatom. Bei den Verbindungen **(7)** und **(8)** mit den Hydroxymonocarbonsäuren Mandelsäure bzw. Milchsäure koordiniert die Carbonsäure chelatisierend an das Erbiumatom. Ein Sauerstoffatom stammt aus der Hydroxygruppe, die dabei protoniert bleibt, und das andere stammt aus den Carboxylatgruppen, die bei **(7)** unidentate und bei **(8)** bidentate-bridging koordinieren und die Erbiumatome zu Schichten verknüpfen. Bei den Verbindungen **(9)**, **(10)** und **(11)**, die sich aus Hydroxycarbonsäuren mit mehreren Carboxylatgruppen (Zitronensäure, Äpfelsäure bzw. Citramalsäure) bilden, wird immer das gleiche Koordinationsmuster

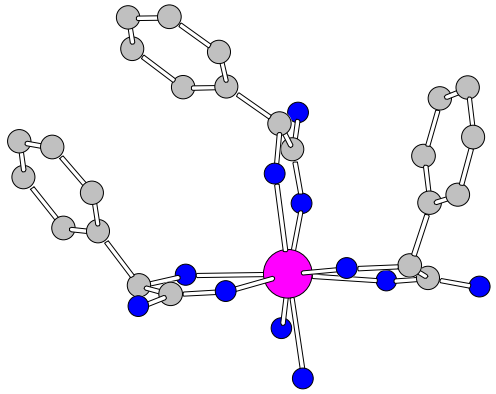
beobachtet. Zwei symmetrieäquivalente Carbonsäureanionen koordinieren jeweils Erbium dreizähnig. Ein Sauerstoffatom gehört der Hydroxygruppe an, die dabei protoniert bleibt, und die übrigen beiden Sauerstoffatome stammen aus der Carboxylatgruppen, die unidentate an Erbium koordinieren. Dieses Koordinationsmuster wird bei **(11)** geringfügig variiert; 2/3 eines von zwei kristallographisch vorhandenen vollbesetzten Erbiumatomen wird durch bidentate-bridging-Koordination mit einem weiteren Erbiumatom verknüpft. Literaturangaben über die Strukturen von weiteren Lanthanidsalzen entsprechender oder ähnlicher Carbonsäuren sind nicht vorhanden.

Erbium-diaqua-trimandelat, $Er(C_6H_5CHOHCOO)_3(H_2O)_2$ (7)

orthorhombisch, P $2_12_12_1$ (Nr. 19), Z = 4

a = 577,7(3)	R(int) = 0,2151	GooF = 1,083
b = 1816,3(13)	R1 = 0,0998	
c = 2329,4(13)	wR2 = 0,1785	

Flack x Parameter = -0,0009 (0,0379)



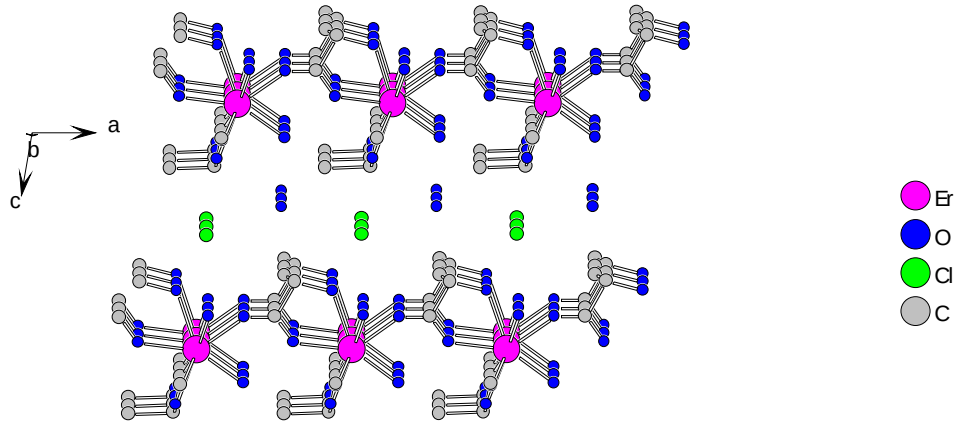
Die wichtigste Baueinheit in dieser Kristallstruktur ist ein neutraler, monomerer Komplex. In ihm koordinieren drei Mandelationen chelatisierend an die Erbiumatome. Die eine Koordinationsstelle gehört der Hydroxygruppe, die dabei protoniert bleibt, an und die andere der Carboxylatgruppe, die unidentate an das Erbiumatom koordiniert.

Erbium-diaqua-chlorid-dilactat-monohydrat, $[Er(CH_3CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]Cl \cdot H_2O$ (8)

triklin, P1 (Nr. 1), Z = 1

a = 601,6(2)	α = 93,08(3)°	R(int) = 0,1203	GooF = 1,088
b = 602,4(2)	β = 99,33(3) °	R1 = 0,0740	
c = 970,7(4)	γ = 92,72(3)°	wR2 = 0,1798	

Flack x Parameter = -0,0037 (0,0945)

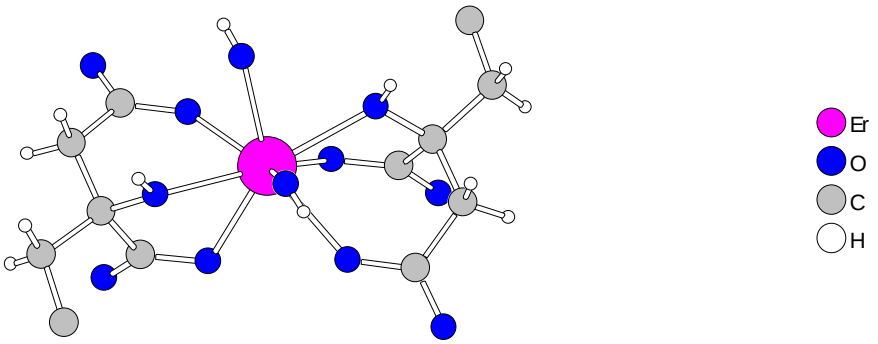


Die Kristallstruktur besteht aus Schichten parallel (001). Sie kommen durch bidentate-bridging-Koordination der Carboxylatgruppen von vier Lactationen an Erbiumatome zustande. Zwei von den vier Lactationen koordinieren zusätzlich über ihre Hydroxygruppen, die dabei protoniert bleiben. Die Schichten sind positiv geladen und der Ladungsausgleich erfolgt durch Chloridionen, die wie das Kristallwasser zwischen den Schichten lokalisiert sind.

Erbium- diaqua-citrat-hydrogencitrat-dihydrogencitrat-tetrahydrat, $Er[HOOCCH_2C(OH)(COOH_{0,25})CH_2COOH_{0,25}]_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ (9)

monoklin, C2/c (Nr. 15), Z = 4

a = 2727,8(4)		R(int) = 0,1149	GooF = 0,853
b = 575,6(2)	β = 130,87°	R1 = 0,0390	
c = 1858,8(3)		wR2 = 0,0496	



Die Kristallstruktur besteht aus neutralen Monomeren. Zwei symmetrieäquivalente Citrationen greifen dreizähnig das Erbiumatom an, davon koordinieren zwei Sauerstoffatome, die unterschiedlicher Carboxylatgruppen der Citrationen angehören, Erbium unidentate. Das dritte koordinierende Sauerstoffatom der Citrationen stammt aus der Hydroxygruppe, die dabei protoniert bleibt. Aufgrund der Neutralität der Monomeren muß eine Carboxylatgruppe protoniert sein. Die Lokalisierung des zugehörigen Wasserstoffatoms konnte jedoch weder aus den Differenzfouriersynthesen noch aus der Struktur der koordinierenden Carboxylatgruppen bestimmt werden.

Hydroxonium-dimalatoerbat-dihydrat, $[H_5O_2][Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2(H_2O)_2]$ (10)

monoklin, I2 (Nr. 5), Z = 2

a = 1012,3(2)

b = 589,8(7) β = 955,11(2)°

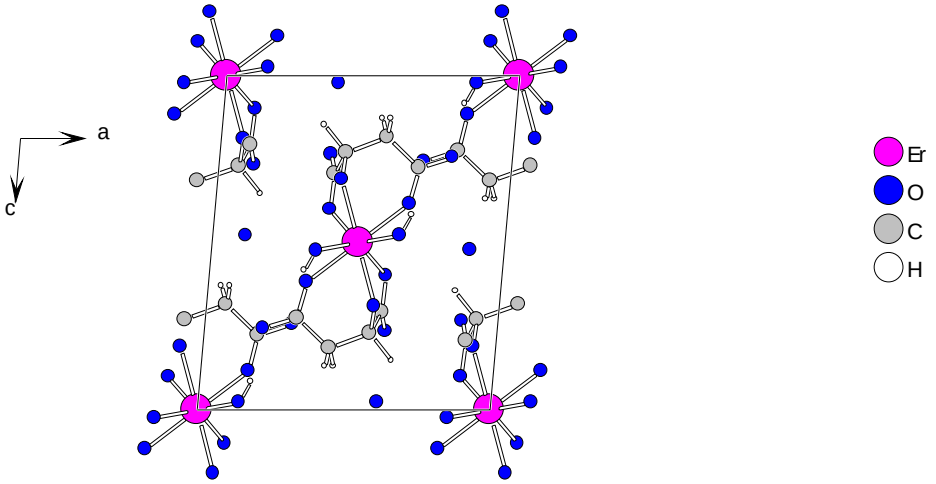
c = 1163,2(2)

Flack x Parameter = 0,0445(0,0449)

R(int) = 0,0398 GooF = 1,137

R1 = 0,0352

wR2 = 0,0901



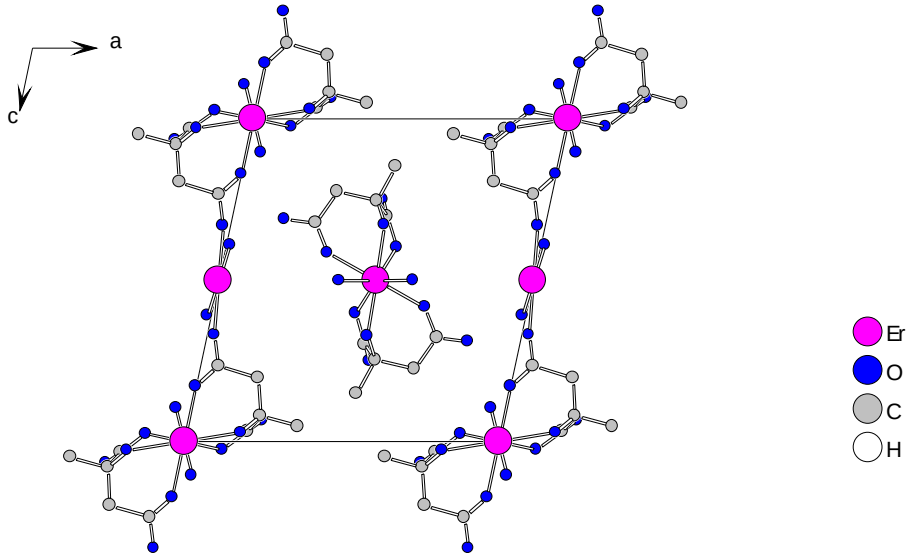
In der Kristallstruktur liegen monomere, komplexe Anionen der Zusammensetzung $[Er(OOCCH_2CH(OH)COO)_2]^-$ vor. Er^{3+} wird jeweils dreizähnig von zwei symmetrieäquivalenten Malationen koordiniert. Dabei koordinieren die Malationen einerseits unidentate mit ihren deprotonierten Carboxylatgruppen, andererseits mit ihren Hydroxygruppen, die dabei protoniert bleiben. Der Ladungsausgleich wird durch einfach positiv geladene $[H_5O_2]^+$-Ionen erreicht.

Versuch zur Darstellung und Charakterisierung eines Erbiumcitramalats, $Er_{0,33}(H_2O)_x[Er(OOCCH_2C(OH)(CH_3)COO)_2(H_2O)_2]$ (11)

monoklin, P2 (Nr. 3), Z = 1

a = 1244,4(4)		R(int) = 0,1002	GooF = 1,038
b = 585,4(10)	β = 102,07(2)°	R1 = 0,0990	
c = 1309,2(4)		wR2 = 0,1520	

Flack x Parameter = 0,0234 (0,0713)



In der Kristallstruktur liegen monomere, komplexe Anionen der Zusammensetzung $[Er(OOCCH_2C(OH)(CH_3)COO)_2(H_2O)_2]_2^-$ vor. Der Ladungsausgleich erfolgt durch hydratisierte Erbiumkationen, die fehlgeordnet 1/3 der Lagen besetzen. In den anionischen Komplexen existieren zwei kristallographisch unterschiedliche Erbiumkationen (Er1, Er2). Beide werden dreizähnig von zwei symmetrieäquivalenten Citramalationen koordiniert. Von den drei Koordinationsstellen stammt eine aus der Hydroxygruppe, die dabei protoniert bleibt, während die übrigen beiden den Carboxylatgruppen der Citramalsäure angehören,die jeweils unidentate an das Erbiumatom koordinieren. Im Unterschied zu Er1 wird Er2 über ein Sauerstoffatom seiner Koordinationssphäre mit einem weiteren Erbiumatom verknüpft, wobei diese Verknüpfung bei 2/3 der Er2-Atome stattfindet.

5. Literaturverzeichnis

[1] P. T. Cleve, Bull. Soc. Chim. France, **1885**, 43, 162

[2] A. Cleve, Z. Anorg. Allg. Chem. **1902**, 32, 129

[3] H. Wolff, Z. Anorg. Allg. Chem. **1905,** 45, 89

[4] W. Crookes, Chem. News, **1910**, 102, 97

[5] J. S. Sterba-Böhm, M. Melichar, Collection Czech. Chem. Commun. **1935**, 57

[6] L. A. Pospelova, T. F. Zaitseve, Russ. J. Inorg. Chem. **1965**, 10, 594

[7] J. M. Peacock, J. C. James, J. Chem. Soc. **1951**, 2233

[8] J. E. Powell, J. L. Farrell, W. F. S. Nellie, R. Russell, J. Inorg. Nucl. Chem. **1968**, 30 2223

[9] M. C. Saxena, A. K. Bhattacharya, Proc. Natl. Acad. Sci. India, **1963**, A33, 391

[10] S. P. Sihna, C. K. Jorgensen, R. Pappalardo, Z. Naturforsch. **1964**, 19a, 434

[11] P. Alimarin, S. Han-hsi, J. Anal. Chem. **1960**, 15, 35

[12] Ya. A. Fialkov, V. I. Ermolenko, Russ. J. Inorg. Chem. **1959**, 159

[13] F. Brezina, Monatsh. Chem. **1966**, 97, 281

[14] T. Tevebaugh, Iowa State Coll. J. Sci. **1951**, 25, 367

[15] S. N. Misra, T. N. Misra, R. C. Mehrotra, J. Inorg. Nucl. Chem. **1963**, 25, 195

[16] S. N. Misra, T. N. Misra, R. C. Mehrotra, J. Inorg. Nucl. Chem. **1963**, 25, 201

[17] M. C. Throckmorton, Kaut. Gummi Kunstst. **1969**, 22, 293

[18] G. N. Sauvion, P. Ducros, J. Less-Common Met. **1985**, 11, 23

[19] P. Ducros, J. Less-Common Met. **1985**, 111, 37

[20] A. M. Mourao, C. H. Faist, Paterno, **1985**, US4, 522, 63

[21] F. Serpaggi, G. Ferey, Microporous and Mesoporous Materials **1999**, 32, 311

[22] F. Serpaggi, T. Luxbacher, A. K. Cheetham, G. Ferey, J. Solid State Chem, **1999**, 145, 580

[23] V. Kiritsis, A. Michaelides, S. Skoulika, S. Golhen, L. Ouahab, Inorg. Chem. **1998**, 37, 3407

[24] Y. -Q. Zheng, L -X. Zhou, J. -L. Lin, Z. Kristallogr. NCS **2001**, 216, 351

[25] B. Benmerad, A. Guerhria-Laidoudi, F. Balegroune, G. Chapuis, Acta Cryst. **2000**,C56, 789

[26] X. Wenmei, Z. Ying, Y. Rudong, J. Coord. Chem. **1992**, 26, 199

[27] T. Gloviak, Dao-Cong-Ngoan, Legendziewicz, Acta Cryst. **1986**, C42, 1494

[28] R. Fuchs, J. Strähle, Z. Naturforsch. **1984**, 39b, 1662

[29] A. Pabst, Canad. Mineral. **1978**, 16, 437

[30] G. Meyer, J. Alloys Comp. **2000**, 300-301,113

[31] I. A. Kahwa, F. R. Fronczek, J. Selbin, Inorg. Chim. Acta, **1984**, 82, 167

[32] G. Meyer, D. Gieseke-Vollmer, Z. Anorg. Allg. Chem. **1993**, 619, 1603

[33] A. Lossin, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **1993**, 619, 1609
[34] D. Deiters, Dissertation, Univ. Hannover, 1995
[35] L. Jongen, Dissertation, Univ. Leuven, 2002
[36] A. Lossin, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **1994**, 620, 438
[37] V. I. Ivanof, Zh. Neorg. Khim. **1970**, 15, 29
[38] E. Hanson, Acta Chem. Scand. **1973**, 27, 823
[39] W. Ollendorf, F. Weigel, Inorg. Nuclear Chem. Lett. **1969**, 5 263
[40] W. Watanabe, K. Nagashima, J. Inorg. Nuclear Chem. **1971**, 33, 3604
[41] Sheng-Hua Huang, Cong-Du Zhou, T. C. W. Mak, J. Crystallogr. Spectrosc. Res. **1991**, 21, 127
[42] E. Hansson, Acta Chem. Scand. **1973**, A27, 2441
[43] E. Hansson, Acta Chem. Scand. **1973**, A27, 2813
[44] E. Hansson, Acta Chem. Scand. **1973**, A27, 2827
[45] M. A. Nabar, B. N. Jukar, Can. J. Chem. **1984**, 62, 348
[46] C. Bromant, Dissertation, Univ. Köln, 2002
[47] S. Cheng, F. Yuguo, W. Fensgshan, L. Guofa, W. Guifu, Jilin Daxue Ziran Kex Xue **1985**, 95
[48] Ingmar Grenthe, Acta Chem. Scand. **1971**, 25, 3721
[49] F. C. Hawthorne, I. Borys, R. B. Ferguson, Acta Cryst. **1983**, C39, 542
[50] H. Steinfink, C. D. Brunton, Inorg. Chem. **1970**, 9, 2112
[51] P. Debye, P. Scherrer, Z. Phys. **1916**, 17, 277
[52] Stoe & Cie: VISUAL X^{POW} 1.03, Darmstadt, 1997
[53] D. Sayre, Acta Cryst. **1952**, 5, 60
[54] J. Karle, H. Hauptmann, Acta Cryst. **1950**, 3, 181
[55] E. Keller, Chemie in unserer Zeit, **1982**, 16, 116
[56] G. M. Sheldrick, SHELXS-96, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen, 1996
[57] G. M. Sheldrick, SHELXL-96, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen 1996
[58] Stoe & Cie: X-RED 1.01, Darmstadt, 1996
[59] Stoe & X-SHAPE 1.01, Darmstadt, 1996
[60] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, “Methoden der thermischen Analysen” Springer-Verlag 1980
[61] A. Kettrup, “Analytiker-Taschenbuch” Springer-Verlag1984
[62] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Tieme Verlag, Stuttgart 1984
[63] G. Bergerhoff: 2.1a, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn 1999
[64] A.L. Spek: Platon - A. Multipurpose Crystallographic Tool,Utrecht University, Utrecht,The Netherlands, 2000
[65] A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki, Y. Koizumi, Coord. Chem. Rev. **1998**, 92,29

[66] Th. Schleid, A. Lossin, G Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **1991**, 598/599, 299

[67] L. A. Aslanov, E. F. Korytnyi, M.A. Porai-Koshits, A. Byrke, Zh. Struct. Khim. **1968**, 9, 331

[68] J. A. Cunningham, D. E. Sands, W. F. Wagner, Inorg. Chem. **1967**, 6, 499

[69] S. J. Lippard, F. A. Cotton, P. J. Legzdins, J. Chem. Soc. **1966**, 88, 3461

[70] Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, 1984

[71] K. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **2002**, 628, 1761

[72] R. P. Turcotte, J. O. Sawyer, L. Eyring, Inorg. Chem.**1969**, 8, 238

[73] N. Christensen, Acta Chem. Scand. **1970**, 24, 2440

[74] R. X. Fischer, E. Tillmans, Acta Cryst. **1998**, C44, 775

[75] E. Hansson, C. Thörnqwist, Acta Chem. Scand.**1975** A29, 927-934

[76] Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie Wenhein New York Band 16, 4 Auflage, 407

[77] G. B. Deacon, R. J. Phillips, Coord. Chem. Rev. **1980**, 22, 227

[78] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, 1977

Dank

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich herzlich, dass er mir überhaupt die Möglichkeit gab eine Doktorarbeit anzufertigen und vorallem für seine verständnisvolle Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Priv. Doz. Dr. Mathias Wickleder danke ich für die Bereitschaft zur Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof. Dr. L. Bohatý danke ich für die hilfreiche Unterstützung durch sein Engagement für das Graduiertenkolleg „Azentrische Kristalle“.

Allen Angestellten des Instituts und besonders Ingrid Müller und Regina Schulze möchte ich danken für ihre Hilfsbereitschaft, für die gute Zusammenarbeit und ihre Fürsorge für die familiäre Atmosphäre in unserem Arbeitskreis.

Bei Klaus Müller-Buschbaum möchte ich mich für die Zeit, die er sehr freundlich geopfert hat, um mir mit Tipps und Diskussionen bei der Arbeit zu helfen besonders bedanken.

Catharina Quitmann danke ich für ihre Hilfe bei der englischen Übersetzung des Abstracts.

Dirk Hinz-Hübner, Dirk Göbbels, Niels Gerlitzki, Liesbet Jonsen, Sven Grupe, Ina Krügermann, meinen Laborkollegen von 109a und allen nicht namentlich genannten Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und Kollegialität.

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 noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich 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. G. Meyer betreut worden.

Köln, Dezember 2002

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Wassiliki Nika
Geburtsdatum	29-09-1959
Geburtsort	Kalawryta / Griechenland
Eltern	Spiros Nikas und Maria Nika geb. Papagianni
Familienstand	ledig
Nationalität	griechisch
Anschrit	Hültzstr. 28, 50933 Köln

Schulbildung

1965 - 1971	Grundschule, Kalawryta / Griechenland
1971 - 1977	Gymnasium, Kalawryta / Griechenland

Hochschulbildung

Dezember 1978	Aufnahmeprüfung für die deutschen Universitäten, Universität Mainz
SS 1979 - SS 1980	Medizinstudium an der Universität Freiburg
WS 1980/81 - WS 1981/82	Medizinstudium an der Universität Bonn
ab SS 1982	Chemiestudium an der Universität Bonn
WS 1986/1987	Diplomvorprüfung
WS 1990/1991	Mündliche Diplomhauptprüfung
Februar 1991 bis Juli 1992	Diplomarbeit
Oktober 1995 bis Juni 1996	Forschungsaufenhalt an der Tufts University, Boston
seit Februar 2000	Promotion an der Universität zu Köln

Beschäftigung

Sept. 1993 - Juli 1995 und Sept. 1996 - Juli 1999	Gymnasiallehrerin / Nestani, Griechenland