

---

# Neue Carboxylate der größeren Lanthaniden

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

vorgelegt von  
**Claudia Bromant**  
aus Leverkusen

Köln 2002

---

Berichterstatter: Prof. Dr. Gerd Meyer  
Prof. Dr. Arnold Adam

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Februar 2002

---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1999 bis Oktober 2001  
im Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer gilt mein besonderer Dank für das interessante Thema dieser Arbeit, die stete  
Unterstützung bei ihrer Durchführung und die weiten Entfaltungsmöglichkeiten.

---

## Zusammenfassung

Es konnten folgende Verbindungen kristallisiert und ihre Kristallstrukturen aufgeklärt werden Mit **Maleinsäure** (cis-Butendisäure): zwei zu einer in der Literatur beschriebenen Gadoliniumverbindung isotype Verbindungen mit Praseodym und Samarium (Ln = Lanthanid)  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})_2][\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . An diesen Verbindungen wurden weitere Messungen durchgeführt: Pulverdiffraktometrie, DTA/TG-Messung und IR-Spektroskopie. Mit **Fumarsäure** (trans-Butendisäure): drei isotype Praseodym-, Samarium- und Lanthanverbindungen (Ln = Lanthanid)  $(\text{Ln}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO})_3(\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})$ . Auch hier wurden Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und DTA/TG-Messung zur weiteren Characterisierung durchgeführt. Mit **Bernsteinsäure**  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  (1,2 Ethandicarbonsäure): eine mit Lanthan  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die zu einer in der Literatur beschriebenen Praseodymverbindung isotyp ist und eine Praseodymverbindung  $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO})_3$ . Mit **Glutarsäure**  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  (1,3 Propandicarbonsäure): zwei Praseodymverbindung  $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})_3 \cdot 10,5 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PrCl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})$ . Mit **Adipinsäure**  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  (1,4 Butandicarbonsäure): eine Lanthanverbindung  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})_3 \cdot \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Mit **Mandelsäure** (D,L- $\alpha$ -Hydroxyphenylelessigsäure): eine Praseodymverbindung  $\text{Pr}(\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{COOH}-\text{CHOH}-\text{C}_6\text{H}_5)$ . Mit **Zimtsäure** (3-Phenylacrylsäure): eine mit einer in der Literatur beschriebenen Lanthanverbindung isotype Praseodymverbindung  $\text{Pr}(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Mit **(2R,3R)-(+)-Weinsäure** (Dihydroxybernsteinsäure): drei mit zwei in der Literatur beschriebenen Verbindungen mit Erbium und Yttrium isotype Verbindungen mit Praseodym, Samarium und Cer (Ln = Lanthanid)  $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{H}(\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COO})_2]$  sowie drei unterschiedliche Lanthanverbindungen  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COO})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Mit Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und DTA/TG-Messungen wurden weitere Charakterisierungen durchgeführt.

---

## Abstract

The following compounds were crystallized and their single-crystal structure were explained. With **Maleicacid** two isotopic compounds from Praseodymium and Samarium  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})_2][\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Which are additional characterized by powder diffraction, DTA/TG-measurement and IR-spectroscopy. With **Fumaricacid** three isotopic Praseodymium-, Samarium- and Lanthanum compounds  $(\text{Ln}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO})_3(\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})$ . Which also were characterized by powder diffraction, DTA/TG-measurement and IR-spectroscopy. With **Succinicacid** one Lanthanum compound  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and one Praseodymium compound  $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO})_3$ . With **Glutaricacid** two Praseodymium compounds  $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})_3 \cdot 10,5 \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{PrCl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})$ . With **Adipicacid** one Lanthanum compound  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})_3 \cdot \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . With **Mandelicacid** one Praseodymium compound  $\text{Pr}(\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{COOH}-\text{CHOH}-\text{C}_6\text{H}_5)$ . With **Cinnamonicacid** one Praseodymium compound  $\text{Pr}(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . With **(2R,3R)-(+)-Tartraticacid** three isotopic compounds from Praseodymium, Samarium und Cer  $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{H}(\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COO})_2]$  and three different Lanthanum compounds  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COO})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Which also were characterized by Powder diffraction, DTA/TG-measurement and IR-spectroscopy.

---

# Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Allgemeiner Teil	2
Spezieller Teil	9
Koordinationsweise der Carboxylatanionen	9
Säureaufschlussgefäße	10
Synthese und Kristallzüchtung der Lanthanidhydroxide	10
<b>Ein Maleat</b>	11
Praseodym-trihydrogenmaleat-octahydrat	11
Synthese und Kristallzüchtung	
Strukturaufklärung	
Strukturbeschreibung	
IR-Messung	
DTA/TG-Messung	
Pulverdiffraktogramm	
<b>Drei Fumarate</b>	24
Lanthanidfumarate	25
Synthese und Kristallzüchtung	
Strukturaufklärung	
Strukturbeschreibung	
Thermischer Abbau	
<b>Zwei Succinate</b>	47
Dilanthan-trisuccinat-trihydrat	48
Synthese und Kristallzüchtung	
Strukturaufklärung	
Strukturbeschreibung	
Bis(praseodym-monoaqua)-trisuccinat	58
Synthese und Kristallzüchtung	
Strukturaufklärung	
Strukturbeschreibung	
<b>Zwei Glutarate</b>	71
Bis(Praseodym-diaqua)-triglutarat-10,5hydrat	71
Synthese und Kristallzüchtung	
Strukturaufklärung	
Strukturbeschreibung	
Praseodym-dihydrat-chlorid-glutarat	80
Synthese und Kristallzüchtung	
Strukturaufklärung	
Strukturbeschreibung	

---

<b>Ein Adipat</b>	86
Lanthanadipat-hydrat-adipinsäure	86
Synthese und Kristallzuchtung	
Strukturaufklärung	
Strukturbeschreibung	
<b>Ein Mandelat</b>	98
Praseodymtrimandelat-mandelsäure	98
Synthese und Kristallzuchtung	
Strukturaufklärung	
Strukturbeschreibung	
<b>Ein Cinnamat</b>	111
Praseodymtricinnamat	111
Synthese und Kristallzuchtung	
Strukturaufklärung	
Strukturbeschreibung	
<b>Ein Hydrogentartrat</b>	119
Samariumdihydrogentartrat-trihydrat	120
Synthese und Kristallzuchtung	
Strukturaufklärung	
Strukturbeschreibung	
<b>Drei Lanthantartrate</b>	129
Bis(lanthan-diaqua)-tritartrat-monohydrat	129
Bis(lanthan-diaqua)-tritartrat-tetrahydrat	143
Bis(lanthan-monoaqua)-tritartrat-monohydrat	155
Zusammenfassung	166
Literaturverzeichnis	176

## Einleitung

Während bei den Lanthanidsalzen der Monocarbonsäuren besonders die Acetate und Formiate strukturell recht gut charakterisiert sind [1], finden sich für die Dicarbonsäuren vor allem Angaben über die Salze der Oxalsäure [2]. Verbindungen mit länger-kettigen Carbonsäuren, wie die Malonate und Succinate, oder auch mit ungesättigten Dicarbonsäuren, wie der Malein- oder der Fumarsäure, sind in wesentlich geringerem Umfang bekannt [3]. Als einzige bisher strukturell charakterisierten Maleate sind hier  $\text{Gd}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  zu nennen [4], wobei es sich bei letzterem um ein Maleat-Fumarat handelt. Mit Fumarsäure sind nur Einkristallstrukturbestimmungen mit den kleineren Lanthaniden veröffentlicht worden [5]. Bei immer länger werdenden Dicarbonsäuren sind für Bernsteinsäure[6], Glutarsäure[7] und Adipinsäure[8] auch nur jeweils eine Verbindung strukturell charakterisiert. Dort bilden sich dreidimensional verknüpfte sogenannte Hybridnetzwerke als Ableitung aus rein anorganischen zeolithartigen Raumnetzen mit Hohlräumen und Kanälen. Um die insbesondere von den Acetaten her bekannte reichhaltige Strukturchemie auch für die Salze der Dicarbonsäuren systematisch zu erkunden, haben sich die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit dieser Stoffklasse zugewandt. Eine noch weitergehende Erkundung des Verknüpfungsverhaltens mit zusätzlichen funktionellen Gruppen wie einer oder mehrerer Alkoholgruppen führte noch in das Gebiet der Fruchtsäuren wie Weinsäure [9], Mandelsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure. Dabei ist auch von immer stärkerem Interesse, ob sich beim Einsatz dieser komplexen Anionen vermehrt azentrische Kristallstrukturen auffinden lassen und diese Verbindungen damit nicht linear optische Eigenschaften zeigen. In der medizinischen Forschung wird um die Funktionsweise des Calciums im Organismus zu studieren, auch die Koordinationsfähigkeit der Lanthanide untersucht, da sie einen ähnlichen Kovalenzradius wie das Calcium besitzen. Mit Äpfel- und Zitronensäure ist es auch während der praktischen Arbeit in diesem hoch interessanten Gebiet der Strukturchemie nicht gelungen, Einkristalle zu züchten. Es klingt im Vorhinein zwar recht einfach, von den doch in Wasser und Alkoholen schwerlöslichen Carbonsäuresalzen der Lanthanide Kristalle zu erhalten, aber in sehr vielen Fällen entstehen dann doch nur sirupartige Gele und im besten Fall feinstkristalline Pulver, die aber aufgrund ihres sehr komplexen Aufbaus nicht mit Hilfe von Röntgen-Pulverdaten (Rietveldrechnungen) aufzuklären sind.



# Allgemeiner Teil

## Physikalische Methoden

### Röntgenographische Methoden

Im Rahmen der vorgelegten Dissertation wurden verschiedene Aufnahmeverfahren zur röntgenographischen Untersuchung der erhaltenen Produkte angewandt. Für mikrokristalline Substanzen und zur Überprüfung der röntgenographischen Reinheit von Produkten wurde die Pulverdiffraktometrie genutzt. In-situ-Pulverdiffraktometrie in Verbindung mit thermischem Abbau unter Argonatmosphäre wurde in einem „Bühler-Ofen“ durchgeführt. Einkristall-Untersuchungen erfolgten mit „Imaging Plate Diffraction System“ (IPDS I und IPDS II) der Firma STOE und einem K-CCD-Gerät der Firma Nonius

### Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktometrie dient vor allem zur Bestimmung von Gitterkonstanten und Reflexintensitäten von polykristallinen Substanzen. Bei dem vorhandenen Gerät der Firma Huber (Typ G645) werden die Proben auf einem mit Folie bespannten Flächenträger präpariert. Die Detektion der gebeugten Röntgenstrahlung erfolgt mit Hilfe eines Szintillationszählrohres. Als Ergebnis erhält man den Beugungswinkel  $\Theta$  mit der zugehörigen Intensität.

### In-situ zeit- und temperaturlaufgelöste Pulverdiffraktometrie

In-situ-pulverdiffraktometrische Untersuchungen erfolgten mit einem Zusatzgerät, der sogenannten „Bühler-Kammer“, eines  $\Theta/\Theta$ -Diffraktometers mit Bragg-Brentano-Geometrie der Firma Stoe & Cie. In der Reaktionskammer kann unter verschiedenen Gasatmosphären wie z. B. Stickstoff bis zu einer Temperatur von 1600°C In-situ-Pulverdiffraktometrie betrieben werden.

Als Hochtemperatur-Diffraktometerkammer dient ein zylindrischer, doppelwandiger, wassergekühlter Aufsatz aus Edelstahl, an dessen Deckel im Innenraum ein Elektrodenpaar mit eingespanntem Platinband als Probenhalter und darunter punktgelötetem Pt-Pt/Rh-Thermoelement, sowie eine Umgebungsheizung aus Platinblech angebracht sind. Die Gaszufuhr bzw. -abfuhr erfolgt über Rohrleitungen, die in den Deckel eingelassen sind. Im Boden der Kammer ist der Vakuumpumpenanschluß, der sich direkt unter dem Probenhalter befindet, angebracht. Um röntgenographische Untersuchungen im Beugungsbereich von  $2\Theta = 0 - 180^\circ$  durchführen zu können, ist ein Beryllium-Fenster, welches 85% der verwendeten  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung durchläßt, mit einer Stärke von 0,5 mm hochvakuumdicht in die Wand der Kammer eingeklebt.

Für die Versorgung der „Bühler-Kammer“ mit verschiedenen Reaktionsgasen ist ein Rohrleitungssystem installiert worden, das die getrennte Zufuhr der Reaktionsgase Stickstoff, Sauerstoff und Ammoniak ermöglicht.

Die Regulierung des Gasstromes erfolgt bei Stickstoff und Sauerstoff über das Druckminderventil an der Druckgasflasche. Zur Dosierung des Ammoniaks ist ein zusätzliches Feinreguliertventil in die Versorgungsleitung eingebaut. Der Abgasstrom wird mittels eines Blasen Zählers kontrolliert. Die gesammte Apparatur ist in eine Inertgas-Handschuhbox der Firma Braun eingebaut und erlaubt somit die Präparation auch sauerstoff-, kohlendioxid- und wasserempfindlicher Substanzen.

### Imaging-Plate-Diffraktometer

Beim IPDS (Imaging Plate Diffraction System) besteht die Bildplatte aus einer mit Europium(II) dotierten Schicht aus BaClF, die während der Belichtung (ca. 5 min) die Information auftreffender Röntgenquanten im angeregten Zustand der  $\text{Eu}^{2+}$ -Teilchen speichern kann. Diese können in einem sich anschließenden Ausleseschritt durch Laserbestrahlung zur Emission von Photonen angeregt werden. Nach Belichtung mit sichtbarem Licht ist die Platte wieder gelöscht und bereit für eine weitere Aufnahme. Sie besitzt eine gegenüber Röntgenfilmen ca. 50-fach höhere Empfindlichkeit, einen sehr hohen Dynamik-Bereich und eine gute Auflösung.

Die Aufnahmetechnik mit Flächendetektor ähnelt der bei Drehkristallaufnahmen. Man dreht z.B. bei einem Startwinkel  $\omega = 0^\circ$  ganz langsam bis  $\pm 1^\circ$  für die erste Aufnahme, von  $1^\circ$ - $2^\circ$  für die nächste u.s.w.. Man braucht so viele Aufnahmen, bis alle für die aktuelle Raumgruppe notwendigen unabhängigen Reflexe überstrichen sind. Der Vorteil dieses Systems gegenüber Vierkreisdiffraktometern liegt darin, daß an einem Tag ein vollständiger Intensitäts-Datensatz gemessen werden kann.

### Einkristallstrukturbestimmung

Die Aufklärung von Kristallstrukturen basiert auf der Möglichkeit, die komplexe Elektronendichtefunktion durch Fouriertransformation in Einzelwellen  $F_o(hkl)$  zu zerlegen. Sind die Fourierkoeffizienten mit der Amplitude  $|F_{hkl}|$  und dem koordinatenabhängigen Term  $e^{i\phi}$ , die „Phase“, bekannt, so läßt sich durch Fouriersynthese die Kristallstruktur bestimmen:

$$F(x, y, z) = \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Das Problem der Röntgenstrukturanalyse liegt darin, daß Amplitude und Phaseninformation nicht zu erhalten sind. Vielmehr lassen sich nur die Intensitäten  $I_o(hkl)$ , die dem Quadrat des Betrages der Strukturamplitude proportional sind, aus den Fourierkoeffizienten ermitteln:

$$I_o(hkl) = |F_{hkl}|^2 \cdot e^{i\phi}$$

Mit Hilfe von verschiedenen Verfahren läßt sich das „Phasenproblem“ der Röntgenstrukturanalyse lösen:

Mit der *Patterson-Synthese* erhält man vorwiegend das Teilgitter der „schweren“ Atome. Dabei verwendet man die direkt gemessenen  $F_o^2$ -Werte zur Berechnung der Patterson-Funktion:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot \{ \cos[2\mathbf{p}(hu + kv + lw)] + i \sin[2\mathbf{p}(hu + kv + lw)] \}$$

Als Ergebnis erhält man keine Atomlagen, sondern Abstandsvektoren zwischen den einzelnen Gitterteilchen mit den zugehörigen Intensitäten.

Die „*direkten Methoden*“ ermitteln direkt über statistische Methoden Zusammenhänge zwischen den Strukturfaktoren und den Miller'schen Indices (hkl). Dabei ist das Phasenproblem bereits berücksichtigt. Die erhaltenen Ergebnisse führen zu weiteren Strukturfaktoren. Mit einer Fouriersynthese erhält man aus den Strukturfaktoren die gesuchten Lageparameter.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad F_o : \text{beobachteter Strukturfaktor} \quad F_c : \text{berechneter Strukturfaktor}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \quad w = 1/\sigma^2(F_o^2)$$

$$S = \left\{ \sum \left[ w(F_o^2 - F_c^2)^2 \right] / (n - p) \right\}^{1/2}$$

Mit Hilfe der Differenz-Fourier-Synthese lassen sich durch Vergleich der berechneten und beobachteten Strukturfaktoren die Lagen der leichteren Atome bestimmen. Mittels „least-squares“-Verfeinerung (Berechnung mehrerer Zyklen unter möglichst ständiger Verbesserung des R-Wertes) ist es möglich, die Lageparameter der einzelnen Atome sehr genau zu bestimmen. Das erhaltene Strukturmodell kann durch Absorptionskorrektur, Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren und Hinzunahme einer Wichtungsfunktion weiter verfeinert werden.

## Thermoanalyse

Unter dem Begriff Thermische Analyse (Thermoanalyse) faßt man Methoden zusammen, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird. Man unterscheidet folgende thermoanalytische Untersuchungsmethoden:

- die Differenzthermoanalyse (DTA)
- die Thermogravimetrie (TG) und die Derivative Thermogravimetrie (DTG)
- die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Differenzthermoanalyse gestattet es, bei physikalischen Umwandlungen mehrere Parameter gleichzeitig zu ermitteln. Dies sind insbesondere die Umwandlungstemperatur, die Umwandlungsenthalpie und die Molwärme. Bei der DTA werden in einem Ofen die zu untersuchende und eine Referenzsubstanz (z. B. Korund) mit konstanter Geschwindigkeit aufgeheizt. 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 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.

Bei der Thermogravimetrie (TG) wird mittels einer „Thermowaage“ die Gewichtsänderung der Probe, die einem kontinuierlichen Temperaturprogramm unterworfen ist, registriert. Die Messungen erfolgen in Argonatmosphäre. Die Aufheizrate des Ofens kann variiert werden. Eine zu große Aufheizgeschwindigkeit hat jedoch zur Folge, bedingt durch die Wärmekapazität der Probe und die Wärmeübertragung vom Ofen auf die Probe, daß die Proben temperatur nicht im Gleichgewicht mit der des Ofens steht. Ferner ist die Auflösung von Teilreaktionen bei hohen Heizraten nicht gut. 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.

Die DTA/TG-Technik läßt sich auch mit Methoden der Gasanalyse koppeln. Zu nennen wären die Gaschromatographie und vor allem die Massenspektrometrie. Durch Kopplung dieser Methoden lassen sich bei Zersetzungsreaktionen die entweichenden Gase identifizieren, und der Reaktionsweg kann nachvollzogen werden. Bei der Kopplung der DTA/TG-Geräte mit einem Massenspektrometer muß man bedenken, daß eine Druckreduzierung von Atmosphärendruck im Probenraum zum Hochvakuum (ca.  $10^{-6}$  mbar) im Massenspektrometer erfolgen muß. Um die Druckreduzierung zu gewährleisten gibt es zwei Möglichkeiten:

- Kapillarsystem (geringe Empfindlichkeit und wegen Kondensationsgefahr nicht für alle Gase geeignet)
- Blendensystem (kurzer Weg zum Massenspektrometer; Kondensationserscheinungen sind nicht zu erwarten, da das Blendensystem in den Ofenraum integriert ist)

## Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie ermöglicht bei Festkörpern die Charakterisierung von funktionellen Gruppen wie z.B. Aqua- oder Carboxylatliganden.

Durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung kommt es zur Anregung von Molekülschwingungen. IR-aktive Schwingungsbanden sind dann zu beobachten, wenn sich während der Schwingung das molekulare Dipolmoment ändert. Die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade  $N$  berechnet sich für ein lineares Molekül gemäß  $3N-5$  und für ein nicht-lineares Molekül nach  $3N-6$ , wobei 5 bzw. 6 die Summe der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade darstellt. Aufgrund der Symmetrie der Moleküle können den sogenannten Normalschwingungen symmetrische und asymmetrische Valenz- und Deformationsschwingungen zugeordnet werden.

## Nichtlineare Optik

### Allgemeine Bemerkungen

Im Jahr 1961 ist es Franken und Mitarbeitern [10] gelungen, einen Teil des von einem Rubinlaser abgestrahlten Lichtes durch Wechselwirkungen in einem Quarzkristall zu ultraviolettem Licht der halben Wellenlänge umzuwandeln. Die Erforschung nichtlinear optischer Phänomene sowie die gezielte Herstellung von Verbindungen mit nichtlinear optischen Eigenschaften sind von großem wissenschaftlichen Interesse, da diese Substanzen im Bereich der Telekommunikation, bei Schaltelementen für optische Computer und in der optischen Signalverarbeitung eine breite Anwendung finden können. Anfangs untersuchte man anorganische Verbindungen. Quarz,  $\text{LiNbO}_3$  und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  [11] waren die ersten Festkörper, die NLO-Effekte zweiter Ordnung aufwiesen. Danach konzentrierte man sich auf anorganische Halbleiter (GaAs, InSb), bei denen ausgeprägte nichtlinear optische Eigenschaften beobachtet werden konnten. Diese Multischichtmaterialien besitzen optische Eigenschaften, die im Normalzustand des Materials nicht zu finden sind [12]. Sie weisen aber auch Nachteile auf. Halbleiter sind teuer und schwierig herzustellen. Des weiteren absorbieren sie im sichtbaren Bereich und besitzen eine schlechte optische Qualität, was ihre Anwendung auf einigen Gebieten ausschließt. Als eine Alternative wurden später organische Materialien verwendet, deren vielfältige Synthesevarianten es ermöglichen Verbindungen „nach Maß“ herzustellen [13]. Es wurde vorausgesagt, daß elektronenziehende und elektronendrückende Substituenten z. B. am Stilben oder Benzol, zu einer starken Frequenzverdopplung führen sollten [14]. So besitzt zum Beispiel 2-Methyl-4-nitroanilin (MNA) einen hohen  $\chi^{(2)}$ -Wert [15]. Da man herausfand, daß die  $\chi^{(2)}$ -Werte um so größer sind, je länger das konjugierte System zwischen Donor und Akzeptor ist, wurde das trans-4-Dimethylamino-N-methyl-stilbazolium-methylsulfat (DSMS) entwickelt, dessen  $\chi^{(2)}$ -Wert 300mal so groß ist wie der des MNAs [16]. In den letzten Jahren wurden auch metallorganische Verbindungen auf NLO-Eigenschaften untersucht, z. B. weisen Ferrocenderivate eine gute Frequenzverdopplungs-Aktivität auf [17]. Als einziges Problem dieser Substanzklasse können sich die d-d-Übergänge, die man im sichtbaren Bereich beobachten kann, erweisen.

## Theoretische Grundlagen [18]

In der linearen Optik führt ein elektrisches Feld (z.B. das des Lichts) zu einer Verschiebung der Elektronendichte (Polarisation) eines Atoms. Für geringe Feldstärken ist diese Polarisierung dem angelegten Feld proportional:  $\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$ . Der Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  bezeichnet die lineare Polarisierbarkeit des Atoms.

Für eine Reihe von Substanzen kann man jedoch bei hohen Lichtintensitäten, die leicht von einem Laser zu erreichen sind, eine deutliche Abweichung von dieser Proportionalität feststellen. Dies zeigt sich in den nichtlinear optischen Effekten.

Um einen allgemeingültigen Ausdruck für die Polarisation, die in einem Molekül induziert wird, zu finden, kann man auf die folgende Potenzreihenentwicklung zurückgreifen, wobei  $\beta$  und  $\gamma$  die erste bzw. zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit darstellen:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} + \beta \mathbf{E}^2 + \gamma \mathbf{E}^3 + \dots \quad (1)$$

Bei großen Feldstärken nehmen die nichtlinear optischen Effekte an Bedeutung zu, da die Terme mit den höheren Potenzen von  $E$  einen merklichen Beitrag zur Gesamtpolarisation liefern. In makroskopischen Systemen läßt sich analog zu Gleichung (1) eine Potenzreihe für die Abhängigkeit der Polarisation von der Feldstärke formulieren, in der  $\mathbf{P}_0$  der Dipol der Probe und  $\chi^{(n)}$  die nichtlineare Suszeptibilität  $n$ -ter Ordnung ist :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \mathbf{c}^{(1)} \mathbf{E} + \mathbf{c}^{(2)} \mathbf{E}^2 + \mathbf{c}^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots \quad (2)$$

Für nichtlinear optische Effekte zweiter Ordnung, zu denen auch die Frequenzverdopplung gehört, ist es wichtig, daß die Werte für  $\beta$  bzw.  $\chi^{(2)}$  ungleich Null sind. Wirkt ein Feld mit einem positiven Wert für  $E$  auf ein Molekül ein, induziert der erste nichtlineare Term eine Polarisation von  $+\beta E^2$ . In einem Feld mit einem negativen Wert für  $E$  ist die Polarisierung erneut  $+\beta E^2$ . In einem zentrosymmetrischen Molekül müßte dieser Wert jedoch  $-\beta E^2$  sein. Eine Lösung für diesen Widerspruch gibt es nur, wenn  $\beta$  gleich Null ist. Aus diesem Grund findet man einen nichtlinear optischen Effekt zweiter Ordnung nur bei nichtzentrosymmetrischen makroskopischen Proben oder Molekülen. Von Frequenzverdopplung (Second Harmonic Generation, SHG) spricht man, wenn beim Durchgang eines Lichtstrahls durch ein NLO-Material Licht mit der doppelten Frequenz des eingestrahnten erzeugt wird.

Mathematisch kann dieses Phänomen wie folgt erklärt werden. Beschreibt man das elektrische Feld einer ebenen Lichtwelle gemäß:  $E = E_0 \cos(\omega t)$  und setzt dies in Gleichung (2) ein, so gilt für die Polarisation:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \mathbf{c}^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \mathbf{c}^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t) + \mathbf{c}^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t) + \dots$$

Da  $\cos^2(\omega t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\omega t)$  so wird :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \mathbf{c}^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \mathbf{c}^{(2)} E_0^2 + \frac{1}{2} \mathbf{c}^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t) + \dots$$

Die Polarisation enthält dann einen Term mit doppelter Frequenz.

### Verwendete Computerprogramme

- SHELXS-97 [19]

Programm zur Berechnung eines Strukturvorschlages aus Diffraktometerdaten, IPDS oder CAD4, unter Verwendung von Patterson- oder direkten Methoden.

- SHELXL-97 [20]

Strukturverfeinerung durch Differenzfourier-Synthese, „least-squares“-Berechnung, Wichtungsfunktion mit Darstellung von Bindungslängen und -winkeln.

- DIAMOND1 und DIAMOND 2.1 [21]

Visualisierungs- und Archivierungsprogramm für Kristallstrukturen

- STOE VISUAL X-POW [22] und STOE WIN X-POW [23]

Programmpakete zur Steuerung von Pulverdiffraktometern und zur graphischen Erstellung und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen.

- STOE X-SHAPE [24], STOE X-RED [25]

Programme zur Optimierung der Gestalt von Einkristallen und anschließender Absorptionskorrektur.

- PLATON [26]

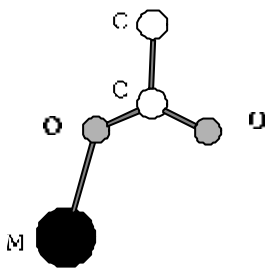
Ein vielseitiges Programm, das eine große Auswahl kristallographischer Berechnungen ermöglicht.

## Spezieller Teil

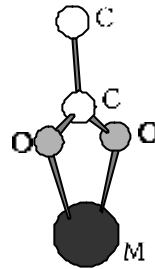
### Koordinationsweise der Carboxylatanionen [27]

Carbonsäuresalze der Seltenen Erden weisen eine große Vielfalt in ihren Verknüpfungsmustern auf. Dies liegt in den unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten der Carboxylatgruppe begründet. Bei einer einzähnigen Koordination existiert nur eine Bindung eines Sauerstoffatoms zum Zentralteilchen. Bei zweizählig angreifenden Liganden unterscheidet man nach Art der Koordination zwischen zweizählig-chelatisierenden Gruppen, bei denen beide Sauerstoffatome an das gleiche Kation gebunden sind

„unidentate“

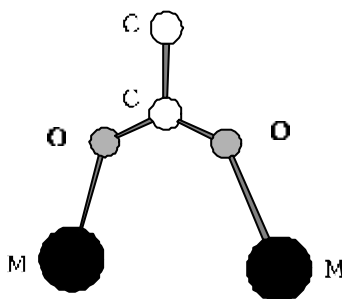


„bidentate-chelating“

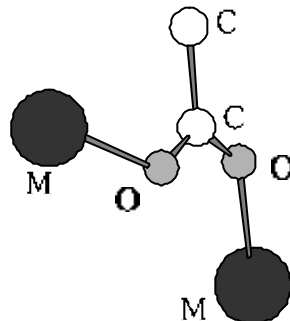


und zweizählig-verbrückenden Gruppen, welche mit jedem Sauerstoffatom an ein anderes Kation gebunden sind und diese miteinander verbrücken :

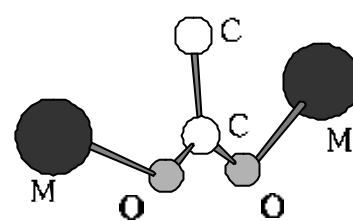
„Z,Z-bidentate-bridging“



„Z,E-bidentate-bridging“

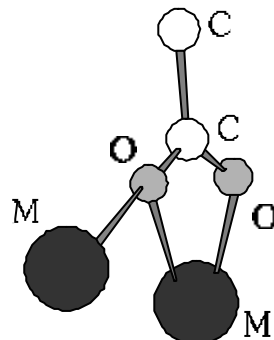


„E,E-bidentate-bridging“



Bei den dreizähligigen Koordinierungen greifen die Sauerstoffatome chelatisierend an ein Kation an, bilden aber zusätzlich noch mit einem Sauerstoffatomen Verknüpfungen zu benachbarten Metallionen aus.

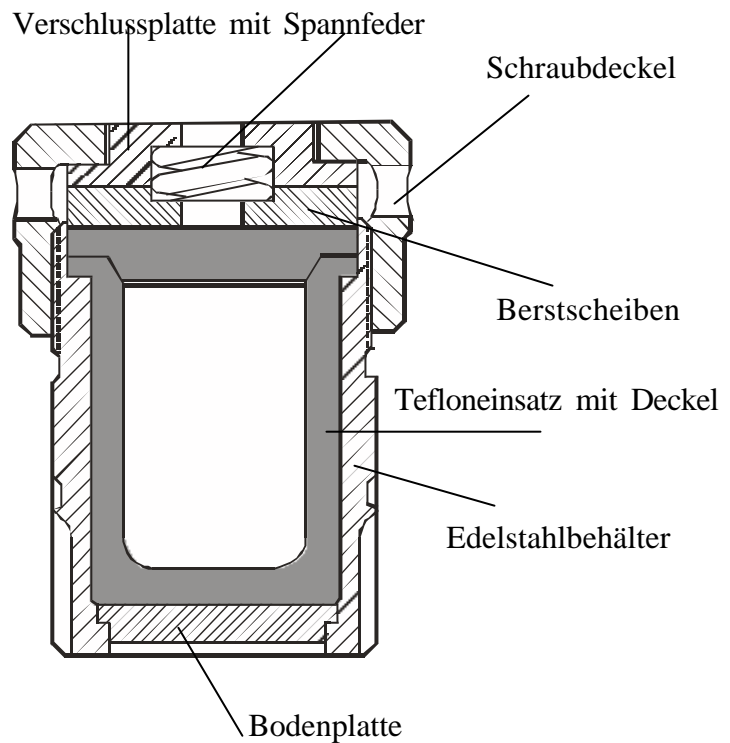
„tridentate-bridging“





## Säureaufschlussgefäße

Die Parr-Säureaufschlussbomben eignen sich hervorragend für die hydrothermale Synthese. Es sind praktische, geschlossene Behälter, in denen anorganische oder organische Stoffe in starken Mineralsäuren oder starken Laugen zur Reaktion und Kristallisation gebracht werden können ohne Metallkontaminierung und unter vollständiger Probenrückgewinnung in Teflonbehältern. Dies erfolgt bei Temperaturen (bis 250°C), die weit über den normalen Siedepunkten liegen. Gerührt wird durch Schütteln oder Rollen der Bombe bevor der Autoklav in den Ofen gestellt wird. Die Parr-Allzweck-Säureaufschlussbomben wurden in zwei verschiedenen Größen verwendet. Alle haben Edelstahlgehäuse und dickwandige Tefloneinsätze, die eine vollständige Isolierung von „Ladung“ und Metallgehäuse gewährleisten. Die Bomben haben alle praktische Verschlüsse, formschlüssige Dichtungen.



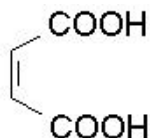
## Synthese und Kristallzüchtung der Lanthanidhydroxide

Um fremdatomfreies Seltenerdhydroxid zu erhalten, werden 2 g Seltenerdtrinitrat oder -chlorid in dreißigprozentiger Natronlauge in einem Säureaufschluß-Autoklaven mit Tefloneinsatz über drei Tage bei 220°C zur Reaktion gebracht. Es entsteht röntgenreines kristallines Seltenerdhydroxid. Dieses frisch erhaltene Hydroxid wird in Wasser mit der jeweiligen Carbonsäure aufgekocht. Da die Seltenerdcarboxylate schwerlöslich sind und der Säure-Base-Austausch über eine Bodenkörperumwandlung stattfindet, erhält man nach einigen Tagen bis Wochen ein feinkristallines Pulver, das unter hydrothermalen Bedingungen wiederum in einem Säureaufschluß-Autoklaven mit Tefloneinsatz über zwei Tage bei 160°C zu größeren Einkristallen umkristallisiert wird.

## Ein Maleat:

### Praseodym-trihydrogenmaleat-octahydrat, $\text{Pr}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

**Maleinsäure** [(Z)-2-Buten-1,4-disäure] [28]



$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ , Molgewicht 116,07 g/mol. Farblose Kristalle mit säuerlichem, adstringierendem, charakteristischen Geschmack, Dichte 1,590 g/cm<sup>3</sup>, Schmp. 130–131°C (aus Alkohol und Benzol), 138–139°C (aus Wasser),  $\text{pK}_{\text{s}1}$  1,92,  $\text{pK}_{\text{s}2}$  6,23, gut löslich in Wasser und Alkohol, weniger gut in Aceton, Ether und Eisessig, praktisch unlöslich in Benzol; in konzentrierter Form haut- und schleimhaut-reizend, WGK 1. Maleinsäure ist stereoisomer mit Fumarsäure, in die sie thermisch oder katalytisch umgelagert werden kann. Sie ist im Gegensatz zur Fumarsäure keine natürlich vorkommende Verbindung und wird im allgemeinen durch Wasseranlagerung an Maleinsäureanhydrid hergestellt.

Verwendung: Herstellung von Polymeren, Kunstharzen und Maleinsäureestern. Maleinsäure soll in Zusätzen von etwa 1:10000 das Ranzigwerden von Fetten und Ölen verzögern.

### Synthese und Kristallzüchtung

Hellgrüne Einkristalle von  $\text{Pr}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  bilden sich beim Eindunsten einer wässrigen Maleinsäurelösung (Fluka, p.a.), in die bis zur Neutralität  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  eingetragen wurde. Die Kristalle haben einen plättchenförmigen Habitus und sind leicht spaltbar.

Ein geeigneter Einkristall wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und Intensitätsdaten mit Hilfe eines CCD-Diffraktometers (ENRAF NONIUS K-CCD) aufgenommen.

### Strukturaufklärung

$\text{Pr}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 (Nr.2) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten sind:  $a = 728,63(3)$  pm,  $b = 1040,23(3)$  pm,  $c = 1676,05(8)$  pm,  $\alpha = 72,11(2)^\circ$ ,  $\beta = 87,77(2)^\circ$ ,  $\gamma = 70,85(2)^\circ$ ;  $R_1 = 0,0261$  für alle 5652 Reflexe,  $wR_2 = 0,0507$ ,  $\text{Goof} = 1,015$ .

Mit Hilfe des Programms Shelxs97 unter Verwendung „Direkter-Methoden“ konnten die Positionen der Praseodymatome bestimmt werden. Im Anschluss wurden mit dem Programm Shelxl97 in Differenzfouriersynthesen alle Sauerstoff- und Kohlenstoffatomlagen ermittelt und zusammen mit den Praseodymatomen anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatompositionen konnten aus Differenzfourierkarten bestimmt und frei verfeinert werden.

Tabelle 1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\text{Pr}(\text{OOC-CH=CH-COOH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)
Gitterkonstanten/ pm, °	a = 728,63(3) b = 1040,23(3) c = 1676,05(8) $\alpha = 72,108(2)$ $\beta = 87,774(2)$ $\gamma = 70,851(2)$
Zellvolumen/ $10^6 \text{ pm}^3$	1139,30(8)
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 2
Molmasse/ g/mol	630,23
Röntgenographische Dichte/ $\text{g/cm}^3$	1,837
Kristallfarbe	grün
Meßgerät	Enraf Nonius CCD
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator) $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Scan-Modus	435 Bilder in 2°-Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ °	$3,16 \leq 2\theta \leq 49,99$
$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )/ $\text{mm}^{-1}$	2,230
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-12 \leq k \leq 12$ $-19 \leq l \leq 19$
F(000)	632
Anzahl der gemessenen Reflexe	7627
Unabhängige Reflexe	3988
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	3802
$R_{\text{int}}$	0,0170
Verwendete Programmsysteme	SHELXS-97 [19] / SHELXL-97 [20]
Streufaktoren	International Tables Vol C Tabellen 4.2.6.8.und 6.1.1.4. [29]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	3988 / 398
Goodness-of-fit	1,107
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0181$ ; $wR_2 = 0,0414$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0199$ ; $wR_2 = 0,0421$
Restelektronendichte	0,943 / -1,480
CCDC-Nummer	157327

Tabelle 2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $\text{Pr}(\text{OOC-CH=CH-COOH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^*$
<b>Pr1</b>	0,64713(2)	0,87946(1)	0,26212(1)	219(1)
<b>O1A</b>	0,7625(3)	0,61750(17)	0,34673(11)	344(4)
<b>O1B</b>	0,9477(3)	0,47716(19)	0,27885(12)	440(5)
<b>H1B</b>	0,013(6)	0,362(5)	0,285(3)	1167(159) <sup>b)</sup>
<b>C1</b>	0,8482(3)	0,4970(2)	0,34129(15)	269(5)
<b>C2</b>	0,8336(4)	0,3726(3)	0,41184(16)	304(5)
<b>H2</b>	0,761(4)	0,401(3)	0,4532(17)	377(75) <sup>b)</sup>
<b>C3</b>	0,9012(4)	0,2335(3)	0,42111(16)	318(6)
<b>H3</b>	0,872(4)	0,171(3)	0,4679(17)	344(72) <sup>b)</sup>
<b>C4</b>	0,0199(4)	0,1547(3)	0,36563(16)	301(5)
<b>O4A</b>	0,0687(3)	0,22408(19)	0,29581(12)	422(5)
<b>O4B</b>	0,0699(3)	0,02303(18)	0,39046(13)	442(5)
<b>O5A</b>	0,5561(3)	0,04115(18)	0,35875(11)	372(4)
<b>O5B</b>	0,5425(3)	0,26146(19)	0,28751(12)	450(5)
<b>C5</b>	0,5109(4)	0,1694(3)	0,35243(16)	292(5)
<b>C6</b>	0,4173(4)	0,2160(3)	0,42444(17)	326(6)
<b>H6</b>	0,412(4)	0,140(3)	0,4692(17)	305(68) <sup>b)</sup>
<b>C7</b>	0,3474(4)	0,3454(3)	0,43327(17)	313(6)
<b>H7</b>	0,299(4)	0,350(3)	0,4829(17)	337(72) <sup>b)</sup>
<b>C8</b>	0,3421(3)	0,4877(2)	0,37474(16)	283(5)
<b>O8A</b>	0,4133(3)	0,49711(18)	0,30275(11)	393(5)
<b>O8B</b>	0,2712(3)	0,59311(18)	0,39888(12)	415(5)
<b>H8</b>	0,480(6)	0,384(5)	0,290(3)	979(135) <sup>b)</sup>
<b>C9</b>	0,8111(4)	0,3377(3)	0,01703(17)	401(6)
<b>O9A</b>	0,8568(3)	0,2056(2)	0,04332(13)	505(5)
<b>O9B</b>	0,7679(4)	0,4069(2)	0,93881(13)	609(7)
<b>H9</b>	0,719(7)	0,523(6)	0,928(3)	1358(183) <sup>b)</sup>
<b>C10</b>	0,8095(5)	0,4150(3)	0,07860(18)	442(7)
<b>H10</b>	0,849(5)	0,349(4)	0,134(2)	701(108) <sup>b)</sup>
<b>C11</b>	0,7578(5)	0,5540(3)	0,06880(18)	436(7)
<b>H11</b>	0,762(4)	0,586(3)	0,116(2)	505(86) <sup>b)</sup>
<b>C12</b>	0,6870(4)	0,6794(3)	0,99201(17)	410(7)
<b>O12A</b>	0,6686(4)	0,6621(2)	0,92144(12)	590(6)
<b>O12B</b>	0,6481(4)	0,8000(2)	0,99939(13)	611(7)

Fortsetzung Tabelle 2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente  
Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  $\text{Pr}(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^*$
<b>O20</b>	0,6313(3)	0,9608(2)	0,10415(12)	359(4)
<b>H21</b>	0,655(5)	0,901(4)	0,079(2)	600(110) <sup>b)</sup>
<b>H22</b>	0,559(5)	0,025(4)	0,079(2)	481(114) <sup>b)</sup>
<b>O30</b>	0,3356(3)	0,0798(2)	0,20176(14)	403(5)
<b>H31</b>	0,336(5)	0,159(4)	0,163(2)	724(121) <sup>b)</sup>
<b>H32</b>	0,261(5)	0,103(4)	0,228(2)	580(123) <sup>b)</sup>
<b>O40</b>	0,7842(4)	0,0772(2)	0,20829(14)	429(5)
<b>H41</b>	0,823(5)	0,097(4)	0,163(2)	654(119) <sup>b)</sup>
<b>H42</b>	0,741(7)	0,140(5)	0,223(3)	1048(185) <sup>b)</sup>
<b>O50</b>	0,4877(3)	0,7454(2)	0,20370(14)	366(4)
<b>O70</b>	0,9040(3)	0,8183(2)	0,37584(14)	421(5)
<b>H71</b>	0,006(6)	0,759(5)	0,380(3)	835(149) <sup>b)</sup>
<b>H72</b>	0,934(5)	0,881(4)	0,380(2)	585(115) <sup>b)</sup>
<b>O80</b>	0,9584(3)	0,7594(3)	0,20636(15)	463(5)
<b>H81</b>	0,005(4)	0,804(3)	0,171(2)	418(94) <sup>b)</sup>
<b>H82</b>	0,997(5)	0,675(4)	0,219(2)	568(110) <sup>b)</sup>
<b>O90</b>	0,1694(3)	0,9009(3)	0,08934(15)	440(5)
<b>H91</b>	0,171(5)	0,881(4)	0,051(2)	623(133) <sup>b)</sup>
<b>H92</b>	0,151(6)	0,978(4)	0,077(2)	648(139) <sup>b)</sup>

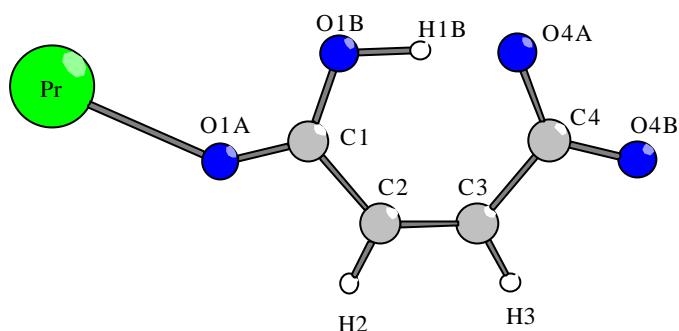
$$* U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{11}(\text{aa}^*)^2 + U_{22}(\text{bb}^*)^2 + U_{33}(\text{cc}^*)^2 + 2U_{12}\text{aba}^*\text{b}^*\cos\gamma + 2U_{13}\text{aca}^*\text{c}^*\cos\beta + 2U_{23}\text{bcb}^*\text{c}^*\cos\alpha] \quad [30]$$

a) alle Teilchen besetzen die allgemeine Punktlage 2i

b) isotroper Temperaturfaktor für H-Atome

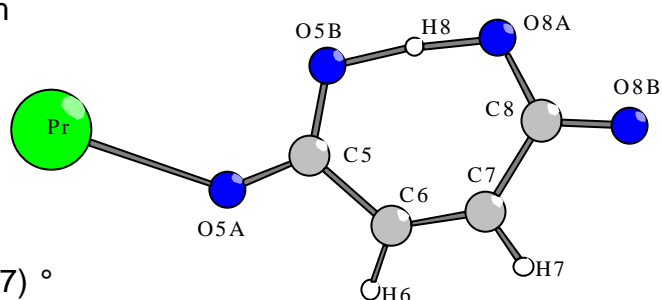
Tabelle 3: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  $\text{Pr}(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Pr1</b>	276,7(8)	138,3(7)	225,1(7)	- 55,3(5)	18,6(5)	- 48,4(5)
<b>O1A</b>	419(10)	160(9)	400(10)	- 78(7)	8(8)	- 33(8)
<b>O1B</b>	623(13)	207(10)	408(11)	- 58(8)	203(10)	- 85(9)
<b>C1</b>	287(12)	166(12)	307(13)	- 48(10)	- 27(10)	- 33(10)
<b>C2</b>	360(14)	225(13)	287(13)	- 85(11)	51(11)	- 42(11)
<b>C3</b>	386(14)	215(13)	306(14)	- 44(11)	64(11)	- 78(12)
<b>C4</b>	303(13)	219(13)	370(14)	-109(11)	12(11)	- 55(11)
<b>O4A</b>	554(12)	247(10)	422(11)	-153(8)	184(10)	- 52(9)
<b>O4B</b>	514(12)	169(10)	600(13)	-138(9)	105(10)	- 51(9)
<b>O5A</b>	510(11)	201(9)	398(11)	-139(8)	53(9)	- 71(8)
<b>O5B</b>	763(15)	264(10)	384(11)	-176(9)	228(10)	-201(10)
<b>C5</b>	368(14)	213(13)	323(14)	-120(11)	13(11)	- 97(11)
<b>C6</b>	457(16)	233(13)	294(14)	- 77(11)	82(12)	-131(12)
<b>C7</b>	410(15)	263(14)	299(14)	-137(11)	99(12)	-115(12)
<b>C8</b>	294(13)	207(13)	344(14)	-100(10)	13(11)	- 63(11)
<b>O8A</b>	627(13)	207(9)	350(10)	- 95(8)	131(9)	-146(9)
<b>O8B</b>	535(12)	202(9)	498(12)	-158(8)	111(10)	- 72(9)
<b>C9</b>	511(17)	329(16)	357(15)	- 97(12)	72(13)	-146(13)
<b>O9A</b>	796(16)	284(11)	429(12)	- 99(9)	95(11)	-192(11)
<b>O9B</b>	1140(20)	325(12)	344(12)	-119(9)	- 25(12)	-192(13)
<b>C10</b>	680(20)	308(16)	303(15)	- 50(12)	- 23(14)	-150(15)
<b>C11</b>	650(20)	351(16)	291(15)	-114(12)	- 14(14)	-122(15)
<b>C12</b>	526(17)	291(15)	328(15)	- 90(12)	- 7(13)	- 29(13)
<b>O12A</b>	1052(19)	299(11)	299(11)	- 63(9)	- 78(11)	- 85(12)
<b>O12B</b>	1012(19)	259(11)	415(12)	-114(9)	-120(12)	6(12)
<b>O20</b>	499(13)	254(11)	274(10)	- 75(9)	- 5(9)	- 64(10)
<b>O30</b>	423(12)	301(11)	320(11)	- 44(9)	75(9)	37(9)
<b>O40</b>	703(15)	329(12)	377(12)	-151(9)	177(11)	-307(11)
<b>O50</b>	492(12)	286(11)	330(11)	- 23(9)	- 69(10)	-199(10)
<b>O60</b>	440(12)	228(10)	565(13)	-168(9)	207(10)	-121(10)
<b>O70</b>	412(12)	257(11)	568(13)	-171(10)	-157(10)	- 17(10)
<b>O80</b>	471(13)	261(12)	528(14)	- 53(10)	196(11)	- 40(10)
<b>O90</b>	545(13)	360(14)	381(13)	-122(10)	39(10)	-101(11)

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel von  $\text{Pr}(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 

<b>O1A-C1</b>	123,3(3) pm
<b>O1B-C1</b>	128,0(3) pm
<b>C1-C2</b>	149,2(3) pm
<b>C2-C3</b>	132,7(3) pm
<b>C2-H2</b>	92,(3) pm
<b>C3-C4</b>	149,1(3) pm
<b>C3-H3</b>	92,(3) pm
<b>C4-O4B</b>	123,2(3) pm
<b>C4-O4A</b>	127,8(3) pm
<b>O4A-H1B</b>	131,(5) pm

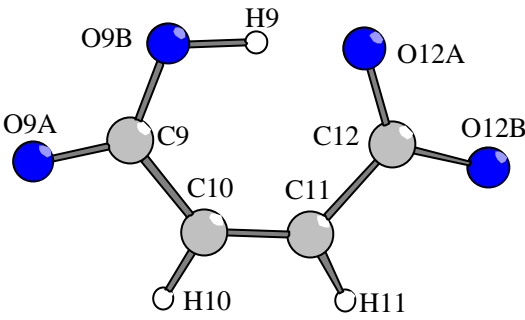
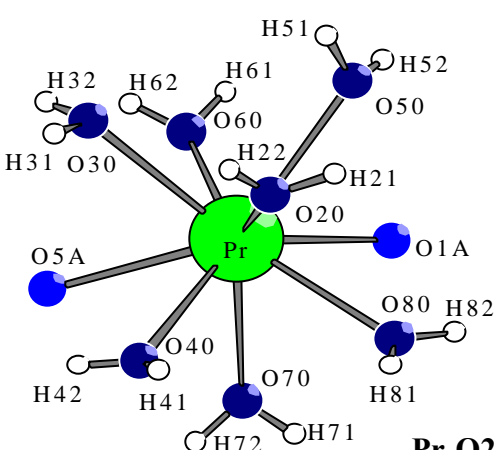
<b>C1-O1A-Pr</b>	142,53(16) °
<b>O1A-C1-O1B</b>	122,5(2) °
<b>O1A-C1-C2</b>	117,0(2) °
<b>O1B-C1-C2</b>	120,5(2) °
<b>C3-C2-C1</b>	130,3(2) °
<b>C3-C2-H2</b>	117,5(17) °
<b>C1-C2-H2</b>	112,2(17) °
<b>C2-C3-C4</b>	130,5(2) °
<b>C2-C3-H3</b>	118,6(17) °
<b>C4-C3-H3</b>	110,8(16) °
<b>O4B-C4-O4A</b>	122,5(2) °
<b>O4B-C4-C3</b>	117,6(2) °
<b>O4A-C4-C3</b>	119,9(2) °
<b>C4-O4A-H1B</b>	112,1(19) °



<b>C5-O5A-Pr</b>	138,64(17) °
<b>C5-O5B-H8</b>	113,6(19) °
<b>O5A-C5-O5B</b>	122,5(2) °
<b>O5A-C5-C6</b>	117,7(2) °
<b>O5B-C5-C6</b>	119,8(2) °
<b>C7-C6-C5</b>	130,5(2) °
<b>C7-C6-H6</b>	117,5(16) °
<b>C5-C6-H6</b>	111,9(16) °
<b>C6-C7-C8</b>	130,4(2) °
<b>C6-C7-H7</b>	116,1(17) °
<b>C8-C7-H7</b>	113,4(17) °
<b>O8B-C8-O8A</b>	122,1(2) °
<b>O8B-C8-C7</b>	117,7(2) °
<b>O8A-C8-C7</b>	120,2(2) °
<b>C8-O8A-H8</b>	113,2(19) °

<b>O5A-C5</b>	123,5(3) pm
<b>O5A-Pr</b>	259,8(2) pm
<b>O5B-C5</b>	128,1(3) pm
<b>O5B-H8</b>	122,(4) pm
<b>C5-C6</b>	149,5(3) pm
<b>C6-C7</b>	132,7(3) pm
<b>C6-H6</b>	92,(3) pm
<b>C7-C8</b>	149,2(3) pm
<b>C7-H7</b>	90,(3) pm
<b>C8-O8B</b>	123,2(3) pm
<b>C8-O8A</b>	128,3(3) pm
<b>O8A-H8</b>	120,(4) pm

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel von  $\text{Pr}(\text{OOC-CH=CH-COOH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 

			<b>O9A-C9-O9B</b>	121,3(3) °	
			<b>O9A-C9-C10</b>	118,4(3) °	
			<b>O9B-C9-C10</b>	120,4(2) °	
			<b>C9-O9B-H9</b>	111(3) °	
			<b>C11-C10-C9</b>	131,0(3) °	
			<b>C11-C10-H10</b>	118(2) °	
			<b>C9-C10-H10</b>	111(2) °	
<b>C9-O9A</b>	123,8(3) pm		<b>C10-C11-C12</b>	130,2(3) °	
<b>C9-O9B</b>	128,0(3) pm		<b>C10-C11-H11</b>	119,9(18) °	
<b>C9-C10</b>	148,8(4) pm		<b>C12-C11-H11</b>	109,9(18) °	
<b>O9B-H9</b>	110,(5) pm		<b>O12B-C12-O12A</b>	121,7(3) °	
<b>C10-C11</b>	132,6(4) pm		<b>O12B-C12-C11</b>	117,8(3) °	
<b>C10-H10</b>	96,(4) pm		<b>O12A-C12-C11</b>	120,5(2) °	
<b>C11-C12</b>	148,5(4) pm				
<b>C11-H11</b>	96,(3) pm				
<b>C12-O12B</b>	123,6(3) pm		<b>Pr-O20-H21</b>	120(2) °	
<b>C12-O12A</b>	126,8(3) pm		<b>Pr-O30-H31</b>	121(2) °	
			<b>Pr-O30-H32</b>	122(3) °	
<b>O20-H21</b>	82,(4) pm		<b>H31-O30-H32</b>	104(4) °	
<b>O20-H22</b>	73,(3) pm		<b>Pr-O40-H41</b>	123(3) °	
<b>O30-Pr</b>	251,0(2) pm		<b>Pr-O40-H42</b>	116(4) °	
<b>O30-H31</b>	88,(4) pm		<b>H41-O40-H42</b>	113(4) °	
<b>O30-H32</b>	71,(3) pm		<b>Pr-O50-H51</b>	116(2) °	
<b>O40-Pr</b>	248,6(2) pm		<b>Pr-O50-H52</b>	121(3) °	
<b>O40-H41</b>	80,(4) pm	<b>Pr-O60</b>	246,9(2) pm	<b>H51-O50-H52</b>	111(3) °
<b>O40-H42</b>	74,(5) pm	<b>Pr-O40</b>	248,6(2) pm	<b>Pr1-O60-H61</b>	125(3) °
<b>O50-H51</b>	83,(3) pm	<b>Pr-O50</b>	249,8(2) pm	<b>Pr-O60-H62</b>	123(3) °
<b>O50-H52</b>	74,(4) pm	<b>Pr-O80</b>	250,5(2) pm	<b>H61-O60-H62</b>	100(4) °
<b>O60-H61</b>	78,(4) pm	<b>Pr-O70</b>	250,8(2) pm	<b>Pr-O70-H72</b>	116(3) °
<b>O60-H62</b>	76,(4) pm	<b>Pr-O30</b>	251,0(2) pm	<b>Pr-O80-H82</b>	119(2) °
<b>O70-H71</b>	77,(3) pm	<b>Pr-O20</b>	251,4(2) pm	<b>H91-O90-H92</b>	108(4) °
<b>O70-H72</b>	77,(4) pm	<b>Pr-O1A</b>	252,2(2) pm		
<b>O80-H81</b>	77,(4) pm	<b>Pr-O5A</b>	259,8(2) pm		
<b>O80-H82</b>	79,(4) pm				
<b>O90-H91</b>	73,(4) pm				
<b>O90-H92</b>	73,(4) pm				



### Strukturbeschreibung

$\text{Pr}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ist isotyp zu der bereits bekannten analogen Gadoliniumverbindung [4a]. In der Kristallstruktur sind die Praseodymkationen neunfach von Sauerstoffatomen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas umgeben. Die Abstände Pr-O überstreichen einen Bereich von 247 bis 260 pm.

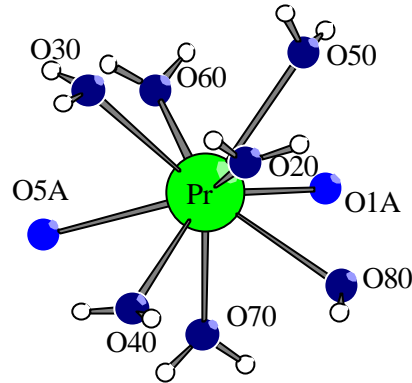


Abbildung 1: Koordination um das Praseodymkation

Die Sauerstoffatome gehören zu neun Wassermolekülen und zwei Hydrogenmaleat-Ionen. Die Maleinsäure ist nur einfach deprotoniert; das verbleibende Wasserstoffatom ist in eine kurze Wasserstoffbrücke innerhalb des Anions eingebunden, wobei der Donor-Akzeptor-Abstand 241 pm beträgt. Den Ladungsausgleich für die auf diese Weise gebildeten kationischen Komplexe  $[\text{Pr}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$  besorgen weitere einfach geladene Hydrogenmaleat-Ionen, die unkoordiniert in der Kristallstruktur vorliegen. Auch hier tritt innerhalb des Anions eine H-Brücke auf. Die Abstände C-O liegen bei etwa 124 pm bzw. bei 127 und 128 pm, entsprechend einer Doppel- bzw. einer Einfachbindung innerhalb der Carboxylfunktionen. Die Einfachbindung ist dabei für das O-Atom, welches als Donor in der H-Brücke fungiert, etwas länger als für das entsprechende Akzeptoratom. Der Unterschied ist jedoch aufgrund der sehr kurzen Brücke (Donor-Akzeptor-Abstand: 244 pm) gering. Die Kristallstruktur wird durch ein freies Kristallwassermolekül komplettiert, so daß man insgesamt gemäß  $[\text{Pr}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_7](\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})$  formulieren kann.

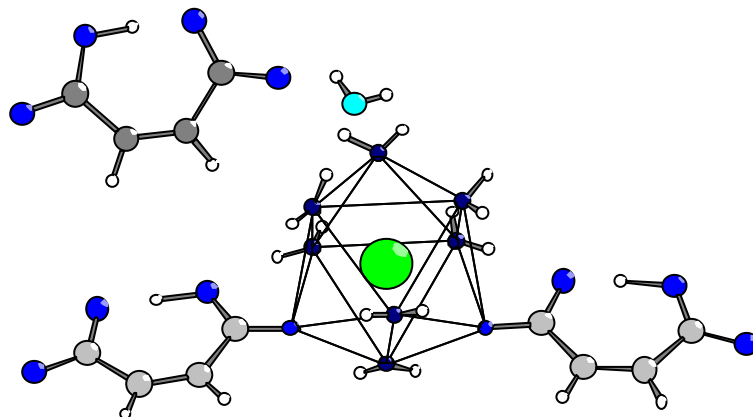


Abbildung 2: Bausteine der Struktur

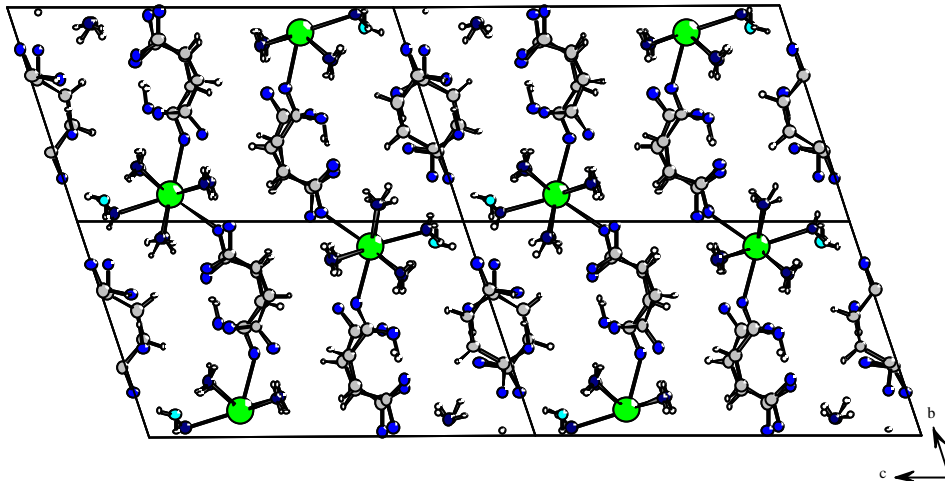


Abbildung 3: Vier Elementarzellen mit Blick auf (100)

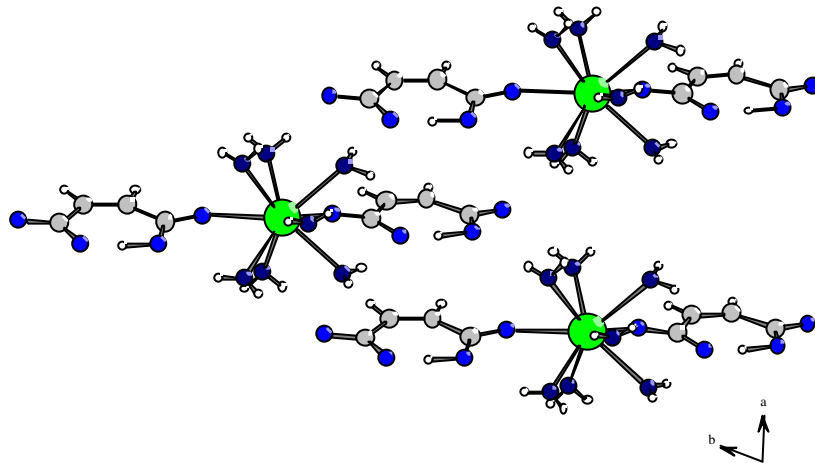


Abbildung 4: Stapelweise der kationischen Komplexe entlang [100]

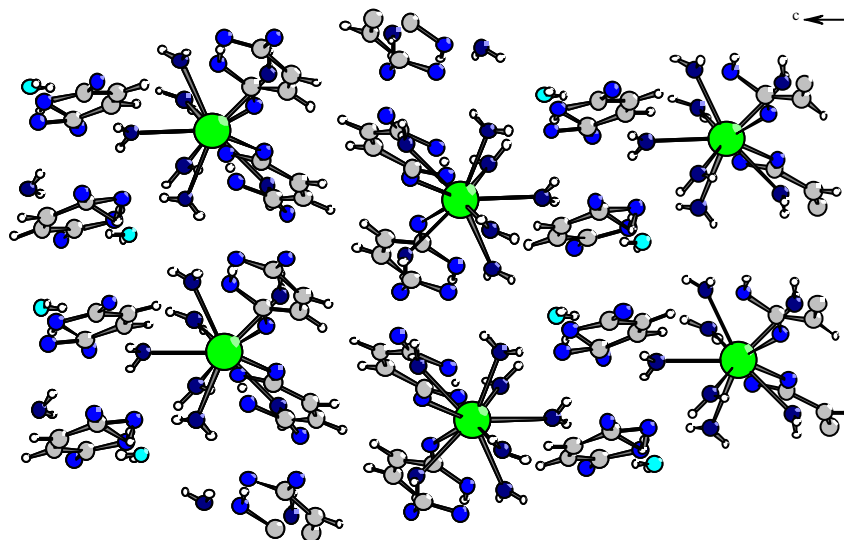


Abbildung 5: Schichtenabfolge: kationisch-anionisch-kationisch (von rechts beginnend). Diese drei jeweils aufeinander folgenden Schichten werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zu einem „Sandwich“ zusammen gehalten.

Die Sauerstoffatome der H<sub>2</sub>O-Moleküle fungieren als Donoren in Wasserstoffbrücken. Als Akzeptoren dienen vorwiegend Sauerstoffatome der Hydrogenmaleat-Ionen. Abstände und Winkel der H-Brücken sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

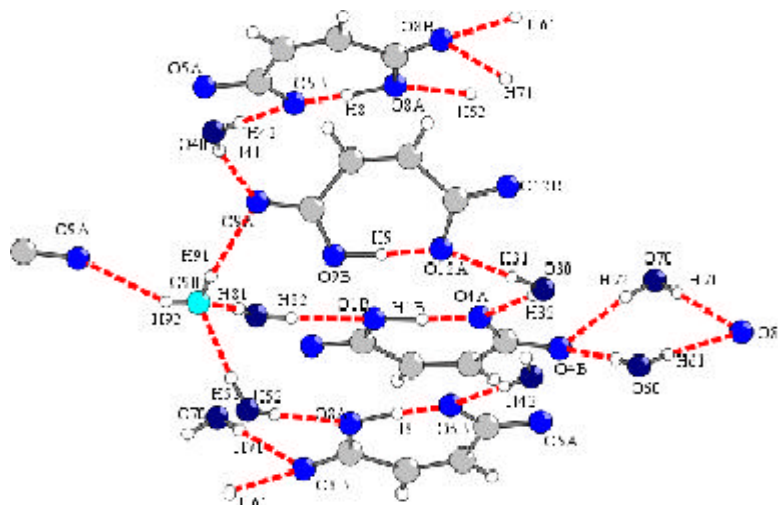


Abbildung 6: Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem

Tabelle 5: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen

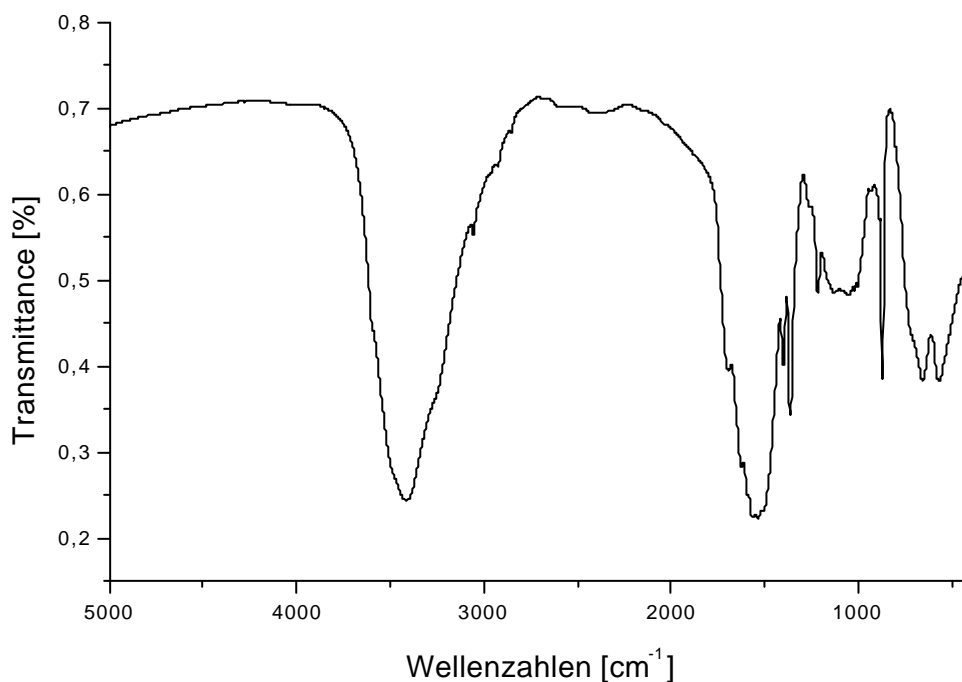
Donor- H...Akzeptor	D- H [pm]	H...A [pm]	D...A [pm]	D- H...A [°]
<b>O1B-H1B...O4A</b>	110,91	130,95	241,36	172,64
<b>O5B-H8...O8A</b>	121,96	119,69	241,09	172,15
<b>O9B-H9...O12A</b>	110,08	133,81	243,61	174,46
<b>O20-H21...O12B</b>	82,23	194,88	274,81	163,84
<b>O20-H22...O12B</b>	71,80	204,86	276,47	175,31
<b>O30-H31...O12A</b>	87,75	195,47	283,20	178,55
<b>O30-H32...O4A</b>	70,53	211,34	279,66	163,43
<b>O40-H41...O9A</b>	79,51	202,40	279,11	162,03
<b>O40-H42...O5B</b>	73,57	209,53	277,57	154,09
<b>O50-H51...O90</b>	83,37	193,57	276,56	173,50
<b>O50-H52...O8A</b>	74,46	207,29	281,69	177,25
<b>O60-H61...O8B</b>	77,70	201,31	278,78	174,91
<b>O60-H62...O4B</b>	76,16	199,56	275,53	175,23
<b>O70-H71...O8B</b>	78,68	207,96	286,52	176,22
<b>O70-H72...O4B</b>	77,11	208,45	284,45	168,63
<b>O80-H81...O90</b>	77,18	203,86	280,26	170,39
<b>O80-H82...O1B</b>	79,02	213,32	283,75	148,56
<b>O90-H91...O9A</b>	72,91	209,33	280,94	167,41
<b>O90-H92...O9A</b>	72,59	254,37	311,87	137,64

## IR-Messung

Im IR-Spektrum von  $\text{Pr}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  beobachtet man die typischen intensiven OH-Valenzschwingungen um  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Die bei ca.  $1630\text{ cm}^{-1}$  erwarteten Deformationsschwingungen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle fallen mit den Valenzschwingungen der C-C-Doppelbindung und der asymmetrischen Deformationsschwingung der Carboxylgruppe im Bereich zwischen  $1650$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  zusammen. Bei  $1692\text{ cm}^{-1}$  ist darüberhinaus die Valenzschwingung der C=O-Gruppe erkennbar. Die Bandenlagen und die Zuordnung der Schwingungen sind in Tab. 6 wiedergegeben.

Tabelle 6: IR-Daten von Praseodymmaleat ( $\text{cm}^{-1}$ )

3413,8	$\nu$ OH
3056,7	$\nu$ CH $\text{sp}^2$
1692,8 und 1623,7	$\nu$ C=O
1563,2	$\nu$ cis-CHR=CHR
1534,7	$\nu_{\text{as}}$ COO <sup>-</sup>
1399,1 und 1362,9	$\delta$ COH gekoppelt mit $\nu$ C-O
1214,6 und 1127,5	$\delta$ CCH
1051,1	$\delta$ C-O
655,0	$\omega$ CH in cis-CHR=CHR
568,2	M-O

Abbildung 7: IR-Spektrum von  $\text{Pr}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

## DTA/TG-Messung

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens von  $\text{Pr}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  stand das Gerät STA 409 (NETZSCH) zur Verfügung. Hierzu wurden 15 mg der Substanz in einen Korundtiegel eingewogen und mit 10 K/min bis auf 800°C aufgeheizt. Die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgte mit dem zum Gerät gehörenden Programm [31].

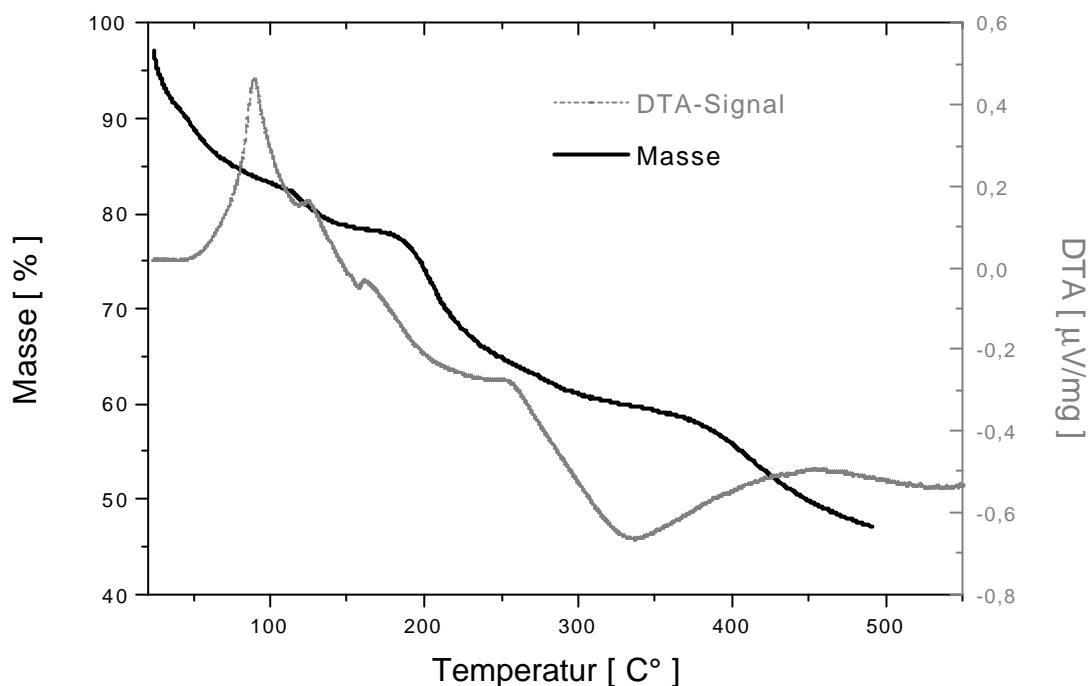


Abbildung 8: DTA/TG-Messung von  $\text{Pr}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Die thermoanalytische Untersuchung von  $\text{Pr}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  zeigt, daß die Verbindung zwischen ca. 75 und 150 °C zunächst entwässert wird (Abb. 8). In der DTA-Kurve sind zwei endotherme Signale zu erkennen, die jedoch nicht gut aufgelöst sind. Im entsprechenden Abschnitt der TG-Kurve deutet ein kleiner Knick bei etwa 105 °C ebenfalls eine zweistufige Entwässerung an. Der beobachtete Massenverlust von 3,2 % entspricht der Abgabe eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls, bevor die Verbindung das restliche Wasser verliert. Mit Blick auf die Kristallstruktur kann angenommen werden, daß zunächst das ungebundene  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül abgegeben wird. Der weitere Verlauf des thermischen Abbaus ist schwieriger zu interpretieren. Bei ca. 235 und 425 °C treten in der TG-Kurve zwei Stufen auf, während die DTA-Kurve im Bereich zwischen 200 und 600 °C keine scharfen Signale zeigt. Erhitzt man  $\text{Pr}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  unter strömendem Argon in einem Quarzglasrohr, um die Abbaureaktion optisch zu verfolgen, beobachtet man oberhalb von 300°C das Absublimieren einer weißen Substanz, die röntgenographisch als Maleinsäureanhydrid identifiziert wurde. Weiteres Erhitzen führt ab etwa 430°C zu einem nahezu schwarzen Rückstand, der im Röntgendiffraktogramm keine Reflexe liefert. Der gesamte Massenverlust während des thermischen Abbaus (ca. 70%) spricht dafür, daß es sich bei dem Rückstand um „ $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ “ handelt (berechnet 72%). Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob sich die intermediären Phasen einkristallin darstellen lassen, so daß genaue Aussagen zum Ablauf der Thermolyse gemacht werden können.

### Pulverdiffraktogramm

Mit Hilfe des Pulverdiffraktogramms kann die Röntgenreinheit der Produkts gezeigt werden. Intensitätsunterschiede zwischen gemessenem und simuliertem Diffraktogramm ergeben sich durch Ausrichtungseffekte der Kristallite auf dem Flächenträger.

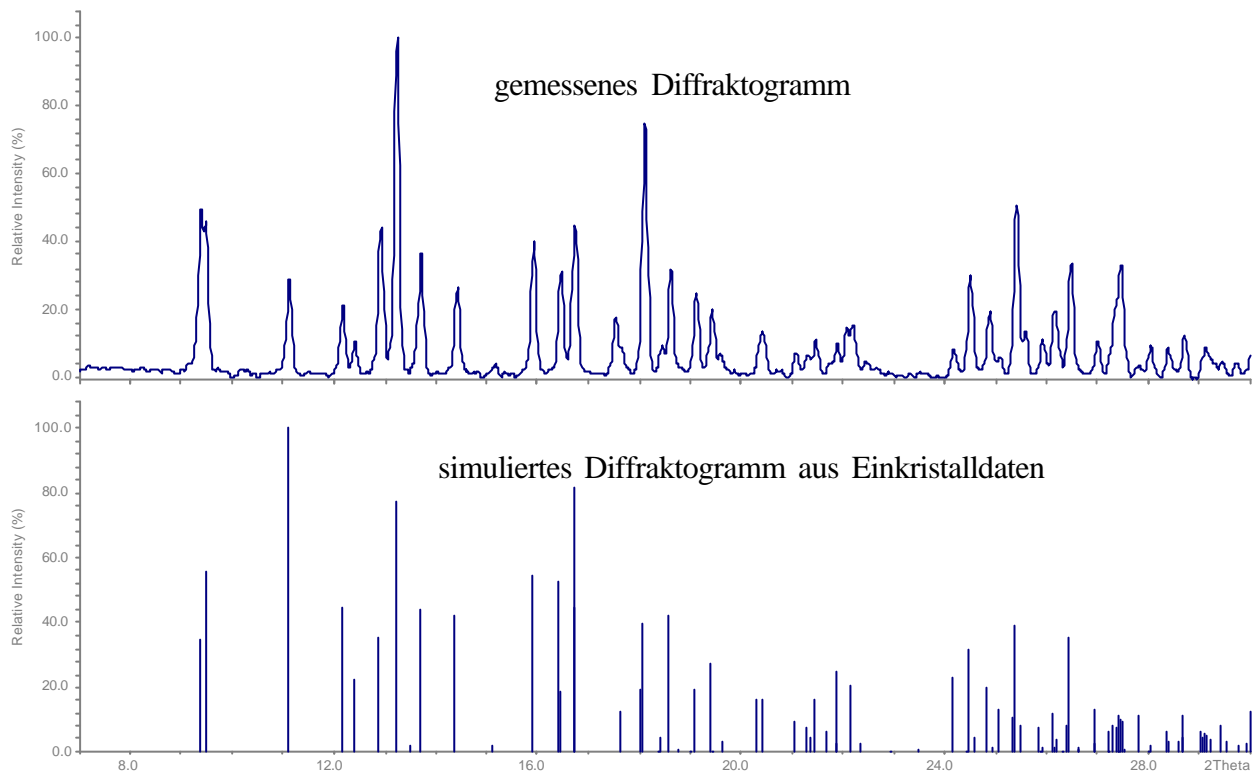


Abbildung 9: Pulverdiffraktogramm von  $\text{Pr}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

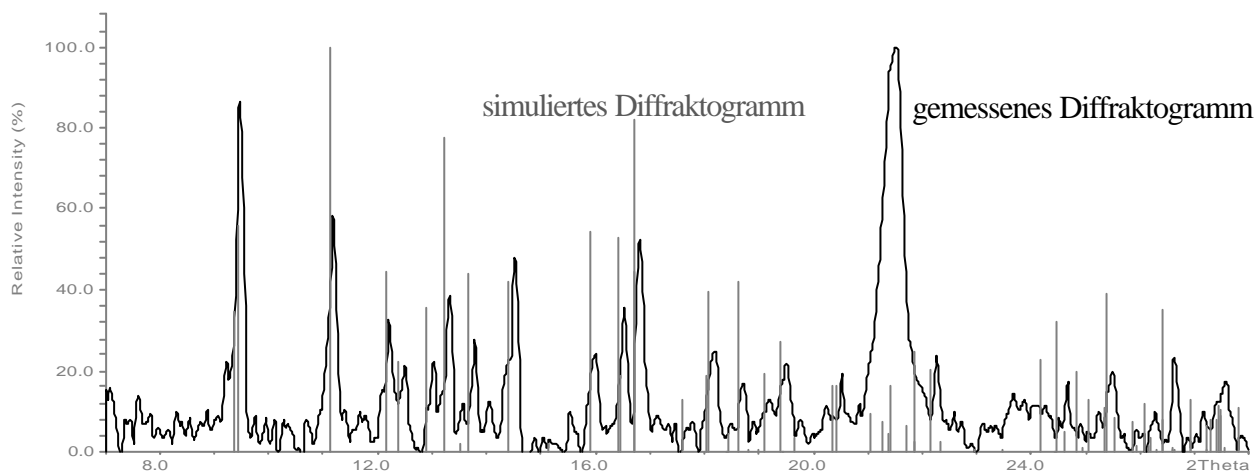
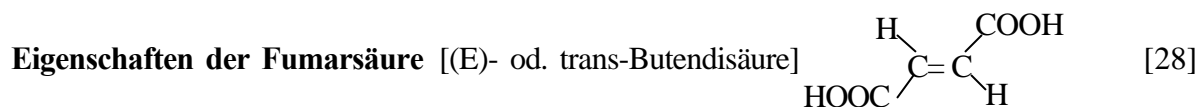


Abbildung 10: Pulverdiffraktogramm von  $\text{Sm}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  mit verfeinerten Gitterkonstanten aus einer Einkristallmessung simuliert.

Das Diffraktogramm der Samariumverbindung zeigt im Vergleich mit der Praseodymverbindung, dass beide isotyp kristallisieren. Die Messdaten des  $\text{Sm}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -Einkristall waren so schlecht, dass keine zufriedenstellende Strukturverfeinerung möglich war. Es wurden folgende Gitterkonstanten bestimmt:  $a = 724,46(13)$  pm,  $b = 1038,71(17)$  pm,  $c = 1676,84(33)$  pm,  $\alpha = 72,015(21)^\circ$ ,  $\beta = 87,860(22)^\circ$ ,  $\gamma = 70,795(19)^\circ$

## Drei Fumarate



Summenformel:  $C_4H_4O_4$ , Molgewicht 116,07 g/mol. Monokline, prismatische, farblose Nadeln oder Blättchen, die bei 200 °C sublimieren, Dichte 1,625 g/cm<sup>3</sup>, Schmelzpunkt 287 °C (zugeschmolzenes Röhrchen),  $pK_{s1}$  3,02,  $pK_{s2}$  4,38, mäßig löslich in siedendem Wasser und Alkohol, kaum löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Fumarsäure gehört zu den Fruchtsäuren und kommt in einer Reihe von Pflanzen vor, z.B. im Erdrauch (*Fumaria officinalis*), im Isländischen Moos sowie in Pilzen und Flechten. Im Citronensäure-Zyklus tritt sie bei der Dehydrierung von Bernsteinsäure als Zwischenprodukt auf. Fumarsäure ist stereoisomer mit Maleinsäure, aus der sie durch cis-trans-Isomerie hergestellt werden kann; die industrielle Herstellung geschieht auch durch enzymatische Umsetzung von Glucose mittels bestimmter Pilze, wie z.B. *Rhizopus nigricans*. Die Salze und Ester werden als Fumarate bezeichnet.

Verwendung: Fumarsäure wird zu mehr als 40% in Polyestern für den Einsatz in der Papierindustrie verwendet, 10–20% dienen zur Herstellung von DL-Äpfelsäure. Fumarsäure wird weiterhin verwendet als Ausgangsprodukt für Arzneimittel, Polyester- und Alkydharze.

Es wurden bereits von anderen Arbeitsgruppen Einkristallstrukturbestimmungen an folgenden Lanthanidfumaraten veröffentlicht :

$(Eu(H_2O)_2)_2(\mu_4-OOC-CH=CH-COO)_3 \cdot 8 H_2O$  catena(Tetraaqua-tris( $\mu_4$ -fumarato) dieuropium(III) octahydrate)[2], triklin, P-1 Nr. 2, Z = 1, a = 1027,5(3) pm, b = 871,4(3) pm, c = 932,5(3) pm,  $\alpha$  = 116,19(2)°,  $\beta$  = 94,84(2)°,  $\gamma$  = 72,37(3)°

$(Ln(H_2O)_2)_2(\mu_4-OOC-CH=CH-COO)_2(\mu_2-OOC-CH=CH-COO) \cdot 8 H_2O$ , Catena(tetraaqua-bis( $\mu_4$ -fumarato) ( $\mu_2$ -fumarato) dilanthanid(III) octahydrate)[32, 33]. Isotype Verbindungen mit den kleineren Lanthanidkationen Ln = Tb, Dy, Er, Lu, Gd und Y werden erwähnt mit folgenden Gitterkonstanten am Beispiel des Terbiums: monoklin, P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14), Z = 2, a = 852,3(2) pm, b = 1731,4(5) pm, c = 976,4(4) pm,  $\beta$  = 112,25(3)°

In der hier vorliegenden Arbeit konnten drei isotype Verbindungen mit den größeren Lanthanidkationen Ln = Pr, Sm und La erhalten werden. Sie kristallisieren auch monoklin, aber mit kleinerem Volumen, nur einem Koordinationswassermolekül pro Kation. Statt der acht Kristallwassermoleküle wirkt ein nicht deprotoniertes Fumarsäuremolekül sogar koordinierend und vernetzend zwischen den Kationen. Es ergibt sich daraus folgende Zusammensetzung :  $(Ln(H_2O))_2(\mu_4-OOC-CH=CH-COO)_3(\mu_2-HOOC-CH=CH-COOH)$ .

## Lanthanidfumarate

**Catena(diaqua-(m<sub>4</sub>-fumarato)<sub>3</sub>(m<sub>2</sub>-fumarato)-dilanthanid(III)),**

**(Ln(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>(OOC-CH=CH-COO)<sub>3</sub>(HOOC-CH=CH-COOH), Ln = Pr, Sm, La**

### Synthese und Kristallzüchtung

0,350 g (3 mmol) Fumarsäure und 1 mmol Lanthanidhydroxid werden in 80 ml Wasser im Becherglas, das mit einem Uhrglas abgedeckt wird, sechs Stunden gekocht. Es bleibt ein Bodenkörper aus den nicht gut in Wasser löslichen Edukten zurück. Durch langsam fortschreitende Bodenkörperreaktion entstehen nach 1-2 Wochen kleine Kristalle, die in der Reaktionslösung in einem Säureaufschlußautoklaven mit Tefloneinsatz bei 160 °C 24 Stunden umkristallisiert werden. So erhält man Kristalle, die die nötige Größe zur röntgenographischen Einkristallstrukturbestimmung besitzen. Die schwerlöslichen Kristalle werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

Unter dem Mikroskop im polarisierten Licht konnten von der Praseodym- und der Samariumverbindung geeignete Einkristalle ausgewählt und in Glaskapillaren eingeschmolzen werden. Mit Hilfe des IPDS-I wurde von beiden Verbindungen je ein Intensitätsdatensatz aufgenommen. Einzelheiten zur Datensammlung und die Ergebnisse der Strukturaufklärung sind in den Tabellen 1-8 zusammengestellt.

Die Lanthanverbindung zeigt im polarisierten Licht, dass die Kristalle stark verzwilligt sind und mangels Größe keine einkristallinen Bruchstücke präpariert werden können. Zur röntgenographischen Charakterisierung wurde deshalb mit dem Pulverdiffraktometer (Huber G645) auf einem Flächenträger ein Diffraktogramm aufgenommen.

### Strukturaufklärung

Für (Pr(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>(OOC-CH=CH-COO)<sub>3</sub>(HOOC-CH=CH-COOH) und die isotype Samariumverbindung konnte mit Hilfe der Auslöschungsbedingungen eindeutig die zentrosymmetrische, monokline Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr.14) bestimmt werden. Die Verbindungen kristallisieren mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten und die R-Werte sind folgende:

- für Praseodym: a = 837,81(9) pm, b = 1467,1(2) pm, c = 874,40(9) pm, β = 103,19(1)°; R<sub>1</sub> = 0,0401 für alle 1749 Reflexe, wR<sub>2</sub> = 0,0509, GooF = 0,895.
- für Samarium: a = 831,8(1) pm, b = 1456,8(3) pm, c = 868,0(1) pm, β = 103,3(1)°; R<sub>1</sub> = 0,0422 für alle 1713 Reflexe, wR<sub>2</sub> = 0,0823, GooF = 1,014 .

Mit Hilfe des Programms Shelxs97 unter Verwendung „Direkter Methoden“ konnten die Positionen der Lanthanidatome lokalisiert werden. Mit dem Programm Shelxl97 konnten nachfolgend in Differenzfouriersynthesen alle Sauerstoff- und Kohlenstoffatompositionen bestimmt und wie auch die Schweratome anisotrop verfeinert werden. Alle Wasserstoffatomlagen konnten aus Differenzfourierkarten ermittelt werden. Es war aber nicht bei allen möglich, sowohl Atomkoordinaten als auch Temperaturfaktoren frei zu verfeinern. Unter Berücksichtigung der Bindungsabstände innerhalb der Carboxylatgruppen und möglicher Wasserstoffbrückenbindungen konnte die nicht deprotonierte Fumarsäure als Koordinationspartner der Lanthanidkationen zweifelsfrei identifiziert werden.



Tabelle 1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
 $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO})_3(\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})$

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ , Nr.14
Gitterkonstanten/ pm,°	a = 837,81(9) b = 1467,1(2) c = 874,40(9) $\beta$ = 103,19(1)
Zellvolumen/ $10^6 \text{ pm}^3$	1046,4(2)
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 2
Molmasse/ g/mol	775,98
Röntgenographische Dichte/ $\text{g/cm}^3$	2,463
Kristallfarbe	grün
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator) $\lambda$ = 71,073 pm
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ °	$3,8 \leq 2\Theta \leq 49,99$
$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )/ $\text{mm}^{-1}$	4,449
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-17 \leq k \leq 17$ $-9 \leq l \leq 9$
F(000)	744
Anzahl der gemessenen Reflexe	8555
Unabhängige Reflexe	1749
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	1334
$R_{\text{int}}$	0,0639
Verwendete Programmsysteme	SHELXS-97 [19] / SHELXL-97 [20]
Streu Faktoren	International Tables Vol C Tabelle 4.2.6.8 und 6.1.1.4 [29]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	1749 / 181
Goodness-of-fit	0,896
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0263$ ; $wR_2 = 0,0490$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0399$ ; $wR_2 = 0,0508$
Restelektronendichte / $10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	0,779 / -0,584

Tabelle 2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO})_3(\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})$

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^*$
<b>Pr</b>	0,1318(1)	0,19058(2)	0,5974(1)	96(10)
<b>O1A</b>	0,0959(5)	0,3176(3)	0,4046(5)	162(8)
<b>C1</b>	0,0356(7)	0,3966(4)	0,3759(8)	161(13)
<b>O1B</b>	0,9911(5)	0,0745(3)	0,7380(5)	218(10)
<b>C2</b>	0,0229(7)	0,4574(4)	0,5088(8)	158(13)
<b>H2</b>	0,063(9)	0,439(5)	0,623(10)	358(190) <sup>b)</sup>
<b>O3A</b>	0,3121(5)	0,3088(3)	0,7259(5)	198(8)
<b>O3B</b>	0,3815(5)	0,1704(3)	0,4847(5)	218(10)
<b>C3</b>	0,4164(7)	0,3230(4)	0,8507(7)	140(13)
<b>C4</b>	0,5953(7)	0,1708(4)	0,3556(8)	220(15)
<b>H4</b>	0,655(10)	0,155(6)	0,450(11)	492(238) <sup>b)</sup>
<b>C5</b>	0,6576(7)	0,1878(5)	0,2302(7)	209(13)
<b>H5<sup>c)</sup></b>	0,5805	0,1887	0,1542	715(292) <sup>b)</sup>
<b>O6A</b>	0,9282(5)	0,1454(3)	0,3595(5)	165(9)
<b>C6</b>	0,8388(6)	0,1857(4)	0,2418(6)	132(11)
<b>O6B</b>	0,8888(5)	0,2757(3)	0,6346(5)	191(9)
<b>O7A</b>	0,3633(5)	0,1133(3)	0,8045(6)	264(11)
<b>C7</b>	0,4761(8)	0,0617(5)	0,8021(9)	278(15)
<b>O7B</b>	0,5573(6)	0,0557(4)	0,6936(7)	446(14)
<b>H7B</b>	0,5156(98)	0,0883(57)	0,6166(105)	500 <sup>d)</sup>
<b>C8</b>	0,5343(8)	0,9990(5)	0,9383(8)	280(15)
<b>H8</b>	0,623(9)	0,954(5)	0,927(9)	360(193) <sup>b)</sup>
<b>O9</b>	0,1840(5)	0,4762(3)	0,0230(6)	229(10)
<b>H9A<sup>c)</sup></b>	0,1425	0,4879	0,9162	1205(465) <sup>b)</sup>
<b>H9B<sup>c)</sup></b>	0,1579	0,5297	0,0539	1423(551) <sup>b)</sup>

$$* U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left[ U_{22} + \frac{1}{\sin^2 b} (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos b) \right] \quad [30]$$

- a) Alle Teilchen besetzen die allgemeine Punktlage 4c  
b) isotroper Temperaturfaktor für H-Atome  
c) Lage aus Differenzfourier-Karte, nicht verfeinert  
d) festgesetzter isotroper Temperaturfaktor

Tabelle 3: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für

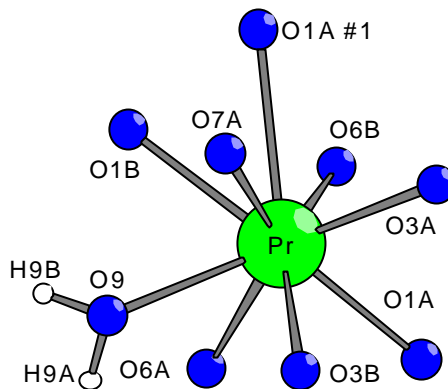
Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

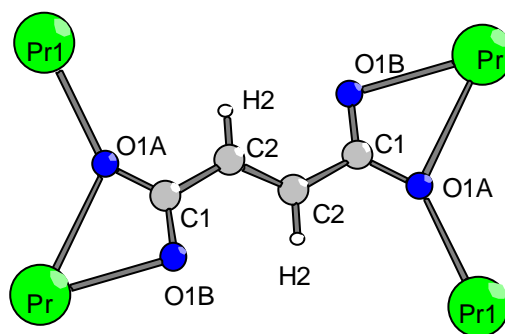
	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Pr</b>	101(2)	91(2)	98(2)	9(2)	31(1)	5(2)
<b>O1A</b>	242(19)	90(17)	174(22)	7(16)	87(15)	20(16)
<b>C1</b>	216(29)	60(25)	226(38)	4(22)	90(24)	11(21)
<b>O1B</b>	343(23)	185(21)	128(25)	-25(17)	56(17)	-102(18)
<b>C2</b>	208(29)	111(24)	164(38)	-1(20)	60(23)	19(20)
<b>O3A</b>	192(18)	198(18)	211(24)	12(19)	60(16)	-8(19)
<b>O3B</b>	205(20)	342(25)	137(27)	73(17)	100(16)	20(17)
<b>C3</b>	162(26)	111(28)	135(36)	-30(22)	9(22)	-24(21)
<b>C4</b>	169(29)	274(35)	227(41)	33(25)	64(26)	33(23)
<b>C5</b>	202(29)	257(28)	187(35)	99(28)	84(24)	-3(28)
<b>O6A</b>	183(19)	127(18)	181(25)	26(16)	34(17)	4(15)
<b>C6</b>	140(23)	140(24)	122(31)	-38(24)	42(20)	8(23)
<b>O6B</b>	179(20)	272(21)	144(25)	-25(16)	81(16)	59(16)
<b>O7A</b>	231(23)	319(24)	242(29)	61(19)	51(19)	166(19)
<b>C7</b>	254(34)	297(34)	265(43)	71(28)	22(28)	62(29)
<b>O7B</b>	397(29)	679(37)	328(35)	214(26)	219(24)	290(27)
<b>C8</b>	290(35)	332(35)	217(42)	38(27)	55(27)	38(28)
<b>O9</b>	239(22)	166(21)	279(29)	36(17)	56(19)	8(16)

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  
 $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO})_3(\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})$

<b>Pr-O3A</b>	240,3(4) pm
<b>Pr-O6A</b>	246,2(4) pm
<b>Pr-O6B</b>	247,3(4) pm
<b>Pr-O1A</b>	248,5(4) pm
<b>Pr-O1B</b>	254,3(4) pm
<b>Pr-O3B</b>	252,5(4) pm
<b>Pr-O7A</b>	259,3(4) pm
<b>Pr-O9</b>	259,4(4) pm
<b>Pr-O1A #1</b>	277,3(5) pm
<b>O9-H9B</b>	87,4(5) pm
<b>O9-H9A</b>	93,5(6) pm

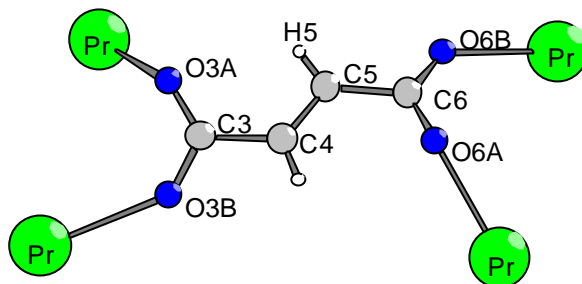


<b>Pr-O9-H9B</b>	134,5(4)°
<b>Pr-O9-H9A</b>	112,2(3)°
<b>H9A-O9-H9B</b>	94,7(4)°

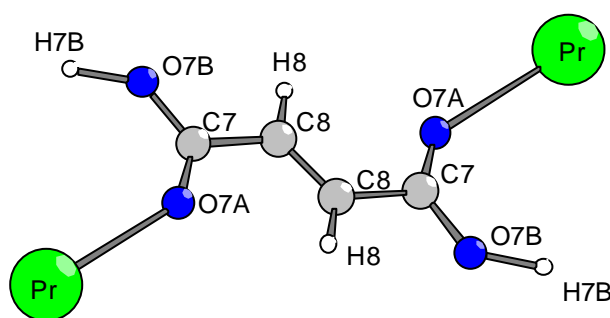


<b>O1A-C1</b>	126,7(6) pm	<b>O1A-C1-O1B</b>	121,3(5)°
<b>C1-O1B</b>	125,2(7) pm	<b>O1A-C1-C2</b>	119,3(5)°
<b>C1-C2</b>	148,8(8) pm	<b>O1B-C1-C2</b>	119,4(5)°
<b>O1B-Pr</b>	254,3(4) pm	<b>C1-O1B-Pr</b>	99,7(3)°
<b>C2-C2</b>	131 (1) pm	<b>C2-C2-C1</b>	123,6(7)°
<b>C2-H2</b>	101 (8) pm	<b>C2-C2-H2</b>	113 (4)°
<b>Pr1-O1A</b>	248,5(4) pm	<b>C1-C2-H2</b>	123 (4)°
<b>O1A-Pr</b>	277,3(5) pm	<b>C1-O1A-Pr</b>	143,3(4)°

Fortsetzung Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  
 $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO})_3(\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})$



<b>O3A-C3</b>	125,0(7) pm	<b>C3-O3A-Pr</b>	140,2(4)°
<b>O3B-C3</b>	127,4(7) pm	<b>C3-O3B-Pr</b>	137,3(3)°
<b>C3-C4</b>	149,2(8) pm	<b>O3A-C3-O3B</b>	123,7(5)°
<b>C4-C5</b>	134,2(9) pm	<b>O3A-C3-C4</b>	122,1(6)°
<b>C4-H4</b>	90 (9) pm	<b>O3B-C3-C4</b>	114,2(5)°
<b>C5-C6</b>	149,8(7) pm	<b>C5-C4-C3</b>	122,8(6)°
<b>C5-H5</b>	81,4(6) pm	<b>C5-C4-H4</b>	128(5)°
<b>O6A-C6</b>	127,2(6) pm	<b>C3-C4-H4</b>	109(5)°
<b>O6A-Pr</b>	246,2(4) pm	<b>C4-C5-C6</b>	121,2(5)°
<b>C6-O6B</b>	124,6(7) pm	<b>C4-C5-H5</b>	106,6(6)°
<b>O6B-Pr</b>	247,3(4) pm	<b>C6-C5-H5</b>	131,1(6)°
<b>Pr-O3A</b>	240,3(4) pm	<b>C6-O6A-Pr</b>	136,5(3)°
<b>Pr-O3B</b>	252,5(4) pm	<b>O6B-C6-O6A</b>	125,6(4)°
		<b>O6A-C6-C5</b>	117,7(5)°
		<b>C6-O6B-Pr</b>	139,1(3)°
		<b>O6B-C6-C5</b>	125,6(4)°



<b>O7A-C7</b>	121,5(7) pm	<b>C7-O7A-Pr</b>	136,1(4)°
<b>C7-O7B</b>	129,0(8) pm	<b>O7A-C7-O7B</b>	126,8(6)°
<b>C7-C8</b>	149,5(9) pm	<b>O7A-C7-C8</b>	118,9(6)°
<b>O7B-H7B</b>	84,5(87) pm	<b>O7B-C7-C8</b>	114,4(5)°
<b>C8-C8</b>	133 (1) pm	<b>C7-O7B-H7B</b>	110,7(60)°
<b>C8-H8</b>	102 (7) pm	<b>C8-C8-C7</b>	120,6(8)°
<b>Pr-O7A</b>	259,3(4) pm	<b>C8-C8-H8</b>	123(4)°
		<b>C7-C8-H8</b>	116(4)°

Tabelle 5: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $(\text{Sm}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO})_3(\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})$ 

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ , Nr.14
Gitterkonstanten/ pm, $^\circ$	a = 831,83(10) b = 1456,9(2) c = 867,96(10) $\beta$ = 103,30(1)
Zellvolumen/ $10^6$ pm $^3$	1023,6(2)
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 2
Molmasse/ g/mol	794,86
Röntgenographische Dichte/ g/cm $^3$	2,579
Kristallfarbe	gelb
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K $_\alpha$ (Graphit-Monochromator) $\lambda$ = 71,073 pm
Scan-Modus	100 Bilder in 2 $^\circ$ -Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ $^\circ$	$3,8 \leq 2\Theta \leq 50,0$
$\mu$ (MoK $_\alpha$ )/ mm $^{-1}$	5,480
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-17 \leq k \leq 17$ $-9 \leq l \leq 9$
F(000)	756
Anzahl der gemessenen Reflexe	7225
Unabhängige Reflexe	1713
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	1334
$R_{\text{int}}$	0,0604
Verwendete Programmsysteme	SHELXS-97 [19] / SHELXL-97 [20]
Streu Faktoren	International Tables, Vol C, Tabela 4.2.6.8. and 6.1.1.4. [29]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an F $^2$
Daten / Restraints / Parameter	1713 / 182
Goodness-of-fit	1,021
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0341$ ; $wR_2 = 0,0802$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0426$ ; $wR_2 = 0,0829$
Restelektronendichte / $10^6$ pm $^3$	0,779 / -0,584

Tabelle 6: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [pm<sup>2</sup>] für  
 $(\text{Sm}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO})_3(\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})$

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^*$
Sm	0,1327(4)	0,1900(2)	0,5968(4)	100(2)
O1A	0,0985(6)	0,3153(3)	0,4065(6)	148(1)
C1	0,0380(8)	0,3945(4)	0,3768(9)	134(2)
O1B	0,9941(6)	0,0766(3)	0,7363(6)	194(2)
C2	0,0246(9)	0,4566(5)	0,5100(9)	170(2)
H2	0,112(10)	0,440 (7)	0,597(11)	200(2) <sup>b)</sup>
O3A	0,3107(6)	0,3075(3)	0,7229(6)	186(2)
O3B	0,3794(6)	0,1710(3)	0,4837(7)	205(2)
C3	0,4133(8)	0,3219(4)	0,8502(9)	167(2)
C4	0,5952(9)	0,1713(5)	0,3523(1)	212(2)
H4	0,677 (9)	0,166 (5)	0,467(10)	140(2) <sup>b)</sup>
C5	0,6568(9)	0,1874(5)	0,2305(2)	244(2)
H5	0,579(12)	0,207 (7)	0,122(13)	400(3) <sup>b)</sup>
O6A	0,9313(6)	0,1461(3)	0,3612(6)	153(1)
C6	0,8404(8)	0,1866(5)	0,2430(9)	156(2)
O6B	0,8946(5)	0,2744(3)	0,6355(6)	160(2)
O7A	0,3601(6)	0,1132(4)	0,7992(7)	259(2)
C7	0,4759(8)	0,0618(6)	0,8020(1)	236(2)
O7B	0,5556(8)	0,0560(5)	0,6890(9)	469(2)
H7B <sup>c)</sup>	0,4383	0,0400	0,6116	1100(10) <sup>b)</sup>
C8	0,5345(1)	0,9975(6)	0,9372(2)	308(2)
H8	0,646(12)	0,959 (7)	0,940(12)	400(3)
O9	0,1838(6)	0,4747(3)	0,0223(7)	213(2)
H9A <sup>c)</sup>	0,1684	0,5034	0,9263	400(3) <sup>b)</sup>
H9B <sup>c)</sup>	0,1432	0,5198	0,0813	200(2) <sup>b)</sup>

$$* U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{22} + \frac{1}{\sin^2 b} (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos b)] \quad [30]$$

a) Alle Teilchen besetzen die allgemeine Punktlage 4e

b) isotroper Temperaturfaktor für H-Atome

c) Lage aus Differenzfourier-Karte, nicht verfeinert

Tabelle 7: Anisotrope Temperaturfaktoren [pm<sup>2</sup>] für

Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:

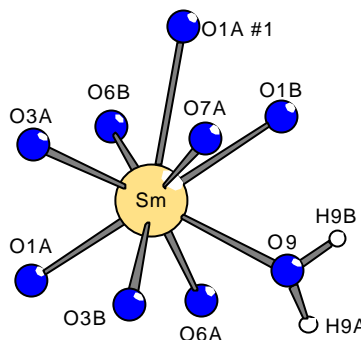
$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Sm</b>	137(3)	77(2)	93(3)	12(2)	41(2)	5(2)
<b>O1A</b>	276(26)	55(23)	121(29)	14(18)	58(20)	55(19)
<b>C1</b>	194(33)	91(32)	138(44)	-11(26)	82(27)	-5(25)
<b>O1B</b>	363(29)	119(24)	119(31)	-13(20)	91(21)	-97(20)
<b>C2</b>	243(37)	121(33)	135(45)	15(26)	23(29)	74(26)
<b>O3A</b>	206(25)	215(27)	142(31)	2(21)	49(21)	-84(20)
<b>O3B</b>	204(26)	249(27)	190(35)	44(22)	102(22)	21(20)
<b>C3</b>	172(34)	110(34)	222(48)	-58(27)	54(30)	-21(26)
<b>C4</b>	246(39)	214(38)	202(50)	-19(30)	108(33)	22(29)
<b>C5</b>	169(36)	273(43)	300(54)	98(34)	77(32)	13(30)
<b>O6A</b>	210(25)	144(24)	91(28)	6(19)	2(20)	-9(19)
<b>C6</b>	179(34)	178(35)	120(42)	-39(28)	52(26)	7(27)
<b>O6B</b>	140(24)	257(27)	113(30)	-18(20)	92(20)	49(19)
<b>O7A</b>	274(29)	268(30)	233(36)	95(23)	53(24)	144(23)
<b>C7</b>	145(33)	299(41)	242(49)	79(34)	-4(29)	0(31)
<b>O7B</b>	399(36)	675(48)	409(47)	196(36)	248(31)	230(34)
<b>C8</b>	277(42)	341(46)	311(58)	89(36)	76(34)	94(35)
<b>O9</b>	319(28)	124(25)	202(34)	46(21)	72(23)	5(20)

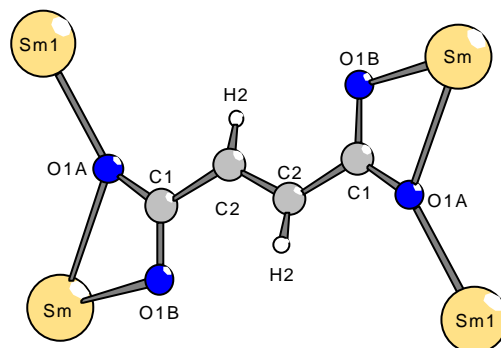


Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  
 $(\text{Sm}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO})_3(\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})$

<b>Sm-O3A</b>	236,1(5) pm
<b>Sm-O6A</b>	241,3(5) pm
<b>Sm-O6B</b>	242,0(4) pm
<b>Sm-O1A</b>	243,4(5) pm
<b>Sm-O1B</b>	248,4(5) pm
<b>Sm-O3B</b>	248,6(5) pm
<b>Sm-O7A</b>	252,7(5) pm
<b>Sm-O9</b>	254,6(5) pm
<b>Sm-O1A #1</b>	276,9(5) pm
<b>O9-H9B</b>	94,23 pm
<b>O9-H9A</b>	91,5 pm

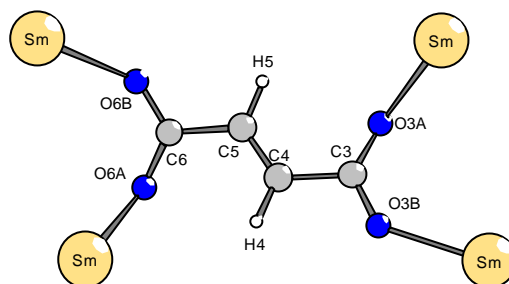


<b>Sm-O9-H9B</b>	114,6°
<b>Sm-O9-H9A</b>	131,7°
<b>H9A-O9-H9B</b>	100,6°

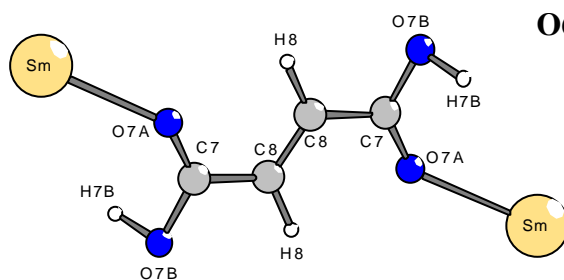


<b>O1A-C1</b>	126,1(8) pm	<b>O1A-C1-O1B</b>	121,1(6)°
<b>C1-O1B</b>	126,2(9) pm	<b>O1A-C1-C2</b>	119,6(6)°
<b>C1-C2</b>	149,2(10) pm	<b>O1B-C1-C2</b>	119,3(6)°
<b>O1B-Sm</b>	248,4(5) pm	<b>C1-O1B-Sm</b>	100,7(4)°
<b>C2-C2</b>	132,8(14) pm	<b>C2-C2-C1</b>	123,5(9)°
<b>C2-H2</b>	95(9) pm	<b>C2-C2-H2</b>	120(6)°
<b>Sm1-O1A</b>	243,4(5) pm	<b>C1-C2-H2</b>	106(6)°
<b>O1A-Sm</b>	276,9(5) pm		

Fortsetzung Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  
 $(\text{Sm}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO})_3(\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})$



<b>O3A-C3</b>	124,9(9) pm	<b>C3-O3A-Sm</b>	139,4(4)°
<b>O3B-C3</b>	125,8(10) pm	<b>C3-O3B-Sm</b>	137,3(4)°
<b>C3-C4</b>	151,2(10) pm	<b>O3A-C3-O3B</b>	125,2(7)°
<b>C4-C5</b>	129,8(12) pm	<b>O3A-C3-C4</b>	120,0(7)°
<b>C4-H4</b>	107(8) pm	<b>O3B-C3-C4</b>	114,8(6)°
<b>C5-C6</b>	150,6(10) pm	<b>C5-C4-C3</b>	124,0(7)°
<b>C5-H5</b>	105(10) pm	<b>C5-C4-H4</b>	119(4)°
<b>O6A-C6</b>	127,1(9) pm	<b>C3-C4-H4</b>	116(4)°
<b>O6A-Sm</b>	241,3(5) pm	<b>C4-C5-C6</b>	121,6(8)°
<b>C6-O6B</b>	126,1(9) pm	<b>C4-C5-H5</b>	120(6)°
<b>O6B-Sm</b>	242,0(4) pm	<b>C6-C5-H5</b>	118(6)°
<b>Sm-O3A</b>	236,1(5) pm	<b>C6-O6A-Sm</b>	136,9(4)°
<b>Sm-O3B</b>	248,6(5) pm	<b>O6B-C6-O6A</b>	124,0(6)°
		<b>O6A-C6-C5</b>	117,9(7)°
		<b>C6-O6B-Sm</b>	140,8(4)°
		<b>O6B-C6-C5</b>	118,2(6)°



<b>Sm-O7A</b>	252,7(5) pm	<b>C8-C8-H8</b>	122(6)°
<b>O7A-C7</b>	121,6(9) pm	<b>C7-O7A-Sm</b>	138,5(6)°
<b>C7-O7B</b>	130,6(11) pm	<b>O7A-C7-O7B</b>	124,2(7)°
<b>C7-C8</b>	149,3(11) pm	<b>O7A-C7-C8</b>	121,1(8)°
<b>O7B-H7B</b>	107,47 pm	<b>O7B-C7-C8</b>	114,7(7)°
<b>C8-C8</b>	134,5(19) pm	<b>C7-O7B-H7B</b>	86,5°
<b>C8-H8</b>	107(10) pm	<b>C8-C8-C7</b>	118,7(9)°
		<b>C7-C8-H8</b>	118(6)°

## Strukturbeschreibung

Das Lanthanid ist von neun Sauerstoffatomen in einem stark verzerrten einfach überkappten quadratischen Antiprisma koordiniert.

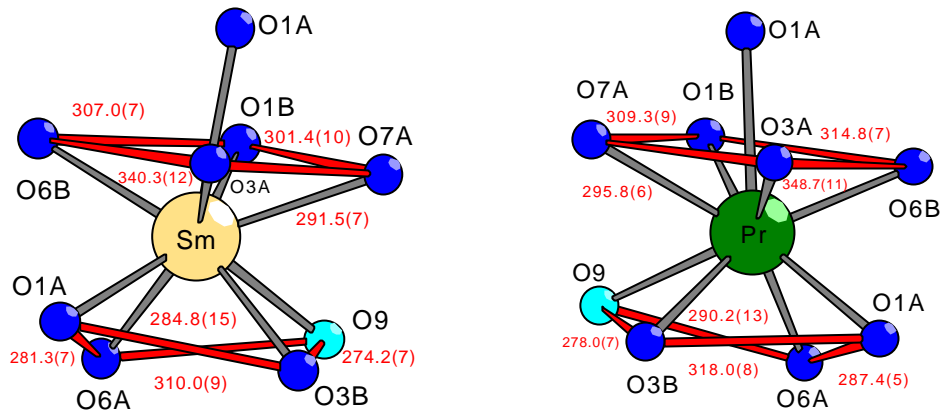


Abbildung 1: Koordinationspolyeder um die Lanthanide

Ein Sauerstoffatom gehört zum Wassermolekül (O9) (in Abbildung 1 hellblau dargestellt), die restlichen acht Sauerstoffatome stammen aus sieben Carboxylatgruppen, die in unterschiedlicher Funktion an das Lanthanid gebunden sind. Die Ln-O-Abstände liegen im Bereich von 240-259 pm für Ln = Pr und 236-277 pm für Ln = Sm.

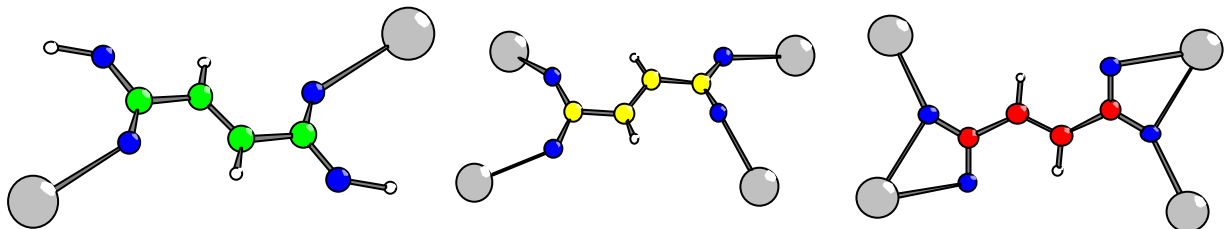


Abbildung 2: Verknüpfungsweisen der Fumarsäure und der beiden kristallographisch unterschiedlichen Fumaratanionen

Die beidseitig nicht deprotonierte Fumarsäure (in Abbildung 2 grün) bindet mit beiden Carboxylatgruppen (O7A-C7-O7B, O7A'-C7'-O7B') „unidentate“ jeweils an ein Lanthanidkation (Pr-O7A = 259,3(4) pm, Sm-O7A = 252,7(5) pm). Ein Fumaratanion (in Abbildung 2 gelb) verbrückt mit beiden Carboxylatgruppen (O3A-C3-O3B, O6A-C6-O6B) „bidentate-bridging“ jeweils zwei Lanthanidkationen in einer Kette (Sm-O3A = 236,1(5) pm, Sm-O3A = 236,1(5) pm, O6A-Sm = 241,3(5) pm, O6B-Sm = 242,0(4) pm, Pr-O3A = 240,3(4) pm, Pr-O3B = 252,5(4) pm, O6A-Pr = 246,2(4) pm, O6B-Pr = 247,3(4) pm). Das kristallographisch zweite Fumaratanion (in Abbildung 2 rot), geht eine Koordination des Typs „tridentate-bridging“ mit beiden Carboxylatgruppen (O1A-C1-O1B, O1A'-C1'-O1B') zu jeweils zwei Lanthanidkationen ein (O1A-Sm = 276,9(5) pm, O1B-Sm = 248,4(5) pm, Sm'-O1A = 243,4(5) pm, O1A-Pr = 277,3(5) pm, O1B-Pr = 254,3(4) pm, Pr'-O1A = 248,5(4) pm).

Durch diese verschiedenen Koordinationen bilden sich parallel [001] Zickzackketten aus eckenverknüpften Polyedern mit äquidistanten Lanthanidkationen ( $\text{Pr-Pr} = 470,68 \text{ pm}$ ,  $\text{Sm-Sm} = 467,88 \text{ pm}$ ). Diese Ketten werden über das Fumaratanion, das „bidentate-bridging“ (gelb in Abbildung 3) verknüpft, zu Schichten parallel [100] verbrückt. Dadurch, dass das Fumaratanion entweder höher oder tiefer liegt als die Ebene der verknüpften Lanthanidkationen, entstehen gewellte Schichten in der Nachfolge der Zickzackketten.

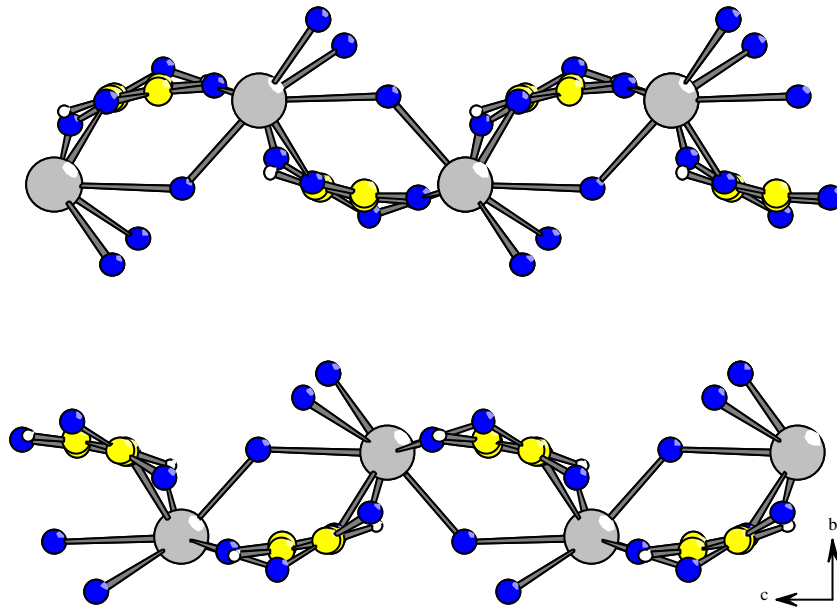


Abbildung 3: Schichten parallel [100]

Die Schichten sind  $450 \text{ pm}$  voneinander entfernt. Schaut man in Richtung [001], so ergibt sich der Anschein von Doppelreihen aus Fumaratanionen, wie in Abbildung 4 gezeigt. Dies wird noch durch die Anordnung der vier Kohlenstoffatome in einer Ebene (Torsionswinkel =  $176,66^\circ$ ) unterstützt.

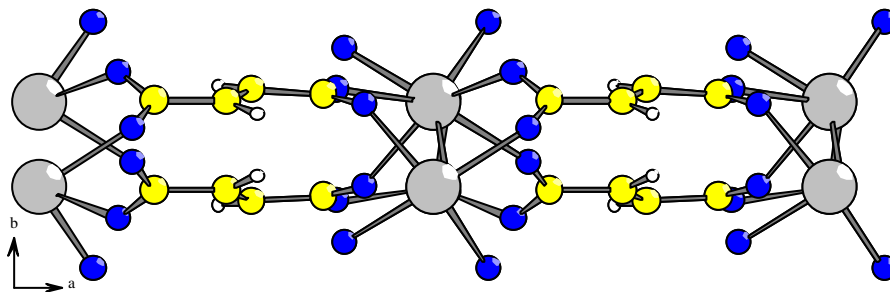


Abbildung 4: „Doppelreihen“ aus Fumarationen

Diese Schichten werden sowohl über Fumarat1 (rot), siehe Abbildung 5, in (010) als auch die Fumarsäure (grün in Abbildung 6) entlang [111] und [1-21] zu einem Raumnetz verknüpft.

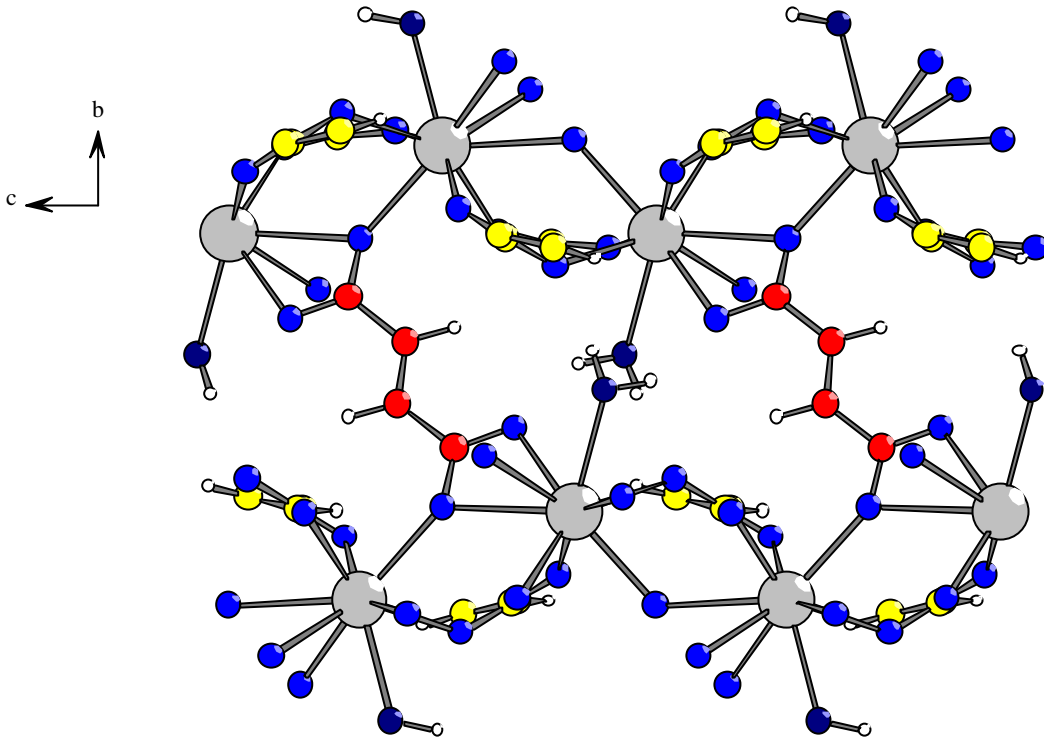


Abbildung 5: Verknüpfung der Schichten durch das zweite Fumaratanion (rot) zum Netzwerk

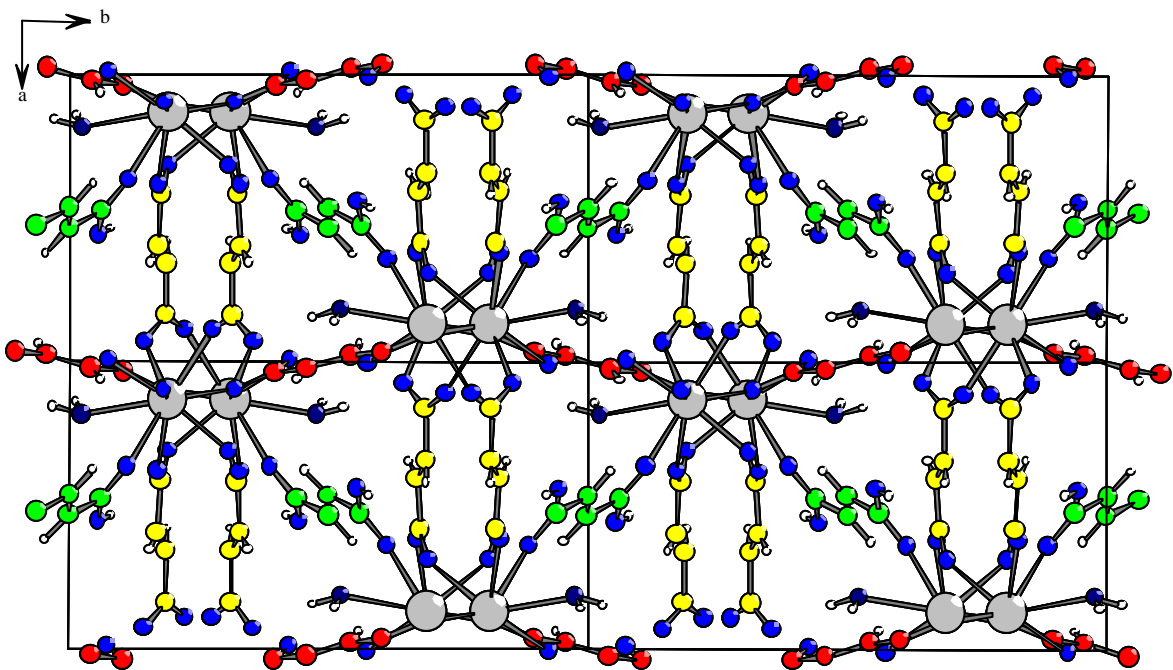


Abbildung 6: Ausschnitt von vier Elementarzellen aus der Gesamtstruktur  
(Projektion auf (001))

Das Wasserstoffbrückensystem wird zwischen dem Wasserstoffatom an O7B der Fumarsäure zu einem Carboxylatsauerstoffatom (O3B) des schichtenbildenden Fumaratanions, wie in der Differenzfourierkarte der Praseodymverbindung in Abb.7 zu sehen ist und den Wasserstoffatomen des Wassermoleküls und den zwei übrigen Carboxylatgruppen (O1B, O6A) aufgebaut.

Im Praseodymfumarat zeigt sich, dass das Wasserstoffatom der Fumarsäure nicht, wie in den Abstandstabellen angegeben, mit kurzer Bindung an O7B positioniert ist, sondern, wie der hohe festgelegte Temperaturfaktor und die große Standardabweichung der Atomkoordinaten vermuten lässt, in einer wahrscheinlich symmetrischen Wasserstoffbrücke zwischen O7B und O3B fehlgeordnet ist.

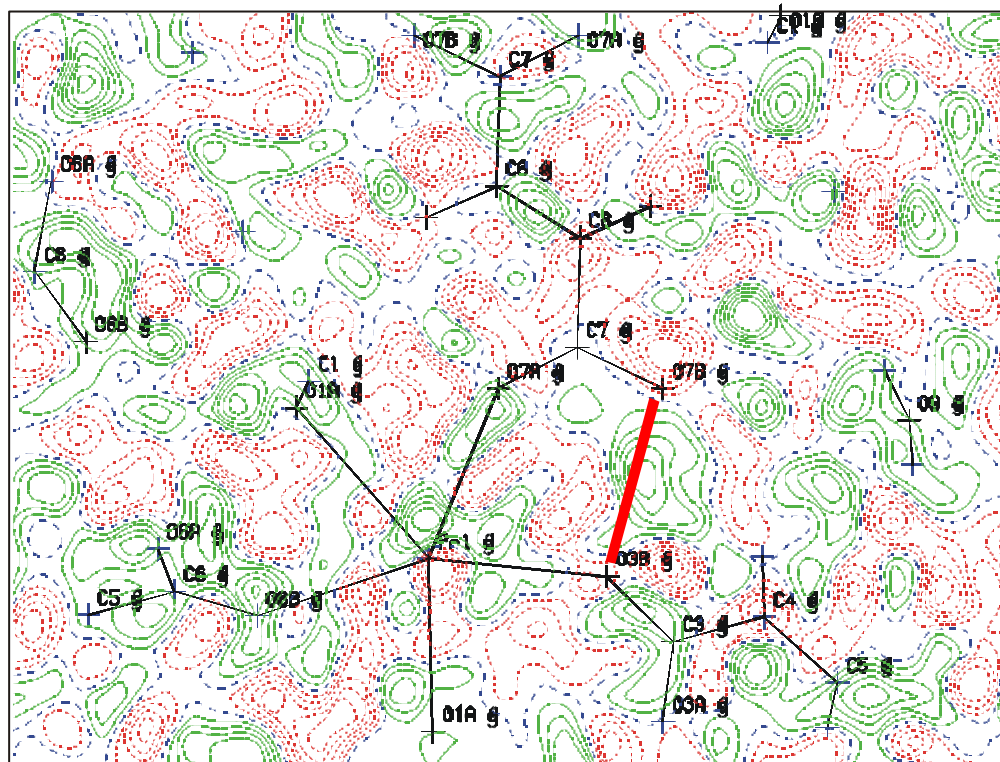


Abbildung 7: Differenzfourierkarte zur Lokalisation des Wasserstoffatoms der Fumarsäure an O7B in der Praseodymverbindung

In der Samariumverbindung zeigt sich eine Dreizentrenbindung ausgehend vom Wasserstoffatom der Fumarsäure zum Carboxylatsauerstoffatom O3B und zum Wassermolekül (O9). Die Summe der drei Winkel um H7B mit den umgebenden Sauerstoffatomen ist mit  $342^\circ$  etwas niedriger als  $360^\circ$ . Da die drei Sauerstoffatome aber eine Ebene aufspannen, aus der das Wasserstoffatom nur geringfügig ausgelenkt ist, sind die Voraussetzungen für eine Dreizentrenbindung erfüllt.

Die Bindungsverhältnisse sind in den folgenden Tabellen 9, 10 und Abbildungen 8, 9 für beide Verbindungen getrennt dargestellt.

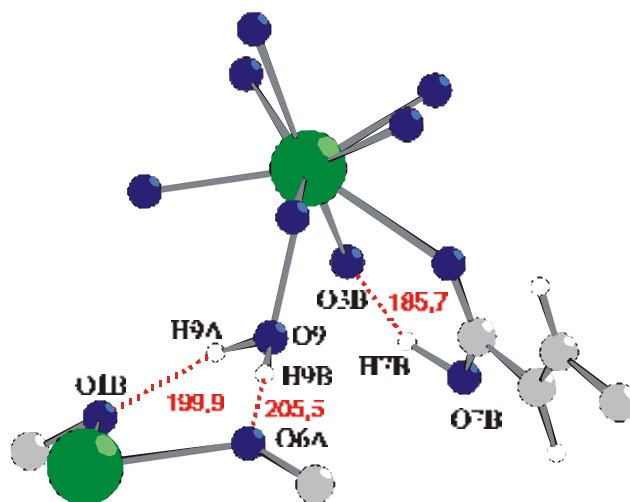


Abbildung 8: Wasserstoffbrückenbindungen in Praseodymfumarat (gestrichelt eingezeichnet)

Tabelle 9: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Praseodymverbindung

Donor — H...Akzeptor	D - H [pm]	H...A [pm]	D...A [pm]	D - H...A [°]
O7B — H7B...O3B	84,5(87)	185,7(86)	267,6(6)	162,69
O9 — H9A...O1B	93,49	199,91	281,3(6)	144,43
O9 — H9B...O6A	87,46	205,54	292,3(5)	71,60

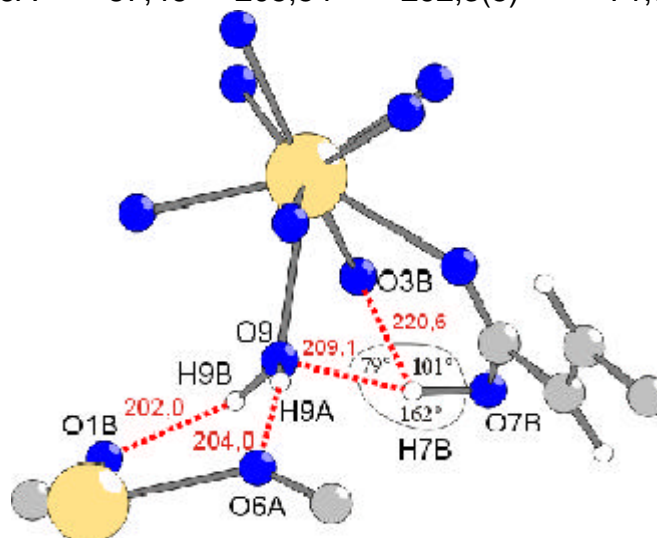
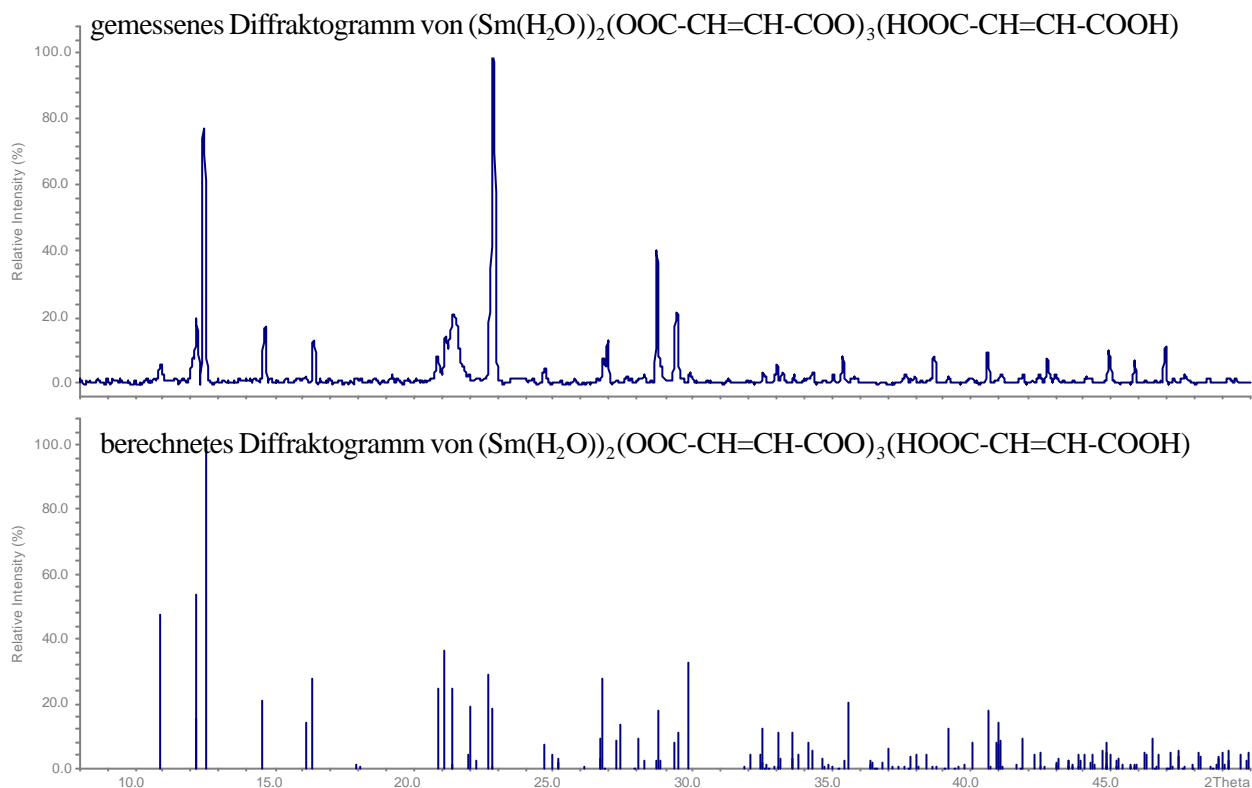


Abbildung 9: Wasserstoffbrückenbindungen im Samariumfumarat (gestrichelt eingezeichnet)

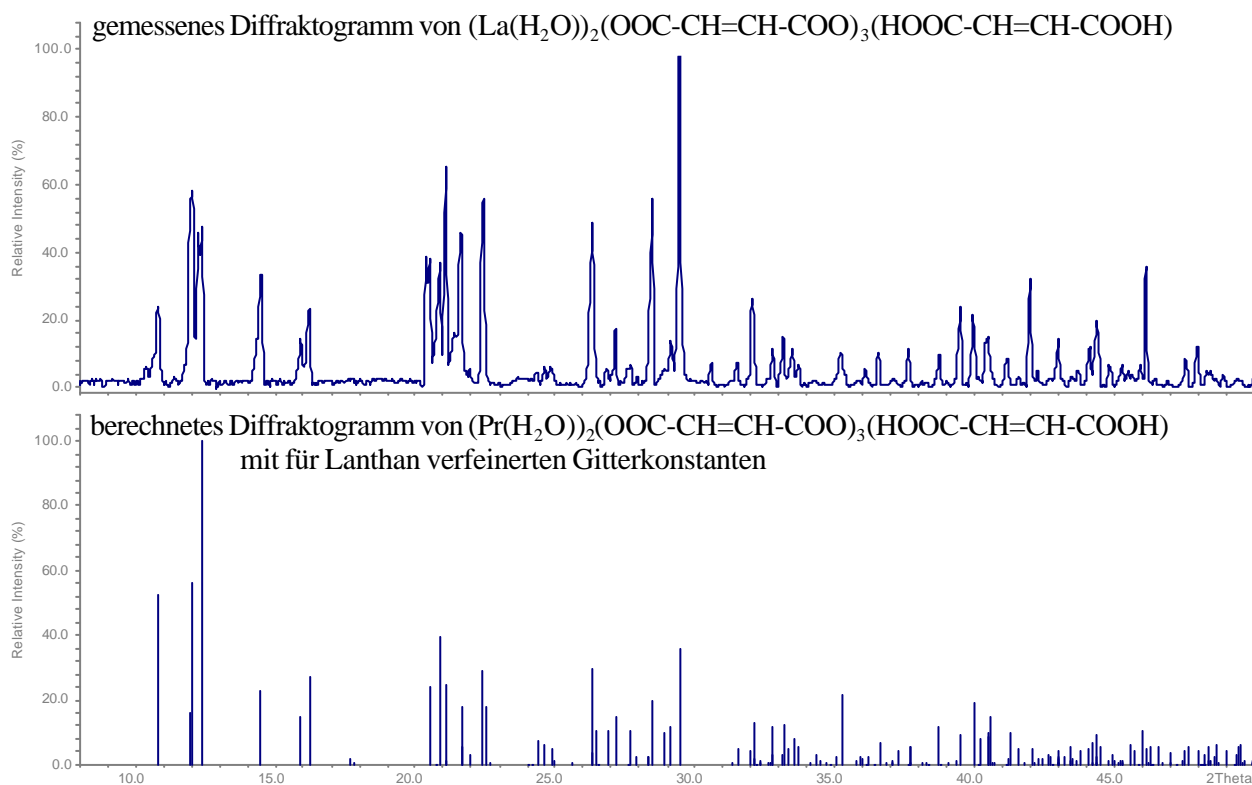
Tabelle 10: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in der Samariumverbindung

Donor — H...Akzeptor	D - H [pm]	H...A [pm]	D...A [pm]	D - H...A [°]
Dreizentrenbindung				
O7B — H7B...O3B	107,47	220,52	263,23	101,09
O7B — H7B...O9	107,47	209,15	313,00	161,71
				79,24 $\Sigma = 342,03$
O9 — H9A...O1B	91,43	201,95	281,09	143,98
O9 — H9B...O6A	94,22	204,06	293,67	158,27

Mit Hilfe des Pulverdiffraktogramms kann die Röntgenreinheit des Produkts der Samariumverbindung gezeigt werden. Die zum Teil großen Intensitätsunterschiede zwischen gemessenem und berechneten Diffraktogramm lassen sich mit der ausgeprägten Orientierung der nadelförmigen Kristallite auf dem Flächenträger erklären.



Am Pulverdiffraktogramm der Lanthanverbindung kann die Isotypie zur Praseodymverbindung gezeigt werden.





**Indizierung des Pulverdiffraktogramms von  
(La(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>(OOC-CH=CH-COO)<sub>2</sub>(HOOC-CH=CH-COOH)**

Wellenlänge [CuK<sub>α</sub>]: 154,0598 pm

2 $\Theta$ -Fenster: 0,050

2 $\Theta$ -Nullpunkt: 0,0217 (refineable)

Symmetrie: monoklin

Raumgruppe: P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14)

Final 2 $\Theta$ -Fenster: 0,050

2 $\Theta$ -Nullpunkt: -0,010(23)

**Ermittelte Zellparameter [pm]:**

Gitterkonstante a: 841,83

Gitterkonstante b: 1473,25

Gitterkonstante c: 879,03

Winkel  $\beta$ : 103,201°

**Verfeinerte Zellparameter [pm]:**

Gitterkonstante a: 840,7(11)

Gitterkonstante b: 1471,1(19)

Gitterkonstante c: 878,0(10)

Winkel  $\beta$ : 103,20(6)°

Zellvolumen [10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>]: 1057,1(32)

N	2Q[obs]	H	K	L	2Q[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	10,816	1	0	0	10,801	0,0151	24,0	8,1731	8,1845
2	12,013	0	2	0	12,023	-0,0100	59,8	7,3614	7,3553
3	12,347	1	1	0	12,366	-0,0191	46,7	7,1631	7,1521
4	14,484	-1	1	1	14,464	0,0206	33,6	6,1103	6,1190
5	15,912	0	2	1	15,883	0,0285	13,9	5,5653	5,5753
6	16,197	1	2	0	16,189	0,0085	23,1	5,4679	5,4707
7	20,494	1	2	1	20,551	-0,0577	36,9	4,3302	4,3182
8	20,870	0	3	1	20,868	0,0015	36,3	4,2530	4,2533
9	21,093	-1	0	2	21,123	-0,0297	65,6	4,2085	4,2026
10	21,630	0	1	2	21,636	-0,0060	45,9	4,1052	4,1041
11	22,431	-1	3	1	22,417	0,0140	55,7	3,9604	3,9629
12	26,329	1	1	2	26,320	0,0097	48,3	3,3822	3,3834
13	27,168	-2	1	2	27,168	0,0006	17,1	3,2796	3,2797
14	27,700	0	3	2	27,665	0,0343	6,8	3,2179	3,2218
15	28,474	-2	3	1	28,474	0,0002	55,4	3,1321	3,1321
16	28,922	2	2	1	28,900	0,0214	5,7	3,0847	3,0869
17	29,159	-2	2	2	29,165	-0,0056	13,6	3,0601	3,0595
18	29,451	1	4	1	29,477	-0,0261	100,0	3,0304	3,0278

**Indizierung des Pulverdiffraktogramms von  
(Sm(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>(OOC-CH=CH-COO)<sub>3</sub>(HOOC-CH=CH-COOH)**

Wellenlänge [CuK<sub>α</sub>]: 154,0598 pm

2θ-Fenster: 0,050

2θ-Nullpunkt: 0,0287 (refineable)

Symmetrie: monoklin

Raumgruppe: P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14)

Final 2θ-Fenster: 0,050

2θ-Nullpunkt: 0,02(4)

**Ermittelte Zellparameter [pm]:**

Gitterkonstante a: 833,46

Gitterkonstante b: 1455,11

Gitterkonstante c: 865,00

Winkel β: 103,64°

**Verfeinerte Zellparameter [pm]:**

Gitterkonstante a: 833,2(17)

Gitterkonstante b: 1455(3)

Gitterkonstante c: 864,7(21)

Winkel β: 103,64(15)°

Zellvolumen [10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>]: 1018,5(55)

N	2Q[obs]	H	K	L	2Q[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	10,893	1	0	0	10,918	-0,0255	5,9	8,1158	8,0969
2	12,185	0	2	0	12,159	0,0262	20,0	7,2579	7,2734
3	12,445	1	1	0	12,501	-0,0568	77,3	7,1070	7,0748
4	14,627	-1	1	1	14,599	0,0280	16,9	6,0510	6,0625
5	16,096	0	2	1	16,103	-0,0079	2,0	5,5022	5,4995
6	16,392	1	2	0	16,369	0,0225	13,1	5,4035	5,4109
7	20,837	1	2	1	20,863	-0,0258	8,5	4,2596	4,2544
8	21,130	0	3	1	21,137	-0,0069	13,9	4,2013	4,1999
9	21,414	-1	0	2	21,388	0,0256	21,0	4,1462	4,1511
10	22,825	2	1	0	22,782	0,0429	100,0	3,8930	3,9002
11	24,672	-1	2	2	24,674	-0,0014	4,2	3,6055	3,6053
12	25,247	-2	2	1	25,202	0,0448	0,8	3,5247	3,5309
13	28,699	-2	3	1	28,745	-0,0455	40,1	3,1081	3,1033
14	29,406	-2	2	2	29,443	-0,0371	21,5	3,0350	3,0313
15	29,889	1	4	1	29,872	0,0172	3,3	2,9870	2,9887

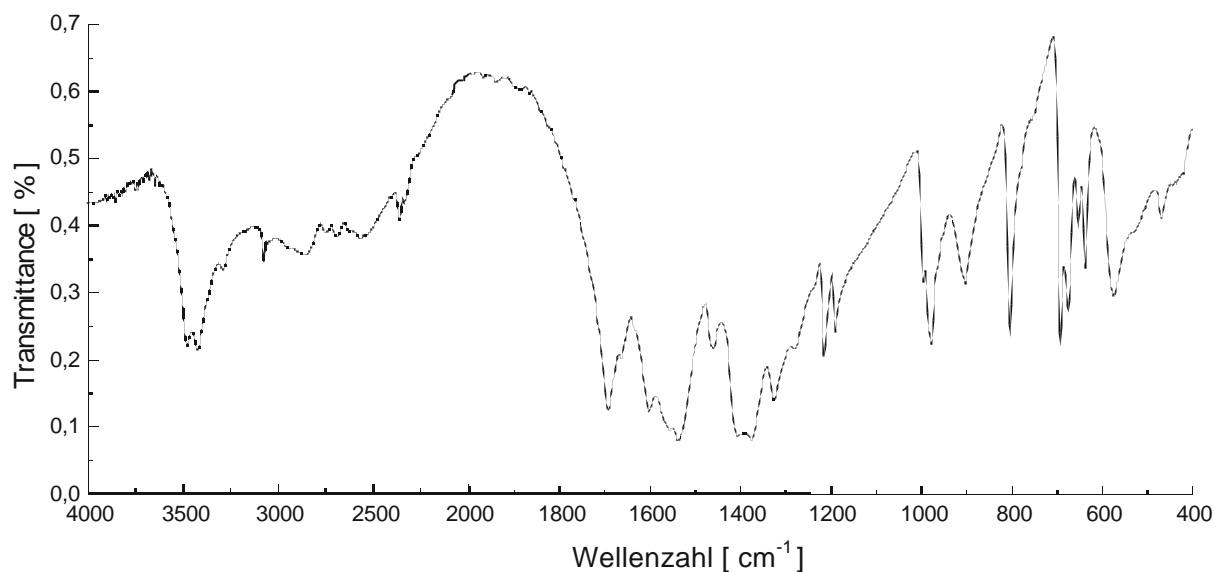


Abbildung 10: IR-Spektrum von  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO})_3(\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})$

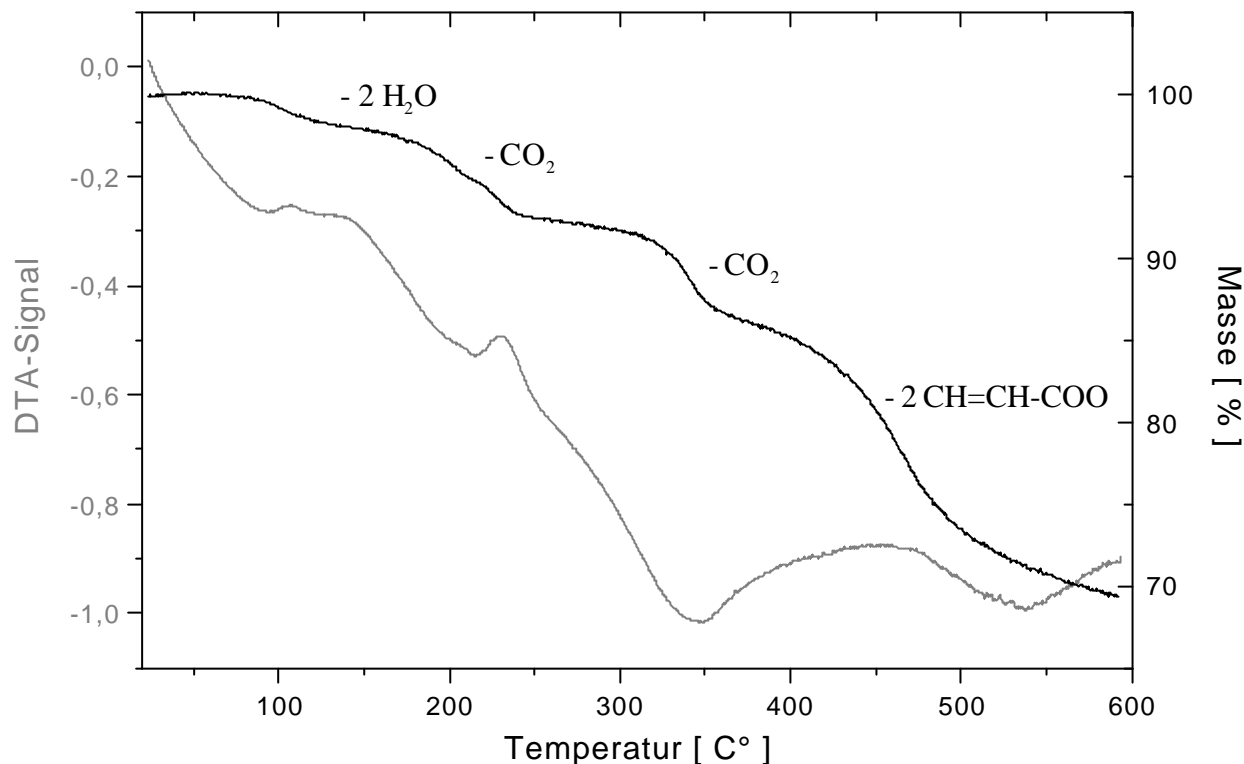
Im IR-Spektrum von  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO})_3(\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})$  beobachtet man die typischen intensiven OH-Valenzschwingungen um  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Die bei ca.  $1630\text{ cm}^{-1}$  erwartete Deformationsschwingung des Wassermoleküls fällt mit Valenzschwingungen der C-C-Doppelbindung und der asymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppen zwischen  $1650$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  zusammen. Bei  $1693\text{ cm}^{-1}$  ist darüber hinaus die Valenzschwingung der C=O-Gruppe erkennbar. Die Bandenlagen und die Zuordnung der Schwingungen sind in Tabelle 11 wiedergegeben.

Tabelle 11: Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]      Schwingung

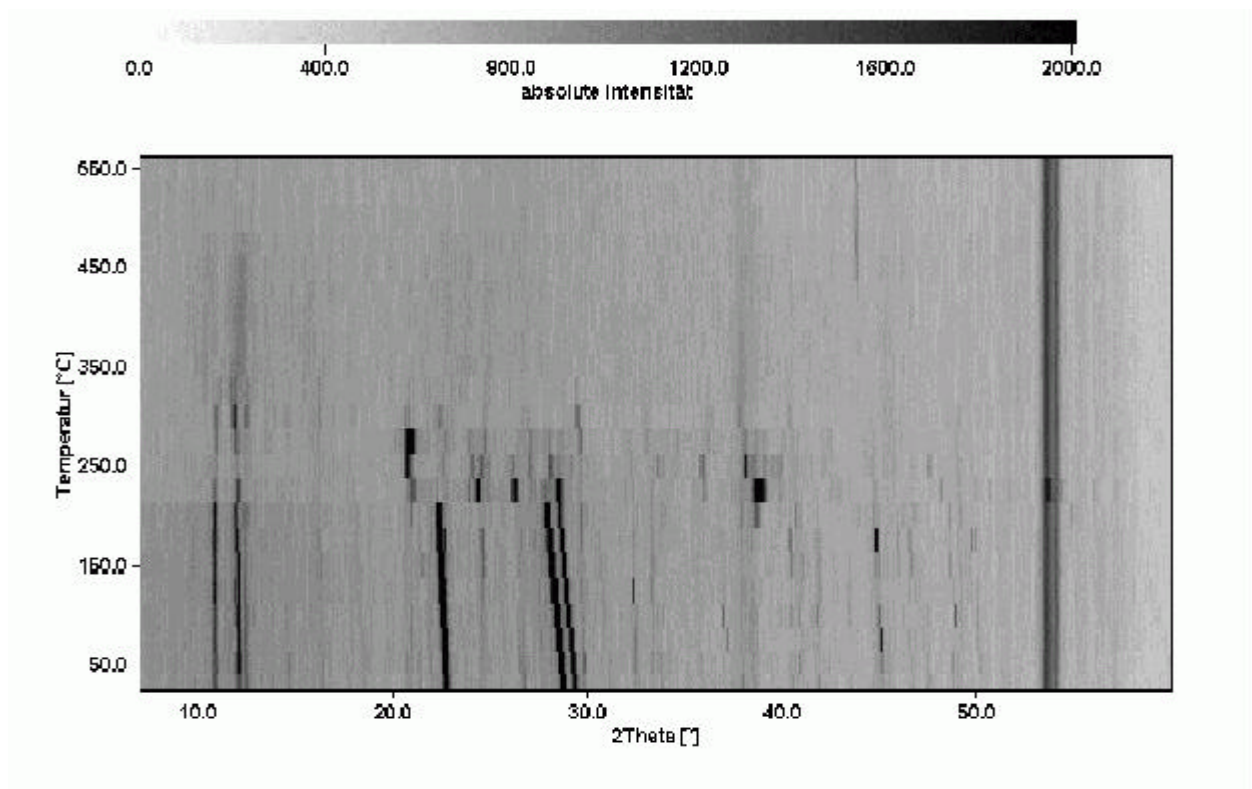
3480,4 und 3421,3	$\nu$ OH in H-Brücken
3076,1	$\nu$ CH in Alkenen
2854,5	assoziierten H-Brücken
1693,1	$\nu$ C=O
1602,1	$\nu$ C=C
1539,0	$\nu_{\text{as}}$ COO <sup>-</sup>
1458,4	$\nu_{\text{sym}}$ COO <sup>-</sup>
1375,5	$\delta$ COH gekoppelt mit $\nu$ C-O
1213,9	$\delta$ CCH
977,8	$\omega$ CH in trans-CHR=CHR
573,4	M-O

**Thermischer Abbau von  $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO})_3(\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})$** 

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens der Verbindung wurde das Gerät STA 409 der Firma Netzsch verwendet.



Die thermoanalytische Untersuchung von  $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO})_3(\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})$  mit einer Heizrate von 4 K/min unter Argonatmosphäre zeigt, daß die Verbindung bis 150 °C zunächst entwässert wird. Die Abgabe von 2 Wassermolekülen entspricht einem Masseverlust von 4,6%. Die nächsten beiden Abbauschritte mit jeweils einem  $\text{CO}_2$ -Molekül bis zu einer Temperatur von etwa 350 °C entsprechen einem Verlust von insgesamt 11,3%. Der vierte Abbauschritt ist mit der Freisetzung von zwei Molekülen Acrylsäure, die durch die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  aus Fumarsäure entsteht, zu erklären. Dies zeigt eine Massenabnahme von 18%.



Der thermische Abbau der Samariumverbindung unter Stickstoffatmosphäre zeigt die „Stabilität“ der Verbindung mit zunehmenden Gitterkonstanten bis 200 °C. Es entsteht eine neue Phase, die bis 280 °C stabil ist. Dies könnte mit Blick auf die DTA/TG-Messung der Bildung eines Fumarat-Acrylates entsprechen, das durch  $\text{CO}_2$ -Abgabe entstehen könnte. Dies ist eine Vermutung, da das Diffraktogramm mit keinem bekannten Pulverdiffraktogramm verglichen werden kann.

## Zwei Succinate

**Bernsteinsäure** (Butandisäure),  $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  [28]

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ , Molmasse 118,09 g/mol. Farblose, stark sauer schmeckende Kristalle, Dichte 1,56 g/cm<sup>3</sup>, Schmelzpunkt 185–187°C, Siedepunkt 235°C unter Bildung des Anhydrids,  $\text{pK}_{\text{s}_1} = 4,21$ ,  $\text{pK}_{\text{s}_2} = 5,64$ . In siedendem Wasser sehr, in Alkoholen und Aceton gut löslich, nicht dagegen in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Petrolether. Die Salze und Ester heißen Succinate.

Vorkommen: Als Stoffwechsel-Produkt innerhalb des Citronensäure-Zyklus, in vielen Früchten und Gemüsen, fossilen Harzen (Bernstein, hieraus 1546 von Agricola durch trockene Destillation isoliert), Hölzern, Braunkohle, Pilzen, Flechten usw..

Herstellung: Durch Hydrierung von Maleinsäure, Oxidation von 1,4-Butandiol, Oxo-Synthese von Acetylen oder durch Gärung aus Glucose.

Verwendung: Zur organischen Synthese, Herstellung von Alkyd- und Polyester-Harzen, Weichmachern, Lack-Lösungsmittel, Geschmacksstoffen. Die K-, Ca- und Mg-Salze der Bernsteinsäure sind nach dem Lebensmittelrecht als Kochsalz-Ersatz für diätetische Lebensmittel zugelassen.

## Dilanthan-trisuccinat-trihydrat

### Synthese und Kristallzucht

Bis(lanthan-monoaqua)-trisuccinat-hydrat ist isotyp zur in der Literatur veröffentlichten Praseodym-Verbindung [6].

Das Lanthansuccinat  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird hydrothermal in einem 23 ml fassenden Teflongefäß in einem Säureaufschluß-Autoklaven bei 180 °C 3 Tage zur Kristallisation gebracht. Man setzt Lanthantrichlorid-heptahydrat und Bernsteinsäure im molaren Verhältnis 1:1 ein. Das Lanthansalz und die Bernsteinsäure werden zuerst getrennt voneinander in jeweils 2 ml Wasser gelöst. Zur Bernsteinsäurelösung gibt man soviel konzentrierte Natronlauge, dass pH = 6 erreicht wird. Anschließend wird die Lanthansalzlösung zugemischt. Der resultierende pH-Wert liegt etwas unter 6.

An der Wand des Tefloneinsatzes kurz unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche entstehen vereinzelt kleine glitzernde rautenförmige farblose Kristalle.

Unter dem Polarisationsmikroskop konnte ein Einkristall mit ausreichender Qualität ausgewählt werden. Dieser wurde in ein Markröhrchen mit 0,1 mm Innendurchmesser präpariert. Anschließend konnte auf dem IPDS-II ein Intensitätsdatensatz aufgenommen werden.

### Strukturaufklärung

Die Elementarzelle wurde als monoklin innenzentriert bestimmt. Folgende Gitterkonstanten konnten bestimmt und verfeinert werden:  $a = 1774,25(14)$  pm,  $b = 804,23(7)$  pm,  $c = 1407,92(19)$  pm,  $\beta = 102,301(8)^\circ$ .

Es war zuerst nur möglich, ein Strukturmodell in der azentrischen Raumgruppe Ia zu berechnen. Nach Transformation und Ursprungsverschiebung mit Hilfe des Programm "Platon99"[26] konnte dann die Struktur in der Raumgruppe C2/c verfeinert werden. Dies ergibt einen  $\beta$ -Winkel größer 120°. Nur durch Rücktransformation und Tausch der a- gegen die c-Achse war es letztendlich möglich, die Struktur in Raumgruppe I2/a mit  $a = 1407,92(19)$  pm,  $b = 804,23(7)$  pm,  $c = 1774,25(14)$  pm,  $\beta = 102,301(8)^\circ$  zufriedenstellend zu verfeinern.

Die Schweratome konnten mit dem Programm "Shelxs" mit Hilfe der "Direkten Methoden" lokalisiert werden. Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wurden schrittweise aus den Differenzfourier-Karten eingelesen und verfeinert.

Tabelle1 : Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
 $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I2/a (Nr. 15)
Gitterkonstanten/ pm,°	a = 1407,92(91) b = 804,23(7) c = 1774,25(14) $\beta = 102,301(8)$
Zellvolumen/ $10^6 \text{ pm}^3$	1962,8(4)
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 1
Molmasse/ g/mol	2711,76
Röntgenographische Dichte/ $\text{g/cm}^3$	2,294
Kristallfarbe	farblos
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator) $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ °	$4,7 \leq 2\Theta \leq 49,98$
$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )/ $\text{mm}^{-1}$	4,085
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16$ $-9 \leq k \leq 9$ $-21 \leq l \leq 21$
F(000)	1288
Anzahl der gemessenen Reflexe	12026
Unabhängige Reflexe	1736
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	1417
$R_{\text{int}}$	0,0620
Verwendete Programmsysteme	SHELXS-97 [19] / SHELXL-97 [20]
Streufaktoren	International Tables VolC Tabelle 4.2.6.8. und 6.1.1.4 [29]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	1736 / 165
Goodness-of-fit	0,994
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0246$ ; $wR_2 = 0,0552$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0339$ ; $wR_2 = 0,0572$
Restelektronendichte / $10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	1,136 / -1,774
Extinktionskoeffizient	0,00047(7)



Tabelle 2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^*$
<b>La</b>	0,03894(2)	0,28487(3)	0,26904(1)	127(1)
<b>O1A</b>	0,1432(2)	0,2293(5)	0,1669(2)	251(8)
<b>O1B</b>	0,9456(2)	0,5176(5)	0,3145(2)	233(8)
<b>C1</b>	0,1157(3)	0,0837(6)	0,1510(2)	166(10)
<b>C2</b>	0,8487(3)	0,4841(7)	0,4101(3)	215(11)
<b>H2A</b>	0,817(4)	0,558(9)	0,440(3)	386(164) <sup>b)</sup>
<b>H2B</b>	0,903(4)	0,453(8)	0,448(3)	295(149) <sup>b)</sup>
<b>C3</b>	0,7089(3)	0,1697(7)	0,1210(3)	221(11)
<b>H3A</b>	0,719(4)	0,234(8)	0,077(3)	309(154) <sup>b)</sup>
<b>H3B</b>	0,673(5)	0,240(9)	0,147(4)	460(195) <sup>b)</sup>
<b>C4</b>	0,8108(3)	0,1345(7)	0,1691(3)	194(10)
<b>O4A</b>	0,8624(2)	0,2589(5)	0,1946(2)	292(9)
<b>O4B</b>	0,1640(2)	0,4871(5)	0,3201(2)	325(9)
<b>O5A</b>	0,0273(3)	0,2211(5)	0,4096(2)	269(8)
<b>O5B</b>	0,0137(2)	0,5168(5)	0,1721(2)	209(8)
<b>C5</b>	0,0036(3)	0,0745(7)	0,3972(2)	171(10)
<b>C6</b>	0,9934(5)	0,9577(8)	0,4614(3)	284(12)
<b>H6A</b>	0,038(5)	0,871(10)	0,460(4)	468(190) <sup>b)</sup>
<b>H6B</b>	0,939(5)	0,904(10)	0,446(4)	499(207) <sup>b)</sup>
<b>O7</b>	0,1883(3)	0,1090(7)	0,3359(2)	290(9)
<b>H7AO</b>	0,185(5)	0,019(11)	0,324(4)	342(215) <sup>b)</sup>
<b>H7BO</b>	0,240(5)	0,153(10)	0,339(4)	412(193) <sup>b)</sup>
<b>O8</b> 4e	¼	0,4921(14)	0	881(29)
<b>H8O<sup>c)</sup></b>	0,2593	0,4257	0,0503	2160(776) <sup>b)</sup>

$$* U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)] [30]$$

a) alle Teilchen ausser O8 besetzen die allgemeine Punktlage 8f

b) isotroper Temperaturfaktor für H-Atome

c) Lage aus Differenzfourier-Karte, nicht verfeinert

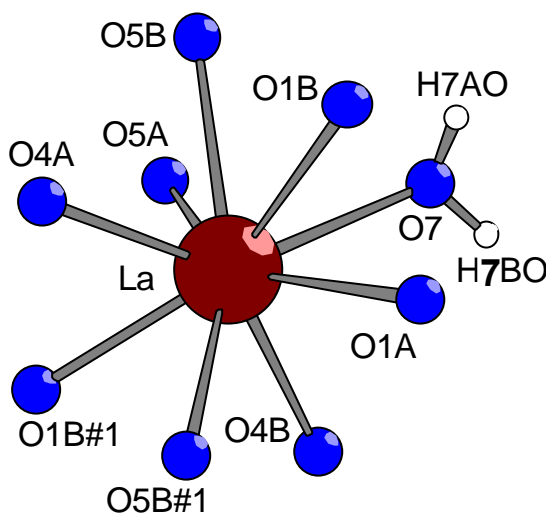
Tabelle 3: Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2$ ) für

Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:

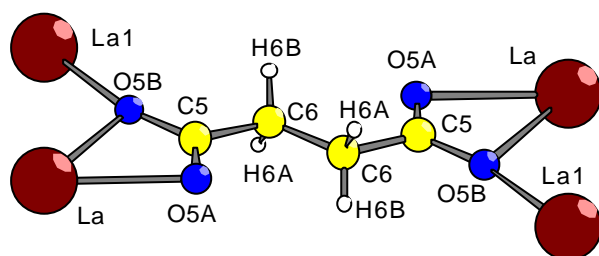
$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>La</b>	106(1)	101(2)	175(2)	8(1)	31(1)	2(1)
<b>O1A</b>	223(16)	172(22)	410(19)	3(16)	183(14)	-10(14)
<b>O1B</b>	205(16)	234(22)	290(17)	29(15)	119(14)	67(14)
<b>C1</b>	108(18)	202(30)	182(21)	40(19)	17(16)	32(18)
<b>C2</b>	169(20)	282(34)	195(23)	21(21)	47(18)	-16(20)
<b>C3</b>	137(21)	213(32)	293(25)	68(22)	9(18)	6(19)
<b>C4</b>	122(20)	214(30)	247(23)	45(21)	43(17)	3(20)
<b>O4A</b>	182(17)	211(25)	434(21)	-4(17)	-43(15)	-66(14)
<b>O4B</b>	203(17)	168(23)	542(24)	-27(18)	-60(16)	-23(15)
<b>O5A</b>	417(20)	191(22)	205(16)	-11(15)	80(14)	-36(17)
<b>O5B</b>	229(16)	238(22)	174(16)	14(14)	70(13)	53(14)
<b>C5</b>	171(20)	170(29)	170(22)	-13(19)	32(16)	13(18)
<b>C6</b>	443(33)	206(34)	209(26)	4(23)	82(22)	-48(26)
<b>O7</b>	145(18)	236(29)	466(24)	24(20)	21(15)	2(16)
<b>O8</b>	925(65)	1084(88)	631(54)	0	157(46)	0

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  
 $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

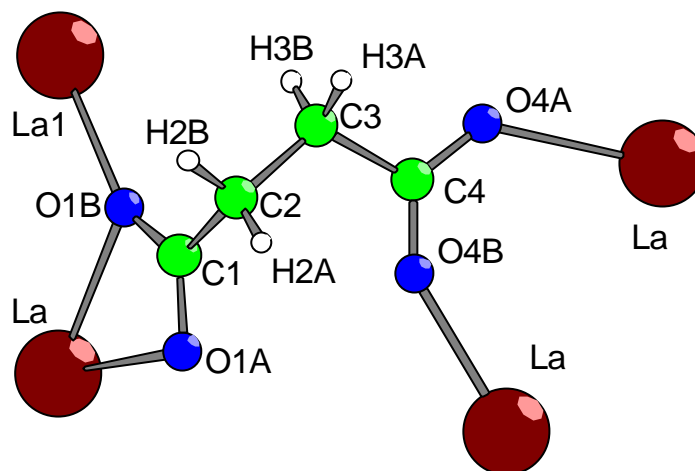


<b>La-O7-H7AO</b>	114(5)°
<b>La-O7-H7BO</b>	115(6)°
<b>H7AO-O7-H7BO</b>	116(7)°
<b>O7-H7AO</b>	75,(8) pm
<b>O7-H7BO</b>	80,(8) pm
<b>La-O4B</b>	242,6(4) pm
<b>La-O5B#1</b>	251,1(3) pm
<b>La-O1B#1</b>	251,6(3) pm
<b>La-O4A</b>	256,2(3) pm
<b>La-O5B</b>	257,3(3) pm
<b>La-O5A</b>	258,6(3) pm
<b>La-O7</b>	260,2(4) pm
<b>La-O1A</b>	260,2(3) pm
<b>La-O1B</b>	264,6(4) pm



<b>O5B-La1-O5A</b>	141,21(12)°
<b>O5B-La1-O5A</b>	50,14(11)°
<b>C5-O5A-La1</b>	95,0(3)°
<b>C5-O5B-La1</b>	153,1(3)°
<b>C5-O5B-La1</b>	94,2(3)°
<b>La1-O5B-La1</b>	110,81(11)°
<b>O5A-C5-O5B</b>	120,3(4)°
<b>O5A-C5-C6</b>	121,8(4)°
<b>O5B-C5-C6</b>	117,9(5)°
<b>C6-C6-C5</b>	113,1(6)°
<b>C6-C6-6A</b>	114(4)°
<b>C5-C6-6A</b>	105(4)°
<b>C6-C6-H6B</b>	117(5)°
<b>C5-C6-6B</b>	107(5)°
<b>H6A-C6-H6B</b>	99(7)°
<b>O5A-C5</b>	123,2(6) pm
<b>O5B-C5</b>	128,8(6) pm
<b>O5B-La1</b>	257,3(3) pm
<b>C5-C6</b>	150,7(7) pm
<b>C6-C6</b>	150,4(10) pm
<b>C6-H6A</b>	94,(8) pm
<b>C6-H6B</b>	87,(8) pm

Fortsetzung Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



<b>O1A-C1</b>	124,6(6) pm	<b>O1B-La1-O1A</b>	139,60(11)°
<b>O1B-C1</b>	127,5(5) pm	<b>O1A-La1-O1B</b>	49,04(11)°
<b>O1B-La1</b>	251,6(3) pm	<b>C1-O1A-La1</b>	97,2(3)°
<b>O1B-La</b>	264,6(4) pm	<b>C1-O1B-La1</b>	156,5(3)°
<b>C1-C2</b>	151,6(6) pm	<b>C1-O1B-La1</b>	94,3(3)°
<b>C2-C3</b>	151,6(7) pm	<b>La1-O1B-La1</b>	108,29(11)°
<b>C2-H2A</b>	97,(7) pm	<b>O1A-C1-O1B</b>	119,5(4)°
<b>C2-H2B</b>	94,(6) pm	<b>O1A-C1-C2</b>	121,6(4)°
<b>C3-C4</b>	153,2(6) pm	<b>O1B-C1-C2</b>	118,9(4)°
<b>C3-H3A</b>	97,(6) pm	<b>C1-C2-C3</b>	113,8(4)°
<b>C3-H3B</b>	94,(7) pm	<b>C1-C2-H2A</b>	109(4)°
<b>C4-O4B</b>	124,1(7) pm	<b>C3-C2-H2A</b>	115(4)°
<b>C4-O4A</b>	126,2(6) pm	<b>C1-C2-H2B</b>	108(4)°
<b>O4A-La</b>	256,2(3) pm	<b>C3-C2-H2B</b>	109(4)°
<b>O4B-C4</b>	124,1(7) pm	<b>H2A-C2-H2B</b>	100(5)°
<b>La-O4B</b>	242,6(4) pm	<b>C2-C3-C4</b>	114,6(5)°
		<b>C2-C3-H3A</b>	107(4)°
		<b>C4-C3-H3A</b>	105(3)°
		<b>C2-C3-H3B</b>	112(4)°

**Strukturbeschreibung**

$(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet ein dreidimensional verknüpftes Netzwerk. Das Lanthanatom ist neben einem Wasser (O7) von acht Sauerstoffatomen koordiniert, die Bestandteile von sechs verschiedenen Succinatanionen sind. Die La-O-Abstände liegen im Bereich von 242-265 pm. Es resultiert ein  $\text{LaO}_8(\text{H}_2\text{O})$ -Polyeder, den man als verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Prisma beschreiben kann.

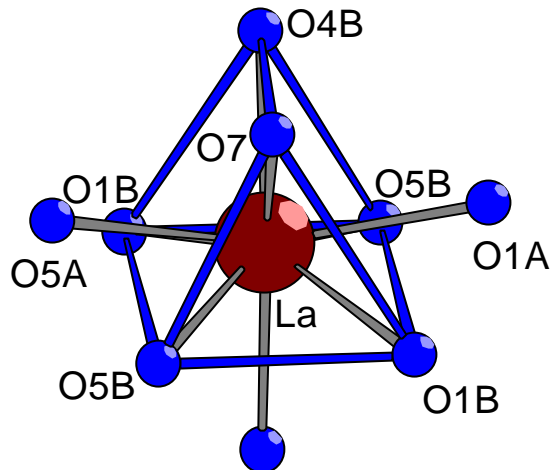


Abbildung 1: Koordination um das Lanthanatom

Entlang  $[010]$  bilden sich Zickzackketten aus äquidistanten kantenverknüpften Polyedern (La-La = 418,4 pm). Die Verknüpfung erfolgt jeweils über eine Kante der Dreiecksstirnflächen der Prismen.

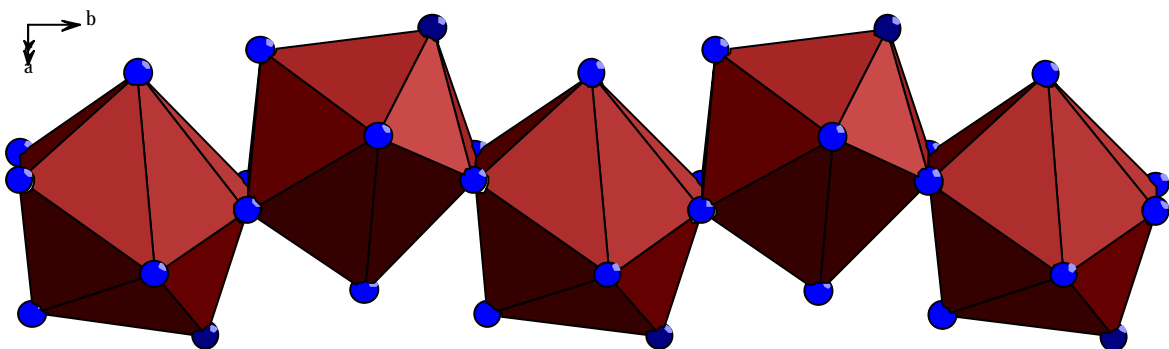


Abbildung 2: Zickzackkette entlang  $[010]$

Die Ketten werden durch eines der zwei kristallographisch unterschiedlichen Succinatanionen, das in den Abbildungen grün dargestellt ist, parallel [110] zu Schichten verbrückt. Das Succinatanion verbindet mit der ersten Carboxylatgruppe (O1A-C1-O1B) in einer Kette zwei Lanthanatome “tridentate-bridging” (La1-O1A = 260,2(3) pm, La1-O1B = 264,6(4) pm, La2-O1B = 251,6(3) pm) in der gegenüberliegenden Kette mit der zweiten Carboxylatgruppe (O4A-C4-O4B) zwei Lanthanatome “Z,Z-bidentate-bridging” (La1-O4B = 242,6(4) pm, La2-O4A = 256,2(3) pm).

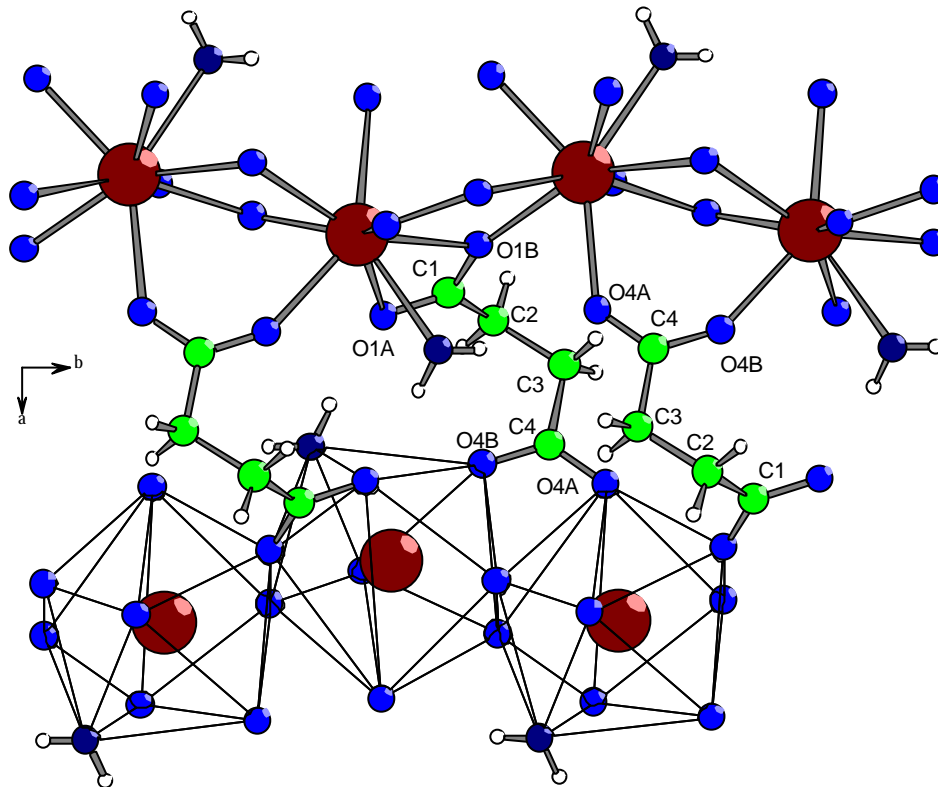


Abbildung 3: Verknüpfung der Ketten durch das Succinatanion 1

In diesem Succinatanion liegen die drei Kohlenstoffatome C1-C2-C3 in einer Ebene, das vierte C4 ist mit einem Torsionswinkel von  $72,44^\circ$  aus der Ebene herausgedreht. Durch diese Konformation bilden sich parallel zu den Ketten Kanäle mit rautenförmigem Querschnitt. Diese Kanäle sind aber zu klein (Diagonale = 600 pm), um mit etwas gefüllt zu werden.

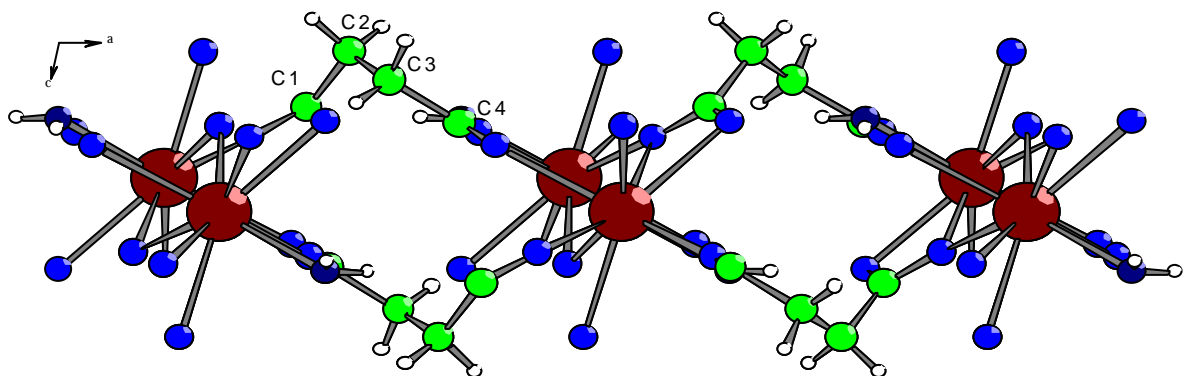


Abbildung 4: Ausschnitt einer Schicht mit Blick auf (010)

Die Schichten werden parallel [001] durch das kristallographisch zweite Succinatanion, das in den Abbildungen gelb dargestellt ist, zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Im Zentrum des Moleküls liegt auf  $0, \frac{1}{2}, 0$  ein Inversionszentrum, das beide Molekülhälften aufeinander abbildet. Dieses Succinatanion verbindet mit beiden Carboxylatgruppen (O5A-C5-O5B, O5A'-C5'-O5B') in jeweils einer Kette zwei Lanthanatome "tridentate-bridging" (La1-O5A = 258,6(3) pm, La1-O5B = 257,3(3) pm, La2-O5B = 251,1(3) pm). Alle vier Kohlenstoffatome C5-C6-C6'-C5' des Succinatanions liegen in einer Ebene, so daß die Länge des Succinatanions (507,51 pm) die Abstände zwischen den Schichten bestimmt (O5B-O5A' = 507,51 pm, La-La = 965,37 pm, O7-O7 = 571,14 pm).

Durch diese Verknüpfung entstehen zwischen den Schichten Kanäle parallel [010], deren Querschnitt mit der Sesselkonformation eines Cyclohexanrings zu beschreiben ist. In diese Kanäle ist pro Formeleinheit ein Wassermolekül (O8), das auf der zweizähligen Achse  $[\frac{1}{4} y 0]$  liegt, eingelagert.

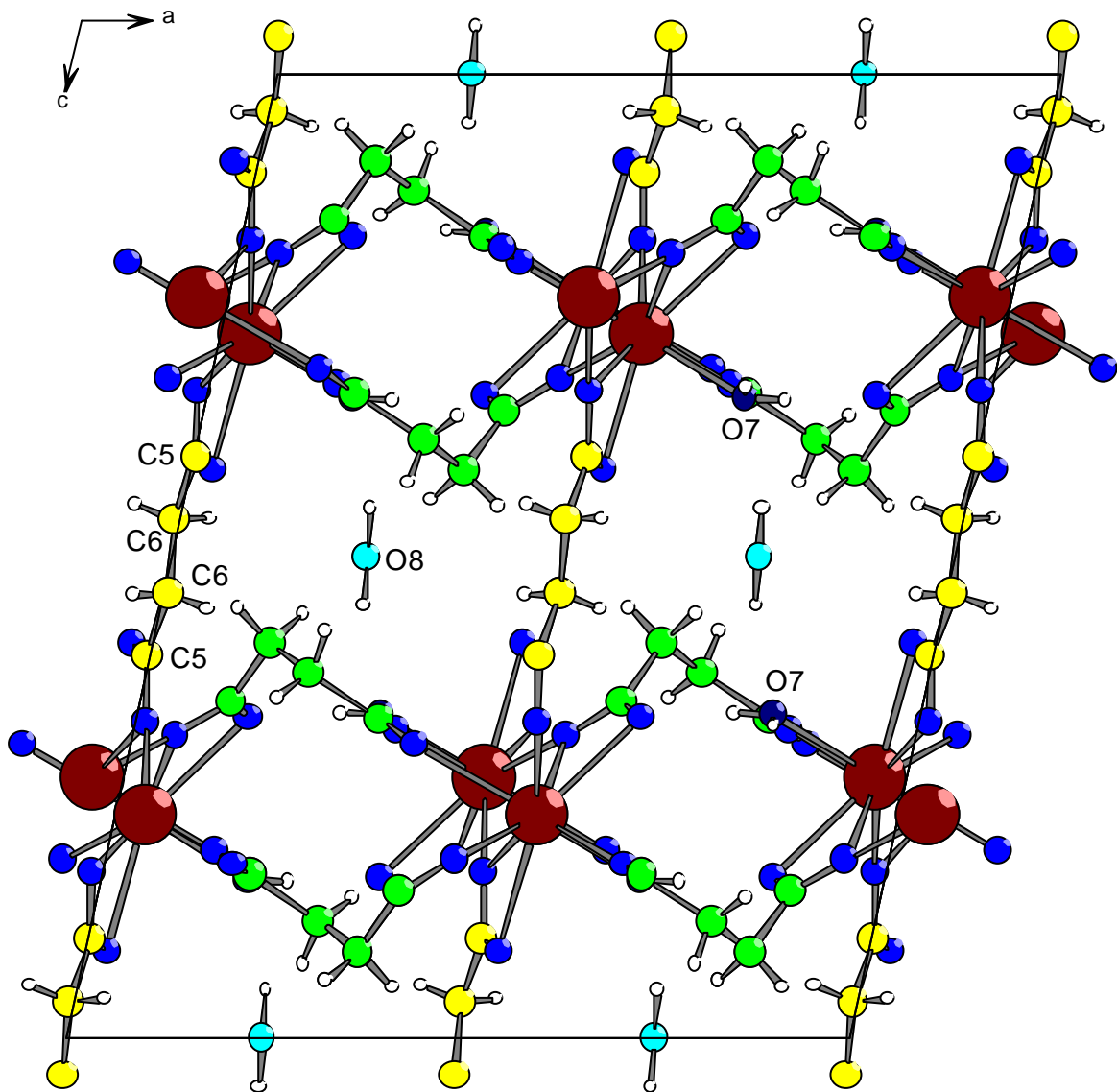


Abbildung 5: Elementarzelle mit Blick auf [010]

Die beiden Wassermoleküle O7, O8 bilden Wasserstoffbrückenbindungen zum jeweils anderen Wassermolekül und zu Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen aus.

Donor—H...Akzeptor	D—H [pm]	H...A [pm]	D...A [pm]	D—H...A [°]
O7—H7OB...O1A	78,21	193,68	271,58	173,94
O7—H7OA...O4A	75,39	219,55	292,54	163,20
O8—H8O...O7	102,88	201,60	297,13	153,30

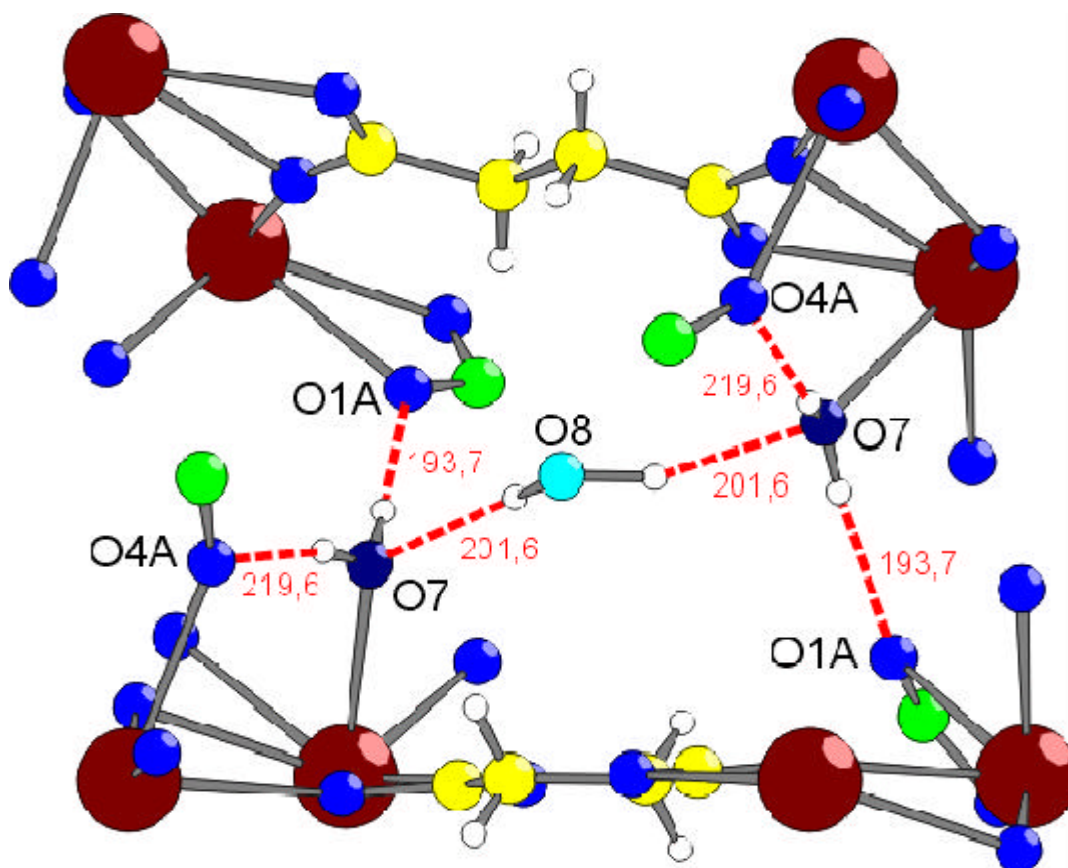


Abbildung 6: Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem



## Bis(praseodym-monoaqua)-trisuccinat

### Synthese und Kristallzüchtung

Das Praseodymsuccinat  $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)_3$  wird hydrothermal in einem 23 ml-Teflongefäß in einem Säureaufschluß-Autoklaven bei 180 °C 10 Stunden zur Kristallisation gebracht. Man setzt Praseodymtrichlorid-heptahydrat und Bernsteinsäure im molaren Verhältnis 1:1 ein. Das Praseodymsalz und die Bernsteinsäure werden zuerst getrennt voneinander in jeweils 2 ml Wasser gelöst. Zur Bernsteinsäurelösung gibt man soviel konzentrierte Natronlauge, dass pH = 5 erreicht wird. Anschließend wird die Praseodymsalzlösung zugefügt.

An der Wand des Tefloneinsatzes kurz unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche entstehen vereinzelt kleine glitzernde rautenförmige grüne Kristalle.

Unter dem Polarisationsmikroskop konnte ein Einkristall mit ausreichender Qualität ausgewählt werden. Dieser wurde in ein Markröhrchen mit 0,1 mm Innendurchmesser präpariert. Anschließend konnte auf dem IPDS-I ein Intensitätsdatensatz aufgenommen werden.

### Strukturaufklärung

Die Elementarzelle wurde als triklin bestimmt. Folgende Gitterkonstanten konnten verfeinert werden:  $a = 789,9(1)$  pm,  $b = 814,7(1)$  pm,  $c = 1426,8(2)$  pm,  $\alpha = 96,86(2)^\circ$ ,  $\beta = 97,00(2)^\circ$ ,  $\gamma = 103,50(2)^\circ$ ,  $V = 875,718 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> (genau um das Volumen für ein Wassermolekül kleiner als bei dem vorhergehenden Bis(lanthan-monoaqua)-trisuccinat-hydrat

In der Raumgruppe P-1, (Nr. 2), konnten die Schweratome mit dem Programm "Shelxs" mit Hilfe der "Direkten Methoden" lokalisiert werden. Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wurden schrittweise aus den Differenzfourier-Karten eingelesen und verfeinert. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle mussten mit dem Befehl "AFIX" an der aus der Differenzfourier-Karte ermittelten Position "festgehalten" werden. Die abschließenden R-Werte sind:  $R_1 = 0,0406$  für alle 3887 Reflexe,  $wR_2 = 0,0618$ ,  $\text{GooF} = 0,984$ .

Tabelle1 : Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
 $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)_3$

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)
Gitterkonstanten/ pm, <sup>°</sup>	a = 789,94(13) b = 814,65(13) c = 1426,8(2) $\alpha = 96,86(2)$ $\beta = 97,00(2)$ $\gamma = 103,50(2)$
Zellvolumen/ 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	875,7(2)
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 1
Molmasse/ g/mol	1331,88
Röntgenographische Dichte/ g/cm <sup>3</sup>	2,526
Kristallfarbe	grün
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K <sub><math>\alpha</math></sub> (Graphit-Monochromator) $\lambda = 71,073$ pm
Scan-Modus	100 Bilder in 2 <sup>°</sup> -Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ °	$5,36 \leq 2\theta \leq 50,00$
$\mu$ (MoK <sub><math>\alpha</math></sub> )/ mm <sup>-1</sup>	5,289
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 9$ $-16 \leq l \leq 16$
F(000)	636
Anzahl der gemessenen Reflexe	7008
Unabhängige Reflexe	2904
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	2276
R <sub>int</sub>	0,0415
Verwendete Programmsysteme	SHELXS-97 [19] / SHELXL-97 [20]
Streufaktoren	International Tables Vol C Tabelle 4.2.6.8 und 6.1.1.4 [29]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	2904 / 308
Goodness-of-fit	0,866
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0,0189; wR <sub>2</sub> = 0,0365
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0,0293; wR <sub>2</sub> = 0,0380
Restelektronendichte	0,642 / -0,749

Tabelle 2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)_3$

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^*$
<b>Pr1</b>	0,4091(1)	0,5111(1)	0,29686(1)	96(1)
<b>Pr2</b>	0,8699(1)	0,4298(1)	0,21003(1)	97(1)
<b>O1A</b>	0,4426(4)	0,2871(4)	0,40113(19)	187(7)
<b>O1B</b>	0,6562(3)	0,3454(4)	0,31733(19)	157(7)
<b>C1</b>	0,5878(5)	0,2658(6)	0,3816(3)	117(9)
<b>C2</b>	0,6764(6)	0,1465(6)	0,4286(3)	172(10)
<b>H2A</b>	0,674(6)	0,057(7)	0,385(3)	220(103) <sup>b)</sup>
<b>H2B</b>	0,607(7)	0,097(8)	0,472(4)	440(160) <sup>b)</sup>
<b>C3</b>	0,8662(5)	0,2252(6)	0,4769(3)	141(9)
<b>H3A</b>	0,919(7)	0,133(7)	0,498(4)	360(150) <sup>b)</sup>
<b>H3B</b>	0,935(7)	0,298(7)	0,439(4)	340(150) <sup>b)</sup>
<b>C4</b>	0,1189(5)	0,6465(6)	0,4331(3)	141(9)
<b>O4A</b>	0,2486(4)	0,5862(5)	0,4228(2)	220(8)
<b>O4B</b>	0,9754(4)	0,6081(4)	0,37436(19)	188(7)
<b>O5A</b>	0,1185(4)	0,2979(4)	0,2712(2)	164(7)
<b>O5B</b>	0,8603(4)	0,1225(4)	0,2236(3)	311(8)
<b>C5</b>	0,0179(5)	0,1462(6)	0,2586(3)	156(10)
<b>C6</b>	0,0879(6)	0,0008(6)	0,2866(3)	205(10)
<b>H6A</b>	0,167(7)	0,034(7)	0,344(4)	380(160) <sup>b)</sup>
<b>H6B</b>	0,989(7)	0,923(7)	0,300(4)	350(150) <sup>b)</sup>
<b>C7</b>	0,1790(7)	0,9303(7)	0,2079(3)	236(11)
<b>H7A</b>	0,282(7)	0,024(8)	0,200(4)	400(150) <sup>b)</sup>
<b>H7B</b>	0,098(7)	0,909(8)	0,156(4)	380(160) <sup>b)</sup>
<b>C8</b>	0,2523(6)	0,7855(6)	0,2370(3)	174(10)
<b>O8A</b>	0,3954(4)	0,8173(4)	0,2902(2)	294(8)
<b>O8B</b>	0,1645(4)	0,6295(4)	0,2067(2)	175(7)

Fortsetzung Tabelle 2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [pm<sup>2</sup>]  
für (Pr(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> <sup>*</sup>
<b>O9A</b>	0,3532(4)	0,3366(5)	0,1360(2)	244(8)
<b>O9B</b>	0,6031(4)	0,2759(5)	0,1028(2)	257(8)
<b>C9</b>	0,4406(5)	0,2594(6)	0,0843(3)	147(9)
<b>C10</b>	0,6565(5)	0,8606(6)	0,0047(3)	140(9)
<b>H10A</b>	0,782(6)	0,874(6)	0,008(3)	160(110) <sup>b)</sup>
<b>H10B</b>	0,644(6)	0,969(7)	0,999(3)	170(120) <sup>b)</sup>
<b>C11</b>	0,5965(6)	0,7995(6)	0,0957(3)	142(9)
<b>H11A</b>	0,612(6)	0,888(7)	0,141(3)	180(120) <sup>b)</sup>
<b>H11B</b>	0,482(7)	0,748(7)	0,079(3)	300(140) <sup>b)</sup>
<b>C12</b>	0,6943(5)	0,6811(6)	0,1364(3)	146(10)
<b>O12A</b>	0,6602(4)	0,6294(4)	0,21532(19)	169(7)
<b>O12B</b>	0,8105(4)	0,6324(5)	0,0962(2)	287(8)
<b>O13</b>	0,6556(5)	0,6858(5)	0,4212(2)	228(8)
<b>H13B</b>	0,7352(85)	0,6678(102)	0,4206(49)	627(260) <sup>b)</sup>
<b>H13A<sup>c)</sup></b>	0,6376	0,6970	0,4721	424(182) <sup>b)</sup>
<b>O14</b>	0,9970(5)	0,3279(5)	0,0661(2)	357(10)
<b>H14A<sup>c)</sup></b>	0,0884	0,3139	0,0534	800(300) <sup>b)</sup>
<b>H14B<sup>c)</sup></b>	0,9710	0,3585	0,0220	400(200) <sup>b)</sup>

$$* U_{eq} = 1/3 [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}cb^*c^*\cos\alpha] [30]$$

a) alle Teilchen besetzen die allgemeine Punktlage 2i

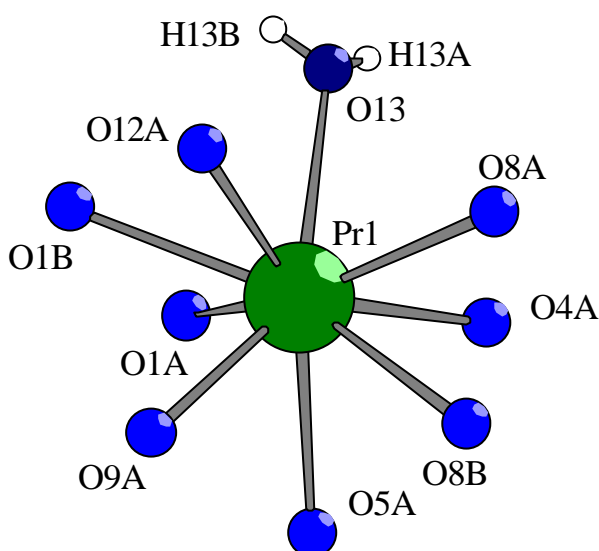
b) isotroper Temperaturfaktor für H-Atome

c) Lage aus Differenzfourier-Karte, nicht verfeinert

Tabelle 3: Anisotrope Temperaturfaktoren [pm<sup>2</sup>] für (Pr(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

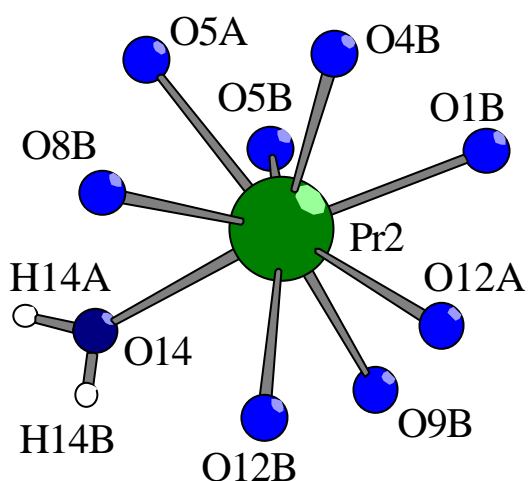
Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Pr1</b>	68(1)	126(2)	101(1)	4(1)	10(1)	48(1)
<b>Pr2</b>	68(1)	139(2)	99(1)	21(1)	11(1)	55(1)
<b>O1A</b>	120(14)	302(20)	174(14)	87(13)	49(11)	85(13)
<b>O1B</b>	144(14)	176(18)	166(14)	64(13)	41(11)	41(13)
<b>C1</b>	108(19)	132(24)	72(17)	-37(16)	-11(15)	-11(17)
<b>C2</b>	182(22)	119(26)	183(22)	31(20)	-32(18)	0(19)
<b>C3</b>	122(20)	192(26)	101(19)	-20(18)	-12(16)	59(19)
<b>C4</b>	174(21)	163(24)	90(18)	58(17)	51(16)	15(18)
<b>O4A</b>	145(15)	354(22)	172(15)	-63(14)	23(12)	136(14)
<b>O4B</b>	118(15)	290(21)	134(14)	-44(13)	-25(12)	67(14)
<b>O5A</b>	136(14)	121(17)	244(15)	61(13)	-17(12)	55(13)
<b>O5B</b>	171(16)	173(21)	544(22)	25(17)	-72(15)	32(15)
<b>C5</b>	148(21)	162(26)	176(20)	20(18)	38(16)	68(19)
<b>C6</b>	242(24)	153(26)	250(24)	71(20)	29(20)	92(21)
<b>C7</b>	316(26)	177(28)	252(24)	80(21)	53(21)	108(23)
<b>C8</b>	223(23)	152(25)	198(21)	40(18)	129(18)	92(20)
<b>O8A</b>	180(16)	171(20)	490(21)	10(16)	-65(15)	43(14)
<b>O8B</b>	159(14)	132(18)	252(15)	48(13)	17(12)	72(13)
<b>O9A</b>	174(16)	342(23)	208(15)	-94(15)	58(13)	103(15)
<b>O9B</b>	113(15)	382(24)	227(16)	-98(15)	-75(12)	94(15)
<b>C9</b>	194(22)	128(24)	123(19)	41(17)	23(16)	39(19)
<b>C10</b>	132(21)	132(26)	159(20)	30(18)	21(16)	34(18)
<b>C11</b>	134(22)	162(26)	122(20)	-4(19)	-12(16)	54(19)
<b>C12</b>	126(20)	167(30)	122(19)	11(18)	-13(16)	11(18)
<b>O12A</b>	201(15)	180(18)	172(14)	77(13)	64(12)	94(13)
<b>O12B</b>	303(18)	464(25)	281(17)	251(17)	175(14)	305(17)
<b>O13</b>	207(16)	288(21)	156(15)	-24(13)	34(12)	67(15)
<b>O14</b>	287(20)	555(29)	209(18)	-67(18)	89(15)	105(18)

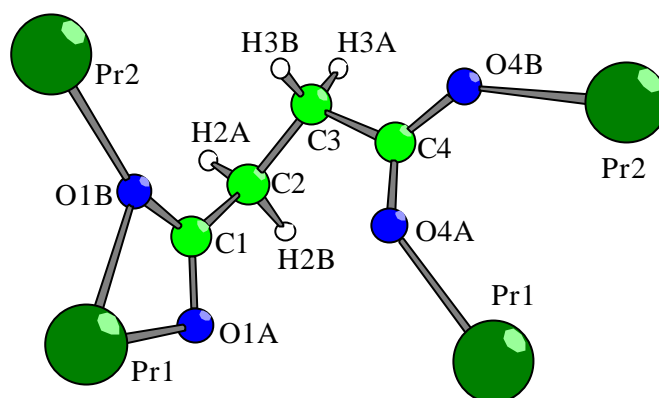
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)_3$ 

<b>Pr1-O4A</b>	242,2(3) pm
<b>Pr1-O12A</b>	248,1(3) pm
<b>Pr1-O9A</b>	248,3(3) pm
<b>Pr1-O5A</b>	249,0(3) pm
<b>Pr1-O1A</b>	252,8(3) pm
<b>Pr1-O8A</b>	253,5(4) pm
<b>Pr1-O8B</b>	262,3(3) pm
<b>Pr1-O1B</b>	262,7(3) pm
<b>Pr1-O13</b>	250,4(3) pm
<b>O13-H13B</b>	68,(7) pm
<b>O13-H13A</b>	75,64 pm
<b>Pr1-O13-H13B</b>	116,6°
<b>Pr1-O13-H13A</b>	117,21°
<b>H13A-O13-H13B</b>	109,27°

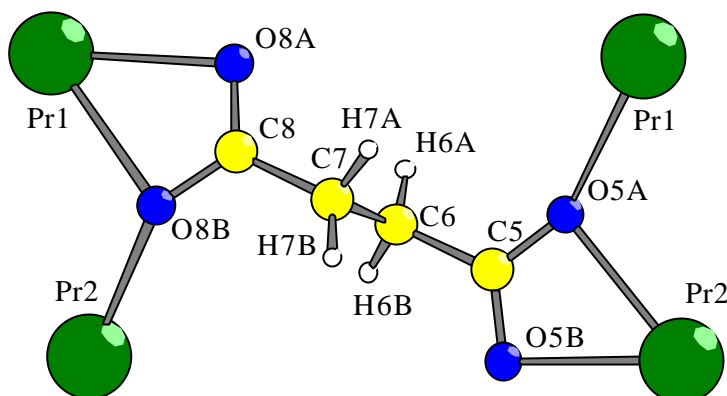
<b>Pr2-O9B</b>	242,5(3) pm
<b>Pr2-O1B</b>	245,1(3) pm
<b>Pr2-O8B</b>	251,8(3) pm
<b>Pr2-O5B</b>	251,8(4) pm
<b>Pr2-O12B</b>	253,0(3) pm
<b>Pr2-O4B</b>	253,9(3) pm
<b>Pr2-O5A</b>	256,1(3) pm
<b>Pr2-O12A</b>	257,9(3) pm
<b>Pr2-O14</b>	253,0(3) pm
<b>H14A-O14</b>	79,5(4) pm
<b>O14-H14B</b>	72,82 pm
<b>Pr2-O14-H14B</b>	116,0°
<b>H14A-O14-Pr2</b>	138,77(2)°
<b>H14B-O14-H14A</b>	96,16(3)°



Fortsetzung Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)_3$



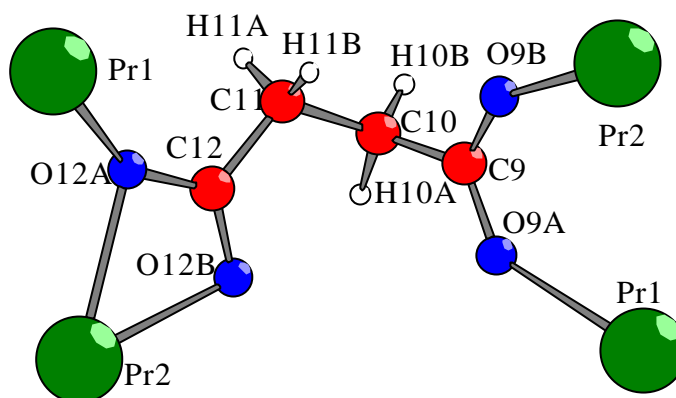
<b>Pr2-O1B</b>	245,1(3) pm	<b>O1A-Pr1-O1B</b>	50,00(8)°
<b>Pr1-O1B</b>	262,7(3) pm	<b>C1-O1A-Pr1</b>	98,6(2)°
<b>Pr1-O1A</b>	252,8(3) pm	<b>C1-O1B-Pr2</b>	157,1(3)°
<b>O1A-C1</b>	125,8(5) pm	<b>C1-O1B-Pr1</b>	93,1(2)°
<b>O1B-C1</b>	128,5(5) pm	<b>Pr2-O1B-Pr1</b>	109,72(11)°
<b>C1-C2</b>	149,7(7) pm	<b>O1A-C1-O1B</b>	118,1(4)°
<b>C2-H2A</b>	88(5) pm	<b>O1A-C1-C2</b>	121,5(4)°
<b>C2-H2B</b>	95(5) pm	<b>O1B-C1-C2</b>	120,4(4)°
<b>C2-C3</b>	152,6(6) pm	<b>C1-C2-C3</b>	115,1(4)°
<b>C3-H3A</b>	99(6) pm	<b>C4-C3-C2</b>	113,2(4)°
<b>C3-H3B</b>	96(5) pm	<b>O4A-C4-O4B</b>	124,8(4)°
<b>C3-C4</b>	153,0(6) pm	<b>O4A-C4-C3</b>	117,4(4)°
<b>C4-O4A</b>	125,1(5) pm	<b>O4B-C4-C3</b>	117,8(4)°
<b>C4-O4B</b>	127,5(5) pm	<b>C4-O4A-Pr1</b>	138,9(3)°
<b>Pr1-O4A</b>	242,2(3) pm	<b>C4-O4B-Pr2</b>	134,6(3)°
<b>Pr2-O4B</b>	253,9(3) pm	<b>C1-C2-H2A</b>	107(3)°
		<b>C3-C2-H2A</b>	110(3)°
		<b>C1-C2-H2B</b>	108(4)°
		<b>C3-C2-H2B</b>	113(3)°
		<b>H2A-C2-H2B</b>	103(4)°
		<b>C2-C3-H3A</b>	110(3)°
		<b>C4-C3-H3A</b>	106(3)°
		<b>C2-C3-H3B</b>	115(3)°
		<b>C4-C3-H3B</b>	100(3)°
		<b>H3A-C3-H3B</b>	112(4)°

Fortsetzung Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)_3$ 

<b>Pr1-O5A</b>	249,0(3) pm	<b>O5B-Pr2-O5A</b>	50,71(10)°
<b>Pr2-O5A</b>	256,1(3) pm	<b>C5-O5A-Pr1</b>	154,2(3)°
<b>Pr2-O5B</b>	251,8(4) pm	<b>C5-O5A-Pr2</b>	93,7(2)°
<b>O5A-C5</b>	128,2(5) pm	<b>Pr1-O5A-Pr2</b>	110,88(11)°
<b>O5A-Pr2</b>	256,1(3) pm	<b>C5-O5B-Pr2</b>	96,8(3)°
<b>O5B-C5</b>	124,5(5) pm	<b>O5B-C5-O5A</b>	118,8(4)°
<b>C5-C6</b>	149,4(7) pm	<b>O5B-C5-C6</b>	120,6(4)°
<b>C6-C7</b>	153,1(7) pm	<b>O5A-C5-C6</b>	120,7(4)°
<b>C6-H6A</b>	94(5) pm	<b>C5-C6-H6B</b>	104,04(2)°
<b>H6B-C6</b>	92(1) pm	<b>C7-C6-H6B</b>	113,95(2)°
<b>H7A-C7</b>	97(1) pm	<b>H6A-C6-H6B</b>	106,13(2)°
<b>C7-H7B</b>	89(6) pm	<b>C5-C6-C7</b>	110,8(4)°
<b>C7-C8</b>	150,8(7) pm	<b>C6-C7-H7A</b>	107,37(2)°
<b>C8-O8A</b>	123,6(5) pm	<b>C6-C7-H7B</b>	101,36(1)°
<b>C8-O8B</b>	129,2(5) pm	<b>H7A-C7-H7B</b>	108,24(2)°
<b>Pr1-O8A</b>	253,5(4) pm	<b>C8-C7-H7A</b>	107,84(2)°
<b>Pr1-O8B</b>	262,3(3) pm	<b>C8-C7-H7B</b>	120,40(2)°
<b>O8B-Pr2</b>	251,8(3) pm	<b>C8-C7-C6</b>	110,7(4)°
		<b>O8A-C8-O8B</b>	120,6(5)°
		<b>O8A-C8-C7</b>	119,7(4)°
		<b>O8B-C8-C7</b>	119,7(4)°
		<b>C8-O8A-Pr1</b>	97,3(3)°
		<b>C8-O8B-Pr2</b>	140,6(3)°
		<b>C8-O8B-Pr1</b>	91,7(3)°
		<b>O8A-Pr1-O8B</b>	50,36(10)°
		<b>Pr2-O8B-Pr1</b>	108,05(11)°



Fortsetzung Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)_3$



<b>Pr1-O9A</b>	248,3(3) pm	<b>C9-O9A-Pr1</b>	136,5(3)°
<b>Pr2-O9B</b>	242,5(3) pm	<b>C9-O9B-Pr2</b>	144,4(3)°
<b>O9A-C9</b>	127,7(5) pm	<b>O9B-C9-O9A</b>	124,2(4)°
<b>O9B-C9</b>	125,0(5) pm	<b>O9B-C9-C10</b>	117,1(4)°
<b>C9-C10</b>	150,8(6) pm	<b>O9A-C9-C10</b>	118,6(4)°
<b>C10-C11</b>	153,3(5) pm	<b>C9-C10-C11</b>	112,2(3)°
<b>C10-H10A</b>	99,(4) pm	<b>C9-C10-H10A</b>	109(3)°
<b>H10B-C10</b>	91,0(3) pm	<b>C9-C10-H10B</b>	106,60(2)°
<b>C11-H11A</b>	90,(5) pm	<b>C11-C10-H10A</b>	109(2)°
<b>C11-H11B</b>	89,(5) pm	<b>C11-C10-H10B</b>	114,30(2)°
<b>C11-C12</b>	149,6(7) pm	<b>H10B-C10-H10A</b>	107,03(3)°
<b>C12-O12B</b>	125,4(5) pm	<b>C12-C11-C10</b>	114,4(4)°
<b>C12-O12A</b>	128,5(5) pm	<b>C10-C11-H11A</b>	109(3)°
<b>Pr1-O12A</b>	248,1(3) pm	<b>C10-C11-H11B</b>	104(3)°
<b>Pr2-O12B</b>	253,0(3) pm	<b>C12-C11-H11A</b>	107(3)°
<b>Pr2-O12A</b>	257,9(3) pm	<b>C12-C11-H11B</b>	113(3)°
		<b>H11A-C11-H11B</b>	108(4)°
		<b>O12B-C12-O12A</b>	119,0(4)°
		<b>O12B-C12-C11</b>	121,7(4)°
		<b>O12A-C12-C11</b>	119,3(4)°
		<b>C12-O12A-Pr1</b>	141,4(3)°
		<b>C12-O12A-Pr2</b>	93,4(3)°
		<b>C12-O12B-Pr2</b>	96,6(2)°
		<b>Pr1-O12A-Pr2</b>	110,34(11)°
		<b>O12B-Pr2-O12A</b>	50,71(9)°

### Strukturbeschreibung

$(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)_3$  bildet ein dreidimensional verknüpftes Netzwerk. Beide kristallographisch unterschiedlichen Praseodymkationen werden von neun Sauerstoffatomen koordiniert. Je ein Sauerstoffatom gehört zu einem Wassermolekül (O13, O14), die anderen acht jeweils zu sechs verschiedenen Carboxylatgruppen. Die Pr-O-Abstände liegen im Bereich von 242-263 pm. Es resultieren zwei  $\text{PrO}_8(\text{H}_2\text{O})$ -Polyeder, die man als verzerrte dreifach überkappte trigonale Prismen beschreiben kann.

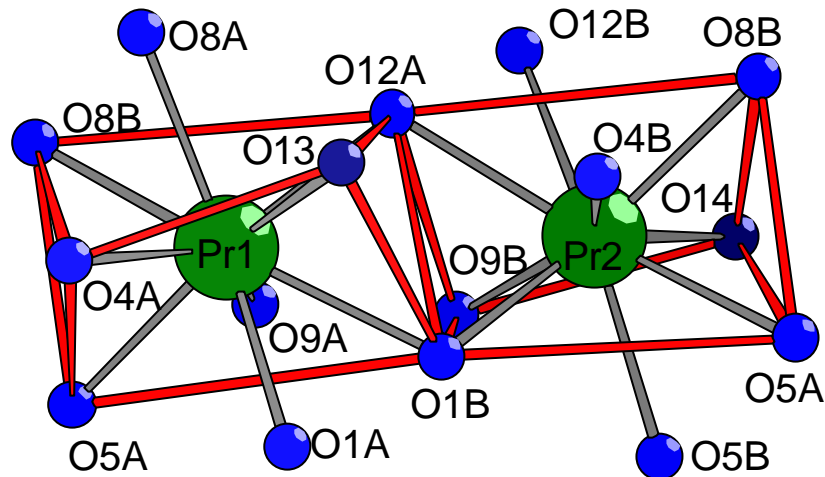


Abbildung 1: Koordination um die beiden Praseodymkationen

Entlang [100] bilden sich Zickzackketten aus kantenverknüpften Polyedern mit alternierenden Pr-Pr-Abständen ( $\text{Pr1-Pr2} = 415,45 \text{ pm}$ ,  $\text{Pr2'-Pr1}' = 416,03 \text{ pm}$ ). Die Verknüpfung erfolgt jeweils über eine Kante der Dreiecksstirnflächen der Prismen.

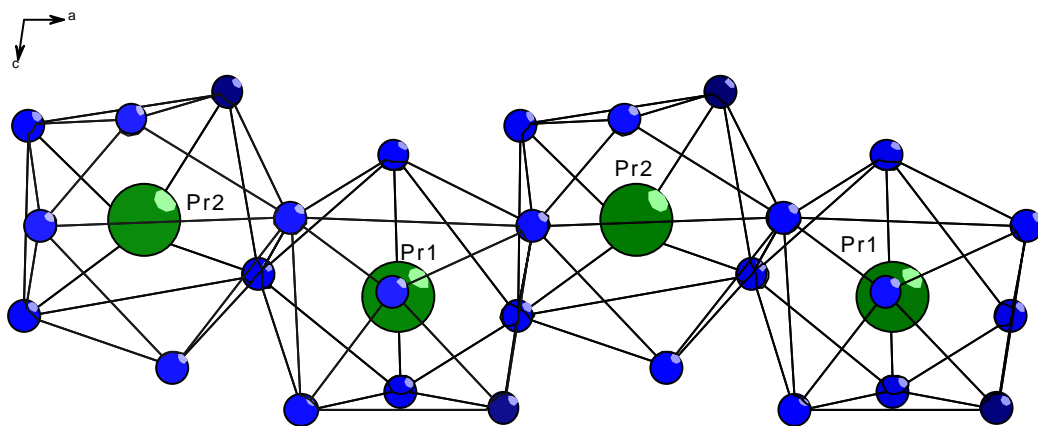


Abbildung 2: Zickzackkette entlang [100]

Die Ketten werden durch zwei der drei kristallographisch unterschiedlichen Succinatanionen, die in den Abbildungen grün und rot dargestellt sind, in (010) zu Schichten verbrückt. Die beiden Succinatanionen verbindet mit der ersten Carboxylatgruppe (O1A-C1-O1B, O12A-C12-O12B) in einer Kette zwei Praseodymatome “tridentate-bridging” (Pr1-O1A = 252,9(3) pm, Pr1-O1B = 262,7(4) pm, Pr2-O1B = 245,2(3) pm, Pr2-O12A = 258,3(3) pm, Pr2-O12B = 253,1(4) pm, Pr1-O12B = 248,1(3) pm) in der gegenüberliegenden Kette mit der zweiten Carboxylatgruppe (O4A-C4-O4B, O9A-C9-O9B) zwei Praseodymatome “Z,Z-bidentate-bridging” (Pr1-O4A = 241,9(4) pm, Pr2-O4B = 254,0(3) pm, Pr1-O9A = 248,6(4) pm, Pr2-O9B = 242,1(3) pm). In diesen Succinatanionen liegen die drei Kohlenstoffatome C1-C2-C3 und C9-C10-C11 in einer Ebene, das vierte, C4 bzw. C12, ist mit einem Torsionswinkel von 70,09° bzw 88,16° aus der Ebene herausgedreht.

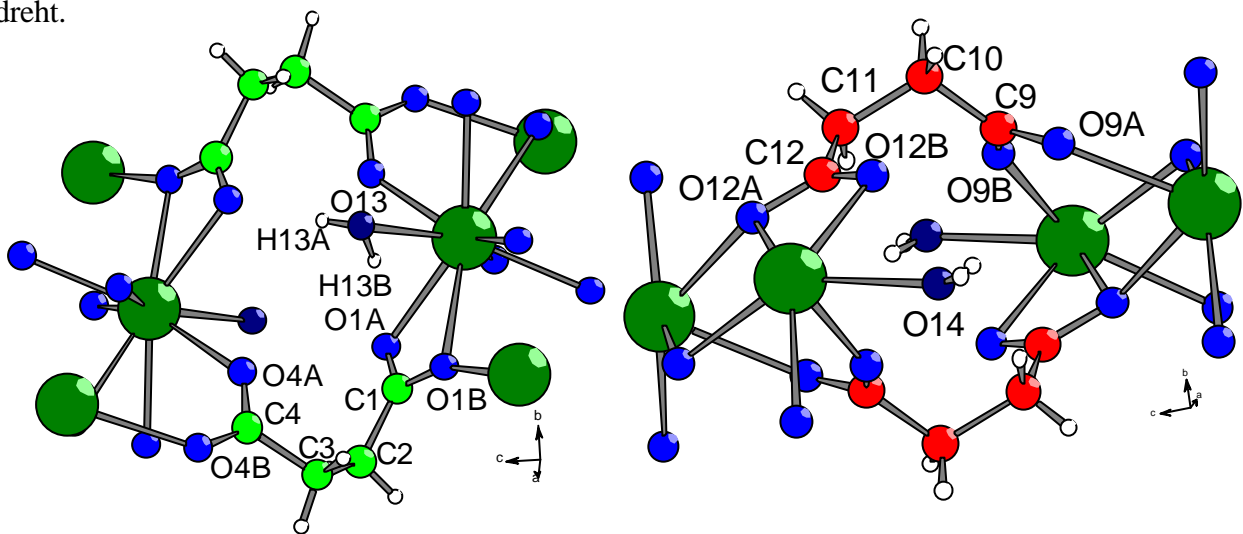


Abbildung 3: Verknüpfungsweise der beiden Succinatanionen

Durch diese Konformation bilden sich parallel zu den Ketten Kanäle mit im ersten Fall gepresst und im zweiten Fall aufgeweitet rautenförmigem Querschnitt. Diese alternierenden “Kanäle” sind aber zu klein, um mit etwas gefüllt zu werden. In den zweiten Kanal ragen die Wassermoleküle O14, O14’.

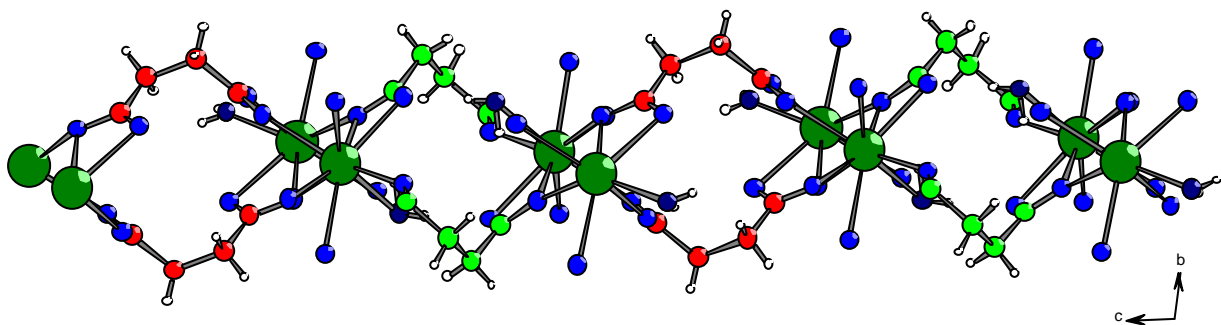


Abbildung 4: Ausschnitt aus einer Schicht mit Blick auf (100)

Die Schichten werden parallel [010] durch das kristallographisch dritte Succinatanion, das in den Abbildungen gelb dargestellt ist, zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Dieses Succinatanion verbindet mit beiden Carboxylatgruppen (O5A-C5-O5B, O8A-C8-O8B) in jeweils einer Kette zwei Praseodymatome “tridentate-bridging” (Pr1-O5A = 256,3(3) pm, Pr1-O5B = 251,7(3) pm, Pr2-O5A = 249,0(3) pm, Pr1-O8A = 253,6(3) pm, Pr1-O8B = 262,2(3) pm, Pr2-O8B = 251,6(3) pm). Alle vier Kohlenstoffatome C5-C6-C7-C8 des Succinatanions liegen fast in einer Ebene (Torsionswinkel = 179,16°), so dass die Länge des Succinatanions (514 pm) die Abstände zwischen den Schichten bestimmt (O5A-O8A = 492,56 pm, O5B-O8B = 513,73 pm Pr-Pr = 956,49 pm).

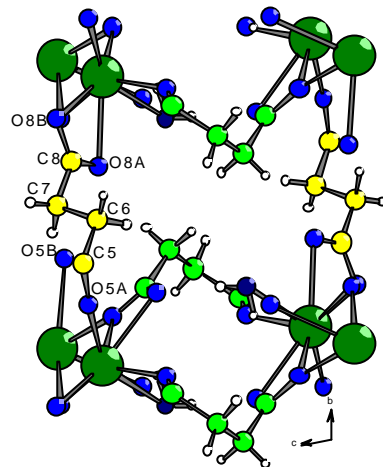


Abbildung 5: Verknüpfung der Schichten durch das dritte Succinatanion

Durch diese Verknüpfung entstehen zwischen den Schichten auch hier zwei etwas verschiedene, alternierende Kanäle parallel [010], deren Querschnitt mit der Sesselkonformation eines Cyclohexanrings zu beschreiben ist. Auch diese Kanäle sind so stark zusammengedrückt, dass in dieser Verbindung kein Wassermolekül eingebaut wird. In den Zentren der “Kanäle” liegen die Inversionszentren, die jeweils beide Kanalhälften aufeinander abbilden.

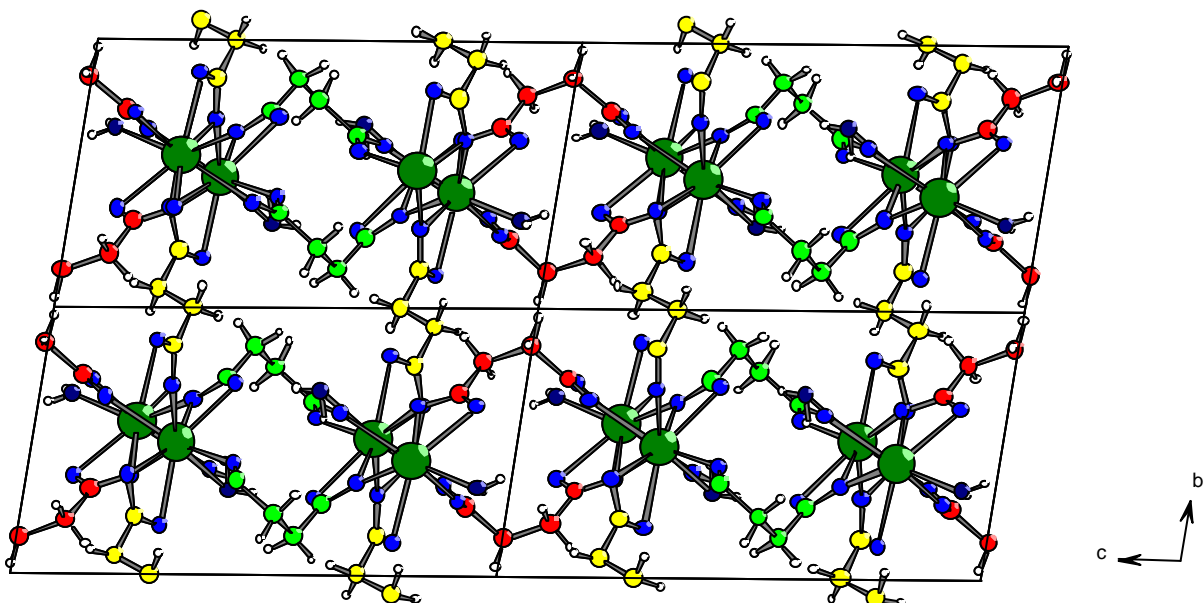
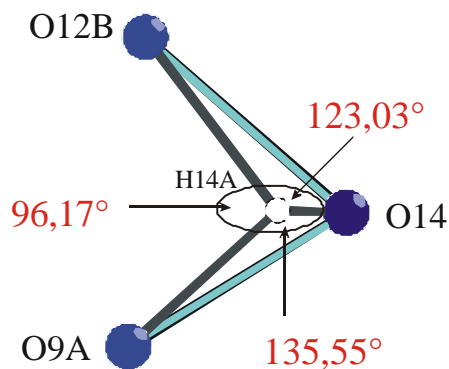
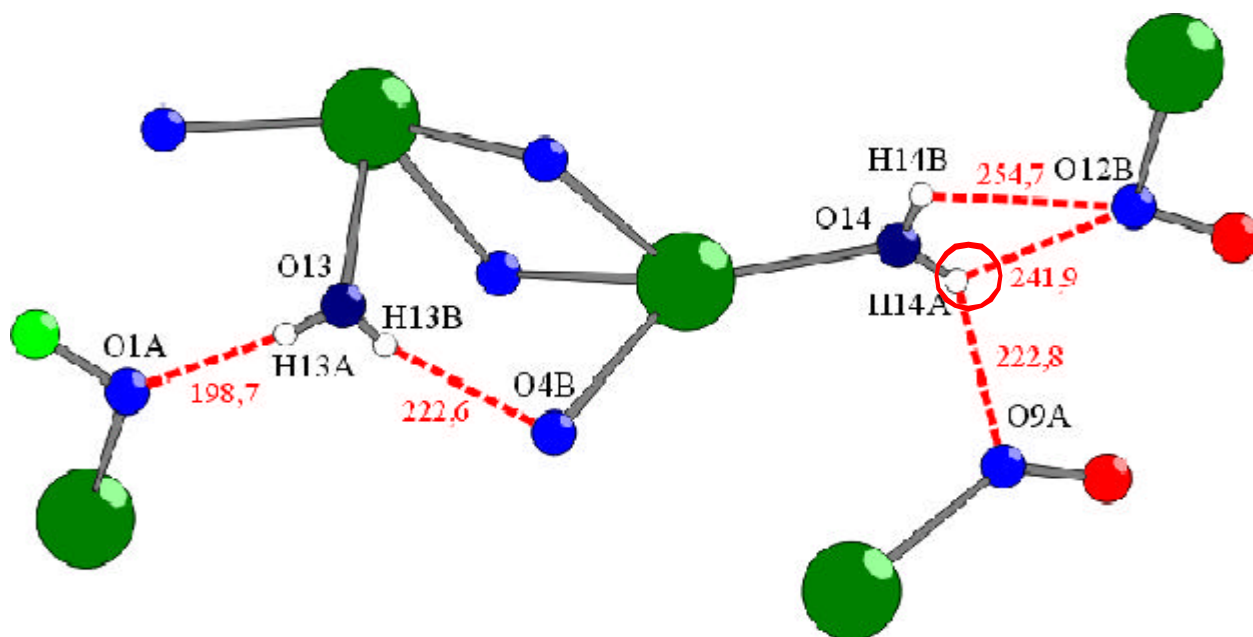


Abbildung 6: Vier Elementarzellen mit Blick auf (100)

Die beiden Wassermoleküle O13, O14 bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu vier Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen aus.

Donor — H...Acceptor	D — H [pm]	H...A [pm]	D...A [pm]	D — H...A [°]	A—H...A°	Σ der Winkel um H [°]
O13 — H13A...O1A	75,64	198,71	273,88	172,47		
O13 — H13B...O4B	67,91	222,60	287,98	163,58		
O14 — H14B...O12B	72,82	254,70	292,75	114,65		
<b>Dreizentrenbindung:</b>						
O14 — H14A...O9A	79,50	222,79	284,90	135,55		
O14 — H14A...O12B	79,50	241,86	292,75	123,03	96,17	354,75



## Zwei Glutarate

**Glutarsäure**, (Pentandisäure),  $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , [28]

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ , Molmasse 132,11 g/mol. Große, farblose, monokline Kristalle, Dichte 1,43 g/cm<sup>3</sup>, Schmelzpunkt 97°C, Siedepunkt 303°C löslich in Ethanol, Ether, Chloroform und Benzol. Glutarsäure kommt im Rübensaft und im Waschwasser von roher Schafwolle vor. Sie ist technisch durch oxidative Ringöffnung von Cyclopentanon mit 50% Salpetersäure in Gegenwart von Vanadin(V)-oxid zugänglich.

### Bis(Praseodym-diaqua)-triglutarat-10,5hydrat

#### Synthese und Kristallzüchtung

$(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO})_3 \cdot 10,5 \text{ H}_2\text{O}$  wird aus 1:1 wässriger  $\text{PrCl}_3$ -Lösung und wässriger Glutarsäure bei pH = 5-6 im Becherglas nach kurzem Aufkochen bei Raumtemperatur unter isothermem Verdampfen zur Kristallisation gebracht. Es entstehen Kristallbündel aus sehr stark ineinander verwachsenen lattenförmigen Kristallen, die sehr schwierig für eine Einkristall-Untersuchung zu präparieren sind. Es ist selbst unter polarisiertem Licht nicht entscheidbar, ob das jeweils ausgewählte Kristallbruchstück einkristallin ist, oder ob es sich um mehrere aneinander haftende Individuen handelt. Auch bei dem vermessenen „Kristall“ mussten bei der Integration des Intensitätsdatensatzes drei Individuen voneinander getrennt werden.

#### Strukturaufklärung

$(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO})_3 \cdot 10,5 \text{ H}_2\text{O}$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma (Nr. 62) mit den Gitterkonstanten:  $a = 871,7(4)$  pm,  $b = 3105(2)$  pm,  $c = 1308,3(9)$  pm;  $R_1 = 0,0666$  für alle 2825 Reflexe,  $wR_2 = 0,1538$ , GooF = 1,023. Aufgrund des schlechten Datensatzes war es nicht möglich, Wasserstoffatome zu lokalisieren. Nur zwei der sechs Kristallwasser-Sauerstoffatompositionen konnten anisotrop verfeinert werden. Eines dieser Sauerstoffatome, das auf einer speziellen Punktlage positioniert ist, mußte noch zusätzlich halbbesetzt werden.

Tabelle 1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
 $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})_3 \cdot 10,5 \text{ H}_2\text{O}$

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten/ pm, <sup>°</sup>	a = 871,7(4) b = 3105(2) c = 1308,3(9)
Zellvolumen/ 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	3541(4)
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 1
Molmasse/ g/mol	3591,88
Röntgenographische Dichte/ g/cm <sup>3</sup>	1,684
Kristallfarbe	grün
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator) $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ °	$2,62 \leq 2\Theta \leq 49,99$
$\mu$ (MoK <sub>α</sub> )/ mm <sup>-1</sup>	2,651
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 9$ $-36 \leq k \leq 36$ $-15 \leq l \leq 15$
F(000)	1728
Anzahl der gemessenen Reflexe	37722
Unabhängige Reflexe	3184
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	2215
R <sub>int</sub>	0,1181
Verwendete Programmsysteme	SHELXS-97[19] / SHELXL-97 [20]
Streufaktoren	International Tables Vol C Tabellen 4.2.6.8 und 6.1.1.4 [29]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	3184 / 185
Goodness-of-fit	0,993
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0,0549; wR <sub>2</sub> = 0,1489
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0,0683; wR <sub>2</sub> = 0,1549
Restelektronendichte	1,343 / -0,754
Extinktionskoeffizient	0,0027(3)

Tabelle 2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})_3 \cdot 10,5 \text{ H}_2\text{O}$

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{***}$
<b>Pr</b>	0,3313(1)	0,09331(1)	0,7609(1)	503(2)
<b>O1A</b>	0,7870(6)	0,91531(19)	0,0583(5)	708(16)
<b>O1B</b>	0,5476(6)	0,89491(19)	0,0644(4)	655(14)
<b>C1</b>	0,6674(10)	0,9040(2)	0,0125(7)	620(20)
<b>C2</b>	0,6598(12)	0,9015(3)	0,8954(7)	740(30)
<b>C3</b>	0,5518(10)	0,9379(3)	0,8551(7)	680(20)
<b>C4</b>	0,6299(10)	0,9822(3)	0,8682(6)	615(19)
<b>C5</b>	0,5357(9)	0,0183(2)	0,8243(6)	561(17)
<b>O5A</b>	0,3923(6)	0,01734(17)	0,8257(4)	619(13)
<b>O5B</b>	0,6051(6)	0,05113(16)	0,7867(4)	572(12)
<b>O6A</b>	0,2678(6)	0,16856(16)	0,8238(4)	617(13)
<b>O6B</b>	0,0574(6)	0,13450(17)	0,7841(4)	585(13)
<b>C6</b>	0,1267(9)	0,1691(2)	0,8129(6)	543(17)
<b>C7</b>	0,0338(9)	0,2092(2)	0,8357(7)	660(20)
<b>C8</b> 4c*	0,1288(13)	$\frac{1}{4}$	0,8198(11)	720(30)
<b>O10</b>	0,2462(7)	0,13137(19)	0,5974(4)	717(15)
<b>O11</b>	0,4330(6)	0,0507(2)	0,6015(5)	744(16)
<b>O20</b>	0,3548(8)	0,0272(2)	0,4011(5)	853(18)
<b>O21</b>	0,3830(18)	0,1226(4)	0,4051(10)	2070(60)
<b>O22</b>	0,4117(18)	0,2068(5)	0,9978(14)	2550(80) <sup>b)</sup>
<b>O23</b>	0,136(2)	0,1848(6)	0,3566(16)	2680(90) <sup>b)</sup>
<b>O24</b>	0,918(2)	0,8119(7)	0,8537(16)	2710(90) <sup>b)</sup>
<b>O25</b> 4c* O,25**	0,870(5)	$\frac{1}{4}$	0,107(4)	2190(170) <sup>b)</sup>

a) Alle Teilchen bis auf C8 und O25 besetzen die allgemeine Punktlage 8d

b) isotroper Temperaturfaktor für O-Atome

\* Wyckofflage

\*\* halbe Besetzung der Punktlage

\*\*\*  $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$  [30]

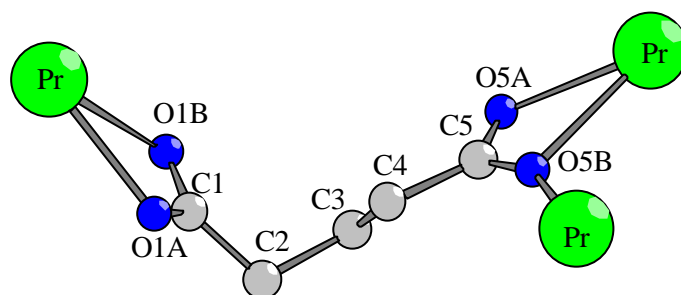
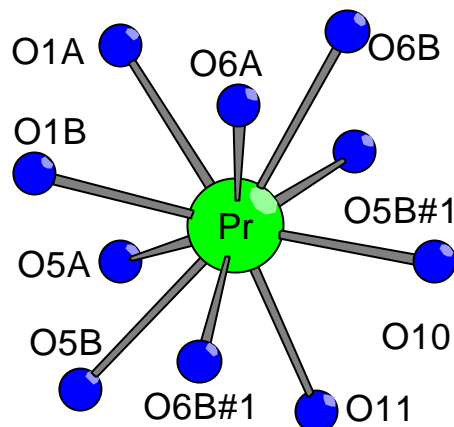


Tabelle 3: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})_3 \cdot 10,5 \text{ H}_2\text{O}$   
 Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:  
 $-2 \pi^2 [\text{h}^2 \text{a}^{*2} U_{11} + \dots + 2 \text{h k a}^* \text{b}^* U_{12}]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{12}$	$U_{13}$
<b>Pr</b>	422(3)	488(3)	598(3)	17(2)	-7(2)	-16(2)
<b>O1A</b>	488(32)	819(39)	818(40)	124(29)	20(28)	-55(28)
<b>O1B</b>	482(30)	836(38)	647(31)	41(27)	-15(26)	-16(29)
<b>C1</b>	617(51)	527(42)	725(50)	106(34)	4(43)	97(40)
<b>C2</b>	992(73)	570(47)	666(49)	75(36)	-35(48)	194(48)
<b>C3</b>	750(58)	553(49)	749(52)	97(37)	-168(45)	10(40)
<b>C4</b>	600(47)	537(44)	711(48)	112(35)	-11(39)	74(38)
<b>C5</b>	517(45)	563(43)	605(42)	-21(33)	-8(35)	3(37)
<b>O5A</b>	441(28)	584(32)	831(36)	78(27)	8(27)	1(25)
<b>O5B</b>	522(30)	479(29)	716(31)	46(25)	49(26)	-85(24)
<b>O6A</b>	472(31)	539(29)	841(36)	-54(26)	-58(27)	-24(24)
<b>O6B</b>	491(29)	508(29)	756(31)	-36(26)	-56(25)	-8(23)
<b>C6</b>	450(41)	534(43)	646(44)	28(33)	-14(34)	-38(34)
<b>C7</b>	548(47)	419(41)	1026(61)	-63(37)	10(46)	15(35)
<b>C8</b>	481(63)	447(59)	1227(110)	0	117(68)	0
<b>O10</b>	603(35)	846(38)	701(33)	158(29)	-20(29)	29(31)
<b>O11</b>	617(37)	927(43)	686(33)	-167(31)	-6(27)	37(31)
<b>O20</b>	822(45)	958(46)	780(38)	-60(34)	-77(34)	-166(38)
<b>O21</b>	2728(158)	1712(107)	1766(106)	-292(89)	1222(111)	-304(107)

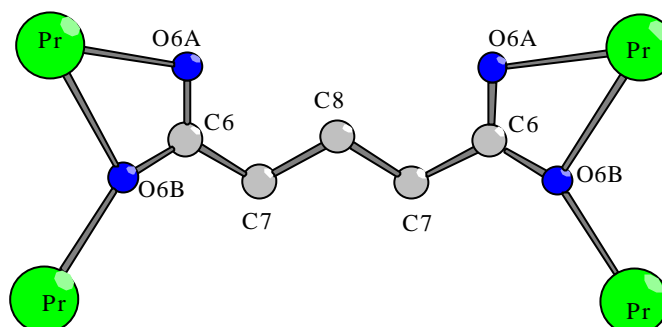
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel für  
 $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})_3 \cdot 10,5 \text{H}_2\text{O}$

<b>Pr-O6B#1</b>	242,2(5) pm
<b>Pr-O5B#1</b>	244,7(5) pm
<b>Pr-O6A</b>	253,8(5) pm
<b>Pr-O1B</b>	254,4(6) pm
<b>Pr-O10</b>	255,3(6) pm
<b>Pr-O5A</b>	256,3(5) pm
<b>Pr-O1A</b>	259,5(6) pm
<b>Pr-O11</b>	262,3(6) pm
<b>Pr-O6B</b>	272,5(5) pm
<b>Pr-O5B</b>	274,3(5) pm



<b>O1A-C1</b>	125,2(10) pm	<b>O1B-Pr1-O1A</b>	50,25(18)°
<b>O1A-O1B</b>	218,2(8) pm	<b>C1-O1A-Pr</b>	94,4(5)°
<b>O1A-Pr1</b>	259,5(6) pm	<b>C1-O1B-Pr</b>	96,1(5)°
<b>O1B-C1</b>	127,8(10) pm	<b>O1A-C1-O1B</b>	119,2(8)°
<b>O1B-Pr1</b>	254,4(5) pm	<b>O1A-C1-C2</b>	121,9(8)°
<b>C1-C2</b>	153,5(12) pm	<b>O1B-C1-C2</b>	119,0(8)°
<b>C2-C3</b>	156,3(11) pm	<b>C1-C2-C3</b>	109,0(7)°
<b>C3-C4</b>	154,6(12) pm	<b>C4-C3-C2</b>	110,0(7)°
<b>C4-C5</b>	150,2(11) pm	<b>C5-C4-C3</b>	112,4(7)°
<b>C5-O5A</b>	125,1(9) pm	<b>O5A-C5-O5B</b>	119,7(7)°
<b>C5-O5B</b>	128,4(9) pm	<b>O5A-C5-C4</b>	121,6(7)°
<b>O5B-Pr1</b>	244,7(5) pm	<b>O5B-C5-C4</b>	118,8(7)°
<b>Pr-O5A</b>	256,3(5) pm	<b>C5-O5A-Pr</b>	100,4(5)°
<b>Pr-O5B</b>	274,3(5) pm	<b>C5-O5B-Pr1</b>	154,4(5)°
		<b>C5-O5B-Pr</b>	91,0(4)°
		<b>O5A-Pr1-O5B</b>	48,64(15)°
		<b>Pr1-O5B-Pr</b>	114,47(19)°

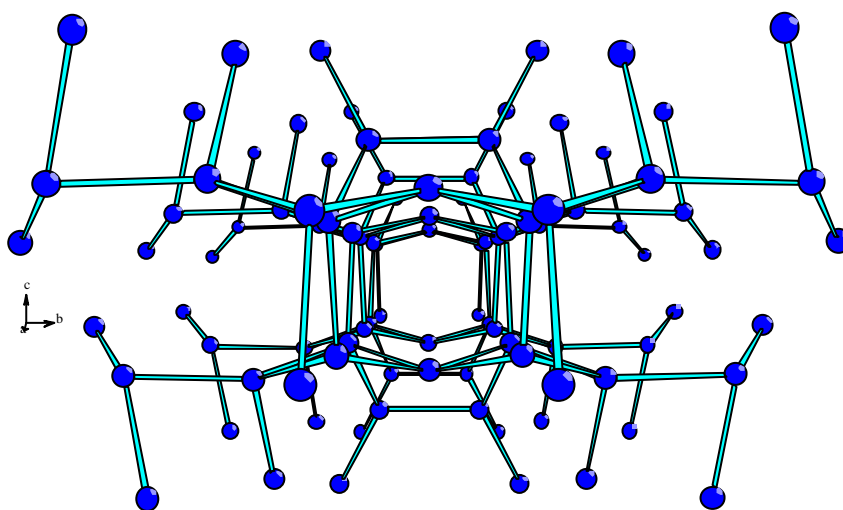
Fortsetzung Tabelle 4: Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel für  
 $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})_3 \cdot 10,5 \text{ H}_2\text{O}$



<b>Pr-O6B#1</b>	242,2(5) pm	<b>C6-O6A-Pr</b>	101,0(5)°
<b>Pr-O6A</b>	253,8(5) pm	<b>C6-O6B-Pr1</b>	153,2(5)°
<b>O6A-C6</b>	123,9(9) pm	<b>O6A-Pr-O6B</b>	48,79(16)°
<b>O6B-C6</b>	128,8(9) pm	<b>C6-O6B-Pr</b>	90,7(4)°
<b>O6B-Pr1</b>	242,2(5) pm	<b>Pr1-O6B-Pr</b>	116,0(2)°
<b>C6-C7</b>	151,7(10) pm	<b>O6A-C6-O6B</b>	119,3(7)°
<b>C7-C8</b>	152,7(10) pm	<b>O6A-C6-C7</b>	121,2(7)°
		<b>O6B-C6-C7</b>	119,5(7)°
		<b>C6-C7-C8</b>	111,4(7)°
		<b>C7-C8-C7</b>	112,0(10)°

Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen und potentielles Verknüpfungsnetzwerk :

<b>O20-O5A</b>	274,31 pm
<b>O20-O21</b>	297,13 pm
<b>O20-O11</b>	280,61 pm
<b>O21-O23</b>	296,36 pm
<b>O21-O10</b>	279,80 pm
<b>O21-O24</b>	275,47 pm
<b>O22-O6A</b>	285,68 pm
<b>O22-O23</b>	281,36 pm
<b>O22-O22</b>	268,09 pm
<b>O23-O24</b>	279,32 pm
<b>O23-*O25</b>	291,22 pm



### Strukturbeschreibung

Das Praseodymion ist von zehn Sauerstoffatomen koordiniert. Zwei Sauerstoffatome gehören zu Wassermolekülen, die acht anderen gehören zu fünf Carboxylatgruppen. So entsteht ein  $\text{PrO}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ -Polyeder, das eine entfernte Ähnlichkeit mit einem zweifach überkappten quadratischen Antiprisma aufweist. Die Pr-O-Bindungslängen liegen zwischen 242 und 275 pm.

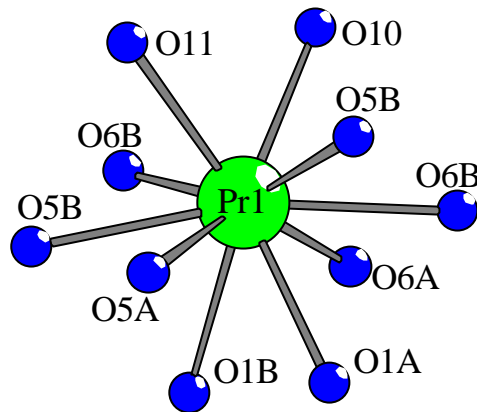


Abbildung 1: Koordination um das Praseodymion

Die fünf Carboxylatgruppen sind Bestandteile von zwei kristallographisch verschiedenen Glutaratanionen. Das erste koordiniert mit der einen Carboxylatgruppe „bidentate-chelating“ (O1A-C1-O1B) an ein Praseodymion ( $\text{Pr-O1A} = 259,5(6)$  pm,  $\text{Pr-O1B} = 254,4(6)$  pm) und verknüpft mit der anderen „tridentate-bridging“ (O5A-C5-O5B) zwei Praseodymionen ( $\text{Pr-O5A} = 256,3(5)$  pm,  $\text{Pr-O5B} = 274,3(5)$  pm,  $\text{Pr}^{\prime}\text{-O5B} = 244,7(5)$  pm) in einer Kette. Die Ketten werden entlang [100] aus kantenverknüpften Polyedern mit einem äquidistanten  $\text{Pr1-Pr1}^{\prime}$ -Abstand von 437 pm gebildet.

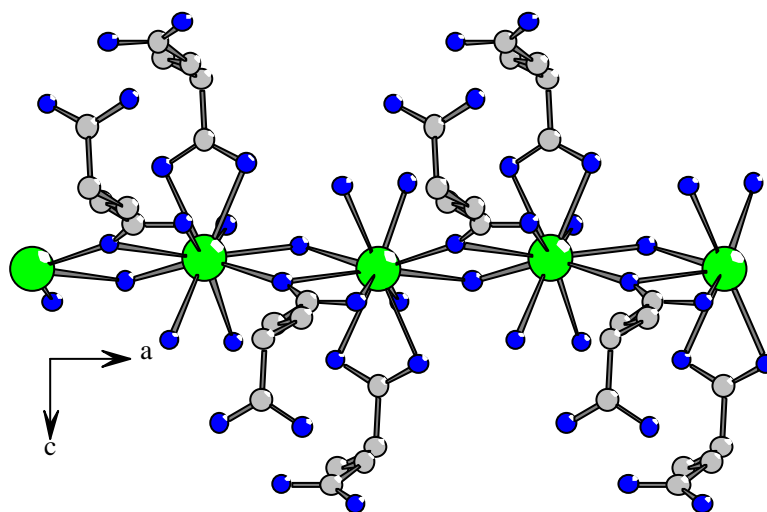


Abbildung 2: Kette entlang [100]

Im ersten Glutaratanion liegen vier Kohlenstoffatome (C2-C3-C4-C5) fast in einer Ebene (Torsionswinkel =  $176^\circ$ ), aus der das fünfte mit einem Torsionswinkel von  $71^\circ$  herausgedreht ist. Aufgrund dieser Konformation des Glutaratanions werden die Ketten in Zickzack-Abfolge miteinander zu Schichten in (010) verknüpft. In den Schichten entstehen zwischen den Ketten rautenförmige Kanäle, mit einem Diagonalenabstand der Rauten von  $\text{Pr1-Pr1}' = 885 \text{ pm}$ , in die pro Formeleinheit zwei an Praseodym gebundene Wassermoleküle (O11, O11') und zwei Kristallwassermoleküle (O20, O20') eingelagert sind.

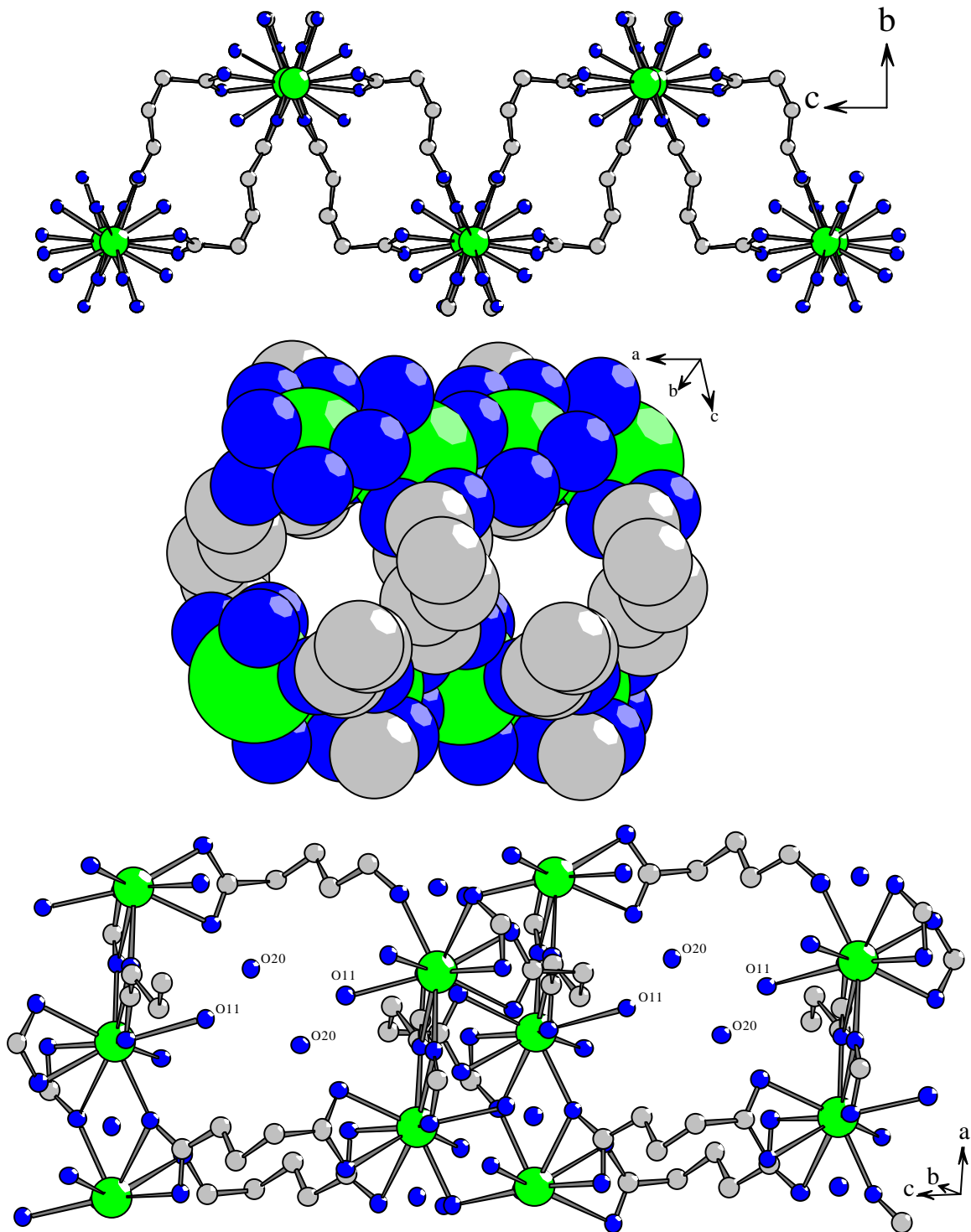


Abbildung 3: Kleine Kanäle, aus verschiedenen Richtungen betrachtet

Das kristallographisch zweite Glutaratanion verbindet die Schichten parallel [010] zu einem Raumnetz, weil jeweils beide Carboxylatgruppen zwischen zwei Praseodymkationen „tridentate-bridging“ wirken ( $\text{Pr-O6A} = 253,8(5)$  pm,  $\text{Pr-O6B} = 272,5(5)$  pm,  $\text{Pr}'\text{-O6} = 242,2(5)$  pm). Durch dieses Glutaratanion verläuft auf der Position des mittleren Kohlenstoffatoms C8 eine Spiegelebene. Zwischen den Schichten ( $\text{Pr1-Pr1}' = 973$  pm) entstehen sternförmige Kanäle, in die pro Formeleinheit achteinhalb Wassermoleküle (mit sehr großen Temperaturfaktoren) eingefüllt werden.

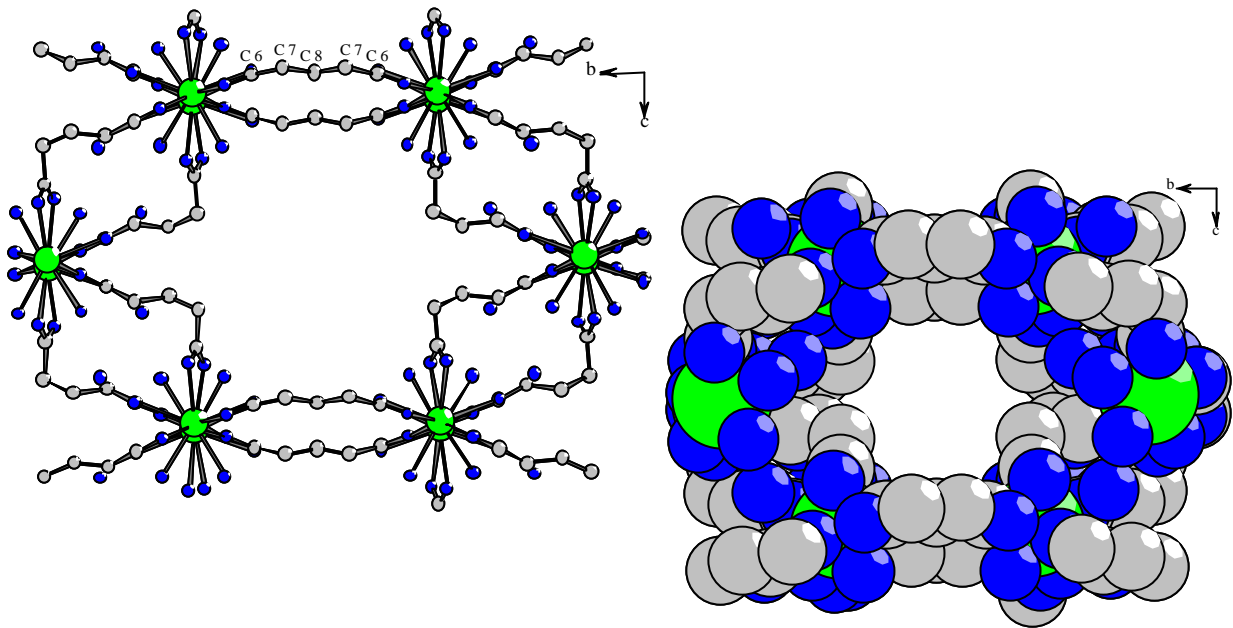


Abbildung 4: Große Kanäle, auch raumerfüllend dargestellt

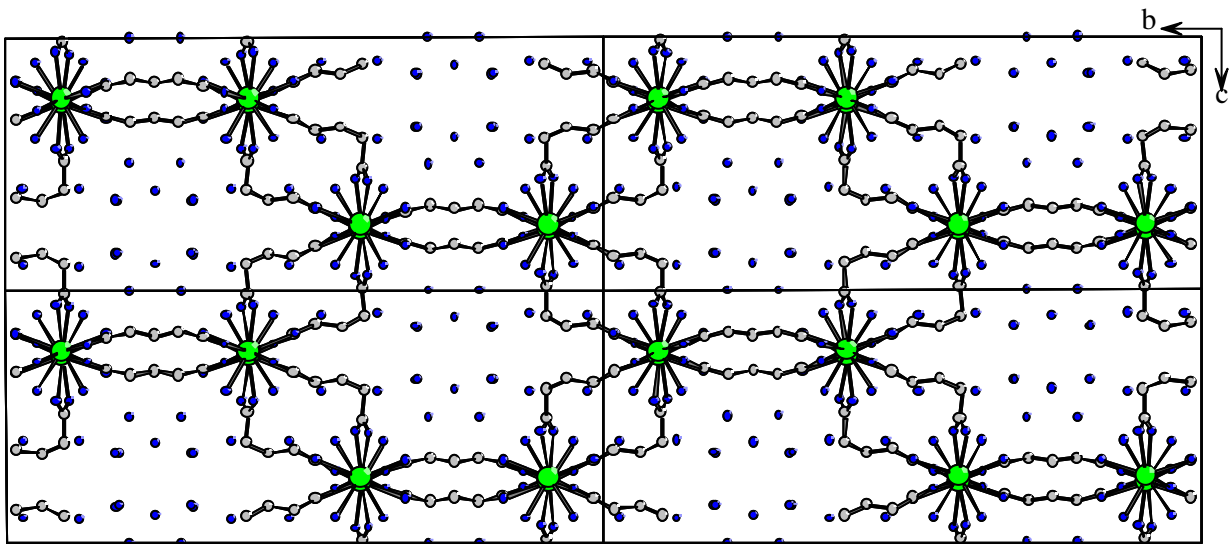


Abbildung 5: Vier Elementarzellen mit Blick entlang [100]

## Praseodym–dihydrat-chlorid-glutarat

### Synthese und Kristallzucht

$\text{PrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wird in Isopropanol gelöst und mit einem Überschuß an Glutarsäure versetzt. Diese Lösung wird unter hydrothermalen Bedingungen 24 Stunden bei 180 °C zur Reaktion gebracht. Es entstehen größere grüne Kristalle.

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

### Strukturaufklärung

$\text{PrCl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe I 2/a (Nr.15) mit den Gitterkonstanten  $a = 786,16(11)$  pm,  $b = 1527,6(2)$  pm,  $c = 801,17(10)$  pm,  $\beta = 99,783(11)^\circ$ . R-Werte für alle Reflexe:  $R_1 = 0,0207$ ,  $wR_2 = 0,0528$ ,  $\text{GooF} = 1,113$ .

Alle Wasserstoffatompositionen konnten in der Differenzfourierkarte lokalisiert und anschließend frei verfeinert werden.

Tabelle 1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\text{PrCl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})$ 

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I 2/a (Nr. 15)
Gitterkonstanten/ pm, <sup>°</sup>	a = 786,16(11) b = 1527,6(2) c = 801,17(10) $\beta = 99,783(11)$
Zellvolumen/ 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	934,6(3)
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 4
Molmasse/ g/mol	342,41
Röntgenographische Dichte/ g/cm <sup>3</sup>	2,399
Kristallfarbe	grün
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K <sub><math>\alpha</math></sub> (Graphit-Monochromator) $\lambda = 71,073$ pm
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ °	$5,34 \leq 2\Theta \leq 51,96$
$\mu$ (MoK <sub><math>\alpha</math></sub> )/ mm <sup>-1</sup>	5,141
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-18 \leq k \leq 18$ $-8 \leq l \leq 9$
F(000)	656
Anzahl der gemessenen Reflexe	6318
Unabhängige Reflexe	884
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	854
R <sub>int</sub>	0,0811
Verwendete Programmsysteme	SHELXS-97 [19] / SHELXL-97 [20]
Streufaktoren	International Tables Vol C Tabellen 4.2.6.8 und 6.1.1.4. [29]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	884 / 81
Goodness-of-fit	1,113
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0,0197; wR <sub>2</sub> = 0,0525
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0,0207; wR <sub>2</sub> = 0,0528
Restelektronendichte	0,943 / -1,480



Tabelle 2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [pm<sup>2</sup>] für  
PrCl(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OOC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO)

	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> <sup>*</sup>	Wyckofflage
<b>Pr</b>	¼	0,29450(2)	0	118(1)	4e
<b>Cl</b>	¼	0,48019(9)	0	307(3)	4e
<b>O1B</b>	0,1248(3)	0,31195(17)	0,7034(3)	193(5)	
<b>O1A</b>	0,4723(4)	0,16958(19)	0,0650(3)	245(6)	
<b>O2</b>	0,9734(4)	0,3474(2)	0,0863(4)	261(6)	
<b>H2AO</b>	0,986(10)	0,344(5)	0,206(11)	800(200) <sup>b)</sup>	
<b>H2BO</b>	0,934(8)	0,387(4)	0,060(8)	320(150) <sup>b)</sup>	
<b>C1</b>	0,0131(4)	0,3443(2)	0,5855(5)	160(7)	
<b>C2</b>	0,8658(5)	0,3952(3)	0,6371(5)	248(8)	
<b>H2A</b>	0,925(8)	0,436(4)	0,733(8)	520(170) <sup>b)</sup>	
<b>H2B</b>	0,801(7)	0,356(4)	0,684(8)	410(150) <sup>b)</sup>	
<b>C3</b>	¾	0,0532(4)	0	272(13)	4e
<b>H3</b>	0,681(7)	0,013(4)	0,070(7)	420(150) <sup>b)</sup>	

a) Alle Teilchen außer Pr, Cl und C3 besetzen die allgemeine Punktlage 8f

b) isotroper Temperaturfaktor für H-Atome

$$* U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{22} + \frac{1}{\sin^2 b} (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos b)] \quad [30]$$

Tabelle 3: Anisotrope Temperaturfaktoren [pm<sup>2</sup>] für



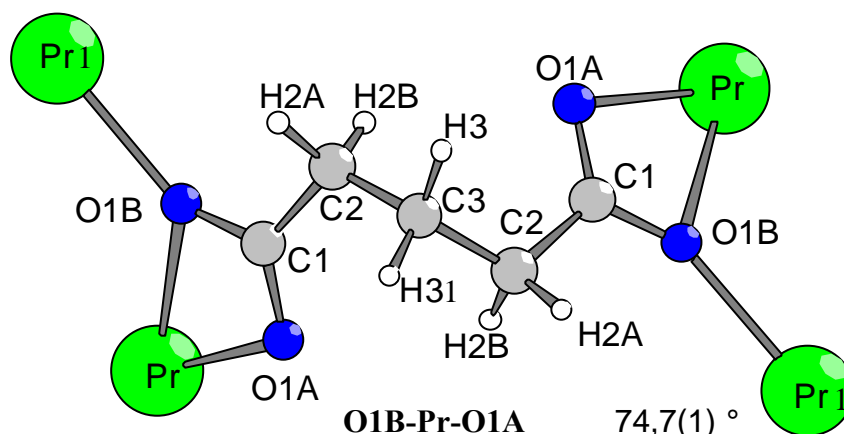
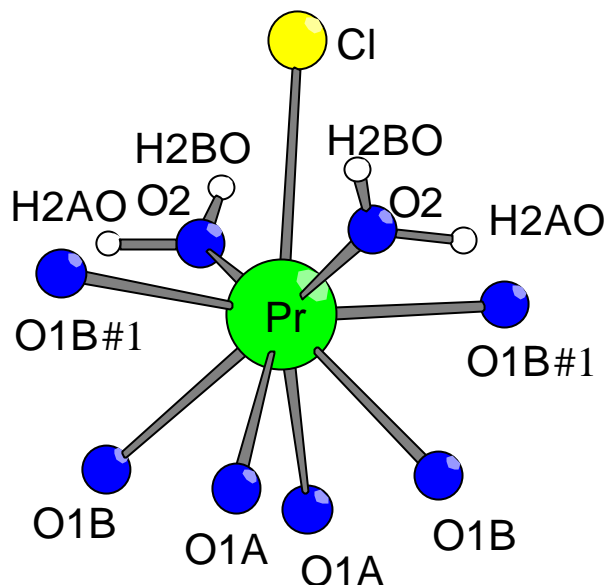
Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
<b>Pr</b>	157(2)	118(2)	80(2)	0	22(1)	0
<b>Cl</b>	309(7)	1430(60)	480(9)	0	96(6)	0
<b>O1B</b>	230(13)	201(11)	134(14)	7(12)	-11(11)	32(11)
<b>O1A</b>	309(15)	300(15)	130(13)	24(11)	51(11)	117(12)
<b>O2</b>	318(16)	247(15)	242(16)	87(13)	116(13)	106(13)
<b>C1</b>	175(16)	144(15)	156(17)	1(14)	10(14)	1(13)
<b>C2</b>	218(18)	328(21)	193(19)	-66(17)	23(15)	55(16)
<b>C3</b>	199(25)	178(25)	413(36)	0	-34(25)	0

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  
 $\text{PrCl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})$

<b>Pr-O1B#1</b>	242,8(3)	pm
<b>Pr-O2</b>	252,5(3)	pm
<b>O2-H2AO</b>	94,5(89)	pm
<b>O2-H2BO</b>	69,2(60)	pm
<b>Pr-O1A</b>	258,0(3)	pm
<b>Pr-O1B</b>	261,0(3)	pm
<b>Pr-Cl</b>	283,7(1)	pm



<b>O1B-Pr-O1A</b>	74,7(1) °
<b>C1-O1B-Pr1</b>	151,8(2) °
<b>C1-O1B-Pr</b>	93,7(2) °
<b>Pr1-O1B-Pr</b>	114,2(1) °
<b>C1-O1A-Pr</b>	95,8(2) °
<b>O1A-C1-O1B</b>	119,0(3) °
<b>O1A-C1-C2</b>	123,6(3) °
<b>O1B-C1-C2</b>	117,4(3) °
<b>C1-C2-C3</b>	117,5(3) °
<b>C1-C2-H2A</b>	104,4(35) °
<b>C1-C2-H2B</b>	106,2(36) °
<b>C3-C2-H2A</b>	110,9(35) °
<b>C3-C2-H2B</b>	109,6(36) °
<b>C2-C3-C2</b>	117,7(5) °
<b>C2-C3-H31</b>	112,9(29) °
<b>C2-C3-H3</b>	102,7(31) °

<b>Pr-O1A</b>	258,0(3)	pm
<b>O1B-C1</b>	127,5(5)	pm
<b>O1B-Pr1</b>	242,8(3)	pm
<b>O1B-Pr</b>	261,0(3)	pm
<b>O1A-C1</b>	124,9(5)	pm
<b>C1-C2</b>	151,0(5)	pm
<b>C2-H2A</b>	104,(7)	pm
<b>C2-H2B</b>	91,(6)	pm
<b>C2-C3</b>	152,2(5)	pm
<b>C3-H3</b>	105,(6)	pm

### Strukturbeschreibung

Das Praseodymion wird von acht Sauerstoffatomen und einem Chloridion koordiniert. Zwei der acht Sauerstoffatome (O2, O2') gehören zu Wassermolekülen, die restlichen sechs (O1A, O1A', O1B, O1B', O1B'', O1B''') sind Bestandteil von jeweils einer Carboxylatgruppe aus vier Glutaratanionen. Als Koordinationspolyeder um das Praseodymion ergibt sich ein verzerrtes einfach überkappedes quadratisches Antiprisma.

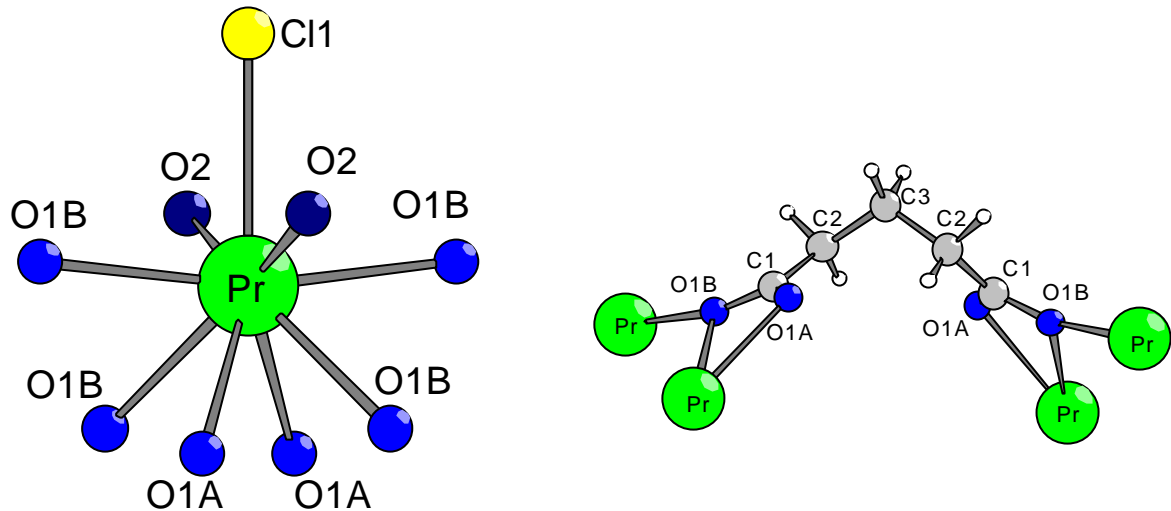


Abbildung 1: Koordination um das Praseodymion und Verknüpfungweise des Glutaratanions

Das Glutaratanion bildet mit seinen beiden Carboxylatgruppen „tridentate-bridging“-Verknüpfungen zu jeweils zwei Praseodymion. Durch das mittlere Kohlenstoffatom (C3) des Glutaratanions verläuft eine zweizählige Achse, die beide Molekülhälften aufeinander abbildet.

Aus der Verknüpfung des Glutaratanions mit vier Praseodymionen ergibt sich eine Zickzack-Kette aus kantenverknüpften Polyedern entlang [001]. In diesen Ketten haben die Praseodymionen einen immer gleichen Abstand von 423 pm.

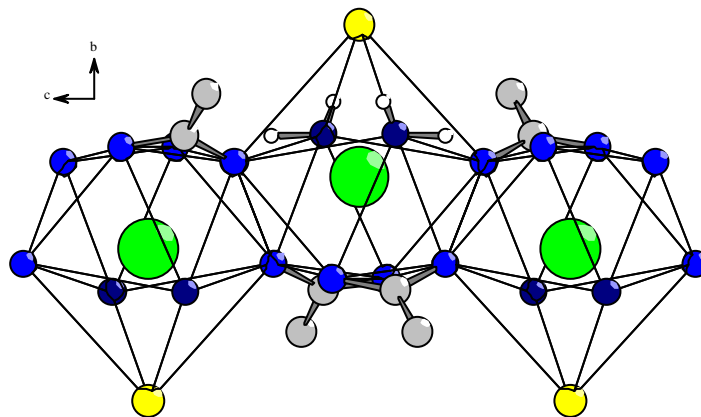


Abbildung 2: Polyederkette entlang [001]

Durch die zweite Seite der Glutaratanionen werden diese Ketten entlang [100] zu Schichten verknüpft. Durch die abgewinkelte Konformation des Glutaratanions entstehen zwischen den Ketten Maschen mit fast quadratischem Querschnitt. Die Schichten werden immer um eine halbe Masche versetzt in [010] gestapelt. Die an das Praseodym kation gebundenen Chloridionen wirken wie eine Art Abstandshalter zwischen den Schichten.

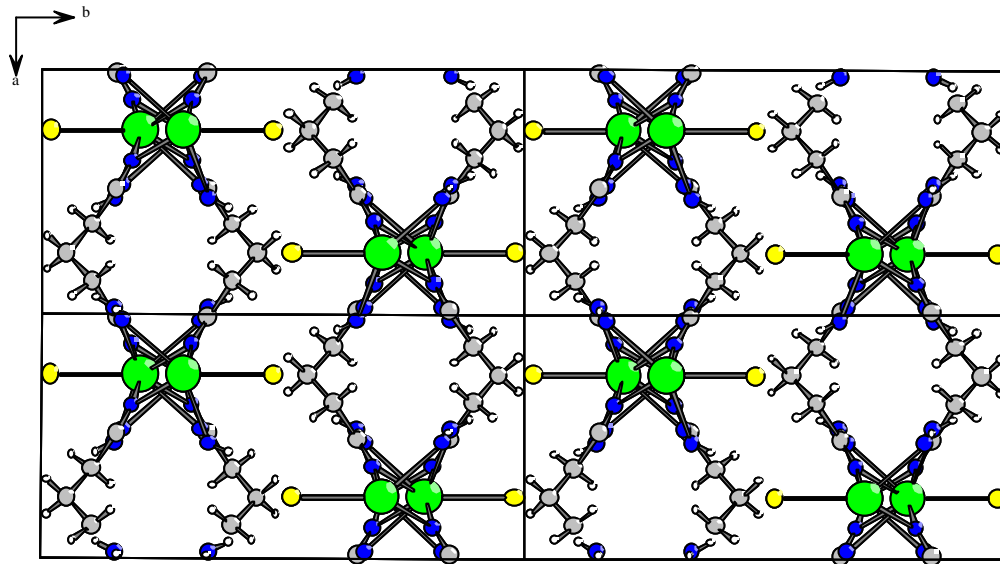
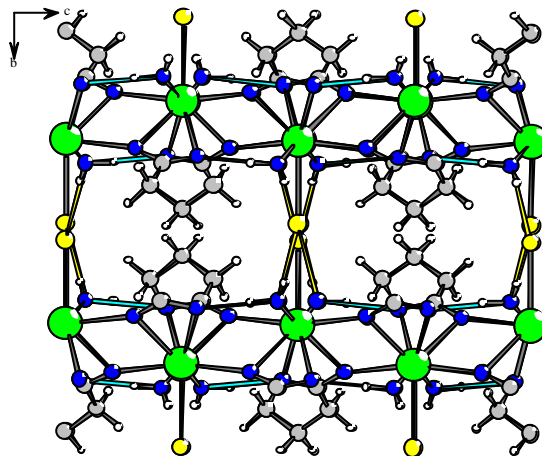


Abbildung 3: Vier Elementarzellen mit Blick entlang [001]

Wasserstoffbrückenbindungen:

Donor — H...Akzeptor	D—H [pm]	H...A [pm]	D...A [pm]	D—H...A°
O2—H2BO...Cl	69,23	249,33	317,52	168,71
O2—H2AO...O1A	94,45	182,35	276,53	174,66



Es ergeben sich Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Schichten zwischen Wasser und Carboxylat (hellblau eingezeichnet). Die Schichten werden über Wasserstoffbrücken zwischen Chlorid und Wassermolekülen (gelb eingezeichnet) zu einem Netzwerk verknüpft.

## Ein Adipat

### Lanthanadipat-Hydrat-Adipinsäure

**Adipinsäure** (Hexandisäure),  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$  [28]

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ , Molmasse 146,14 g/mol. Farblose Kristalle, Schmelzpunkt  $153^\circ\text{C}$ , Siedepunkt  $265^\circ\text{C}$  (bei 133 hPa), in Wasser wenig löslich (1:60),  $\text{pK}_{\text{s}_1}$  4,41  $\text{pK}_{\text{s}_2}$  5,28. Adipinsäure wurde zuerst durch Oxidation von Fett (Adeps) mit Salpetersäure erhalten (daher der Name), entsteht auch bei der Oxidation von cyclohexanreichen russischen Erdölen. Technisch wird Adipinsäure durch Oxidation von Cyclohexanol oder Cyclohexanon mittels  $\text{HNO}_3$  oder Luft gewonnen; über eine Einstufen-Oxidation von Cyclohexan zu Adipinsäure. Sie ist ein wichtiger Rohstoff für die Herstellung von Nylon und Adipinsäuredinitril, ferner ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Weichmachern (insbesondere DIDA und DOA), Polyamiden, Polyestern, Polyurethanen usw. Adipate ist die Bezeichnung für Salze und Ester der Adipinsäure.

#### Synthese und Kristallzüchtung

Lanthanhydroxid wird in wässriger Lösung mit Adipinsäure gemischt und solange gekocht bis sich alles gelöst hat. Nach isothermem Verdunsten bei Raumtemperatur in einer Petrischale entstehen erst sehr feine dünne Kristalle, die in der Mutterlauge zwei Wochen benötigen, um für eine Einkristallmessung genügend groß zu wachsen.

Unter dem Polarisationsmikroskop konnte ein Einkristall mit ausreichender Qualität ausgewählt werden. Dieser wurde in ein Markröhrchen mit 0,1 mm Innendurchmesser präpariert. Anschließend konnte auf dem IPDS-I ein Intensitätsdatensatz aufgenommen werden.

#### Strukturaufklärung

Die Elementarzelle wurde als triklin bestimmt. Folgende Gitterkonstanten konnten bestimmt und verfeinert werden:  $a = 875,44(13)$  pm,  $b = 1000,37(17)$  pm,  $c = 1178,95(18)$  pm,  $\alpha = 74,695(19)^\circ$ ,  $\beta = 69,848(17)^\circ$ ,  $\gamma = 86,182(19)^\circ$ .

In der Raumgruppe P-1 (Nr. 2) konnten die Schweratome mit dem Programm „Shelxs“ mit Hilfe der „Direkten Methoden“ lokalisiert werden. Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wurden schrittweise aus den Differenzfourier-Karten eingelesen und verfeinert. Die Wasserstoffatome an C12 mussten mit dem Befehl „AFIX“ an der aus der Differenzfourier-Karte ermittelten Position „festgehalten“ werden. Die abschließenden R-Werte sind :  $R_1 = 0,0249$ ,  $wR_2 = 0,0495$ ,  $\text{Goof} = 0,941$ .

Tabelle 1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
 $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})_3 \cdot \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1, Nr.2
Gitterkonstanten/ pm, °	a = 875,44(13) b = 1000,37(17) c = 1178,95(18) $\alpha$ = 74,695(19) $\beta$ = 69,848(17) $\gamma$ = 86,182(19)
Zellvolumen/ $10^6 \text{ pm}^3$	934,6(3)
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 2
Molmasse/ g/mol	500,03
Röntgenographische Dichte/ $\text{g/cm}^3$	1,777
Kristallfarbe	farblos
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator) $\lambda$ = 71,073 pm
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ °	$4,96 \leq 2\Theta \leq 49,99$
$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )/ $\text{mm}^{-1}$	2,18
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-11 \leq k \leq 11$ $-14 \leq l \leq 14$
F(000)	500
Anzahl der gemessenen Reflexe	8455
Unabhängige Reflexe	3104
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	3025
$R_{\text{int}}$	0,0248
Verwendete Programmsysteme	SHELXS-97 [19] / SHELXL-97 [20]
Streufaktoren	International Tables Vol C Tabelle 4.2.6.8 und 6.1.1.4 [29]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	3104 / 320
Goodness-of-fit	0,941
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0206$ ; $wR_2 = 0,0484$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0249$ ; $wR_2 = 0,0495$
Restelektronendichte / $10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	1,215 / -0,893

Tabelle2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [pm<sup>2</sup>] für  
 $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})_3 \cdot \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
<b>La1</b>	0,25464(2)	0,52247(2)	0,98760(2)	99(7)
<b>O1A</b>	0,4228(2)	0,4539(2)	0,1299(2)	178(5)
<b>O1B</b>	0,4270(3)	0,6075(2)	0,7505(2)	204(5)
<b>C1</b>	0,4337(4)	0,4119(3)	0,2392(3)	142(6)
<b>C2</b>	0,2830(4)	0,3879(4)	0,3527(3)	224(7)
<b>H2A</b>	0,203(7)	0,456(5)	0,335(5)	650(150) <sup>b)</sup>
<b>H2B</b>	0,236(6)	0,292(5)	0,361(4)	470(120) <sup>b)</sup>
<b>C3</b>	0,6901(4)	0,6107(4)	0,5268(3)	265(8)
<b>H3A</b>	0,622(7)	0,538(6)	0,538(5)	650(160) <sup>b)</sup>
<b>H3B</b>	0,627(6)	0,692(5)	0,509(4)	490(130) <sup>b)</sup>
<b>C4</b>	0,8446(4)	0,6154(4)	0,4173(3)	261(8)
<b>H4A</b>	0,912(6)	0,545(5)	0,437(4)	500(130) <sup>b)</sup>
<b>H4B</b>	0,912(7)	0,686(5)	0,403(5)	580(150) <sup>b)</sup>
<b>C5</b>	0,1882(4)	0,3963(4)	0,6970(3)	258(8)
<b>H5A</b>	0,252(6)	0,466(5)	0,677(5)	580(150) <sup>b)</sup>
<b>H5B</b>	0,236(6)	0,296(5)	0,730(5)	570(140) <sup>b)</sup>
<b>C6</b>	0,0442(4)	0,4143(3)	0,8056(3)	138(6)
<b>O6A</b>	0,0665(2)	0,4643(2)	0,8882(2)	168(4)
<b>O6B</b>	0,0985(3)	0,6179(2)	0,1831(2)	190(5)
<b>O7A</b>	0,3570(3)	0,7852(2)	0,9375(2)	278(6)
<b>O7B</b>	0,1374(3)	0,7498(2)	0,8994(2)	228(5)
<b>C7</b>	0,2362(4)	0,8326(3)	0,9043(3)	208(7)
<b>C8</b>	0,2074(5)	0,9863(4)	0,8715(5)	353(9)
<b>H8A</b>	0,238(6)	0,011(5)	0,783(6)	580(150) <sup>b)</sup>
<b>H8B</b>	0,278(6)	0,021(5)	0,895(5)	540(140) <sup>b)</sup>
<b>C9</b>	0,0319(5)	0,0222(4)	0,9289(4)	402(10)
<b>H9A</b>	0,024(7)	0,116(6)	0,901(5)	710(170) <sup>b)</sup>
<b>H9B</b>	0,956(7)	0,963(6)	0,899(5)	710(160) <sup>b)</sup>
<b>C10</b>	0,2813(6)	0,8504(5)	0,5230(4)	436(10)
<b>O10A</b>	0,3425(4)	0,8454(4)	0,6120(3)	480(8)
<b>H10O</b>	0,371(6)	0,776(5)	0,639(5)	470(150) <sup>b)</sup>
<b>O10B</b>	0,2656(7)	0,7508(4)	0,4901(4)	868(15)

Fortsetzung Tabelle2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ]  
für  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})_3 \cdot \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
<b>C11</b>	0,2335(6)	0,9942(5)	0,4697(6)	492(12)
<b>H11A</b>	0,247(7)	0,064(6)	0,516(5)	660(160) <sup>b)</sup>
<b>H11B</b>	0,305(7)	0,018(5)	0,393(6)	590(160) <sup>b)</sup>
<b>C12</b>	0,0732(7)	0,0100(6)	0,4420(5)	620(14)
<b>H12A<sup>c)</sup></b>	0,0654	0,9215	0,3918	200(50) <sup>b)</sup>
<b>H12B<sup>c)</sup></b>	0,0538	0,1234	0,3821	820(180) <sup>b)</sup>
<b>O20L</b>	0,3775(4)	0,2998(3)	0,9119(3)	290(6)
<b>H20A</b>	0,347(6)	0,228(5)	0,976(5)	490(140) <sup>b)</sup>
<b>H20B</b>	0,469(7)	0,297(5)	0,861(6)	620(180) <sup>b)</sup>
<b>O21L</b>	0,1285(3)	0,2938(3)	0,1532(2)	256(5)
<b>H21A</b>	0,051(7)	0,271(5)	0,146(5)	620(170) <sup>b)</sup>
<b>H21B</b>	0,189(5)	0,226(4)	0,154(3)	150(90) <sup>b)</sup>
<b>O30</b>	0,6471(4)	0,9217(3)	0,8715(3)	452(8)
<b>H30A</b>	0,652(7)	0,004(6)	0,847(6)	620(180) <sup>b)</sup>
<b>H30B</b>	0,553(6)	0,895(5)	0,894(4)	410(130) <sup>b)</sup>
<b>O40</b>	0,3142(4)	0,7777(3)	0,2323(3)	404(7)
<b>H40A</b>	0,284(7)	0,758(6)	0,312(6)	630(170) <sup>b)</sup>
<b>H40B</b>	0,260(8)	0,749(7)	0,223(7)	800(300) <sup>b)</sup>

$$* U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{11}(\text{aa}^*)^2 + U_{22}(\text{bb}^*)^2 + U_{33}(\text{cc}^*)^2 + 2U_{12}\text{aba}^*\text{b}^*\cos\gamma + 2U_{13}\text{aca}^*\text{c}^*\cos\beta + 2U_{23}\text{bcb}^*\text{c}^*\cos\alpha] [30]$$

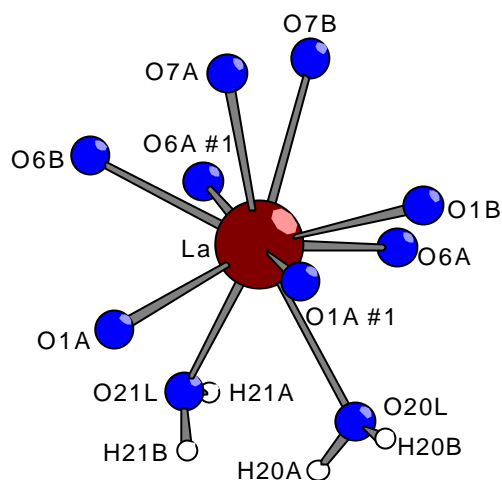
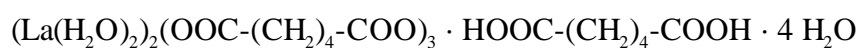
- a) alle Teilchen besetzen die allgemeine Punktlage 2i  
b) isotroper Temperaturfaktor für H-Atome  
c) Lage aus Differenzfourier-Karte, nicht verfeinert



Tabelle 3: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})_3 \cdot \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$   
 Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>La1</b>	67,6(9)	163,4(10)	76,8(10)	-50,9(6)	-26,0(7)	11,0(5)
<b>O1A</b>	123(10)	324(12)	75(11)	-36(9)	-31(9)	4(8)
<b>O1B</b>	127(11)	359(13)	118(12)	-39(9)	-52(10)	19(9)
<b>C1</b>	151(15)	159(15)	123(16)	-55(12)	-37(14)	-19(11)
<b>C2</b>	146(16)	450(20)	66(17)	-74(14)	-12(14)	12(14)
<b>C3</b>	173(17)	520(20)	117(18)	-144(16)	-23(16)	13(16)
<b>C4</b>	164(17)	510(20)	135(18)	-148(16)	-41(16)	20(16)
<b>C5</b>	165(17)	470(20)	187(19)	-184(16)	-43(16)	1(15)
<b>C6</b>	126(15)	172(15)	111(16)	-26(12)	-43(13)	10(11)
<b>O6A</b>	127(10)	301(12)	128(11)	-129(9)	-53(10)	7(8)
<b>O6B</b>	122(11)	321(13)	168(12)	-133(10)	-49(10)	1(8)
<b>O7A</b>	208(12)	289(13)	380(16)	-116(11)	-130(12)	-4(9)
<b>O7B</b>	186(11)	185(11)	336(14)	-68(10)	-117(11)	6(8)
<b>C7</b>	181(16)	219(17)	201(18)	-89(13)	-11(15)	13(12)
<b>C8</b>	330(20)	203(19)	450(30)	-106(18)	-30(20)	17(15)
<b>C9</b>	440(20)	240(20)	470(30)	-80(18)	-120(20)	119(16)
<b>C10</b>	550(30)	470(30)	270(20)	-38(19)	-170(20)	-20(20)
<b>O10A</b>	700(20)	438(19)	373(19)	-96(14)	-290(18)	116(16)
<b>O10B</b>	1730(50)	480(20)	730(30)	-148(19)	-840(30)	40(20)
<b>C11</b>	430(30)	580(30)	460(30)	-60(20)	-210(30)	70(20)
<b>C12</b>	640(30)	690(30)	550(30)	-150(30)	-240(30)	60(30)
<b>O20L</b>	311(15)	265(14)	298(16)	-108(12)	-92(14)	58(11)
<b>O21L</b>	201(13)	256(14)	316(15)	-14(11)	-137(12)	-2(10)
<b>O30</b>	247(16)	298(17)	740(20)	13(15)	-190(16)	-12(12)
<b>O40</b>	385(18)	502(19)	380(20)	-198(15)	-122(16)	-79(13)

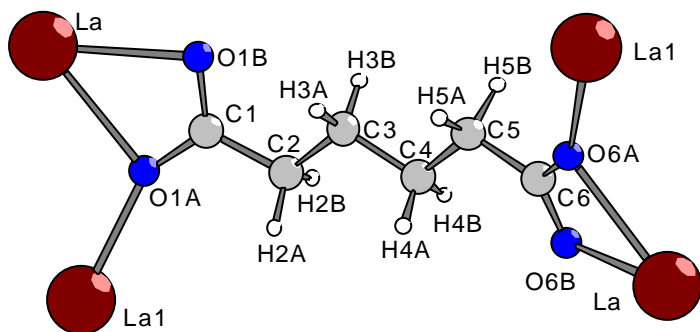
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für



<b>La-O6A</b>	249,8(2) pm	<b>La-O20L-H20A</b>	108(3)°
<b>La-O1A</b>	253,2(2) pm	<b>La-O20L-H20B</b>	125(4)°
<b>La-O7B</b>	254,6(2) pm	<b>H20A-O20L-H20B</b>	116(5)°
<b>La-O21L</b>	260,0(3) pm	<b>La-O21L-H21A</b>	111(4)°
<b>O21L-H21A</b>	77,(6) pm	<b>La-O21L-H21B</b>	116(3)°
<b>O21L-H21B</b>	83,(4) pm	<b>H21A-O21L-H21B</b>	107(5)°
<b>La-O1B</b>	261,2(2) pm		
<b>La-O6B</b>	262,9(2) pm		
<b>La-O20L</b>	264,3(3) pm		
<b>O20L-H20A</b>	87,(5) pm		
<b>O20L-H20B</b>	82,(6) pm		
<b>La-O1A#1</b>	267,8(2) pm		
<b>La-O7A</b>	268,1(2) pm		
<b>La-O6A#1</b>	269,9(2) pm		
<b>O30-H30B</b>	81,(5) pm		
<b>O30-H30A</b>	79,(6) pm		
<b>O40-H40A</b>	86,(6) pm		
<b>O40-H40B</b>	62,(7) pm		
<b>H40A-O40-H40B</b>	103(7)°		
<b>H30A-O30-H30B</b>	109(6)°		

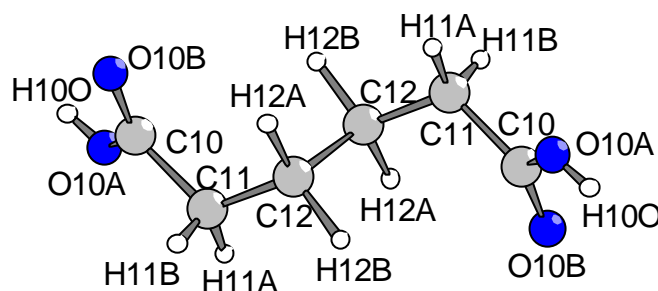
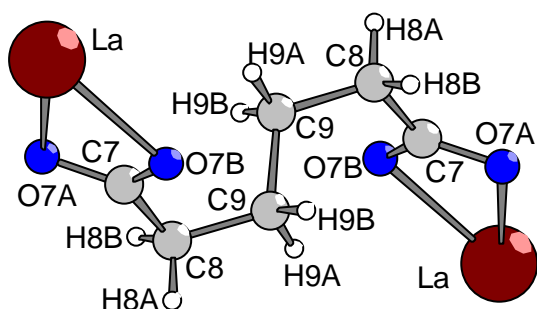
Fortsetzung Tabelle 4: Bindungslängen und Winkel für  
 $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})_3 \cdot \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

<b>O1A-C1</b>	128,1(4) pm	<b>La-O6A-La1</b>	116,14(7)°
<b>O1A-La1</b>	253,2(2) pm	<b>La-O6A-C6</b>	93,9(2)°
<b>O1A-La</b>	267,8(2) pm	<b>O6A-C6-O6B</b>	119,5(3)°
<b>O1B-C1</b>	126,4(4) pm	<b>C6-O6B-La</b>	97,6(2)°
<b>C1-C2</b>	149,8(5) pm	<b>La1-O6A-C6</b>	149,4(2)°
<b>C2-C3</b>	152,2(4) pm	<b>O6A-C6-C5</b>	119,0(3)°
<b>C2-H2A</b>	98,(5) pm	<b>O6B-C6-C5</b>	121,5(3)°
<b>C2-H2B</b>	104,(5) pm	<b>C6-C5-H5B</b>	105(3)°
<b>C3-C4</b>	150,7(5) pm	<b>C6-C5-H5A</b>	106(4)°
<b>C3-H3A</b>	93,(6) pm	<b>C6-C5-C4</b>	117,0(3)°
<b>C3-H3B</b>	97,(5) pm	<b>H5B-C5-C4</b>	104(3)°
<b>C4-C5</b>	150,5(4) pm	<b>H5A-C5-C4</b>	109(4)°
<b>C4-H4A</b>	92,(5) pm	<b>C5-C4-H4B</b>	114(4)°
<b>C4-H4B</b>	89,(5) pm	<b>C5-C4-H4A</b>	109(3)°
<b>C5-C6</b>	149,6(5) pm	<b>C5-C4-C3</b>	112,2(3)°
<b>C5-H5A</b>	85,(5) pm	<b>C3-C4-H4B</b>	113(4)°
<b>C5-H5B</b>	109,(5) pm	<b>C3-C4-H4A</b>	111(3)°
<b>C6-O6B</b>	126,4(4) pm	<b>C4-C3-H3B</b>	110(3)°
<b>C6-O6A</b>	128,1(4) pm	<b>C4-C3-H3A</b>	111(4)°
<b>O6A-La</b>	269,9(2) pm	<b>C4-C3-C2</b>	114,3(3)°
<b>O6B-La</b>	262,9(2) pm	<b>H3A-C3-C2</b>	112(4)°
<b>O6A-La1</b>	249,8(2) pm	<b>H3B-C3-C2</b>	105(3)°
		<b>H2B-C2-C3</b>	110(3)°
		<b>H2A-C2-C3</b>	112(4)°
		<b>C3-C2-C1</b>	114,9(3)°
		<b>H2B-C2-C1</b>	106(3)°
		<b>H2A-C2-C1</b>	108(3)°
		<b>C1-O1B-La</b>	97,7(2)°
		<b>C1-O1A-La</b>	94,2(2)°
		<b>O1B-C1-O1A</b>	119,0(3)°
		<b>O1B-La-O1A</b>	48,95(7)°
		<b>La-O1A-La1</b>	114,86(7)°
		<b>La1-O1A-C1</b>	150,9(2)°



Fortsetzung Tabelle 4: Bindungslängen und Winkel für  
 $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})_3 \cdot \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

<b>O7A-C7</b>	127,2(4) pm	<b>O7A-La1-O7B</b>	49,44(7)°
<b>O7B-C7</b>	126,2(4) pm	<b>O7B-C7-O7A</b>	119,6(3)°
<b>C7-C8</b>	150,9(5) pm	<b>La1-O7A-C7</b>	92,1(2)°
<b>C8-C9</b>	151,2(6) pm	<b>La1-O7B-C7</b>	98,7(2)°
<b>C8-H8A</b>	95,0(67) pm	<b>O7B-C7-C8</b>	119,1(3)°
<b>C8-H8B</b>	88,1(65) pm	<b>O7A-C7-C8</b>	121,3(3)°
<b>C9-C9</b>	152,2(9) pm	<b>C7-C8-H8A</b>	103(3)°
<b>C9-H9A</b>	91,5(57) pm	<b>C7-C8-H8B</b>	103(3)°
<b>C9-H9B</b>	111,4(72) pm	<b>C7-C8-C9</b>	113,2(4)°
<b>C8-C9-H9A</b>	108(4)°	<b>C8-C9-H9B</b>	108(3)°
<b>C8-C9-C9</b>	113,8(4)°	<b>C9-C9-H9B</b>	105(3)°
		<b>C9-C9-H9A</b>	110(3)°



<b>C10-O10B</b>	119,2(6) pm	<b>H100-O10A-C10</b>	116(4)°
<b>C10-O10A</b>	132,0(5) pm	<b>O10A-C10-O10B</b>	123,0(5)°
<b>O10A-H100</b>	75,(5) pm	<b>O10A-C10-C11</b>	112,6(4)°
<b>C10-C11</b>	150,5(6) pm	<b>O10B-C10-C11</b>	124,4(5)°
<b>C11-C12</b>	153,6(7) pm	<b>C10-C11-H11B</b>	103(4)°
<b>C11-H11B</b>	88,5(57) pm	<b>C10-C11-H11A</b>	112(3)°
<b>C11-H11A</b>	102,8(70) pm	<b>C10-C11-C12</b>	117,9(5)°
<b>C12-C12</b>	149,6(11) pm	<b>H11B-C11-C12</b>	100(4)°
<b>C12-H12B</b>	120,4(14) pm	<b>H11A-C11-C12</b>	113(4)°
<b>C12-H12A</b>	120,5(11) pm	<b>C11-C12-C12</b>	112,6(5)°
<b>C11-C12-H12A</b>	108,2(5)°	<b>C11-C12-H12B</b>	114,7(5)°
<b>C12-C12-H12A</b>	107,0(5)°	<b>C12-C12-H12B</b>	102,6(4)°
<b>C12-C12-C11</b>	112,6(5)°	<b>H12A-C12-C11</b>	108,2(5)°
<b>H12B-C12-C11</b>	114,7(5)°	<b>C12-C11-H11A</b>	113(4)°
<b>C12-C11-H11B</b>	101(4)°	<b>C12-C11-C10</b>	118(5)°

## Strukturbeschreibung

In  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO})_3 \cdot \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  bildet Dilanthan-triadipat-tetrahydrat ein neutrales offenes dreidimensionales Netzwerk mit großen Kanälen. In diese Kanäle werden pro Formeleinheit ein Adipinsäure- und vier Wasser-Moleküle eingelagert.

Das Lanthankation wird von zehn Sauerstoffatomen koordiniert. Diese Koordination ergibt ein stark verzerrtes zweifach überkapptes quadratisches Antiprisma. Zwei Sauerstoffatome gehören zu Wassermolekülen (O20L, O21L) die übrigen acht zu fünf Carboxylatanionen. Die Lanthan-Sauerstoff-Bindungen sind zwischen 249 pm und 270 pm lang.

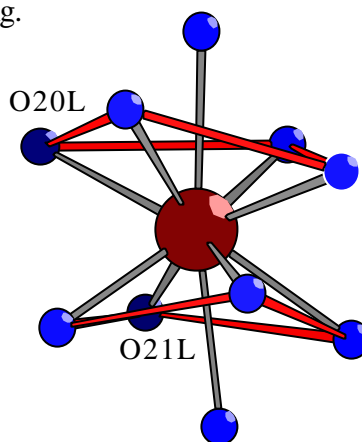


Abbildung 1: Koordination um Lanthan

Die fünf Carboxylatgruppen sind Bestandteil von zwei kristallographisch verschiedenen Adipatanionen im Verhältnis 4:1.

Das erste, langgestreckte Adipatanion verknüpft mit seinen beiden Carboxylatgruppen (O1A-C1-O1B, O6A-C6-O6B) jeweils zwei Lanthankationen „tridentate-bridging“ (La-O1A = 267,8(2) pm, La-O1B = 261,2(2) pm, La'-O1A = 253,2(2) pm, La-O6A = 269,9(2) pm, La-O6B = 262,9(2) pm, La'-O6A = 249,8(2) pm). Durch diese Verknüpfung entstehen auf beiden Seiten der Adipatanionen Zickzack-Ketten von Lanthankationen in abwechselnden Abständen (La1-La1' = 441,2(10) pm, La1'-La1 = 439,1(10) pm) entlang [100].

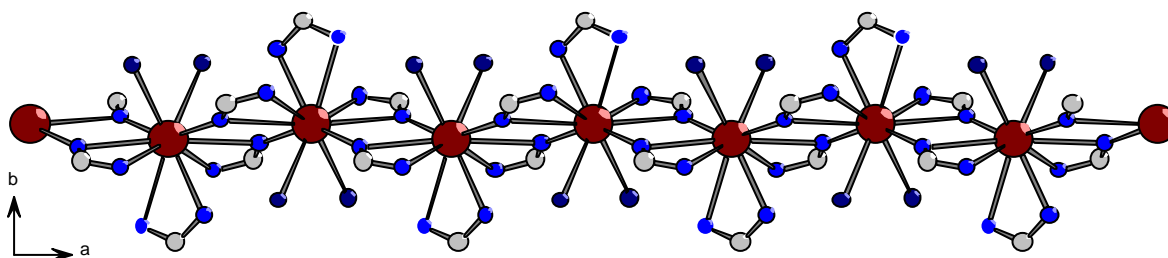


Abbildung 2: Zickzack-Kette der Polyeder um die Lanthankationen entlang [100]

Die vier  $\text{CH}_2$ -Gruppen (C2-C3-C4-C5) der Adipationen verbinden diese Ketten parallel  $[-101]$  zu Schichten in (010). Die Adipatanionen sind zwischen den Ketten alternierend, wegen der Inversionszentren, über und unter die Schichtebene gebogen. Da dies in beiden Raumrichtungen geschieht sind die Schichten doppelgewellt.

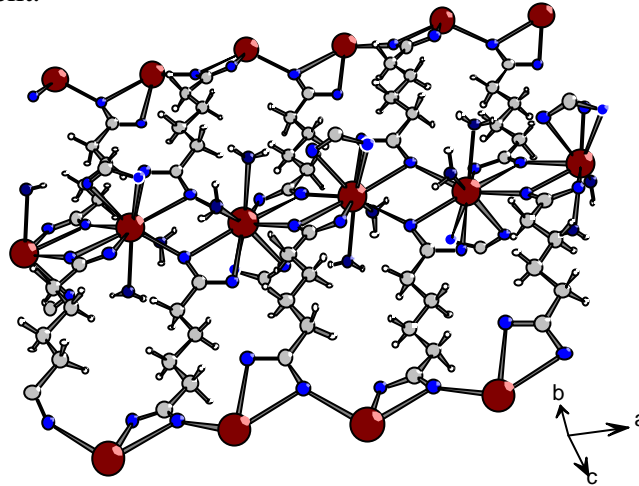


Abbildung 3: Ausschnitt einer Schicht in (010)

Schaut man entlang  $[100]$ , so ergibt sich zwischen den „Lanthanketten“ eine „zylindrische“ Verbrückung mit linsenförmigem Querschnitt.

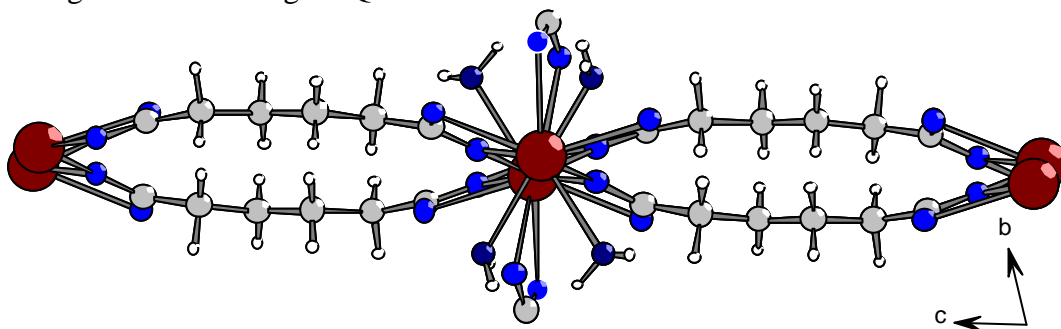


Abbildung 4: Verknüpfung der „Lanthanketten“ mit Blick auf  $[100]$

Das zweite, gefaltete Adipatanion verknüpft mit beiden Carboxylatgruppen ( $\text{O7A-C7-O7B}$ ,  $\text{O7A}'\text{-C7}'\text{-O7B}'$ ) über „bidentate-chelating“-Bindungen zu jeweils einem Lanthankation ( $\text{La-O7B} = 254,6(2) \text{ pm}$ ,  $\text{La-O7A} = 268,1(2) \text{ pm}$ ) die durch das erste Adipatanion gebildeten Schichten zu einem dreidimensionalen Raumnetz (Abbildung 6). In der Mitte des zweiten Adipatanions befindet sich ein Inversionszentrum, das eine stufenförmige Konformation des Moleküls entstehen lässt. Deshalb sind die Schichten etwas näher aneinander gerückt ( $\text{La-La}' = 1000 \text{ pm}$ ) als die Ketten in den Schichten, die durch das gestreckte Adipat mit einem  $\text{La-La}'$ -Abstand von  $1202 \text{ pm}$  voneinander entfernt sind.

Zwischen den Schichten, die durch das zweite Adipatanion abwechselnd einmal nach unten und einmal nach oben miteinander verbunden sind, entstehen große Kanäle (Abbildung 5), in die pro Formeleinheit ein Adipinsäure-Molekül (nicht deprotoniert) und vier Kristallwassermoleküle eingelagert werden. Auch in der Mitte der Adipinsäure „sitzt“ ein Inversionszentrum, das auch hier die beiden Molekülhälften mit geknickerter Konformation aufeinander abbildet.

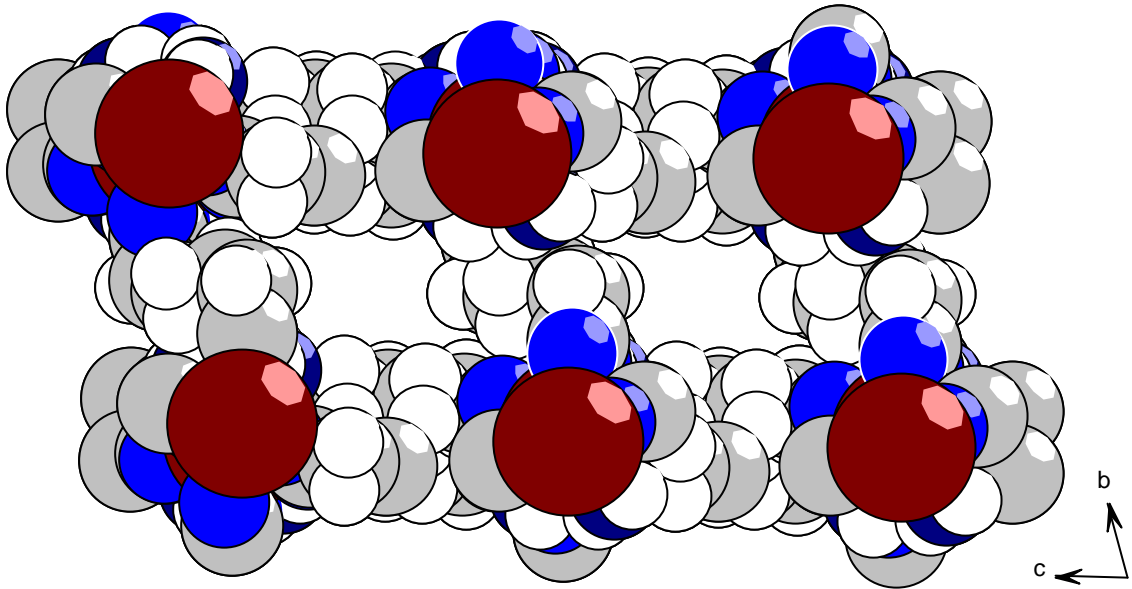


Abbildung 5: Große Kanäle in raumerfüllender Darstellung der Atome

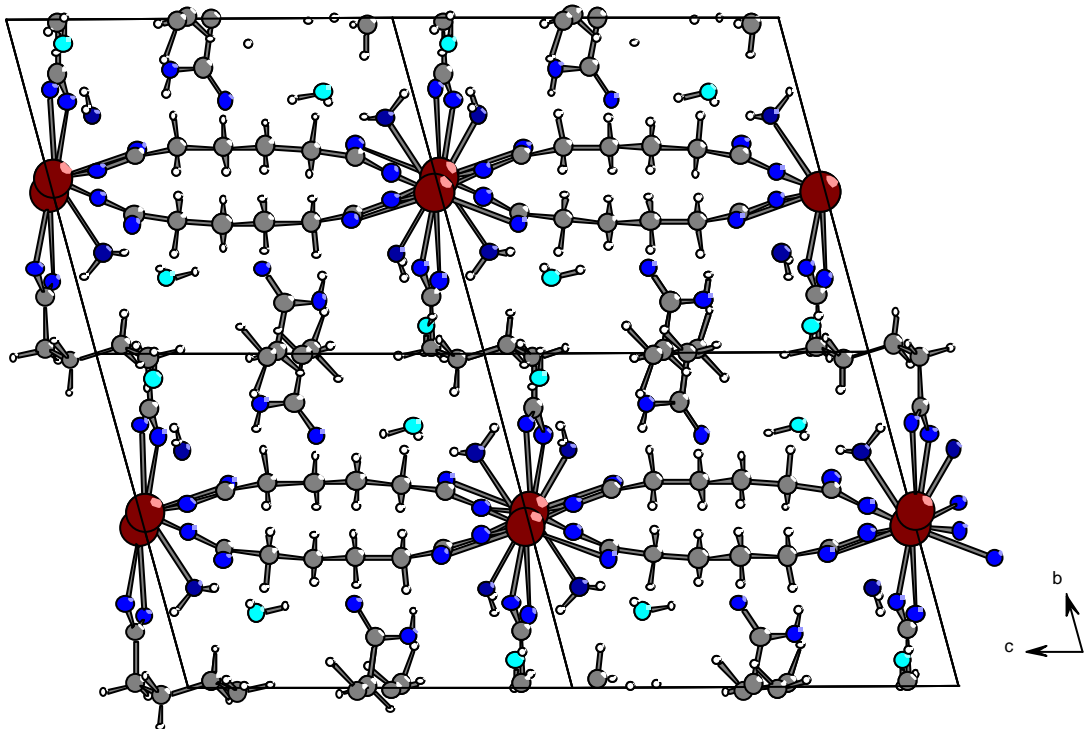


Abbildung 6: Vier Elementarzellen mit Blick auf [100]

Die beiden Kristallwassermoleküle O30 und O40 wirken jeweils zweimal als Donor und Akzeptor. O30 bildet zu O40 dem zweiten Kristallwassermolekül und zu einem Carboxylatsauerstoffatom eine Wasserstoffbrücke aus und dient für die beiden an Lanthan koordinierten Wassermoleküle O20L und O21L als Akzeptor. O40 bildet zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Carboxylatsauerstoffatomen und dient auch O20L neben O30 als Akzeptor. Die zweite Wasserstoffbrücke bildet O21L zu einem Carboxylatsauerstoffatom. Das protonierte Sauerstoffatom der Adipinsäure bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Carboxylatsauerstoffatom.

Donor — H ...Akzeptor	D — H[pm]	H...A[pm]	D...A[pm]	D — H...A°
O10A—H10O...O1B	75,00	199,37	272,57	165,22
O20L—H20A...O30	86,97	202,77	285,87	159,54
O20L—H20B...O40	82,12	204,55	283,43	160,92
O21L—H21A...O7B	77,13	193,63	269,56	168,03
O21L—H21B...O30	83,08	199,82	282,15	170,81
O30 — H30A...O40	79,27	213,68	292,65	174,16
O30 — H30B...O7A	81,15	194,05	273,14	164,63
O40 — H40A...O10B	85,91	202,58	286,02	163,58
O40 — H40B...O6B	62,12	223,24	284,63	170,03

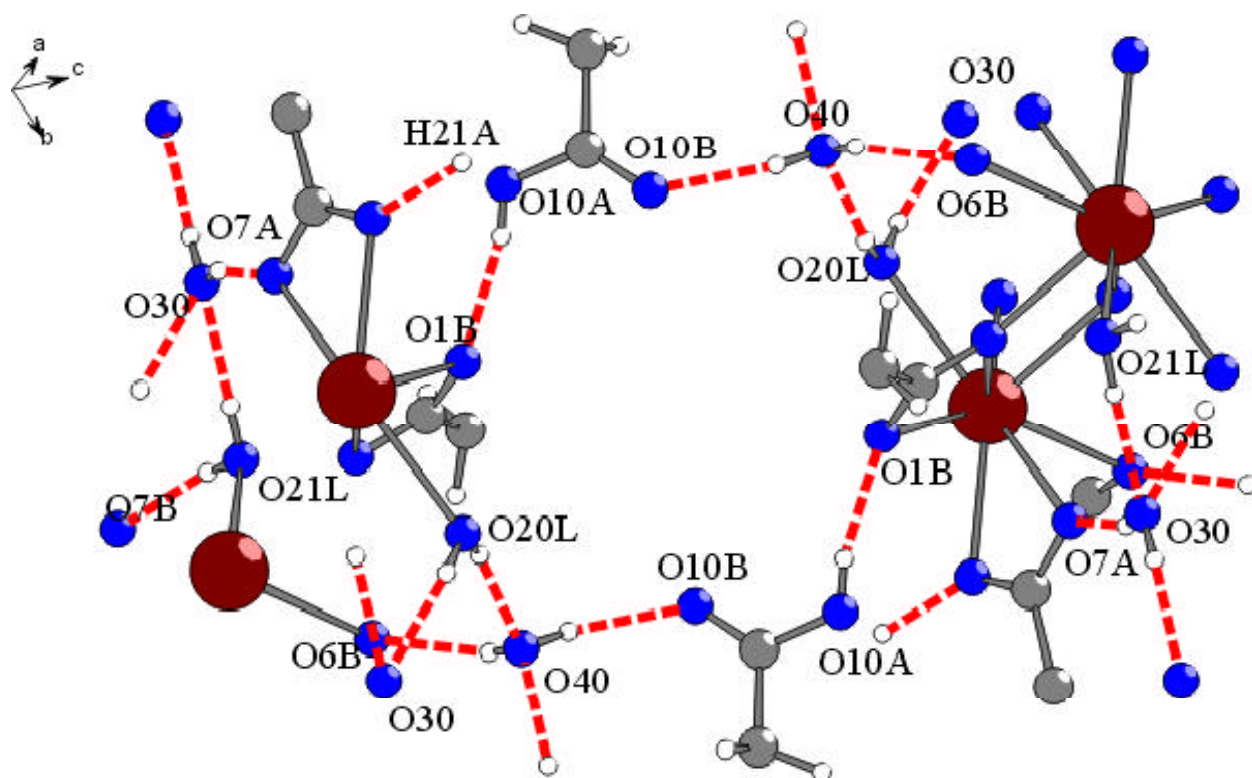


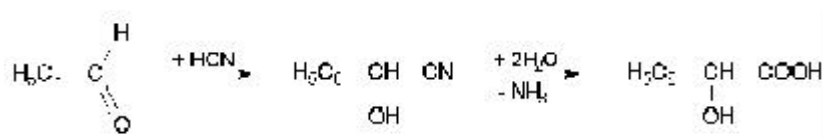
Abbildung 7: Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem



## Ein Mandelat

In der Literatur ist bisher noch keine Einkristallstrukturbestimmung eines Lanthanidmandelats veröffentlicht worden.

**Mandelsäure** (Hydroxy-phenyl-essigsäure, Phenylglykolsäure),  $\text{H}_5\text{C}_6\text{-CH(OH)-COOH}$ , [28]  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ , Molmasse 152,14 g/mol. Die D,L-Form bildet farblose Kristalle, Dichte 1,30 g/cm<sup>3</sup>, Schmelzpunkt 119°C, gut löslich in Wasser, Alkohol, Ether und 2-Propanol. Mandelsäure wurde beim Erhitzen eines Extrakts der bitteren Mandeln mit verdünnter Salzsäure entdeckt. Synthetisch erhält man die DL-Mandelsäure aus Benzaldehyd und Blausäure über das  $\alpha$ -Hydroxynitril (Cyanhydrin) und dessen saure Hydrolyse:



Das Racemat läßt sich mit (+)-Cinchonin in D(-) und L(+)-Mandelsäure vom Schmelzpunkt 133°C spalten. Erstere kommt im Amygdalin vor.

Verwendung: Zur organischen Synthese von Pharmaka (Mandelaten, z.B. Homatropin), als Harn- und Gallenantiseptikum, da es in saurem Medium bakteriostatisch und bakterizid wirkt (Streptokokken, Staphylokokken, Colibakterien). Die D(-)-Mandelsäure und L(+)-Mandelsäure wird zur Racematspaltung verwendet.

## Praseodymtrimandelat-mandelsäure

### Synthese und Kristallzüchtung

Frisch erhaltenes Praseodymhydroxid wird in Wasser mit einem Überschuß von racemischer Mandelsäure aufgeköcht. Da die Seltenerdcarboxylate schwerlöslich sind und der Säure-Base-Austausch über eine Bodenkörperumwandlung stattfindet, erhält man nach einigen Tagen bis Wochen kleine Einkristalle.

### Strukturaufklärung

$\text{Pr}(\text{OOC-CHOH-C}_6\text{H}_5)_3(\text{COOH-CHOH-C}_6\text{H}_5)$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P2}_1$  (Nr. 4) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten sind:  $a = 574,78(7)$  pm,  $b = 3042,5(4)$  pm,  $c = 908,4(1)$  pm,  $\beta = 92,02(1)^\circ$ ;  $R_1 = 0,0803$  für alle 4705 Reflexe,  $wR_2 = 0,1556$ ,  $GooF = 1,100$ ,  $\text{BASF} = 0,33432$ .

Da der BASF (batch scale factor, gibt das prozentuale Verhältnis der Zwillingsindividuen an) bei 0,33 liegt, ist davon auszugehen, daß es sich hier um einen „Zwilling“ im Verhältnis 2:1 handelt. Die Temperaturfaktoren aller Atome sind sehr hoch und deren große Standardabweichungen lassen auf eine starke Fehlordnung schließen, die aber nicht mit einzelnen Modellen zu beschreiben ist.

Tabelle 1 : Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
 $\text{Pr}(\text{OOC-CHOH-C}_6\text{H}_5)_3(\text{COOH-CHOH-C}_6\text{H}_5)$

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1$ (Nr. 4)
Gitterkonstanten/ pm, $^\circ$	$a = 574,78(7)$ $b = 3042,5(4)$ $c = 908,4(1)$ $\beta = 92,02(1)$
Zellvolumen/ $10^6 \text{ pm}^3$	1587,5(4)
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 2$
Molmasse/ g/mol	745,23
Röntgenographische Dichte/ $\text{g/cm}^3$	1,559
Kristallfarbe	grün
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator) $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Scan-Modus	100 Bilder in $2^\circ$ -Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ $^\circ$	$4,68 \leq 2\Theta \leq 48,00$
$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )/ $\text{mm}^{-1}$	1,495
Indexbereich	$-6 \leq h \leq 6$ $-34 \leq k \leq 34$ $-10 \leq l \leq 10$
F(000)	750
Anzahl der gemessenen Reflexe	10196
Unabhängige Reflexe	4705
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	4094
$R_{\text{int}}$	0,0842
Verwendete Programmsysteme	SHELXS-97 [19] / SHELXL-97 [20]
Streufaktoren	International Tables Vol C Tabellen 4.2.6.8 und 6.1.1.4 [36]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	4705 / 1 / 412
Goodness-of-fit	1,101
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0677$ ; $wR_2 = 0,1502$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0803$ ; $wR_2 = 0,1554$
Restelektronendichte	1,40 / -2,12
batch scale faktor	0,33432

Tabelle 2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $\text{Pr}(\text{OOC-CHOH-C}_6\text{H}_5)_3(\text{COOH-CHOH-C}_6\text{H}_5)$

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^*$
<b>Pr1</b>	0,97896(11)	0,14537(5)	0,23838(7)	187(2)
<b>O11A</b>	0,2851(19)	0,1996(3)	0,2057(12)	329(25)
<b>C11</b>	0,284(3)	0,2238(5)	0,0889(17)	300(34)
<b>O11B</b>	0,453(2)	0,2371(5)	0,0289(14)	475(36)
<b>C12</b>	0,039(3)	0,2395(5)	0,0343(18)	358(38)
<b>H12</b>	0,0271	0,2347	-0,0724	429 <sup>d)</sup>
<b>O12</b>	0,8668(19)	0,2139(3)	0,0989(12)	372(26)
<b>H12A</b>	0,8879	0,1879	0,0797	557 <sup>e)</sup>
<b>C13A</b>	0,010(3)	0,2884(6)	0,062(2)	465(51)
<b>C13B</b>	0,860(4)	0,3125(7)	0,962(3)	648(63)
<b>H13B</b>	0,7909	0,2994	0,8793	778 <sup>d)</sup>
<b>C13C</b>	0,822(5)	0,3582(8)	0,998(4)	953(102)
<b>H13C</b>	0,7243	0,3754	0,9381	1143 <sup>d)</sup>
<b>C13D</b>	0,928(6)	0,3754(10)	0,117(4)	1006(104)
<b>H13D</b>	0,9004	0,4047	0,1396	1207 <sup>d)</sup>
<b>C13E</b>	0,081(6)	0,3510(9)	0,210(4)	858(83)
<b>H13E</b>	0,1634	0,3648	0,2875	1030 <sup>d)</sup>
<b>C13F</b>	0,109(4)	0,3072(8)	0,187(3)	633(60)
<b>H13F</b>	0,1932	0,2901	0,2545	760 <sup>d)</sup>
<b>O21A</b>	0,3025(18)	0,0982(4)	0,3070(13)	374(27)
<b>C21</b>	0,309(2)	0,0716(4)	0,4165(16)	253(32) <sup>b)</sup>
<b>O21B</b>	0,483(2)	0,0586(4)	0,4808(14)	451(34) <sup>b)</sup>
<b>C22</b>	0,072(3)	0,0545(6)	0,463(2)	468(47)
<b>H22</b>	0,0606	0,0593	0,5689	562 <sup>d)</sup>
<b>O22</b>	0,8852(19)	0,0778(4)	0,3897(12)	391(27)
<b>H22A</b>	0,8971	0,1041	0,4081	586 <sup>e)</sup>
<b>C23A</b>	0,051(3)	0,0065(6)	0,434(2)	447(46)
<b>C23B</b>	0,182(4)	0,9768(7)	0,522(3)	616(60)
<b>H23B</b>	0,2715	0,9875	0,6020	739 <sup>d)</sup>
<b>C23C</b>	0,181(5)	0,9342(12)	0,495(4)	1025(111)
<b>H23C</b>	0,2757	0,9159	0,5535	1230 <sup>d)</sup>

Fortsetzung Tabelle 2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren  
[pm<sup>2</sup>] für Pr(OOC-CHOH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(COOH-CHOH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> *
<b>C23D</b>	0,036(6)	0,9148(8)	0,378(4)	1055(115)
<b>H23D</b>	0,0260	0,8844	0,3671	1266 <sup>d)</sup>
<b>C23E</b>	0,917(6)	0,9419(9)	0,285(4)	888(89)
<b>H23E</b>	0,8311	0,9301	0,2053	1065 <sup>d)</sup>
<b>C23F</b>	0,922(4)	0,9873(9)	0,306(4)	869(86)
<b>H23F</b>	0,8434	0,0056	0,2388	1043 <sup>d)</sup>
<b>O31A</b>	0,0539(19)	0,1677(4)	0,4980(10)	433(32)
<b>C31</b>	0,892(3)	0,1751(5)	0,5824(18)	402(40)
<b>O31B</b>	0,914(2)	0,1697(4)	0,7224(11)	498(34)
<b>C32</b>	0,648(3)	0,1858(5)	0,5236(14)	295(35)
<b>H32</b>	0,5339	0,1672	0,5717	355 <sup>d)</sup>
<b>O32</b>	0,640(2)	0,1776(3)	0,3670(10)	356(25)
<b>H32A</b>	0,6672	0,1516	0,3519	534 <sup>e)</sup>
<b>C33A</b>	0,593(3)	0,2341(5)	0,5496(16)	317(38)
<b>C33B</b>	0,446(4)	0,2478(6)	0,656(2)	618(62)
<b>H33B</b>	0,3847	0,2269	0,7181	742 <sup>d)</sup>
<b>C33C</b>	0,386(4)	0,2909(9)	0,675(2)	760(73)
<b>H33C</b>	0,2844	0,2987	0,7475	913 <sup>d)</sup>
<b>C33D</b>	0,481(4)	0,3235(8)	0,583(3)	664(63)
<b>H33D</b>	0,4499	0,3531	0,5971	797 <sup>d)</sup>
<b>C33E</b>	0,625(5)	0,3096(7)	0,468(3)	813(77)
<b>H33E</b>	0,6828	0,3297	0,4009	976 <sup>d)</sup>
<b>C33F</b>	0,677(4)	0,2668(6)	0,458(2)	625(64)
<b>H33F</b>	0,7754	0,2582	0,3839	751 <sup>d)</sup>
<b>O41A</b>	0,1632(18)	0,1248(3)	0,0104(10)	323(25)
<b>C41</b>	0,321(3)	0,1218(5)	0,9223(17)	409(45)
<b>O41B</b>	0,292(2)	0,1368(8)	0,7847(11)	780(69)
<b>H41B</b>	0,1476	0,1463	0,7421	2206(1135) <sup>c)</sup>
<b>O42</b>	0,6172(18)	0,1157(4)	0,1145(11)	326(24)
<b>H42O</b>	0,55(2)	0,096(4)	0,164(13)	1(291)
<b>C42</b>	0,555(3)	0,1043(5)	0,9614(14)	313(35)
<b>H42</b>	0,6684	0,1177	0,8971	376 <sup>d)</sup>

FortsetzungTabelle 2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [pm<sup>2</sup>]  
für Pr(OOC-CHOH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(COOH-CHOH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> *
<b>C43A</b>	0,555(3)	0,0556(5)	0,9376(16)	312(36)
<b>C43B</b>	0,398(4)	0,0279(8)	0,003(3)	745(82)
<b>H43B</b>	0,2754	0,0397	0,0535	894 <sup>d)</sup>
<b>C43C</b>	0,423(4)	0,9822(8)	0,993(3)	727(68)
<b>H43C</b>	0,3385	0,9640	1,0530	872 <sup>d)</sup>
<b>C43D</b>	0,568(5)	0,9644(8)	0,897(3)	715(68)
<b>H43D</b>	0,5767	0,9340	0,8891	857 <sup>d)</sup>
<b>C43F</b>	0,713(4)	0,0374(8)	0,844(2)	730(67)
<b>H43F</b>	0,8241	0,0557	0,8039	876 <sup>d)</sup>
<b>C43E</b>	0,713(6)	-0,0075(9)	0,805(4)	1173(127)
<b>H43E</b>	0,7978	-0,0185	0,7277	1408 <sup>d)</sup>

$$* U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{22} + \frac{1}{\sin^2 b} (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos b)] \quad [30]$$

a) alle Teilchen besetzen die allgemeine Punktlage 8f

b) isotroper Temperaturfaktor

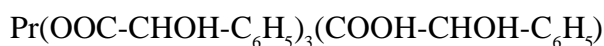
c) Lage aus Differenzfourier-Karte, nicht verfeinert

d) Lage mit geometrischen Bedingungen berechnet und Temperaturfaktor auf das 1,2-fache des bindenden Kohlenstoffatoms berechnet

e) Lage mit geometrischen Bedingungen berechnet und Temperaturfaktor auf das 1,5-fache des bindenden Sauerstoffatoms berechnet

Tabelle 3: Anisotrope Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>) für Pr(OOC-CHOH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(COOH-CHOH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)  
Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
<b>Pr1</b>	138(3)	258(3)	164(3)	35(7)	-11(2)	30(8)
<b>O11A</b>	325(68)	397(63)	267(59)	121(50)	47(48)	16(45)
<b>C11</b>	201(95)	280(81)	427(90)	113(66)	114(69)	70(60)
<b>O11B</b>	39(72)	893(112)	494(80)	327(72)	25(55)	166(60)
<b>C12</b>	364(106)	379(97)	341(84)	81(69)	157(71)	-26(72)
<b>O12</b>	298(68)	351(62)	479(65)	200(50)	187(50)	61(46)
<b>C13A</b>	367(111)	356(108)	691(126)	341(91)	319(91)	170(77)
<b>C13B</b>	800(167)	405(130)	724(142)	155(102)	-75(120)	47(103)
<b>C13C</b>	730(191)	298(138)	853(317)	430(166)	191(196)	297(117)
<b>C13D</b>	790(224)	619(205)	592(318)	196(193)	14(206)	31(149)
<b>C13E</b>	718(198)	471(177)	404(250)	-258(153)	53(178)	29(136)

Tabelle 3: Anisotrope Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>) für

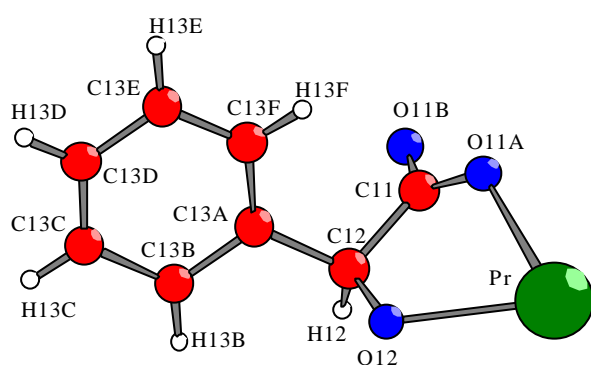
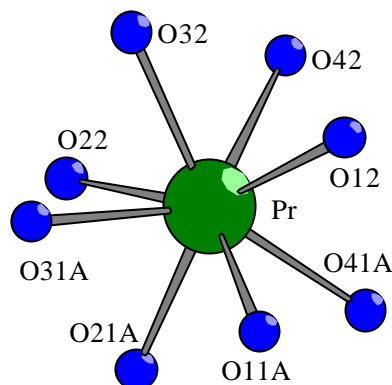
Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>C13F</b>	512(147)	621(159)	769(150)	39(118)	-0(118)	52(103)
<b>O21A</b>	216(65)	426(66)	484(73)	209(61)	117(52)	97(46)
<b>C22</b>	496(124)	427(109)	501(106)	230(83)	253(86)	7(82)
<b>O22</b>	344(71)	358(64)	480(65)	240(50)	115(50)	-11(47)
<b>C23A</b>	531(127)	359(107)	461(101)	77(77)	297(88)	-41(80)
<b>C23B</b>	625(153)	340(127)	886(158)	170(104)	-32(114)	140(95)
<b>C23C</b>	524(184)	1087(289)	1447(278)	551(225)	165(169)	167(156)
<b>C23D</b>	1142(274)	19(137)	1888(347)	76(166)	562(250)	-3(135)
<b>C23E</b>	653(203)	9(187)	1466(264)	-148(160)	-221(179)	-8(134)
<b>C23F</b>	538(166)	97(194)	1352(246)	274(165)	14(150)	118(117)
<b>O31A</b>	184(65)	22(85)	197(51)	-270(48)	177(41)	-355(50)
<b>C31</b>	460(119)	98(100)	348(91)	1(72)	15(78)	24(76)
<b>O31B</b>	487(87)	64(85)	149(51)	102(50)	127(48)	323(60)
<b>C32</b>	223(90)	37(106)	140(68)	-167(64)	134(57)	9(66)
<b>O32</b>	453(73)	66(60)	255(53)	-33(43)	109(46)	121(49)
<b>C33A</b>	422(115)	32(100)	105(71)	88(65)	95(69)	91(80)
<b>C33B</b>	1030(185)	7(102)	565(121)	58(85)	574(120)	-7(99)
<b>C33C</b>	525(157)	1167(220)	608(135)	-218(132)	394(110)	165(128)
<b>C33D</b>	582(152)	537(147)	873(166)	-115(119)	6(125)	77(105)
<b>C33E</b>	1066(213)	325(127)	1087(197)	53(117)	324(162)	-15(114)
<b>C33F</b>	1077(187)	302(106)	548(118)	-7(83)	615(122)	-24(103)
<b>O41A</b>	245(67)	583(66)	152(47)	27(40)	152(42)	86(42)
<b>C41</b>	537(131)	403(93)	275(85)	-127(70)	-138(81)	-138(79)
<b>O41B</b>	502(78)	1454(193)	289(53)	263(91)	217(47)	364(108)
<b>O42</b>	133(61)	42(74)	311(57)	-33(51)	123(42)	-46(47)
<b>C42</b>	361(97)	18(99)	71(62)	-0(59)	140(57)	-35(70)
<b>C43A</b>	449(108)	370(92)	126(70)	8(61)	79(69)	74(71)
<b>C43B</b>	708(176)	586(152)	959(182)	-360(133)	571(140)	-402(122)
<b>C43C</b>	676(166)	707(178)	801(162)	-123(126)	192(126)	-142(118)
<b>C43D</b>	804(180)	438(130)	892(168)	-197(115)	-12(136)	67(110)
<b>C43F</b>	778(178)	857(179)	591(134)	-60(113)	368(119)	91(125)
<b>C43E</b>	1188(266)	778(193)	1633(297)	-101(188)	1091(237)	307(166)

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  
 $\text{Pr}(\text{OOC-CHOH-C}_6\text{H}_5)_3(\text{COOH-CHOH-C}_6\text{H}_5)$

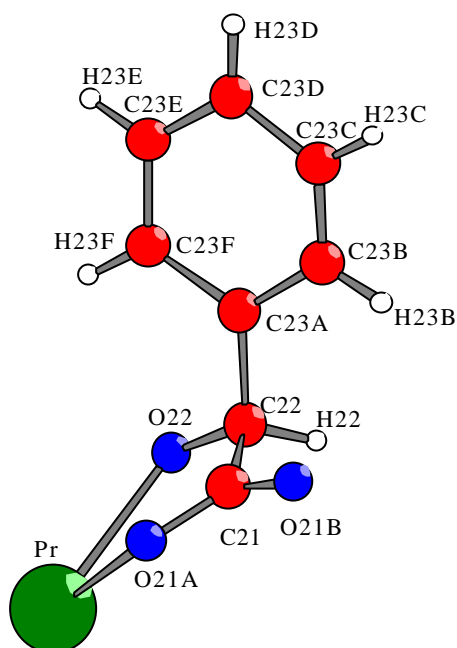
<b>Pr-O21A</b>	241,3(10)	pm
<b>Pr-O22</b>	254,2(9)	pm
<b>Pr-O11A</b>	243,9(10)	pm
<b>Pr-O12</b>	251,2(9)	pm
<b>Pr-O41A</b>	244,1(9)	pm
<b>Pr-O42</b>	249,7(10)	pm
<b>Pr-O31A</b>	247,7(9)	pm
<b>Pr-O32</b>	250,8(9)	pm



<b>Pr-O12</b>	251,2(9)	pm
<b>O11A-C11</b>	129,1(18)	pm
<b>O11A-Pr</b>	243,9(10)	pm
<b>C11-O11B</b>	120,3(19)	pm
<b>C11-C12</b>	155,(2)	pm
<b>C12-O12</b>	140,7(18)	pm
<b>C12-C13A</b>	152,(3)	pm
<b>C12-H12</b>	98,00	pm
<b>C13A-C13F</b>	137,(3)	pm
<b>C13A-C13B</b>	143,(3)	pm
<b>C13B-C13C</b>	145,(3)	pm
<b>C13B-H13B</b>	93,00	pm
<b>C13C-C13D</b>	133,(4)	pm
<b>C13C-H13C</b>	93,00	pm
<b>C13D-C13E</b>	141,(4)	pm
<b>C13D-H13D</b>	93,00	pm
<b>C13E-C13F</b>	136,(3)	pm
<b>C13E-H13E</b>	93,00	pm
<b>C13F-H13F</b>	93,00	pm

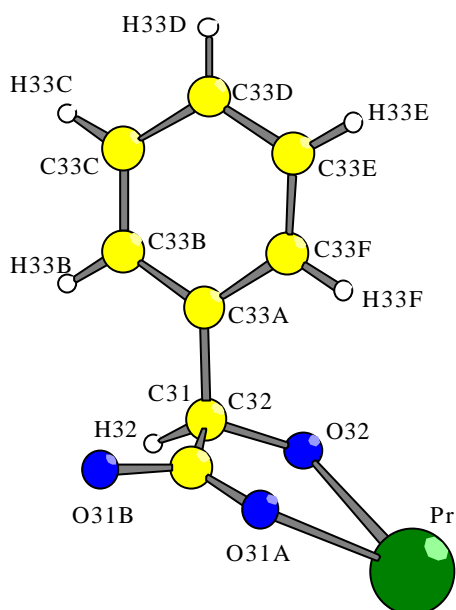
<b>C12-O12-Pr</b>	120,0(10)°
<b>C11-O11A-Pr</b>	120,2(10)°
<b>O11B-C11-O11A</b>	125,6(14)°
<b>O11B-C11-C12</b>	119,5(13)°
<b>O11A-C11-C12</b>	114,8(13)°
<b>O12-C12-C13A</b>	112,9(14)°
<b>O12-C12-C11</b>	109,9(12)°
<b>C13A-C12-C11</b>	110,7(14)°
<b>O12-C12-H12</b>	107,7°
<b>C13A-C12-H12</b>	107,7°
<b>C11-C12-H12</b>	107,7°
<b>C13F-C13A-C13B</b>	122(2)°
<b>C13F-C13A-C12</b>	120,0(16)°
<b>C13B-C13A-C12</b>	118(2)°
<b>C13A-C13B-C13C</b>	116(2)°
<b>C13A-C13B-H13B</b>	121,8°
<b>C13C-C13B-H13B</b>	121,8°
<b>C13D-C13C-C13B</b>	119(2)°
<b>C13D-C13C-H13C</b>	120,3°
<b>C13B-C13C-H13C</b>	120,2°
<b>C13C-C13D-C13E</b>	123(3)°
<b>C13C-C13D-H13D</b>	118,7°
<b>C13E-C13D-H13D</b>	118,7°
<b>C13F-C13E-C13D</b>	120(3)°
<b>C13F-C13E-H13E</b>	120,2°
<b>C13D-C13E-H13E</b>	120,2°
<b>C13E-C13F-C13A</b>	119(2)°
<b>C13E-C13F-H13F</b>	120,3°
<b>C13A-C13F-H13F</b>	120,3°

Fortsetzung Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  $\text{Pr}(\text{OOC-CHOH-C}_6\text{H}_5)_3(\text{COOH-CHOH-C}_6\text{H}_5)$

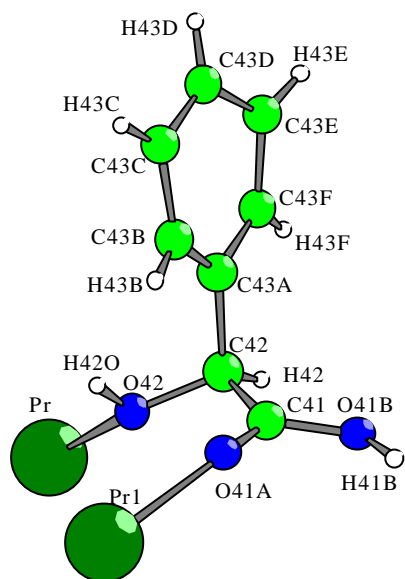


<b>Pr-O22</b>	254,2(9)	pm	<b>C22-O22-Pr</b>	118,8(9)°
<b>O21A-C21</b>	128,0(17)	pm	<b>C21-O21A-Pr</b>	125,1(8)°
<b>O21A-Pr</b>	241,3(10)	pm	<b>O21B-C21-O21A</b>	125,5(12)°
<b>C21-O21B</b>	121,1(18)	pm	<b>O21B-C21-C22</b>	119,2(13)°
<b>C21-C22</b>	153,(2)	pm	<b>O21A-C21-C22</b>	115,3(13)°
<b>C22-O22</b>	143,(2)	pm	<b>O22-C22-C23A</b>	110,6(16)°
<b>C22-C23A</b>	149,(3)	pm	<b>O22-C22-C21</b>	111,4(13)°
<b>C22-H22</b>	98,00	pm	<b>C23A-C22-C21</b>	110,5(14)°
<b>C23A-C23B</b>	141,(3)	pm	<b>O22-C22-H22</b>	108,1°
<b>C23A-C23F</b>	148,(3)	pm	<b>C23A-C22-H22</b>	108,1°
<b>C23B-C23C</b>	132,(4)	pm	<b>C21-C22-H22</b>	108,1°
<b>C23B-H23B</b>	93,00	pm	<b>C23B-C23A-C23F</b>	116(2)°
<b>C23C-C23D</b>	145,(5)	pm	<b>C23B-C23A-C22</b>	119,5(19)°
<b>C23C-H23C</b>	93,00	pm	<b>C23F-C23A-C22</b>	124,1(18)°
<b>C23D-C23E</b>	135,(4)	pm	<b>C23C-C23B-C23A</b>	122(2)°
<b>C23D-H23D</b>	93,00	pm	<b>C23C-C23B-H23B</b>	119,2°
<b>C23E-C23F</b>	140,(4)	pm	<b>C23A-C23B-H23B</b>	119,2°
<b>C23E-H23E</b>	93,00	pm	<b>C23B-C23C-C23D</b>	122(2)°
<b>C23F-C23A</b>	148,(3)	pm	<b>C23B-C23C-H23C</b>	118,8°
<b>C23F-H23F</b>	93,00	pm	<b>C23D-C23C-H23C</b>	118,8°
			<b>C23E-C23D-C23C</b>	118(3)°
			<b>C23E-C23D-H23D</b>	120,8°
			<b>C23C-C23D-H23D</b>	120,8°
			<b>C23D-C23E-C23F</b>	121(3)°
			<b>C23D-C23E-H23E</b>	119,6°
			<b>C23F-C23E-H23E</b>	119,6°
			<b>C23E-C23F-C23A</b>	120(2)°
			<b>C23E-C23F-H23F</b>	119,8°
			<b>C23A-C23F-H23F</b>	119,8°



Fortsetzung Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  $\text{Pr}(\text{OOC-CHOH-C}_6\text{H}_5)_3(\text{COOH-CHOH-C}_6\text{H}_5)$ 


<b>Pr-O32</b>	250,8(9)	pm	<b>C32-O32-Pr</b>	122,0(11)°
<b>O31A-C31</b>	125,(2)	pm	<b>C31-O31A-Pr</b>	121,7(10)°
<b>O31A-Pr</b>	247,7(9)	pm	<b>O31A-C31-O31B</b>	122,3(15)°
<b>C31-O31A</b>	125,(2)	pm	<b>O31A-C31-C32</b>	121,6(14)°
<b>C31-O31B</b>	128,5(18)	pm	<b>O31B-C31-C32</b>	115,7(14)°
<b>C31-C32</b>	152,(2)	pm	<b>O32-C32-C31</b>	107,7(11)°
<b>C32-O32</b>	144,3(16)	pm	<b>O32-C32-C33A</b>	108,7(12)°
<b>C32-C33A</b>	152,(2)	pm	<b>C31-C32-C33A</b>	110,2(13)°
<b>C32-H32</b>	98,00	pm	<b>O32-C32-H32</b>	110,1°
<b>C33A-C33B</b>	137,(2)	pm	<b>C31-C32-H32</b>	110,1°
<b>C33A-C33F</b>	140,(2)	pm	<b>C33A-C32-H32</b>	110,1°
<b>C33B-C33C</b>	137,(3)	pm	<b>C33B-C33A-C33F</b>	116,0(16)°
<b>C33B-H33B</b>	93,00	pm	<b>C33B-C33A-C32</b>	122,7(14)°
<b>C33C-C33D</b>	142,(4)	pm	<b>C33F-C33A-C32</b>	121,1(14)°
<b>C33C-H33C</b>	93,00	pm	<b>C33C-C33B-C33A</b>	123,1(17)°
<b>C33D-C33E</b>	142,(3)	pm	<b>C33C-C33B-H33B</b>	118,5°
<b>C33D-H33D</b>	93,00	pm	<b>C33A-C33B-H33B</b>	118,4°
<b>C33E-C33F</b>	134,(3)	pm	<b>C33B-C33C-C33D</b>	119,4(19)°
<b>C33E-H33E</b>	93,00	pm	<b>C33B-C33C-H33C</b>	120,3°
<b>C33F-H33F</b>	93,00	pm	<b>C33D-C33C-H33C</b>	120,3°
			<b>C33C-C33D-C33E</b>	118(2)°
			<b>C33C-C33D-H33D</b>	120,9°
			<b>C33E-C33D-H33D</b>	120,9°
			<b>C33F-C33E-C33D</b>	118(2)°
			<b>C33F-C33E-H33E</b>	120,8°
			<b>C33D-C33E-H33E</b>	120,8°
			<b>C33E-C33F-C33A</b>	124,8(19)°
			<b>C33E-C33F-H33F</b>	117,6°
			<b>C33A-C33F-H33F</b>	117,6°

Fortsetzung Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  $\text{Pr}(\text{OOC-CHOH-C}_6\text{H}_5)_3(\text{COOH-CHOH-C}_6\text{H}_5)$ 

<b>Pr-O42</b>	249,7(10) pm	<b>C42-O42-Pr</b>	133,2(11)°
<b>O41A-C41</b>	123,(2) pm	<b>H42-O42-Pr</b>	113,8(15)°
<b>O41A-Pr1</b>	244,1(9) pm	<b>C41-O41A-Pr1</b>	157,0(10)°
<b>C41-O41B</b>	133,(2) pm	<b>O41A-C41-O41B</b>	120,9(16)°
<b>C41-C42</b>	148,(2) pm	<b>O41A-C41-C42</b>	123,7(14)°
<b>O41B-H41B</b>	94,76 pm	<b>O41B-C41-C42</b>	115,4(16)°
<b>O42-C42</b>	146,5(16) pm	<b>C41-O41B-H41B</b>	124,4°
<b>O42-H42O</b>	86,(13) pm	<b>C42-O42-H42O</b>	104(8)°
<b>C42-C43A</b>	150,(2) pm	<b>O42-C42-C41</b>	109,2(12)°
<b>C42-H42</b>	98,00 pm	<b>O42-C42-C43A</b>	111,8(12)°
<b>C43A-C43F</b>	138,(3) pm	<b>C41-C42-C43A</b>	109,1(13)°
<b>C43A-C43B</b>	138,(3) pm	<b>O42-C42-H42</b>	108,9°
<b>C43B-C43C</b>	140,(3) pm	<b>C41-C42-H42</b>	108,9°
<b>C43B-H43B</b>	93,00 pm	<b>C43A-C42-H42</b>	108,9°
<b>C43C-C43D</b>	133,(3) pm	<b>C43F-C43A-C43B</b>	118,1(18)°
<b>C43C-C43B</b>	140,(3) pm	<b>C43F-C43A-C42</b>	119,4(17)°
<b>C43C-H43C</b>	93,00 pm	<b>C43B-C43A-C42</b>	122,5(17)°
<b>C43D-C43E</b>	148,(4) pm	<b>C43A-C43B-C43C</b>	120(2)°
<b>C43D-H43D</b>	93,00 pm	<b>C43A-C43B-H43B</b>	119,8°
<b>C43F-C43E</b>	141,(3) pm	<b>C43C-C43B-H43B</b>	119,8°
<b>C43F-H43F</b>	93,00 pm	<b>C43D-C43C-C43B</b>	121(2)°
<b>C43E-H43E</b>	93,00 pm	<b>C43D-C43C-H43C</b>	119,6°
		<b>C43B-C43C-H43C</b>	119,6°
		<b>C43C-C43D-C43E</b>	121(2)°
		<b>C43C-C43D-H43D</b>	119,6°
		<b>C43E-C43D-H43D</b>	119,6°
		<b>C43A-C43F-C43E</b>	123(2)°
		<b>C43A-C43F-H43F</b>	118,3°
		<b>C43E-C43F-H43F</b>	118,3°
		<b>C43F-C43E-C43D</b>	114(2)°
		<b>C43F-C43E-H43E</b>	122,9°
		<b>C43D-C43E-H43E</b>	122,9°

### Strukturbeschreibung

$\text{Pr}(\text{OOC-CHOH-C}_6\text{H}_5)_3(\text{COOH-CHOH-C}_6\text{H}_5)$  bildet eine Kettenstruktur entlang [100].

An das Praseodymkation koordinieren acht Sauerstoffatome und bilden ein verzerrtes quadratisches Antiprisma mit Pr-O-Abständen zwischen 241 und 255 pm.

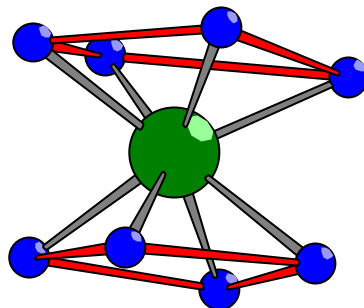


Abbildung 1: Koordination um das Praseodymkation

Die acht Sauerstoffatome sind Bestandteile von drei Mandelatanionen und zwei Mandelsäuremolekülen. Kristallographisch existieren zwei verschiedene Mandelatanionen (in den Abbildungen gelb bzw. rot dargestellt) im Verhältnis 1:2. Sie haben R- bzw. S-Konformation, das Mandelsäuremolekül (in den Abbildungen grün dargestellt) hat auch S-Konformation.

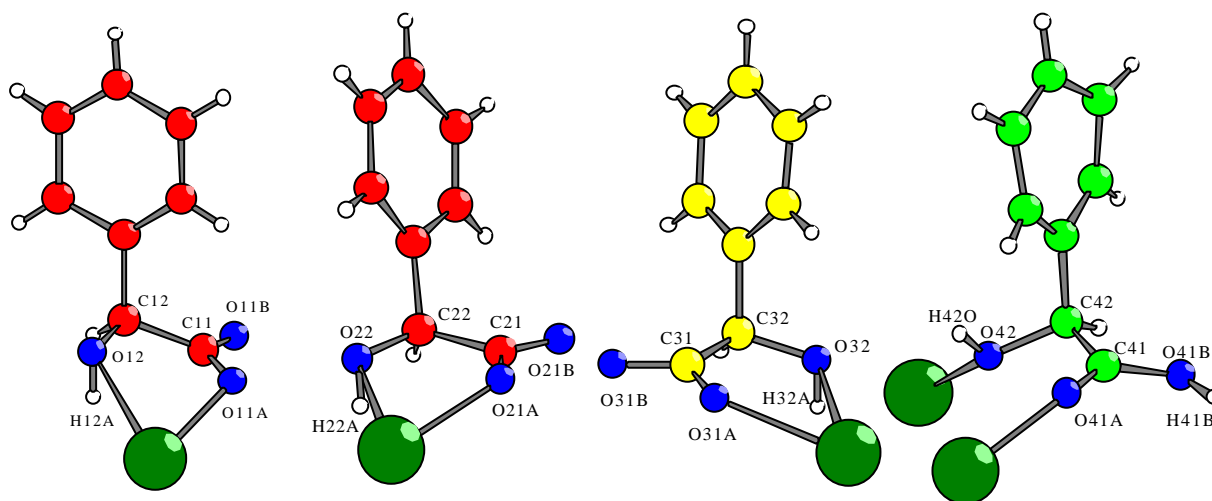


Abbildung 2: Verknüpfungsweisen der Mandelatanionen und der Mandelsäure

Bei den Mandelatanionen erfolgt die Koordination an das Praseodymkation jeweils über das Sauerstoffatom der Alkoholgruppe (OH12, OH22, OH32) und ein Sauerstoffatom der Carboxylgruppe (O11A, O21A, O31A) unter Ausbildung eines Fünfrings. Die Bindungsabstände zwischen Praseodymkation und Alkoholgruppen sind 250-255 pm lang, die Bindungsabstände Praseodym-Carboxylat betragen 241-248 pm. Ähnliche Werte ergeben sich auch bei den Bindungen zwischen der Mandelsäure und den beiden Praseodymkationen:  $\text{OH42-Pr} = 249,7$  pm und  $\text{O41A-Pr}' = 244,16$  pm. Die Bindungswinkel, die zwischen O-Pr-OH in den Fünfringen entstehen, liegen zwischen  $63,2^\circ$  und  $64^\circ$ . Bei den Vierringen in chelatisierenden Verknüpfungen durch eine Carboxylatgruppe an ein Lanthanidkation wird der O-Ln-O-Winkel auf etwa  $50^\circ$  zusammengedrückt.

Die Mandelsäuremoleküle verknüpfen jeweils zwei Praseodymatome, durch die „unidentate“-Bindung der Carboxylatgruppe zum einen und die Bindung des Hydroxysauerstoffs zum anderen Praseodymatom. Diese Verknüpfung ergibt eine Kette aus durch Mandelsäure verbundene Polyeder entlang [100]. Die Praseodymkationen haben in dieser Kette einen äquidistanten Abstand von 574,8 pm.

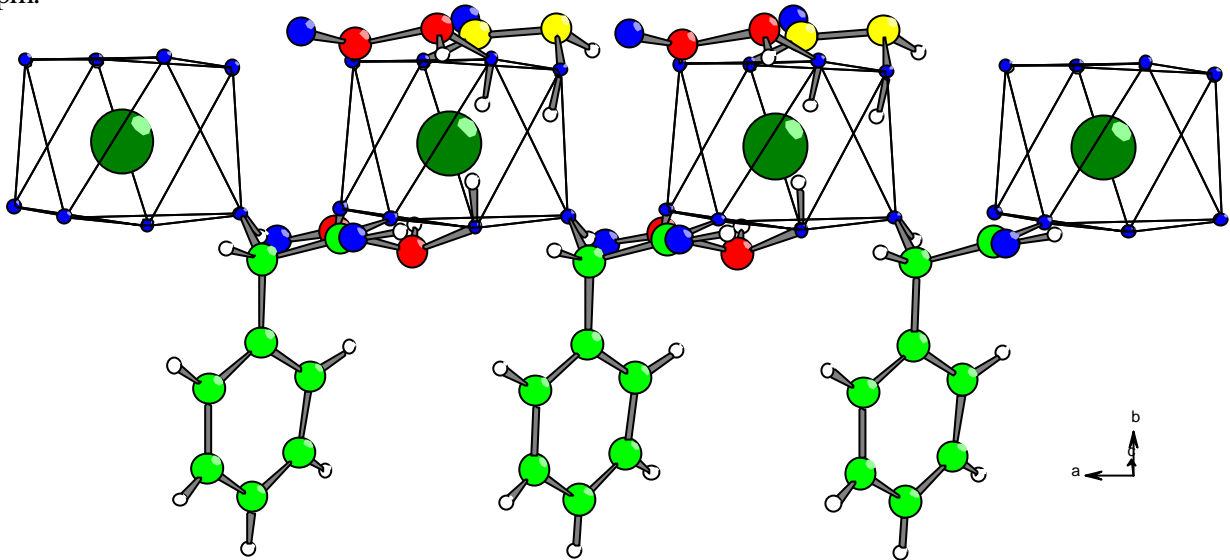


Abbildung 3: Kette entlang [100]

Schaut man entlang [100], so sind die drei Mandelatanionen und die Mandelsäure in einem Rechteck um die Kette angeordnet, zwei Liganden über und zwei unter der Ebene (010), in der die Kette liegt. Die Phenylringe sind so gegeneinander verdreht, daß keine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung auftreten kann, sondern vom einen Phenylring eine Kante auf die Fläche des nächsten Rings ausgerichtet ist.

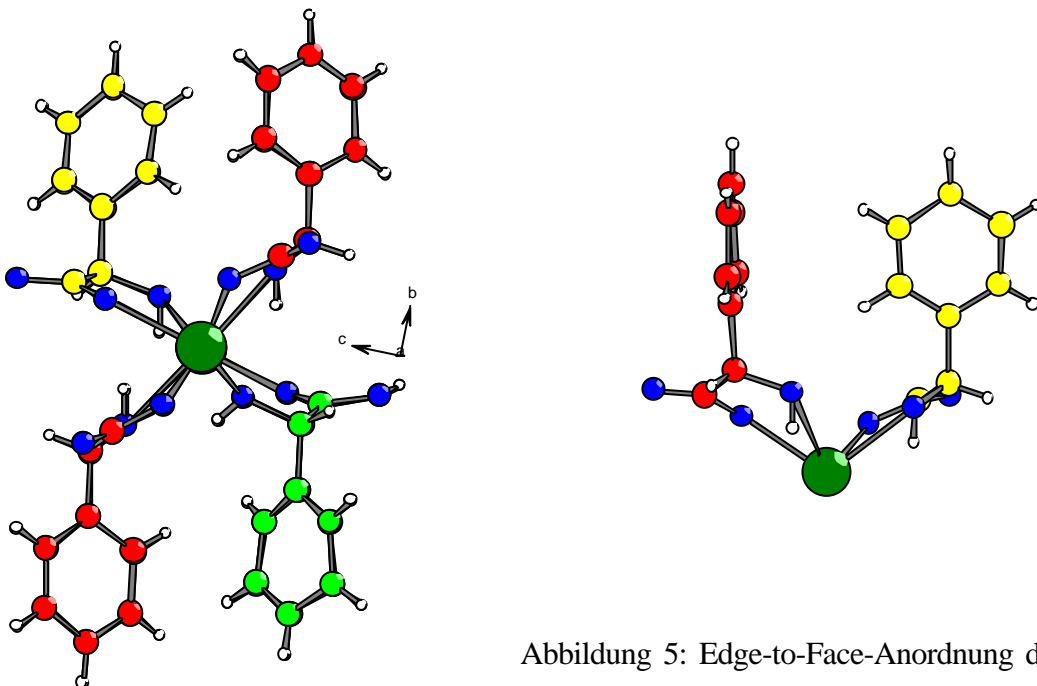


Abbildung 4: Blick entlang einer Kette

Abbildung 5: Edge-to-Face-Anordnung der Phenylringe

Diese Ketten werden durch eine Wasserstoffbrückenbindung (in der Abbildung rot eingezeichnet) von  $O-O = 244 \text{ pm}$  zwischen dem Proton der Mandelsäure und dem nicht an Praseodym bindenden Carboxylatsauerstoff des R-konfigurierten Mandelatanions in der nächsten Kette zu gewellten Schichten in (010) verknüpft.

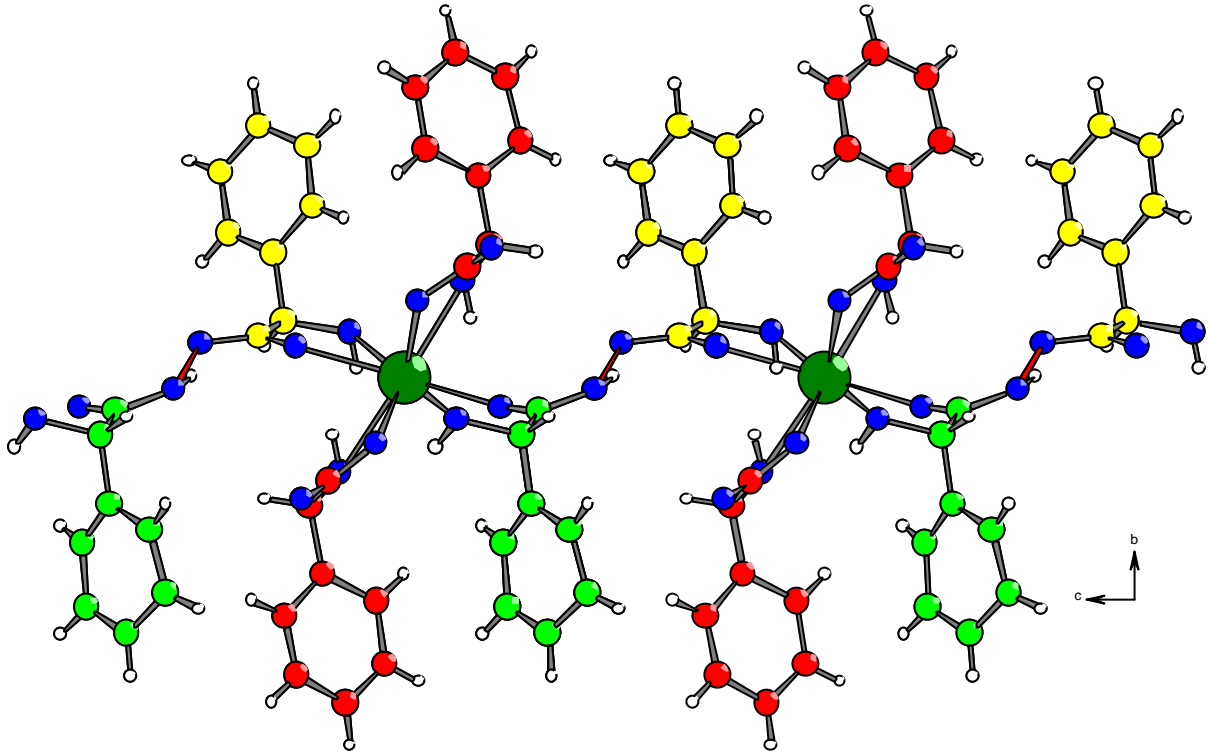


Abbildung 6: Wasserstoffbrückenverknüpfung der Ketten zu einer Schicht

Die Gesamtstruktur der Verbindung besteht aus diesen Schichten, die nur über van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen von der einen zur nächsten Schicht zusammengehalten wird.

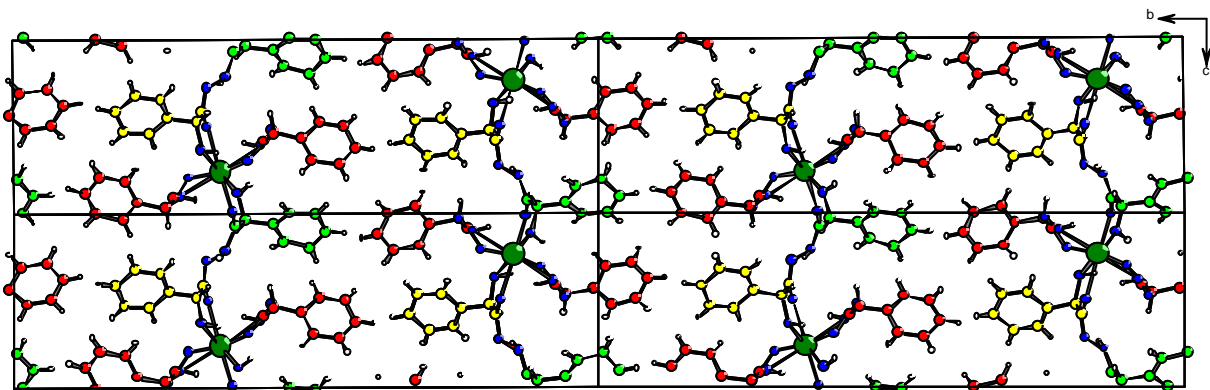
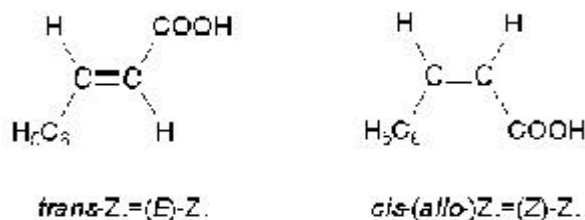


Abbildung 7: Vier Elementarzellen mit Blick entlang [100]

## Ein Cinnamat

Zimtsäure (3-Phenylpropensäure, 3-Phenylacrylsäure), [28]



$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ , Molmasse 148,16 g/mol. Zimtsäure findet sich in der Natur fast ausschließlich in der (Z)-Form, z.B. im Styrax (0,1–4%), Perubalsam und anderen Harzen. Die (E)-Form bildet farblose, flüchtige Nadeln oder Prismen, Schmelzpunkt 133 °C, Siedepunkt 300 °C, Dichte 1,2475 g/cm<sup>3</sup>, pK<sub>s</sub> (25 °C) 4,46. In Wasser wenig, in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Die (Z)-Form der Zimtsäure existiert in drei ineinander überführbaren kristallinen Formen, Schmelzpunkt 42, 58 oder 68 °C, pK<sub>s</sub> (25 °C) 3,85. Die bei 68 °C schmelzende Modifikation wird auch als Allozimtsäure bezeichnet, die beiden anderen als Isozimtsäuren. Erhitzen von Zimtsäure liefert unter Decarboxylierung Styrol, Oxidation mit Salpeter- oder Chromsäure Benzaldehyd und/oder Benzoesäure. Die Doppelbindung ist zu Additionen befähigt. Die Photo-Dimerisierung liefert z.B. Truxin- und Truxillsäuren. Biosynthese: Zimtsäure gehört zu den ArC3-Metaboliten, den Phenylpropanoiden, die sich von Phenylalanin ableiten.

Synthese: Durch Perkin-Reaktion eines Gemisches von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natrium- bzw. Kaliumacetat, (Z)-Zimtsäure aus (E)-Zimtsäure in Gegenwart von Polyphosphorsäure oder durch Photoisomerisierung.

Verwendung: Zur Herstellung von Zimtsäureestern, Pharmaka und Hydrozimtsäure, zur enzymatischen Gewinnung von Phenylalanin, in Korrosionsschutzmitteln, als Additiv in Kunststoffen, als Lichtschutzmittel und UV-Absorber, zur Herstellung von Polyvinylcinnamat, das als lichtempfindliche Masse für Negativ-Photoresists, im Offsetdruck und in der Elektrophotographie eingesetzt wird.

## Praseodymtriccinnamat

$\text{Pr}(\text{OOC-CH=CH-C}_6\text{H}_5)_3$  ist isotyp zu einer in der Literatur beschriebenen Lanthanverbindung [34], deren Kristallstruktur in rhomboedrischer Aufstellung berechnet wurde.

### Synthese und Kristallzüchtung

Die Synthese von  $\text{Pr}(\text{OOC-CH=CH-C}_6\text{H}_5)_3$  erfolgte auf einem anderen Weg, als die der Lanthanverbindung: Aus einer Reaktion von Praseodymtrichlorid mit trans-Zimtsäure im Verhältnis 1:3 in Isopropanol entstehen in wenigen Stunden hexagonale grüne Kristalle.

Tabelle1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $\text{Pr}(\text{OOC-CH=CH-C}_6\text{H}_5)_3$ 

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R3c (Nr. 161)
Gitterkonstanten/ pm,°	a = 2269,0(2) c = 789,16(7)
Zellvolumen/ 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	3518,6(6)
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 6
Molmasse/ g/mol	582,18
Röntgenographische Dichte/ g/cm <sup>3</sup>	1,648
Kristallfarbe	grün
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator) λ = 71,073 pm
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ °	6,1 ≤ 2Θ ≤ 49,98
μ (MoK <sub>α</sub> )/ mm <sup>-1</sup>	1,993
Indexbereich	-26 ≤ h ≤ 26 -24 ≤ k ≤ 26 -8 ≤ l ≤ 9
F(000)	1740
Anzahl der gemessenen Reflexe	10772
Unabhängige Reflexe	1347
Beobachtete Reflexe [I <sub>0</sub> > 2σ(I)]	997
R <sub>int</sub>	0,0762
Verwendete Programmsysteme	SHELXS-97 [19] / SHELXL-97 [20]
Streufaktoren	International Tables Vol C Tabelle 4.2.6.8 und 6.1.1.4 [29]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	1347 / 1 / 110
Goodness-of-fit	0,909
R-Werte [I <sub>0</sub> > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0219; wR <sub>2</sub> = 0,0408
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0,0369; wR <sub>2</sub> = 0,0433
Restelektronendichte	0,47 / -0,42
Absoluterstrukturfaktor	-0,01(3)

Tabelle 2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [pm<sup>2</sup>] für  
Pr(OOC-CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> <sup>*</sup>	Wyckofflage
Pr	0	0	0,14300(9)	1435(9)	6a
O1A	0,60468(14)	0,35232(13)	0,7397(4)	194(7)	
C1	0,6848(2)	0,4526(2)	0,1674(5)	205(9)	
O1B	0,70949(18)	0,45461(16)	0,0232(4)	324(9)	
C2	0,6979(2)	0,5163(2)	0,2509(6)	243(10)	
H2 <sup>c)</sup>	0,6685	0,5121	0,3586	434(155) <sup>b)</sup>	
C3	0,7440(3)	0,5771(3)	0,1935(6)	286(11)	
H3 <sup>c)</sup>	0,7622	0,5719	0,0886	472(167) <sup>b)</sup>	
C4	0,7633(3)	0,6436(2)	0,2675(6)	304(11)	
C5	0,7250(3)	0,6525(3)	0,3918(7)	346(12)	
H5 <sup>c)</sup>	0,6788	0,6182	0,4287	348(159) <sup>b)</sup>	
C6	0,7465(4)	0,7169(3)	0,4607(8)	472(15)	
H6 <sup>c)</sup>	0,7192	0,7199	0,5670	818(265) <sup>b)</sup>	
C7	0,8077(4)	0,7727(3)	0,4075(8)	452(15)	
H7 <sup>c)</sup>	0,8326	0,8261	0,4705	584(193) <sup>b)</sup>	
C8	0,5119(3)	0,4149(3)	0,1169(8)	461(15)	
H8 <sup>c)</sup>	0,5560	0,4197	0,0712	474(161) <sup>b)</sup>	
C9	0,8237(3)	0,7007(3)	0,2149(7)	390(12)	
H9 <sup>c)</sup>	0,8467	0,6911	0,1245	486(150) <sup>b)</sup>	

a) alle Teilchen ausser Pr besetzen die allgemeine Punktlage 18b

b) isotroper Temperaturfaktor für H-Atome

c) Lage aus Differenzfourier-Karte, nicht verfeinert

$$* U_{eq} = 1/3 [U_{33} + 4/3 (U_{11} + U_{22} - U_{12})] [30]$$

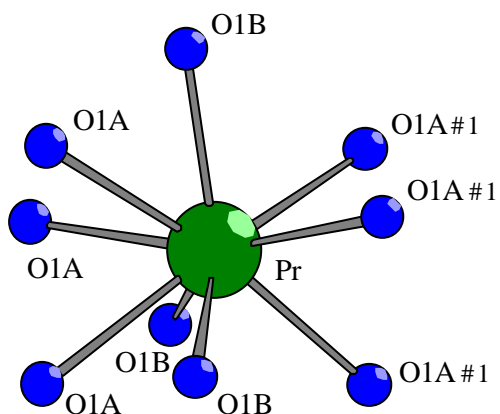


Tabelle 3: Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2$ ) für  $\text{Pr}(\text{OOC-CH=CH-C}_6\text{H}_5)_3$ 

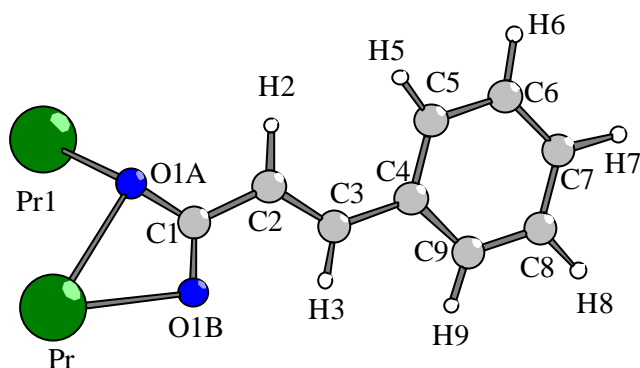
Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Pr</b>	163(1)	163(1)	105(1)	0	0	81(1)
<b>O1A</b>	164(14)	208(19)	202(14)	27(14)	-26(13)	88(13)
<b>C1</b>	230(22)	228(24)	200(20)	-10(18)	-32(17)	147(20)
<b>O1B</b>	481(24)	189(15)	253(16)	-7(12)	131(14)	130(14)
<b>C2</b>	320(24)	227(27)	205(21)	3(18)	30(18)	152(21)
<b>C3</b>	325(28)	247(27)	278(27)	-11(21)	27(22)	138(24)
<b>C4</b>	358(27)	170(23)	341(26)	8(18)	-24(21)	99(21)
<b>C5</b>	419(32)	244(26)	390(28)	11(22)	40(24)	178(25)
<b>C6</b>	717(43)	359(31)	391(30)	-123(26)	-43(30)	308(32)
<b>C7</b>	658(45)	204(30)	443(33)	-88(25)	-193(32)	177(33)
<b>C8</b>	447(34)	577(39)	552(39)	-202(30)	-166(28)	401(33)
<b>C9</b>	366(27)	284(27)	457(31)	50(23)	37(24)	117(24)

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  $\text{Pr}(\text{OOC-CH=CH-C}_6\text{H}_5)_3$ 

<b>Pr-O1B</b>	244,5(3) pm
<b>Pr-O1A#1</b>	250,1(3) pm
<b>Pr-O1A</b>	266,3(3) pm

Fortsetzung Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  $\text{Pr}(\text{OOC-CH=CH-C}_6\text{H}_5)_3$ 

<b>O1A-Pr1</b>	250,1(3) pm	<b>O1B-Pr1-O1A</b>	50,63(10)°
<b>Pr-O1A</b>	266,3(3) pm	<b>Pr-O1A-Pr1</b>	99,61(10)°
<b>O1B-Pr</b>	244,5(3) pm	<b>C1-O1B-Pr</b>	100,1(3)°
<b>C1-O1B</b>	125,8(5) pm	<b>C1-O1A-Pr1</b>	134,0(3)°
<b>C1-O1A</b>	127,6(5) pm	<b>C1-O1A-Pr</b>	89,4(3)°
<b>C1-C2</b>	147,8(6) pm	<b>O1B-C1-O1A</b>	119,8(4)°
<b>C2-C3</b>	132,6(7) pm	<b>O1B-C1-C2</b>	119,9(4)°
<b>C2-H2</b>	105,61 pm	<b>O1A-C1-C2</b>	120,2(4)°
<b>C3-C4</b>	146,6(7) pm	<b>C3-C2-C1</b>	122,2(4)°
<b>C3-H3</b>	95,83 pm	<b>C3-C2-H2</b>	120,2°
<b>C4-C5</b>	139,2(7) pm	<b>C1-C2-H2</b>	117,6°
<b>C4-C9</b>	139,7(7) pm	<b>C2-C3-C4</b>	127,5(5)°
<b>C5-C6</b>	139,7(7) pm	<b>C2-C3-H3</b>	109,3°
<b>C5-H5</b>	98,64 pm	<b>C4-C3-H3</b>	123,1°
<b>C6-C7</b>	139,7(9) pm	<b>C5-C4-C9</b>	117,9(5)°
<b>C6-H6</b>	106,47 pm	<b>C5-C4-C3</b>	122,9(5)°
<b>C7-C8</b>	137,8(9) pm	<b>C9-C4-C3</b>	119,1(5)°
<b>C7-H7</b>	116,19 pm	<b>C4-C5-C6</b>	120,6(5)°
<b>C8-C9</b>	136,9(8) pm	<b>C4-C5-H5</b>	125,9°
<b>C8-C7</b>	137,8(9) pm	<b>C6-C5-H5</b>	112,9°
<b>C8-H8</b>	101,72 pm	<b>C7-C6-C5</b>	119,9(6)°
<b>C9-C8</b>	136,9(8) pm	<b>C7-C6-H6</b>	121,7°
<b>C9-H9</b>	97,05 pm	<b>C5-C6-H6</b>	117,6°
		<b>C8-C7-C6</b>	119,2(5)°
		<b>C8-C7-H7</b>	116,4°
		<b>C6-C7-H7</b>	124,1°
		<b>C9-C8-C7</b>	120,7(6)°
		<b>C9-C8-H8</b>	117,2°
		<b>C7-C8-H8</b>	122,1°
		<b>C8-C9-C4</b>	121,6(6)°
		<b>C8-C9-H9</b>	124,9°
		<b>C4-C9-H9</b>	113,4°

### Strukturaufklärung

$\text{Pr}(\text{OOC-CH=CH-C}_6\text{H}_5)_3$  kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $R3c$  (Nr.161), mit den Gitterkonstanten:  $a = 2269,0(2)$  pm,  $c = 789,16(7)$  pm,  $R_1 = 0,0369$ ,  $wR_2 = 0,0433$ ,  $\text{Goof} = 0,909$ ,  $\text{Flack } x = -0,01(3)$ .

Die Positionen der Wasserstoffatome wurden alle aus der Differenzfourierkarte entnommen und mit Hilfe des AFIX-Befehls dort festgelegt und nicht weiter verfeinert.

### Strukturbeschreibung

Jedes Praseodymatom wird von neun Sauerstoffatomen aus sechs Carboxylatgruppen koordiniert. Es wird ein verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Antiprisma um das Praseodymation gebildet. Die Pr-O-Abstände überstreichen einen Bereich von 244-267 pm.

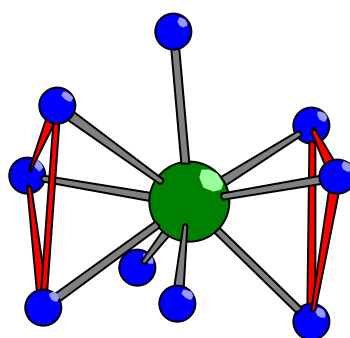


Abbildung 1: Koordination um das Praseodymation

Auch die Cinnamatanionen sind alle kristallographisch identisch. Sie verbinden immer zwei Praseodymationen durch „tridentate-bridging“ Koordination. Sechs der neun Praseodym umgebenden Sauerstoffatome gehören zum chelatisierenden Anteil von drei Carboxylatgruppen ( $\text{O1A-C1-O1B}$ ,  $\text{O1A}'\text{-C1}'\text{-O1B}'$ ,  $\text{O1A}''\text{-C1}''\text{-O1B}''$ ) mit Bindungsabständen von  $\text{Pr-O1A} = 266,3(3)$  pm,  $\text{Pr-O1B} = 244,5(3)$  pm und die restlichen drei Sauerstoffatome üben die verbrückende Funktion der nachfolgenden drei Carboxylatgruppen ( $\text{O1A}, \text{O1A}', \text{O1A}''$ ) aus mit einer Bindungslänge von  $\text{Pr-O1A} = 250,1(3)$  pm.

Diese Verknüpfung führt zu Ketten aus flächenverknüpften Polyedern entlang  $[001]$  mit äquidistanten Praseodymationen ( $\text{Pr-Pr} = 395$  pm).

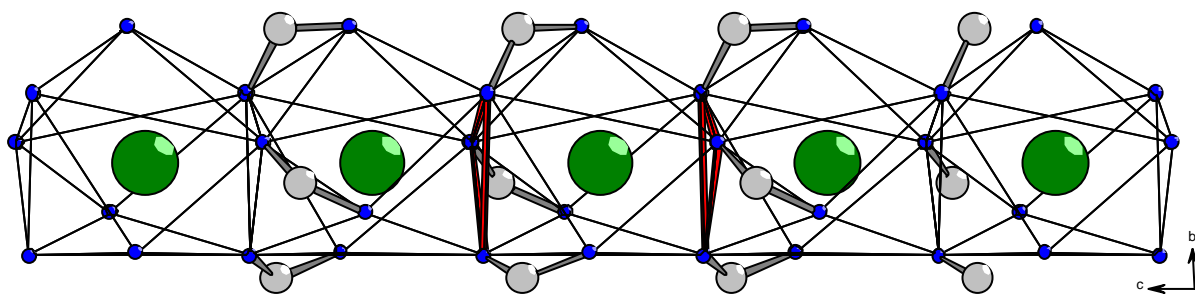


Abbildung 2: Polyederkette entlang  $[001]$

Schaut man entlang der Kette so erhält man den Eindruck als würden zwei gegenläufige Propeller aus jeweils drei Phenylacrylaten um einen Winkel von etwa  $40^\circ$  verdreht hintereinander stehen. Die Phenylringe ordnen sich dabei so an, daß ein Wasserstoffatom (H9) aus dem in der Abb. 4 rechten Phenylring auf die Fläche des linken Phenylrings zeigt. H9 hat einen Abstand von 271 pm zur Ringebene, das ist als Wasserstoffbrückenbindung von H zum aromatischen  $\pi$ -System einzuordnen [35].

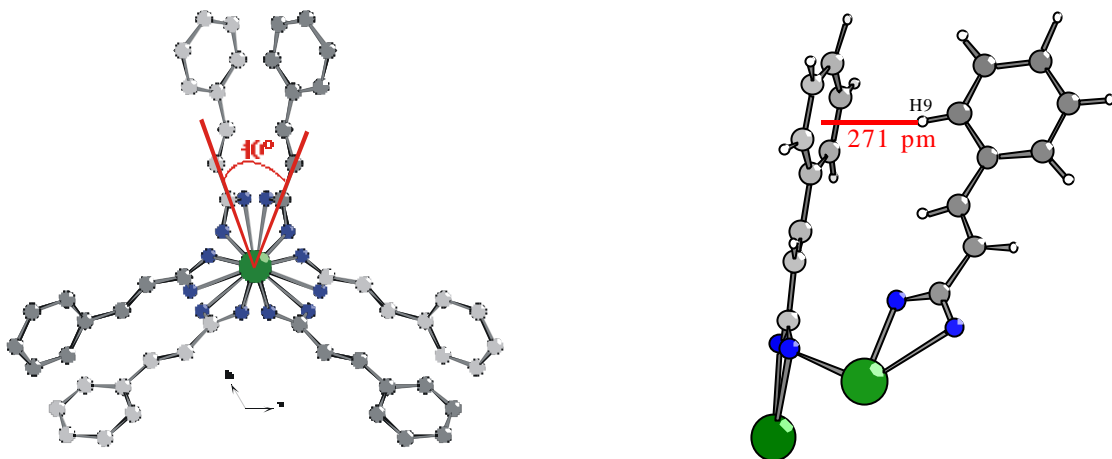


Abbildung 3: Blick entlang [001] auf die „Propeller“

Abbildung 4: Atom-to-Face-Anordnung der Phenylringe

Das Cinnamatanion ist in seinem Kohlenstoffatomgerüst nicht vollständig eben. C1 und C2 sind um  $3^\circ$  aus der Ebene des Phenylrings herausgedreht. Es liegt auch keine  $\pi$ -Konjugation zur Doppelbindung C2=C3 außerhalb des Phenylrings vor.

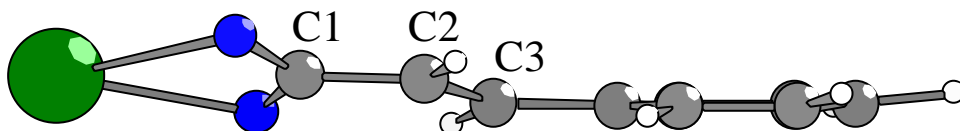


Abbildung 5: Konformation des Cinnamats

Die Kohlenstoffatomabstände im Phenylring sind nicht gleich lang. Zwei von vier Bindungen sind kürzer mit 137 pm gegenüber 139 pm, dadurch variieren auch die Winkel im Ring von  $117^\circ$ -  $121^\circ$ . Dies wird auch in der Größe und Richtung der Schwingungsellipsoide der Kohlenstoffatome deutlich. Die Doppelbindung zwischen C2 und C3 ist deutlich kürzer als die aromatischen des Phenylrings C2=C3 mit 132,6 pm.

Schaut man entlang  $[1-10]$ ,  $[1-11]$  oder  $[1-1-1]$ , so erkennt man jedesmal ein dreifaches (grün, rot, grau) Fischgrätmuster aus Phenylringen.

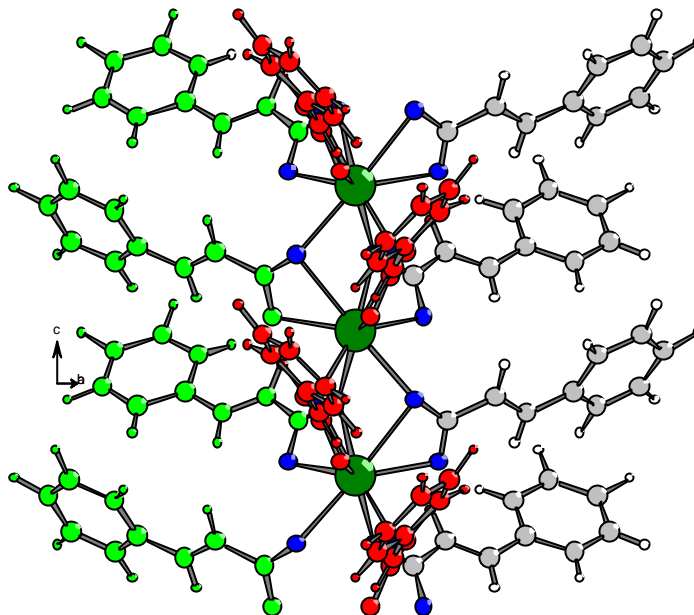


Abbildung 6: Fischgrätmuster entlang einer Kette

Die Gesamtstruktur des Praseodymzinnsamats besteht aus hexagonal sich anordnenden Doppelpropellerketten. Dabei schieben sich die Phenylringe der einen Kette in die offenen Winkel der Propeller der nächsten Ketten.

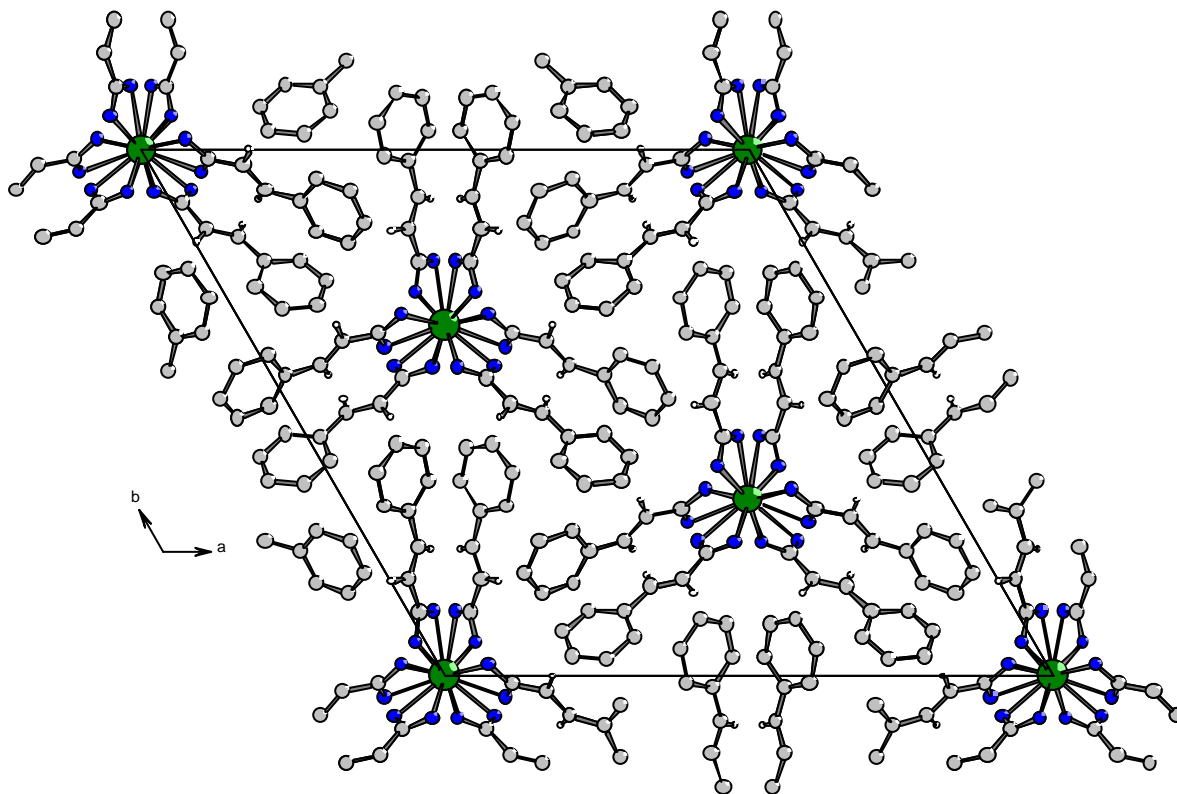
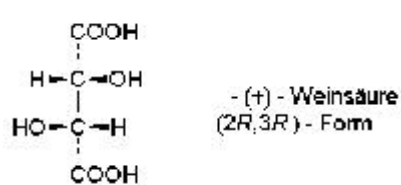


Abbildung 7: Elementarzelle mit Blick entlang  $[001]$

## Tartrate

**Weinsäure** (2,3-Dihydroxybernsteinsäure, Threarsäure, Weinsteinensäure) [28]



$C_4H_6O_6$ , Molmasse 150,09 g/mol. Weinsäure tritt in 3 stereoisomeren Formen auf: Die L-(+)Form [sogenannte natürliche Weinsäure (2R,3R)-Form, Schmelzpunkt 169–170°C,  $D_4^{20}$ : 1,7598 g/cm<sup>3</sup>], die D-(-)Form [(2S,3S)-Form, Schmelzpunkt 169–170°C,  $D_4^{20}$ : 1,7598 g/cm<sup>3</sup>] und die meso-Form [Schmelzpunkt 159–160°C,  $D_4^{20}$ : 1,666 g/cm<sup>3</sup> (andere Angabe 1,737 g/cm<sup>3</sup>)]. Weinsäure ist eine starke Säure ( $pK_{s1}$  2,98,  $pK_{s2}$  4,34, andere Angabe:  $pK_{s1}$  2,93,  $pK_{s2}$  4,23, jeweils bei 25°C), in wässriger Lösung von erfrischendem Geschmack, gut löslich in Wasser (die L-Form besser als die D-Form), Methanol, Ethanol, 1-Propanol, Glycerin, unlöslich in Chloroform. Weinsäure reduziert Diamminsilberionen in ammoniakalischer Lösung, bildet bei vorsichtigem Erhitzen Anhydride, die beim Kochen in Wasser wieder in Weinsäure übergehen. Bei weiterem Erhitzen tritt unter Aufblähung und Entwicklung von Karamelgeruch Verkohlung ein. Die DL-(±)-Form von Weinsäure (racemische Weinsäure, Traubensäure, Vogesensäure (Schmelzpunkt 205–206°C) kommt nicht in der Natur vor, bildet sich jedoch in geringen Mengen bei der Weinherstellung bzw. neben meso-Weinsäure durch Erhitzen von L-Weinsäure in Natronlauge; es war das erste Racemat, das in seine Antipoden aufgetrennt werden konnte. Die Salze der Weinsäure heißen Tartrate (lat. Bez. für Weinsäure: acidum tartaricum). Weinsäure komplexiert Schwermetall-Ionen wie Kupfer, Eisen und Blei (z.B. Fehlingsche Lösung).

Geschichte: Natürliche Weinsäure wurde 1769 erstmals von Scheele aus Weinstein abgeschieden und kristallin dargestellt. Die Traubensäure (DL-Weinsäure) wurde 1819 von dem Fabrikanten Kestner unter den Nebenprodukten der Weinsäure-Fabrikation entdeckt, und 1826 stellte Gay-Lussac ihre Isomerie mit Weinsäure fest. 1853 fand Pasteur die Meso-Weinsäure, als er sich mit der Zerlegung des Racemates in seine aktiven Komponenten beschäftigte. Die absolute Konfiguration der (+)-Weinsäure wurde erst 1951 experimentell bewiesen.

Tartrate ist die Bezeichnung für Ester und Salze der Weinsäure; wenn nur ein Wasserstoffatom der beiden Carboxyl-Gruppen durch organische Reste oder Metalle ersetzt ist, spricht man von sauren oder Hydrogentartraten (früher: Bitartrate). Die DL-Tartrate nannte man lange Zeit Racemate, bis dieser Begriff den heutigen Bedeutungsinhalt erhielt. Oftmals werden Tartrate synthetisiert, um mit diesen eine Racemattrennung vornehmen zu können.

## Ein Hydrogentartrat

### Samariumdihydrogentartrat-trihydrat

#### Synthese und Kristallzüchtung

0,403 g (2 mmol) frisch kristallisiertes Samariumhydroxid wird in 80 ml Wasser mit 0,600 g (4 mmol) enantiomerenreiner (2R,3R)-(+)-Weinsäure vier Stunden im abgedeckten Becherglas gekocht. Durch langsame Weiterreaktion des nicht gelösten Hydroxids entsteht zuerst ein feinkristallines Pulver, das unter hydrothermalen Bedingungen 24 Stunden bei 160 °C im Säureaufschlußautoklaven zu größeren gelblichen Kristallen umkristallisiert wird. Die in Wasser schwerlöslichen Kristalle werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Unter dem Mikroskop in polarisiertem Licht zeigen die quaderförmigen Kristalle ihre optische Einachsigkeit, was darauf schließen läßt, dass sie tetragonal kristallisieren. Ein in eine Glaskapillare eingeschmolzener Kristall wurde zur Sammlung eines Intensitätsdatensatzes auf dem IPDS vermessen.

#### Strukturaufklärung

Für  $\text{Sm}[\text{H}(\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COO})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  konnten mit Hilfe der Auslöschungsbedingungen zwei mögliche enantiomere tetragonale Raumgruppen bestimmt werden. Im Verlauf der anisotropen Verfeinerung der Atompositionen wurde die absolute Struktur des Kristalls berechnet und  $P4_12_12$  (Nr. 92) als Raumgruppe bestimmt. Die Verbindung kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten sind  $a = 610,51(4)$  pm,  $c = 3689,1(4)$  pm; R-Werte für alle Reflexe  $R_1 = 0,0360$ ,  $wR_2 = 0,0603$ ,  $\text{GooF} = 1,036$ , Absoluterstrukturfaktor =  $-0,01(4)$ .

Ein Sauerstoffatom, das zu einem Wassermolekül auf einer speziellen Lage positioniert ist, wurde mit sehr großem Temperaturfaktor verfeinert. Das Sauerstoffatom ist um diese Position fehlgeordnet, wie aus Differenzfourierkarten zu ermitteln ist, der sehr kleine Abstand läßt aber nicht zu, diese Lagen getrennt voneinander zu berechnen. Die Wasserstoffatomlagen dieses Wassermoleküls sind aus diesem Grund nicht zu bestimmen.

Aus Ladungsneutralitätsgründen muß das Wasserstoffatom, das in der Summenformel einzeln geschrieben ist, statistisch fehlgeordnet sein. Da auch Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut werden, kann diese Fehlordnung über das gesamte Bindungssystem der Wasserstoffbrücken verteilt werden.

Die Verbindung ist isotyp zu den veröffentlichten Verbindungen des Erbiums und Yttriums. In der vorliegenden Arbeit kann desweiteren gezeigt werden, daß auch die Verbindungen des Cers und des Praseodyms zu diesen isotyp sind.

Tabelle 1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\text{Sm}[\text{H}(\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COO})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ 

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P 4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 (Nr. 92)
Gitterkonstanten/ pm, °	a = 610,51(4) c = 3689,1(4)
Zellvolumen/ 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1375,01(19)
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 4
Molmasse/ g/mol	500,43
Röntgenographische Dichte/ g/cm <sup>3</sup>	2,417
Kristallfarbe	gelblich
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator) λ = 71,073 pm
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ °	6,76 ≤ 2Θ ≤ 48,32
μ (MoK <sub>α</sub> )/ mm <sup>-1</sup>	4,173
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 6 -7 ≤ k ≤ 6 -39 ≤ l ≤ 38
F(000)	976
Anzahl der gemessenen Reflexe	7969
Unabhängige Reflexe	1045
Beobachtete Reflexe [I <sub>0</sub> > 2σ(I)]	918
R <sub>int</sub>	0,0619
Verwendete Programmsysteme	SHELXS-97 [19] / SHELXL-97 [20]
Streufaktoren	International Tables Vol C Tabellen 4.2.6.8. und 6.1.1.4 [29]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	1045 / 138
Goodness-of-fit	1,036
R-Werte [I <sub>0</sub> > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0286; wR <sub>2</sub> = 0,0586
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0,0360; wR <sub>2</sub> = 0,0603
Restelektronendichte	-0,78 / 0,75
Absoluterstrukturfaktor	-0,01(4)



Tabelle 2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $\text{Sm}[\text{H}(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^*$	Wyckofflage
<b>Sm</b>	0,17871(6)	0,17871(6)	0	160(2)	4a
<b>O1A</b>	0,5639(8)	0,2035(11)	0,00809(14)	301(14)	
<b>O1B</b>	0,8734(8)	0,2815(10)	0,03709(17)	290(16) <sup>b)</sup>	
<b>C1</b>	0,6708(12)	0,2658(11)	0,0356(2)	167(17)	
<b>C2</b>	0,5389(11)	0,3241(14)	0,0699(2)	186(17)	
<b>O2</b>	0,3136(10)	0,3378(11)	0,06014(14)	206(11)	
<b>C3</b>	0,6266(12)	0,5337(13)	0,0872(3)	270(20)	
<b>O3</b>	0,6065(13)	0,7140(12)	0,0630(2)	400(20)	
<b>C4</b>	0,5133(13)	0,5748(13)	0,1229(3)	320(20)	
<b>O4A</b>	0,1023(9)	0,2365(10)	0,12205(18)	424(19)	
<b>O4B</b>	0,9482(13)	0,9228(12)	0,10292(19)	471(17)	
<b>O5</b>	0,2004(16)	0,8753(13)	0,0450(2)	510(30)	
<b>H2C</b>	0,567(10)	0,208(12)	0,0868(19)	30(150) <sup>b)</sup>	
<b>H3C</b>	0,785(15)	0,511(13)	0,091(2)	300(200) <sup>b)</sup>	
<b>H2O</b>	0,253(13)	0,303(14)	0,074(2)	200(300) <sup>b)</sup>	
<b>O6</b>	0,8605(15)	0,8605(15)	0	920(40)	4a
<b>H3O</b>	0,52(3)	0,71(3)	0,059(7)	1700(100) <sup>b)</sup>	
<b>H5A</b>	0,226(15)	0,965(16)	0,030(3)	400(30) <sup>b)</sup>	
<b>H5B</b>	0,18(2)	0,78(2)	0,036(3)	600(40) <sup>b)</sup>	
<b>H4B</b>	0,07(3)	0,92(3)	0,077(6)	1700(70) <sup>b)</sup>	

a) alle Teilchen bis auf Sm und O6 besetzen die allgemeine Punktlage 8b

b) isotroper Temperaturfaktor

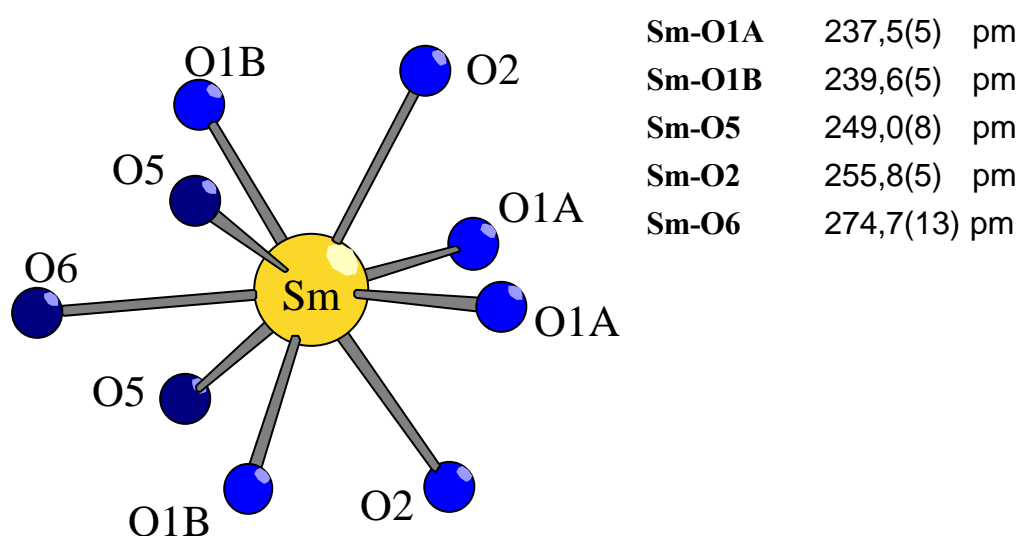
$$* U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33}) [30]$$

Tabelle 3: Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2$ ) für  $\text{Sm}[\text{H}(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ 

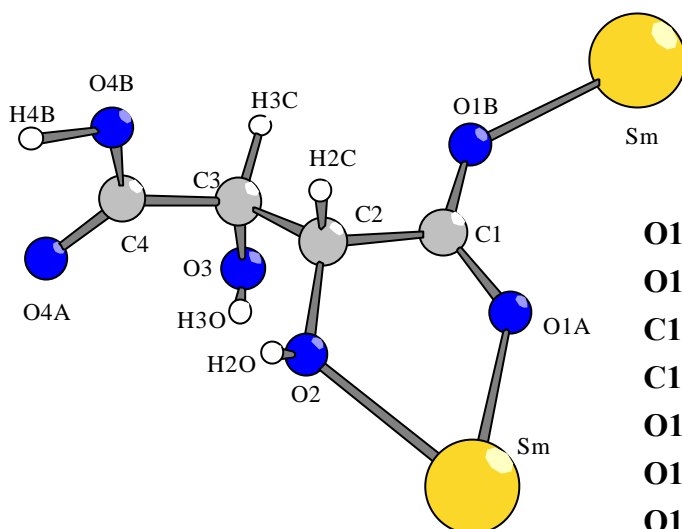
Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Sm</b>	1850(19)	1850(19)	111(3)	-13(2)	13(2)	48(3)
<b>O1A</b>	160(20)	550(40)	190(40)	-60(30)	20(20)	-10(30)
<b>C1</b>	110(40)	250(40)	140(40)	-40(30)	-50(40)	20(40)
<b>C2</b>	140(40)	150(40)	270(50)	0(40)	-10(30)	-50(40)
<b>O2</b>	130(30)	340(30)	150(30)	-10(30)	20(30)	-30(30)
<b>C3</b>	180(50)	250(50)	390(70)	-190(40)	70(30)	30(30)
<b>O3</b>	340(40)	280(40)	570(50)	-20(30)	220(30)	-70(30)
<b>C4</b>	210(50)	370(50)	370(60)	-130(50)	0(30)	60(40)
<b>O4A</b>	410(40)	510(40)	350(40)	80(30)	90(30)	-210(30)
<b>O4B</b>	510(50)	540(50)	370(50)	10(40)	80(40)	-220(30)
<b>O5</b>	1050(70)	240(40)	240(40)	-10(30)	130(40)	-200(40)
<b>O6</b>	920(60)	920(60)	930(90)	-60(80)	60(80)	10(70)

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  $\text{Sm}[\text{H}(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ 

Fortsetzung Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  
 $\text{Sm}[\text{H}(\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COO})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$



<b>Sm-O2</b>	255,8(5)	pm	<b>O1A-Sm-O1A</b>	83,7(3) °
<b>O1A-C1</b>	126,5(8)	pm	<b>O1B-Sm-O1B</b>	137,2(3) °
<b>O1B-C1</b>	124,2(9)	pm	<b>C1-O1A-Sm</b>	129,1(5) °
<b>O1B-Sm</b>	239,6(5)	pm	<b>C1-O1B-Sm</b>	136,8(5) °
<b>C1-C2</b>	154,2(11)	pm	<b>O1B-C1-O1A</b>	125,0(7) °
<b>C2-O2</b>	142,4(9)	pm	<b>O1B-C1-C2</b>	117,7(6) °
<b>C2-C3</b>	152,7(11)	pm	<b>O1A-C1-C2</b>	117,3(6) °
<b>C2-H2C</b>	96,(7)	pm	<b>O2-C2-C3</b>	113,3(7) °
<b>O2-H2O</b>	67,(8)	pm	<b>O2-C2-C1</b>	108,1(6) °
<b>C3-O3</b>	142,2(13)	pm	<b>C3-C2-C1</b>	110,7(6) °
<b>C3-C4</b>	150,8(14)	pm	<b>O2-C2-H2C</b>	112(4) °
<b>C3-H3C</b>	99,(9)	pm	<b>C3-C2-H2C</b>	107(4) °
<b>O3-H3O</b>	60,(2)	pm	<b>C1-C2-H2C</b>	106(4) °
<b>C4-O4A</b>	122,7(9)	pm	<b>C2-O2-Sm</b>	120,5(5) °
<b>C4-O4B</b>	130,8(11)	pm	<b>C2-O2-H2O</b>	109(7) °
<b>O4B-H4B</b>	120,(2)	pm	<b>Sm-O2-H2O</b>	112(7) °
			<b>O3-C3-C4</b>	112,3(7) °
			<b>O3-C3-C2</b>	110,8(8) °
			<b>C4-C3-C2</b>	110,1(7) °
			<b>O3-C3-H3C</b>	107(5) °
			<b>C4-C3-H3C</b>	110(5) °
			<b>C2-C3-H3C</b>	107(5) °
			<b>C3-O3-H3O</b>	101(10) °
			<b>O4A-C4-O4B</b>	124,8(9) °
			<b>O4A-C4-C3</b>	122,0(9) °
			<b>O4B-C4-C3</b>	113,2(7) °
			<b>C4-O4B-H4B</b>	116(10) °
			<b>O4A-O4B-H4B</b>	91(9) °

### Strukturbeschreibung

Das Samariumkation wird von neun Sauerstoffatomen koordiniert, drei davon gehören zu Wassermolekülen (O5, O5', O6). Die restlichen sechs Sauerstoffatome sind Bestandteil von vier Hydrogentartraten, vier davon sind Sauerstoffatome (O1A, O1A', O1B, O1B') von Carboxylatgruppen die anderen beiden (O2, O2') gehören zu Hydroxylgruppen. Es entsteht ein verzerrtes, einfach überkapptes quadratisches Antiprisma. Die Sm-O-Abstände liegen im Bereich von 237 bis 275 pm.

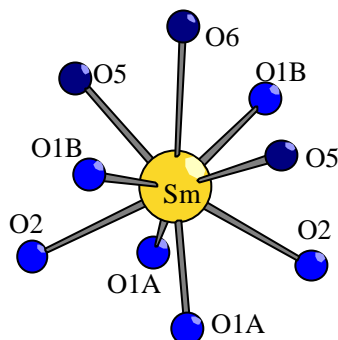


Abbildung 1: Koordination um das Samariumkation

Das Hydrogentartratanion bildet mit der Carboxylatgruppe über ein Sauerstoffatom (O1A) und mit der benachbarten Hydroxylgruppe (O2) zum Samariumkation eine „Fünfring“-Koordination. Mit dem zweiten Sauerstoffatom (O1B) der Carboxylatgruppe wird eine Verknüpfung zu einem zweiten Samariumkation erreicht. Die zweite Hydroxylgruppe (O3) und die nicht deprotonierte Carbonsäuregruppe koordinieren nicht Samariumkationen. Aus Ladungsausgleichsgründen muß diese Carbonsäuregruppe abwechselnd von Hydrogentartrat zu Tartrat protoniert und deprotoniert sein.

Durch diese Verknüpfungsweise bilden sich Schichten in (001) aus quadratisch angeordneten nur über Tartrate verbundenen Polyedern mit äquidistanten Samariumkationen. Diese Schichten greifen mit ihren nach außen zeigenden Tartratmolekülen ineinander. Sie werden durch Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von der nicht deprotonierten Seite des Tartratanions verknüpft.

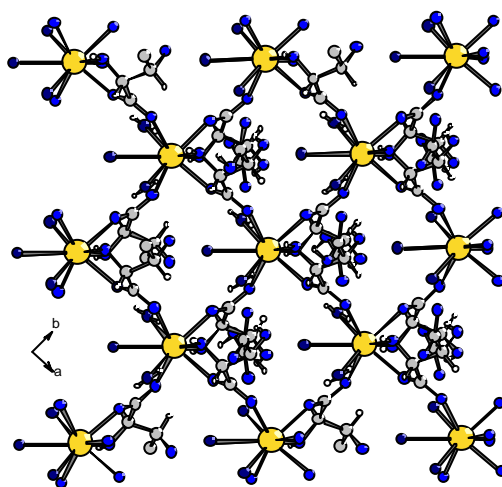


Abbildung 2: Teil einer Schicht in (001)

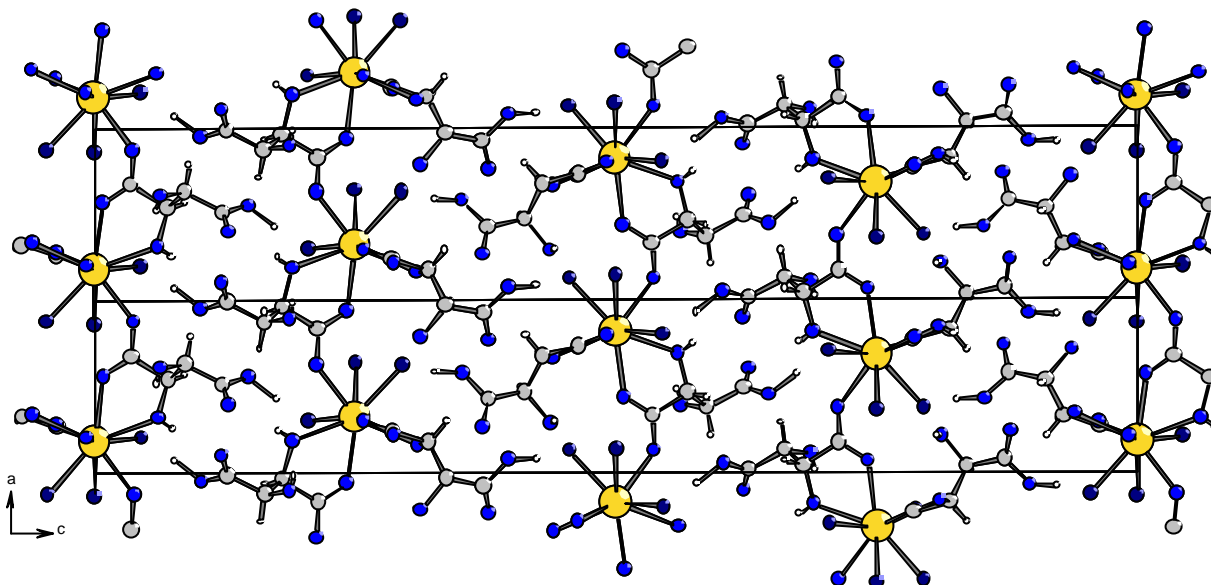
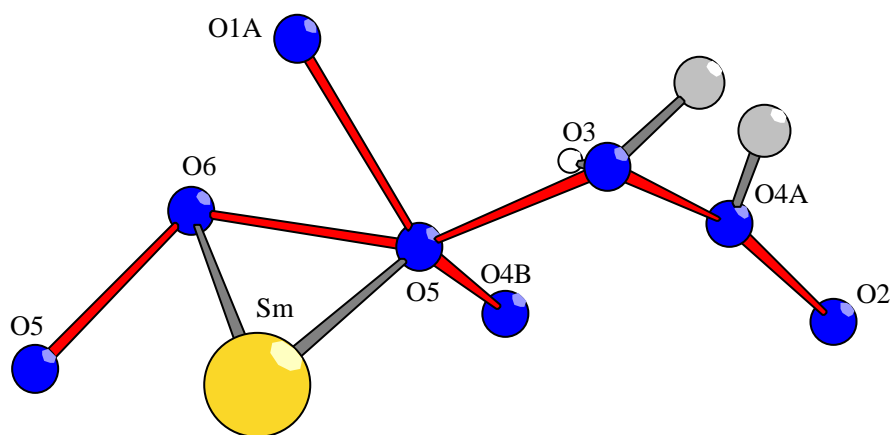
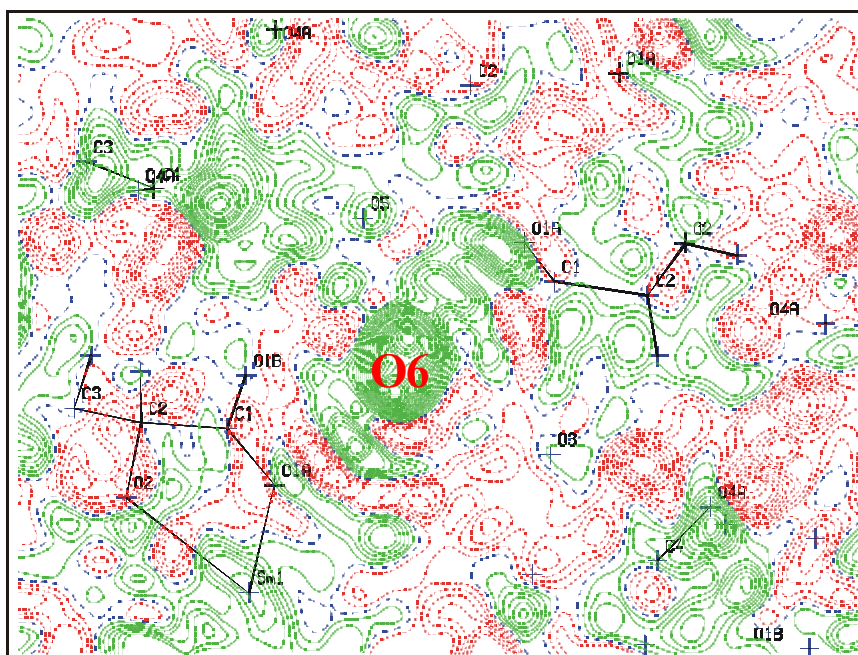


Abbildung 3: Zwei Elementarzellen mit Blick entlang [010]

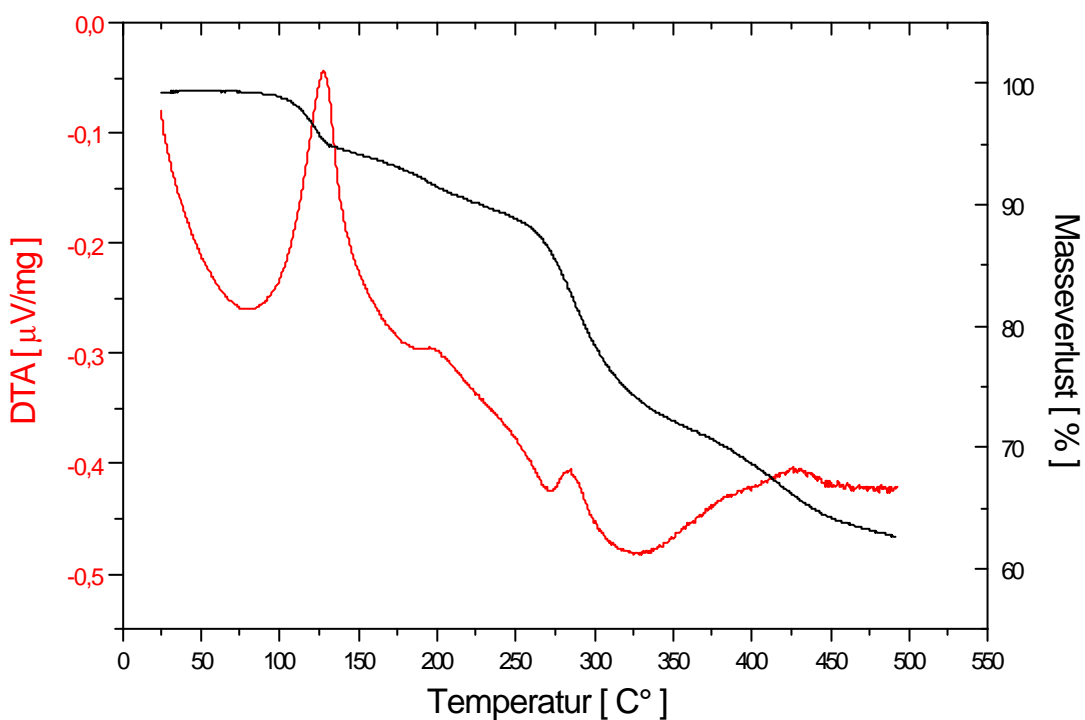
Kürzeste intermolekulare Abstände für potentielle Wasserstoffbrückenbindungen

O2 — H2O...O4A	269,50 pm	169,73°
O3 — H3O...O(5)	274,96 pm	149,28°
O5...O1A	272,86 pm	
O5...O3	274,96 pm	
O5...H3O	225,67 pm	
O6...O1A	278,44 pm	
O6...O3	293,49 pm	
O5...O6	265,79 pm	
O3...O4A	271,41 pm	

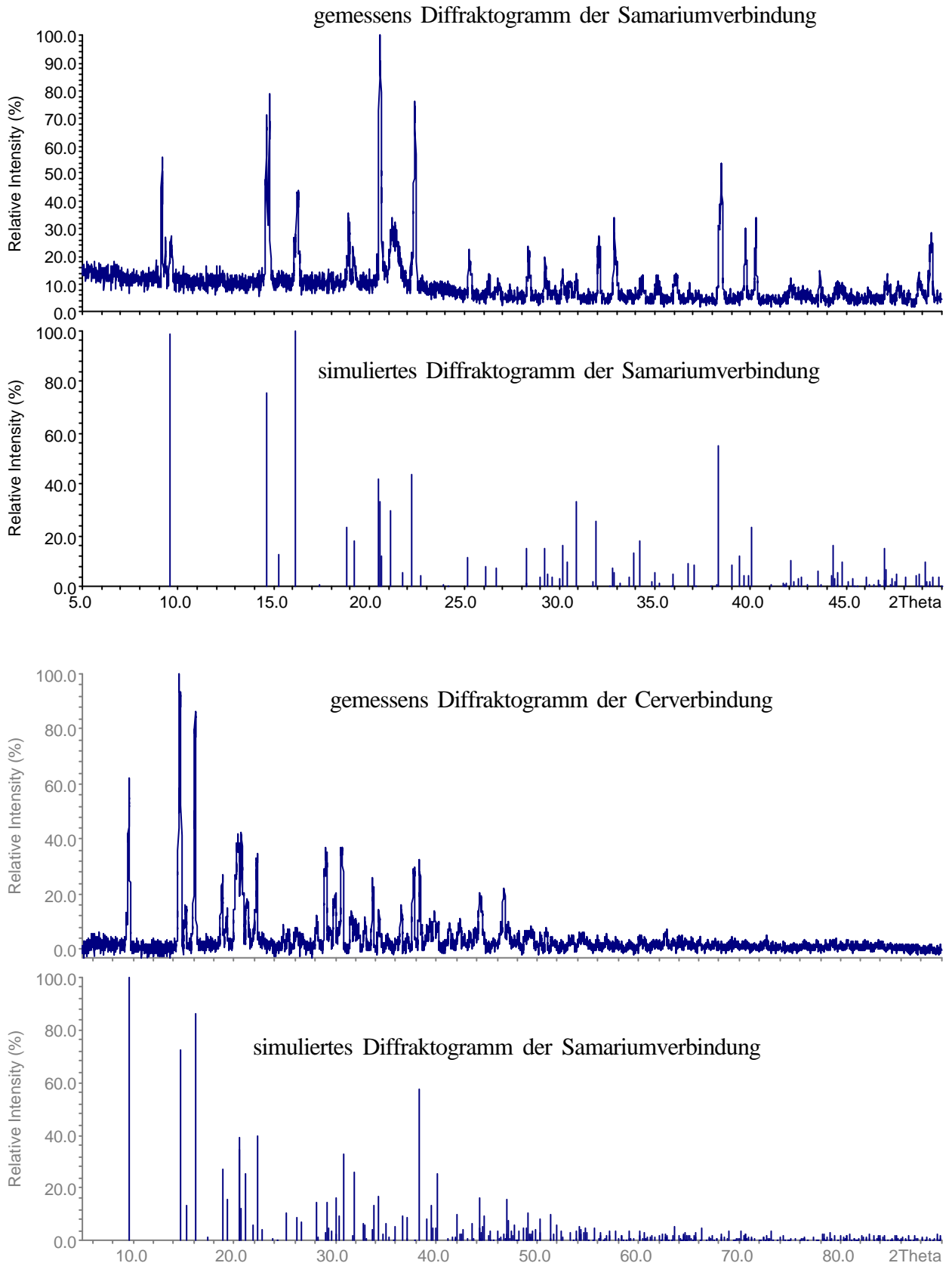




Die Differenzfourierkarte zeigt die Fehlordnungsregion des Sauerstoffatoms O6



Mit der DTA/ TG- Messung kann gezeigt werden, dass die Verbindung drei Wassermoleküle bis zu einem Massenanteil von 89% schrittweise abspaltet,.



Die beiden Pulverdiffraktogrammvergleiche zeigen, dass es sich bei der Samariumverbindung um ein röntgenreines Produkt handelt und die Cerverbindung isotyp zur Samariumverbindung ist.

## Drei Lanthantartrate

### Bis(lanthan-diaqua)-tritartrat-monohydrat

#### Synthese und Kristallzüchtung

Bei der Reaktion von 0,380 g (2 mmol) hydrothermal kristallisiertem  $\text{La}(\text{OH})_3$  mit 0,600 g (4mmol) enantiomerenreiner (2R,3R)-(+)-Weinsäure in 80 ml Wasser nach vierstündigem Aufkochen in einem mit Uhrglas abgedeckten Becherglas bleibt ein Rückstand des in Wasser schwerlöslichen Hydroxids zurück. Durch langsame Weiterreaktion des Bodenkörpers erhält man nach mehreren Tagen ein mikrokristallines, farbloses Pulver. Dieses Produkt wird in der Reaktionslösung in einem Säureaufschlußautoklaven mit Tefloneinsatz bei 160 °C 24 Stunden umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man für die Einkristallstrukturbestimmung farblose Kristalle von ausreichender Größe. Ein Teil der im Überschuss eingesetzten Weinsäure wird unter diesen Bedingungen zersetzt. Dies macht sich durch einen „maggiartigen“ Geruch und gelbliche Färbung der Reaktionslösung bemerkbar. Unter dem Mikroskop in polarisiertem Licht konnte ein geeigneter Einkristall ausgewählt und in eine Glaskapillare eingeschmolzen werden. Mit Hilfe des IPDS-I wurde ein Intensitätsdatensatz aufgenommen. Einzelheiten zur Datensammlung und die Ergebnisse der Strukturaufklärung sind in den Tabellen 1-4 zusammengestellt.

#### Strukturaufklärung

Für  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  konnte durch die Auslöschungsbedingungen eindeutig die azentrische, orthorhombische Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr.19) bestimmt werden. Die Verbindung kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten und die R-Werte sind folgende:  $a = 1580,19(18)$  pm,  $b = 799,79(8)$  pm,  $c = 1756,7(3)$  pm;  $R_1 = 0,0280$  für alle 4145 Reflexe,  $wR_2 = 0,0396$ ,  $\text{GooF} = 0,879$ , absoluter Strukturfaktor =  $-0,017(15)$ .

Mit Hilfe des Programms Shelxs97 unter Verwendung „Direkter Methoden“ konnten die Positionen der Lanthanatome bestimmt werden. Mit dem Programm Shelxl97 konnten anschließend in Differenzfouriersynthesen alle Sauerstoff- und Kohlenstoffatomlagen berechnet und wie auch bei den Lanthanatomen anisotrop verfeinert werden. Alle Wasserstoffatompositionen konnten aus Differenzfourierkarten ermittelt werden, aber es war nicht möglich, bei allen die Temperaturfaktoren und /oder Lageparameter frei zu verfeinern.



Tabelle 1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ , Nr.19
Gitterkonstanten/ pm, $^\circ$	a = 1580,19(18) b = 799,79(8) c = 1756,7(3)
Zellvolumen/ $10^6$ pm $^3$	2220,1(5)
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 4
Molmasse/ g/mol	811,94
Röntgenographische Dichte/ g/cm $^3$	2,429
Kristallfarbe	farblos
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator) $\lambda = 71,073$ pm
Scan-Modus	100 Bilder in 2 $^\circ$ -Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ $^\circ$	$5,16 \leq 2\Theta \leq 52$
$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )/ mm $^{-1}$	3,694
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-9 \leq k \leq 9$ $-21 \leq l \leq 21$
F(000)	1568
Anzahl der gemessenen Reflexe	13160
Unabhängige Reflexe	4145
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	3025
$R_{\text{int}}$	0,0434
Verwendete Programmsysteme	SHELXS-97 [19] / SHELXL-97 [20]
Streufaktoren	International Tables Vol C Tabelle 4.2.6.8 und 6.1.1.4 [29]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	4145 / 389
Goodness-of-fit	0,879
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0221$ ; $wR_2 = 0,0387$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0280$ ; $wR_2 = 0,0396$
Restelektronendichte / $10^6$ pm $^3$	1,215 / -0,893
Absoluter Strukturparameter	-0,017(15)

Tabelle 2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
 $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^*$
<b>La1</b>	0,855499(18)	0,07199(4)	0,780822(15)	1401(7)
<b>La2</b>	0,509676(17)	0,15847(4)	0,614761(14)	1389(7)
<b>O1A</b>	0,0051(2)	0,1786(5)	0,75569(15)	197(7)
<b>C1</b>	0,0331(3)	0,1853(7)	0,6888(3)	167(12)
<b>O1B</b>	0,0783(3)	0,3019(5)	0,66278(19)	255(9)
<b>C2</b>	0,0098(3)	0,0414(6)	0,6352(2)	143(11)
<b>H2C</b>	0,988(3)	0,087(7)	0,592(3)	220(140) <sup>b)</sup>
<b>O2</b>	0,9453(2)	0,9387(5)	0,66708(17)	179(8)
<b>H2O</b>	0,808(3)	0,055(6)	0,741(2)	30(110) <sup>b)</sup>
<b>C3</b>	0,9100(3)	0,4407(7)	0,8831(2)	149(10)
<b>H3C</b>	0,869(3)	0,511(6)	0,911(2)	0(110) <sup>b)</sup>
<b>O3</b>	0,8724(2)	0,3727(5)	0,81730(19)	191(9)
<b>H3O</b>	0,853(4)	0,412(8)	0,786(3)	300(180) <sup>b)</sup>
<b>C4</b>	0,9336(3)	0,2913(7)	0,9352(2)	181(13)
<b>O4A</b>	0,9648(3)	0,3301(5)	0,99854(17)	318(10)
<b>O4B</b>	0,9228(2)	0,1471(5)	0,91041(16)	200(8)
<b>O5A</b>	0,7578(2)	0,9175(5)	0,69722(18)	224(8)
<b>C5</b>	0,6875(3)	0,9447(7)	0,6676(2)	141(11)
<b>O5B</b>	0,6569(2)	0,0867(5)	0,65340(17)	205(8)
<b>C6</b>	0,6336(3)	0,7919(7)	0,6491(3)	154(11)
<b>H6C</b>	0,660(4)	0,729(7)	0,609(3)	290(150) <sup>b)</sup>
<b>O6</b>	0,55413(19)	0,8447(5)	0,61954(18)	169(7)
<b>H6O<sup>c)</sup></b>	0,5201	0,8303	0,5801	1124(347) <sup>b)</sup>
<b>C7</b>	0,3766(3)	0,1862(7)	0,7775(3)	141(10)
<b>H7C</b>	0,330(3)	0,147(7)	0,766(2)	30(120) <sup>b)</sup>
<b>O7</b>	0,4015(2)	0,2862(5)	0,7144(2)	163(8)
<b>H7O</b>	0,430(3)	0,362(7)	0,729(3)	100(150) <sup>b)</sup>
<b>C8</b>	0,4379(3)	0,0409(6)	0,7898(2)	152(11)
<b>O8B</b>	0,5053(3)	0,0439(4)	0,74939(15)	221(9)
<b>O8A</b>	0,4194(2)	0,9296(6)	0,83651(18)	250(8)

Fortsetzung Tabelle 2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ]  
für  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^*$
<b>O9A</b>	0,8470(3)	0,2455(5)	0,66220(17)	222(8)
<b>C9</b>	0,8303(3)	0,3962(7)	0,6479(2)	182(13)
<b>O9B</b>	0,8307(3)	0,5167(5)	0,69297(19)	350(12)
<b>C10</b>	0,8061(3)	0,4363(8)	0,5654(3)	180(11)
<b>H10C</b>	0,761(4)	0,504(8)	0,563(3)	170(150) <sup>b)</sup>
<b>O10</b>	0,7847(3)	0,2914(5)	0,5238(2)	254(10)
<b>H10O</b>	0,805(3)	0,195(8)	0,553(3)	153(146) <sup>b)</sup>
<b>C11</b>	0,3759(3)	0,9658(7)	0,4755(3)	185(12)
<b>H11C</b>	0,387(3)	0,868(8)	0,450(2)	122(130) <sup>b)</sup>
<b>O11</b>	0,4534(2)	0,0575(6)	0,48076(19)	206(9)
<b>H11O</b>	0,483(4)	0,016(7)	0,451(3)	244(159) <sup>b)</sup>
<b>C12</b>	0,3431(3)	0,9201(8)	0,5551(2)	204(11)
<b>O12A</b>	0,3781(2)	0,9926(5)	0,61082(19)	276(9)
<b>O12B</b>	0,2858(3)	0,8170(6)	0,5592(2)	377(11)
<b>O13</b>	0,7499(3)	0,9093(8)	0,8704(2)	594(17)
<b>H13A</b>	0,7122(49)	0,8765(110)	0,8645(42)	500 <sup>d)</sup>
<b>H13B<sup>c)</sup></b>	0,7570	0,9930	0,9114	1238(473) <sup>b)</sup>
<b>O14</b>	0,7134(3)	0,2164(6)	0,7897(3)	460(14)
<b>H14A<sup>c)</sup></b>	0,6847	0,2251	0,7582	331(227) <sup>b)</sup>
<b>H14B</b>	0,7027(47)	0,2849(104)	0,8179(42)	500 <sup>d)</sup>
<b>O15</b>	0,4411(3)	0,4121(6)	0,5565(2)	2960(90)
<b>H15A<sup>c)</sup></b>	0,4714	0,4758	0,5501	679(326) <sup>b)</sup>
<b>H15B<sup>c)</sup></b>	0,3900	0,4459	0,5414	964(342) <sup>b)</sup>
<b>O16</b>	0,6103(3)	0,2165(5)	0,5041(2)	280(11)
<b>H16A<sup>c)</sup></b>	0,6573	0,2416	0,5047	220(182) <sup>b)</sup>
<b>H16B<sup>c)</sup></b>	0,6043	0,1978	0,4536	160(137) <sup>b)</sup>
<b>O17</b>	0,3144(3)	0,5465(7)	0,4658(3)	503(13)
<b>H17A</b>	0,3200(44)	0,5714(112)	0,4228(38)	500 <sup>d)</sup>
<b>H17B</b>	0,2800(47)	0,6323(115)	0,4707(39)	500 <sup>d)</sup>

$$* U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33}) [30]$$

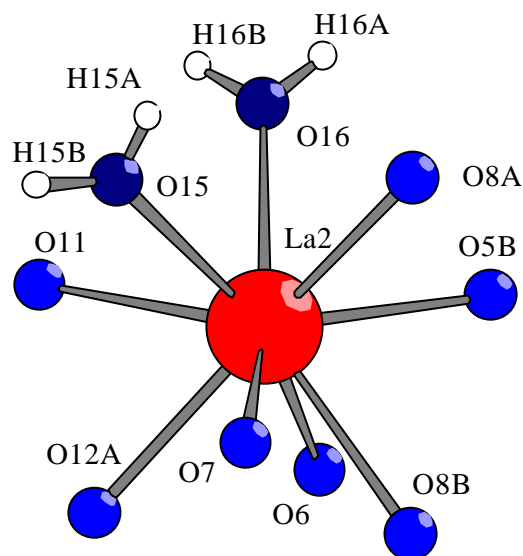
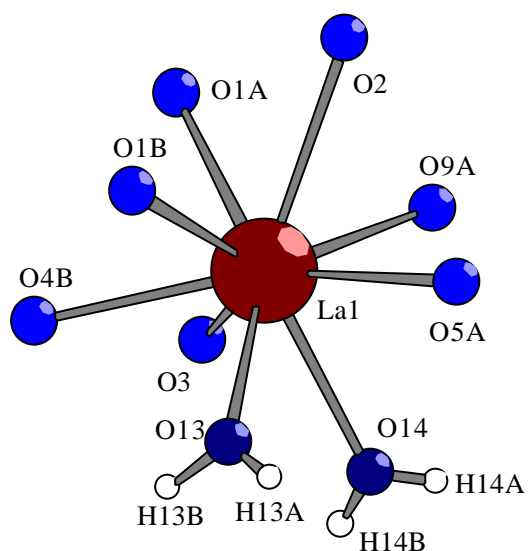
- a) alle Teilchen besetzen die allgemeine Punktlage 2i  
b) isotroper Temperaturfaktor für H-Atome  
c) Lage aus Differenzfourier-Karte, nicht verfeinert  
d) Temperaturfaktor festgelegt

Tabelle 3: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>La1</b>	152(2)	156(2)	113(1)	11(1)	-9(1)	-2(1)
<b>La2</b>	189(2)	123(2)	104(1)	-2(1)	-8(1)	19(1)
<b>O1A</b>	197(17)	253(22)	141(14)	-60(13)	47(13)	-58(18)
<b>C1</b>	144(26)	141(38)	217(23)	-31(20)	2(18)	4(21)
<b>O1B</b>	382(23)	134(28)	249(19)	-29(15)	74(17)	-94(18)
<b>C2</b>	186(26)	125(33)	119(20)	1(17)	21(19)	-30(22)
<b>O2</b>	172(18)	174(23)	192(16)	2(16)	31(13)	-41(17)
<b>C3</b>	188(24)	147(30)	114(19)	-5(24)	48(20)	-23(22)
<b>O3</b>	281(23)	153(27)	140(17)	42(14)	-86(15)	-7(16)
<b>C4</b>	228(28)	256(42)	59(21)	37(21)	28(20)	-33(23)
<b>O4A</b>	630(28)	193(25)	132(17)	30(16)	-81(16)	-103(21)
<b>O4B</b>	350(21)	97(23)	151(15)	-16(14)	-44(14)	3(17)
<b>O5A</b>	210(19)	192(24)	270(19)	-37(16)	-60(14)	24(18)
<b>C5</b>	166(25)	182(35)	76(19)	-39(20)	-11(18)	-10(24)
<b>O5B</b>	196(19)	123(23)	296(17)	14(15)	-37(14)	-1(17)
<b>C6</b>	169(27)	159(34)	136(21)	-10(18)	35(19)	25(21)
<b>O6</b>	183(16)	176(21)	149(15)	-44(16)	-87(14)	6(16)
<b>C7</b>	163(26)	115(31)	144(21)	-4(20)	-16(20)	-10(20)
<b>O7</b>	214(20)	153(25)	121(16)	33(15)	-3(16)	-37(16)
<b>C8</b>	243(27)	85(35)	129(22)	-44(20)	-23(20)	2(20)
<b>O8B</b>	259(20)	238(27)	168(14)	49(13)	9(15)	118(20)
<b>O8A</b>	308(20)	162(24)	282(18)	116(18)	55(15)	30(20)
<b>O9A</b>	321(21)	147(23)	199(17)	54(14)	8(17)	13(18)
<b>C9</b>	226(28)	190(40)	129(22)	10(19)	-7(19)	28(21)
<b>O9B</b>	691(35)	185(30)	174(17)	-29(15)	-82(18)	86(21)
<b>C10</b>	227(28)	137(34)	176(23)	-10(23)	-14(20)	115(27)
<b>O10</b>	340(24)	196(31)	227(19)	-31(16)	-22(17)	-65(18)
<b>C11</b>	271(32)	263(37)	158(22)	-27(20)	-7(20)	-23(22)
<b>O11</b>	177(19)	259(27)	181(17)	-42(17)	29(15)	-37(19)
<b>C12</b>	195(27)	199(32)	218(23)	26(23)	-9(20)	-12(27)
<b>O12A</b>	292(22)	417(28)	119(15)	9(16)	-37(16)	-61(17)
<b>O12B</b>	437(26)	432(34)	260(20)	74(20)	63(17)	-226(24)
<b>O13</b>	331(26)	1126(53)	325(25)	246(28)	53(19)	-52(30)
<b>O14</b>	234(22)	714(41)	433(26)	-342(25)	-54(21)	140(22)
<b>O15</b>	311(23)	236(27)	343(21)	53(18)	-32(17)	23(22)
<b>O16</b>	258(23)	424(34)	159(18)	5(16)	15(15)	-53(19)
<b>O17</b>	676(35)	394(39)	439(24)	51(23)	-130(24)	-76(26)

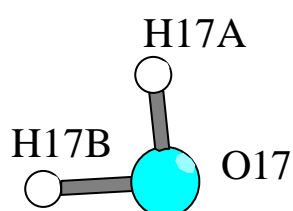
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  
 $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

<b>La1-O5A</b>	246,3(4) pm	<b>La2-O12A</b>	246,7(4) pm
<b>La1-O3</b>	250,3(4) pm	<b>La2-O5B</b>	249,1(3) pm
<b>La1-O9A</b>	250,7(3) pm	<b>La2-O15</b>	251,7(4) pm
<b>La1-O14</b>	253,0(4) pm	<b>La2-O8B</b>	253,7(3) pm
<b>La1-O1A</b>	255,1(4) pm	<b>La2-O16</b>	255,5(4) pm
<b>La1-O4B</b>	258,3(3) pm	<b>La2-O8A</b>	258,7(4) pm
<b>La1-O1B</b>	259,6(4) pm	<b>La2-O6</b>	260,8(4) pm
<b>La1-O13</b>	263,7(4) pm	<b>La2-O11</b>	264,3(3) pm
<b>La1-O2</b>	267,3(3) pm	<b>La2-O7</b>	265,2(4) pm



<b>O13-La1</b>	263,7(4) pm
<b>O13-H13A</b>	119,06 pm
<b>O13-H13B</b>	98,47 pm
<b>O14-H14A</b>	71,91 pm
<b>O14-H14B</b>	100,47 pm
<b>O15-H15A</b>	70,82 pm
<b>O15-H15B</b>	89,22 pm
<b>O16-H16A</b>	76,99 pm
<b>O16-H16B</b>	90,11 pm
<b>O17-H17A</b>	97,81 pm
<b>O17-H17B</b>	100,34 pm

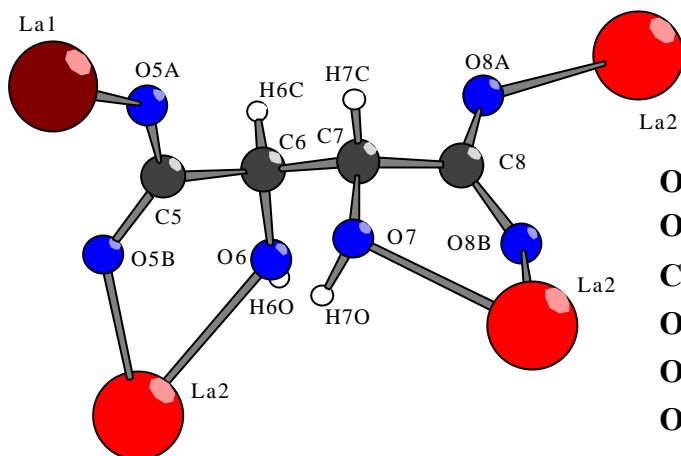
<b>La1-O13-H13A</b>	117,4°
<b>La1-O13-H13B</b>	92,3°
<b>H13A-O13-H13B</b>	142,6°
<b>La1-O14-H14A</b>	124,5°
<b>La1-O14-H14B</b>	126,8°
<b>H14A-O14-H14B</b>	101,4°
<b>La2-O15-H15A</b>	110,7°
<b>La2-O15-H15B</b>	139,0°
<b>H15A-O15-H15B</b>	110,3°
<b>La2-O16-H16A</b>	129,3°
<b>La2-O16-H16B</b>	130,7°
<b>H16A-O16-H16B</b>	99,4°
<b>H17A-O17-H17B</b>	97,2°



Fortsetzung Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel  
für  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

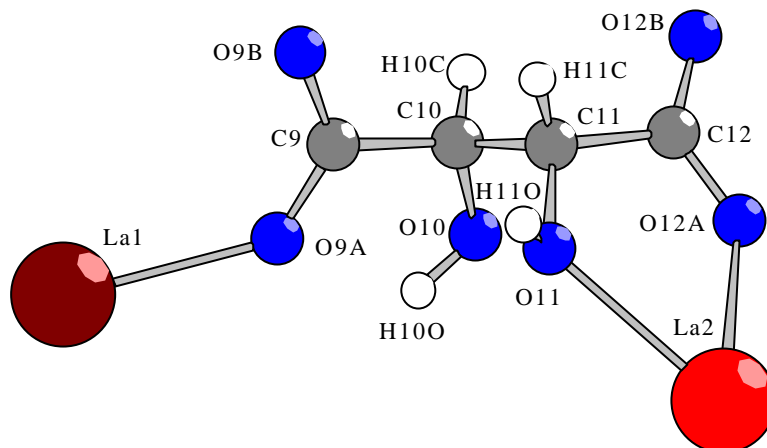
<b>O1A-La1-O1B</b>	88,33(13)°		
<b>O1A-La1-O2</b>	60,79(10)°		
<b>C1-O1A-La1</b>	120,2(3) °		
<b>O1A-C1-O1B</b>	124,8(5) °		
<b>O1A-C1-C2</b>	117,2(5) °		
<b>O1B-C1-C2</b>	118,1(4) °		
<b>C1-O1B-La1</b>	134,9(3) °		
<b>C2-O1B-La1</b>	169,11(18) °		
<b>O2-C2-C1</b>	111,4(4) °	<b>O1A-C1</b>	125,8(5) pm
<b>O2-C2-C3</b>	111,7(4) °	<b>O1A-La1</b>	255,1(4) pm
<b>C1-C2-C3</b>	108,8(4) °	<b>C1-O1B</b>	126,0(6) pm
<b>C2-O2-La1</b>	116,3(3) °	<b>C1-C2</b>	153,2(7) pm
<b>O3-C3-C2</b>	112,2(3) °	<b>O1B-La1</b>	259,6(4) pm
<b>O3-C3-C4</b>	106,8(4) °	<b>C2-O2</b>	142,3(6) pm
<b>C2-C3-C4</b>	109,1(4) °	<b>C2-C3</b>	153,7(7) pm
<b>O3-C3-H3C</b>	110(2) °	<b>O2-La1</b>	267,3(3) pm
<b>C2-C3-H3C</b>	110(3) °	<b>C3-O3</b>	140,8(6) pm
<b>C4-C3-H3C</b>	108(2) °	<b>C3-C4</b>	155,1(7) pm
<b>C3-O3-La1</b>	128,7(3) °	<b>C3-H3C</b>	98,(4) pm
<b>C3-O3-H3O</b>	131(5) °	<b>O3-H3O</b>	70,(6) pm
<b>La1-O3-H3O</b>	100(5) °	<b>C4-O4B</b>	124,5(7) pm
<b>O4B-C4-O4A</b>	126,4(5) °	<b>C4-O4A</b>	125,5(6) pm
<b>O4B-C4-C3</b>	118,3(4) °		
<b>O4A-C4-C3</b>	115,3(5) °		
<b>C4-O4B-La1</b>	125,5(3) °		

Fortsetzung Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel  
für  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



<b>O5B-La2-O6</b>	61,17(11)°
<b>O8B-La2-O7</b>	60,40(11)°
<b>C5-O5A-La1</b>	136,1(4)°
<b>O5A-C5-O5B</b>	125,6(5)°
<b>O5A-C5-C6</b>	116,6(5)°
<b>O5B-C5-C6</b>	117,8(4)°
<b>C5-O5B-La2</b>	128,3(3)°
<b>O6-C6-C5</b>	109,4(4)°
<b>O6-C6-C7</b>	111,9(4)°
<b>C5-C6-C7</b>	108,5(4)°
<b>O6-C6-H6C</b>	106(3)°
<b>C5-C6-H6C</b>	109(3)°
<b>C7-C6-H6C</b>	112(3)°
<b>C6-O6-La2</b>	122,4(3)°
<b>C6-O6-H6O</b>	141,4°
<b>C5-O6-H6O</b>	147,9°
<b>La2-O6-H6O</b>	86,3°
<b>O7-C7-C8</b>	111,3(4)°
<b>O7-C7-C6</b>	111,7(4)°
<b>C8-C7-C6</b>	111,2(4)°
<b>O7-C7-H7C</b>	106(3)°
<b>C8-C7-H7C</b>	108(4)°
<b>C6-C7-H7C</b>	108(3)°
<b>C7-O7-La2</b>	118,4(3)°
<b>C7-O7-H7O</b>	109(4)°
<b>La2-O7-H7O</b>	98(4)°
<b>O8A-C8-O8B</b>	125,1(5)°
<b>O8A-C8-C7</b>	119,2(4)°
<b>O8B-C8-C7</b>	115,7(4)°
<b>C8-O8B-La2</b>	123,1(3)°
<b>C8-O8A-La2</b>	135,7(3)°
<b>O5A-C5</b>	124,6(6) pm
<b>O5A-La1</b>	246,3(3) pm
<b>C5-O5B</b>	125,9(7) pm
<b>C5-C6</b>	152,5(7) pm
<b>O5B-C5</b>	125,9(7) pm
<b>C6-O6</b>	142,2(6) pm
<b>C6-C7</b>	155,1(7) pm
<b>C6-H6C</b>	96,(6) pm
<b>O6-La2</b>	260,8(4) pm
<b>O6-H6O</b>	88,62 pm
<b>C7-O7</b>	142,2(6) pm
<b>C7-C8</b>	152,8(7) pm
<b>C7-C6</b>	155,1(7) pm
<b>C7-H7C</b>	82,(5) pm
<b>O7-H7O</b>	80,(6) pm
<b>C8-O8A</b>	124,6(6) pm
<b>C8-O8B</b>	128,0(6) pm
<b>O8A-La2</b>	258,7(4) pm

Fortsetzung Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel  
für  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



<b>O9A-C9</b>	125,9(7) pm	<b>C9-O9A-La1</b>	135,0(3) °
<b>C9-O9B</b>	124,7(7) pm	<b>O9B-C9-O9A</b>	127,7(4) °
<b>C9-C10</b>	153,2(6) pm	<b>O9B-C9-C10</b>	116,1(5) °
<b>C10-O10</b>	141,2(7) pm	<b>O9A-C9-C10</b>	116,2(5) °
<b>C10-C11</b>	153,2(8) pm	<b>O10-C10-C11</b>	110,4(4) °
<b>C10-H10C</b>	90,(6) pm	<b>C9-C10-C11</b>	111,8(4) °
<b>O10-H10O</b>	98,(6) pm	<b>O10-C10-H10C</b>	106(4) °
<b>C11-O11</b>	143,0(6) pm	<b>C9-C10-H10C</b>	111(3) °
<b>C11-C10</b>	153,2(7) pm	<b>C11-C10-H10C</b>	104(4) °
<b>C11-C12</b>	153,5(6) pm	<b>C10-O10-H10O</b>	108(3) °
<b>C11-H11C</b>	92,(6) pm	<b>O11-C11-C10</b>	112,6(5) °
<b>O11-C11</b>	143,0(6) pm	<b>O11-C11-C12</b>	110,6(4) °
<b>O11-H11O</b>	78,(5) pm	<b>C10-C11-C12</b>	107,9(4) °
<b>C12-O12B</b>	122,7(7) pm	<b>O11-C11-H11C</b>	107(3) °
<b>C12-O12A</b>	126,5(6) pm	<b>C10-C11-H11C</b>	111(3) °
<b>O12A-La2</b>	246,7(4) pm	<b>C12-C11-H11C</b>	108(3) °
<b>O12B-H17B</b>	177,64 pm	<b>C11-O11-La2</b>	120,2(3) °
		<b>C11-O11-H11O</b>	105(4) °
		<b>La2-O11-H11O</b>	121(4) °
		<b>O12B-C12-O12A</b>	125,8(4) °
		<b>O12B-C12-C11</b>	117,6(4) °
		<b>O12A-C12-C11</b>	116,6(5) °
		<b>C12-O12A-La2</b>	129,5(3) °
		<b>O12A-La2-O11</b>	61,77(11) °



### Strukturbeschreibung

Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Lanthanatome sind von je neun Sauerstoffatomen umgeben, von denen jeweils zwei zu Wassermolekülen gehören, bei Lanthan1 (in den folgenden Abbildungen dunkelrot) O13, O14 und bei Lanthan2 (in den folgenden Abbildungen hellrot) O15, O16. Die Polyeder, die durch die Sauerstoffatome um die beiden Lanthankationen gebildet werden, kann man wahlweise als verzerrte einfach überkappte quadratische Antiprismen oder als verzerrte dreifach überkappte trigonale Prismen beschreiben.

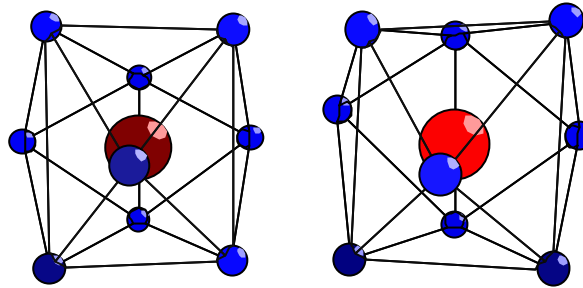


Abbildung 1: Polyeder um Lanthan1 (dunkelrot) und Lanthan2 (hellrot)

Bei Lanthan1 gehören sieben Sauerstoffatome zu vier Tartratenionen. Fünf davon stammen aus Carboxylatgruppen (O1A, O1B, O4B, O5A, O9A) zwei aus Hydroxylgruppen (O2, O3) und zwei wie oben erwähnt zu Wasser. Die La-O-Abstände sind 246-268 pm lang. Bei Lanthan2 gehören sieben Sauerstoffatome zu vier Tartraten. Vier davon stammen aus Carboxylatgruppen (O5B, O8A, O8B, O12A) drei aus Hydroxylgruppen (O6, O7, O11) und zwei wie oben erwähnt von Wasser. Die La-O-Abstände sind 246-266 pm lang (siehe Abbildung 2)

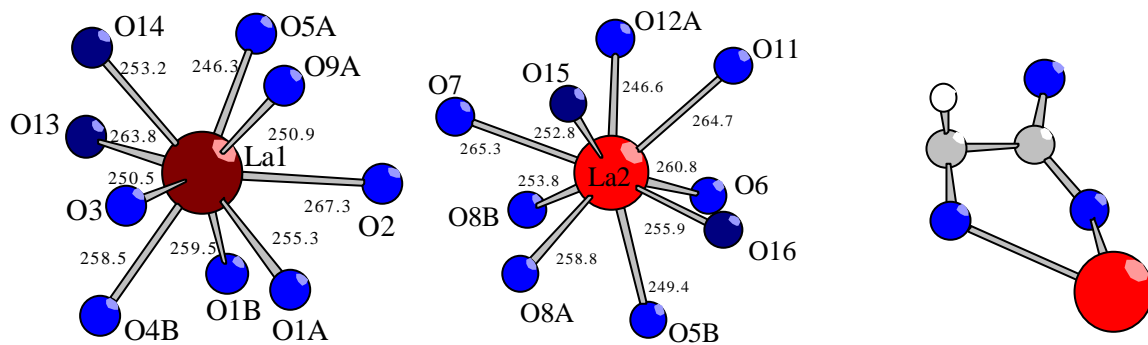


Abbildung 2: Koordinationen um die Lanthanatome

Abbildung 3: „Fünfringkoordination“

Es existieren drei kristallographisch verschiedene Tartratanionen, deren beide Carboxylatgruppen deprotoniert sind. Bevorzugt werden bei der Koordination zwischen Tartrat und Kation Fünfringe (in Abbildung 3 gezeigt) aus einer Carboxylatgruppe, die nur mit einem Sauerstoff an das Kation bindet, und der benachbarten Hydroxylgruppe, die den Ring zum Kation schließt. Diese Koordination kann bis zu einem planaren Fünfring führen. In den drei unterschiedlichen Tartraten werden fünf Fünfringe ausgebildet. In Tartrat1(C1-C4) und Tartrat2 (C5-C8) jeweils zwei Fünfringe und in Tartrat3 (C9-C12) nur einer.

In Tartrat1 bildet in der einen Carboxylatgruppe das zweite Sauerstoffatom noch eine Bindung zu einem dritten Kation aus. Somit verknüpft dieses Tartrat drei Lanthan1-Kationen. In Tartrat2 koordiniert bei beiden Carboxylatgruppen das zweite Sauerstoffatom an ein weiteres Kation. In diesem Tartrat binden die beiden Fünfringe und das Sauerstoffatom O8A an Lanthan2 und das Sauerstoffatom O5A an Lanthan1. In beiden Tartraten werden die Fünfringe um einen Torsionswinkel von  $63^\circ$  bzw.  $72^\circ$  auseinander gedreht. In Tartrat3 bindet der Fünfring an Lanthan2 und die zweite Carboxylatgruppe „unidentate“ an Lanthan1. Auch in diesem Tartrat sind die verschiedenen Verknüpfungen um eine C-C-Bindung auseinander gedreht.

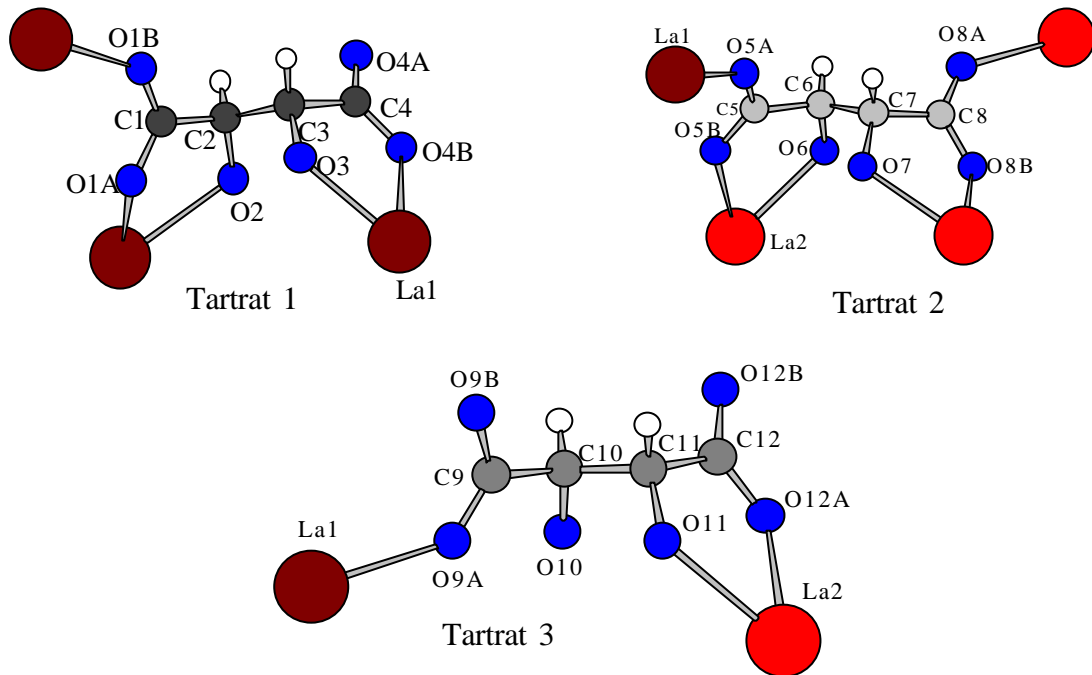


Abbildung 4: Koordinationsweisen der drei Tartrate

Durch die verschiedenen Verknüpfungsweisen entstehen aus Lanthan1-Kationen und Tartrat1-Anionen Zickzack-Ketten parallel  $[010]$  um  $1/2a$  versetzt, in denen die Lanthankationen äquidistant  $617 \text{ pm}$  auseinander gehalten werden.

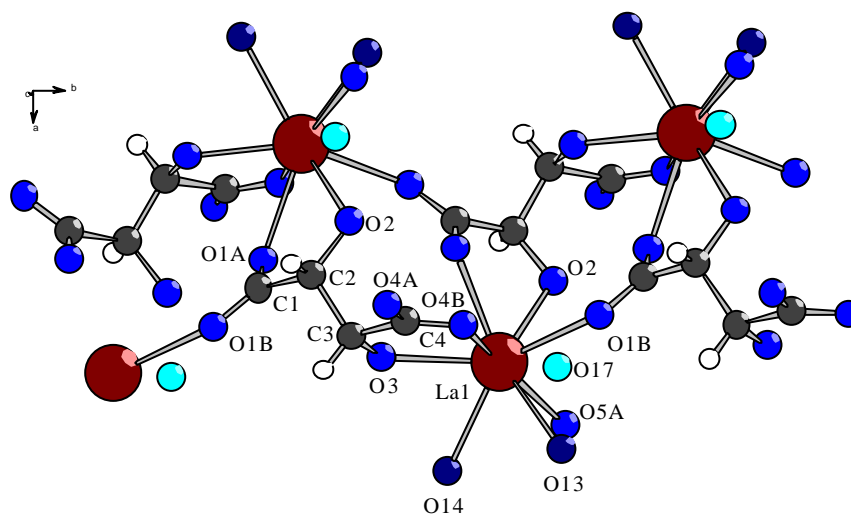


Abbildung 5: Zickzack-Kette parallel  $[010]$ , um  $1/2a$  versetzt, aus Lanthan1 und Tartrat1

Auch mit den Lanthan2-Kationen und den Tartrat2-Anionen entstehen Zickzackketten entlang [010], in denen die Lanthankationen um jeweils 622 pm voneinander entfernt werden.

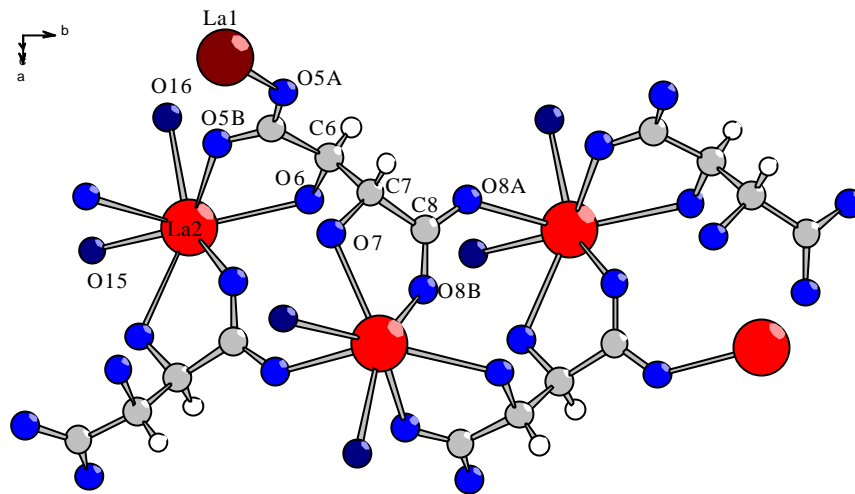


Abbildung 6: Zickzack-Kette entlang [010] aus Lanthan 2 und Tartrat 2

Durch diese beiden Kettensorten verlaufen in [010] die  $2_1$ -Schraubenachsen. Durch die Verknüpfung des Tartrat 2-Anions über O5A zu einem Lanthan1-Kation der Nachbarkette entstehen in (001) Schichten aus um  $90^\circ$  um die jeweilige Achse verdrehten Ketten.

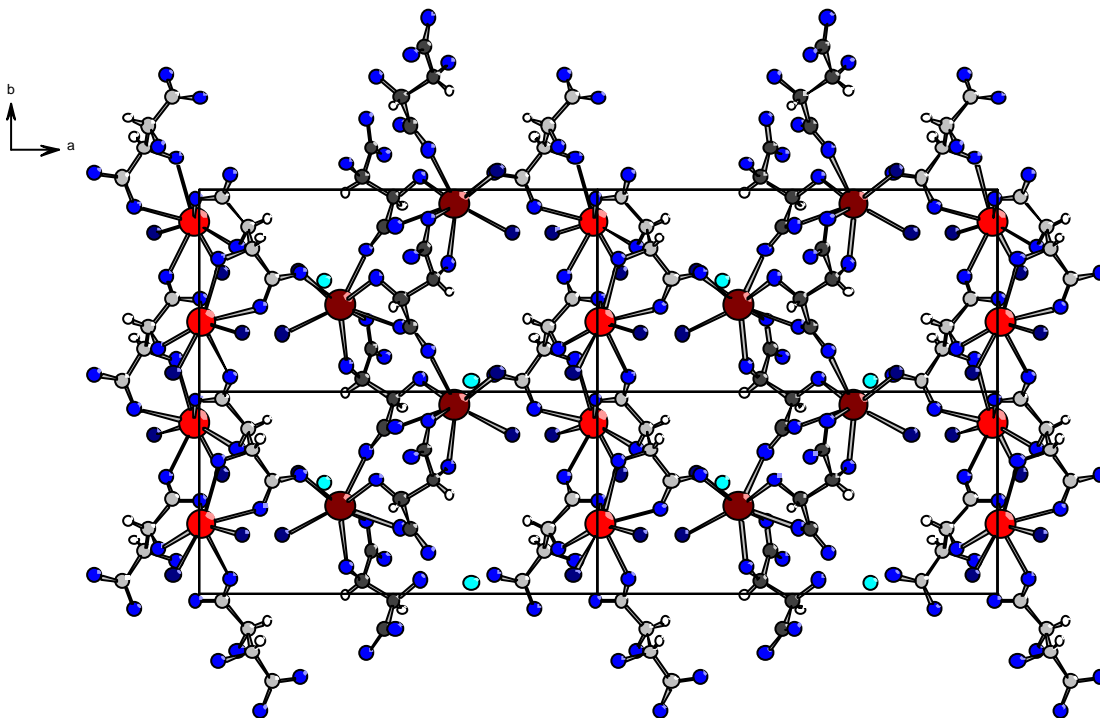


Abbildung 7: Ausschnitt aus einer Schicht in (001)

Durch das Tartrat<sup>3-</sup>-Anion werden die Schichten entlang [001] zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, in das pro Formeleinheit noch ein Kristallwassermolekül (O17, in den Abbildungen hellblau) eingelagert ist.

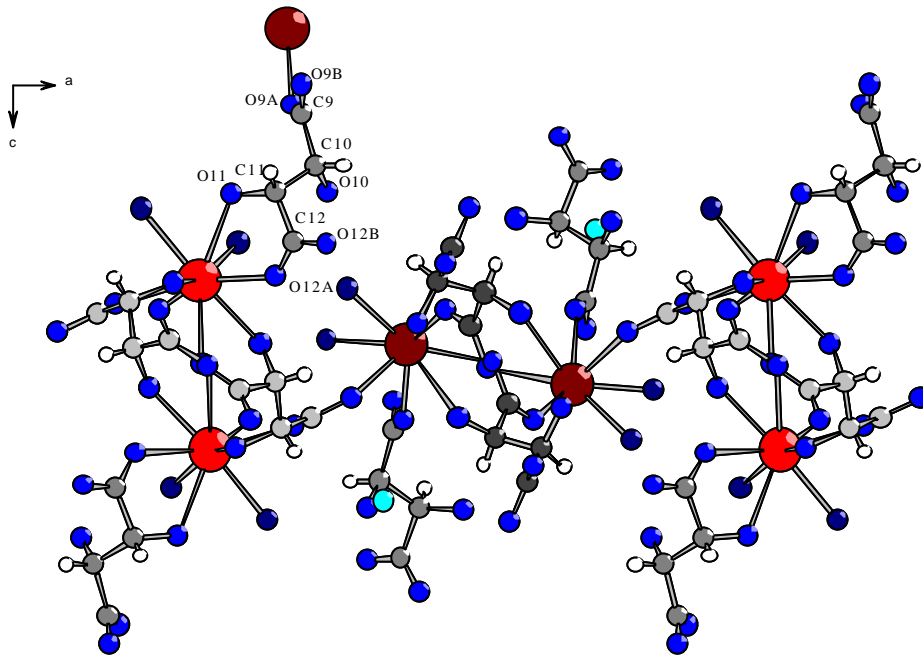


Abbildung 8: Verknüpfung der Schichten durch Tartrat<sup>3-</sup> zu einem Raumnetz

Sieht man sich die Gesamtstruktur entlang [010] an, so ergibt sich ein Schachbrettmuster aus Schraubenachsen.

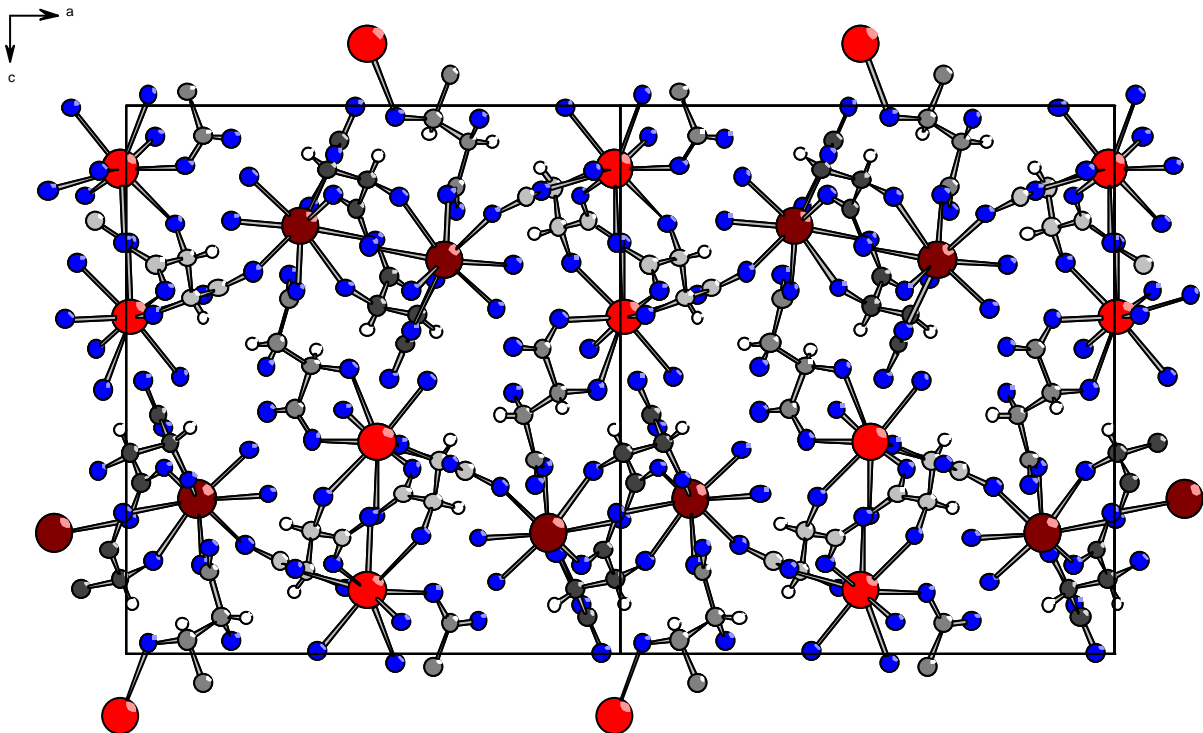


Abbildung 9: Zwei Elementarzellen mit Blick auf [010]

Tabelle 5: Wasserstoffbrückenbindungen in  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Donor—H...Akzeptor	D—H [pm]	H...A [pm]	D...A [pm]	D—H...A [°]		
O3 — H3O...O9B	70,37	186,84	255,56	165,44		
O6 — H6O...O4A	88,63	193,49	256,12	126,30		
O7 — H7O...O8B	79,96	181,64	261,18	172,91		
O11 — H11O...O4B	77,60	210,23	283,47	157,47		
O13 — H13A...O7	119,06	189,13	298,57	150,49		
O14 — H14A...O5B	71,92	219,82	275,75	135,49		
O15 — H15A...O4A	70,82	206,12	273,89	160,50		
O15 — H15B...O17	89,22	195,95	277,56	151,34		
O16 — H16A...O10	77,00	207,77	284,06	170,84		
O16 — H16B...O1B	90,11	208,77	297,79	169,31		
O17 — H17B...O12B	100,34	177,64	275,25	163,26		
<b>Dreizentrenbindungen</b>					<b>A...H...A*</b>	<b>S [°] der drei Winkel um H</b>
O10 — H10O...O9A	97,71	207,89	264,89	115,36		
O10 — H10O...O17	97,71	196,14	274,92	135,98	108,64	359,98
O17 — H17A...O2	97,81	229,27	312,13	141,90		
O17 — H17A...O5A	97,81	238,72	301,32	121,27	80,18	343,34
O14 — H14B...O12A	100,47	220,91	316,67	158,80		
O14 — H14B...O12B	100,47	210,88	277,39	121,88	61,79	342,47

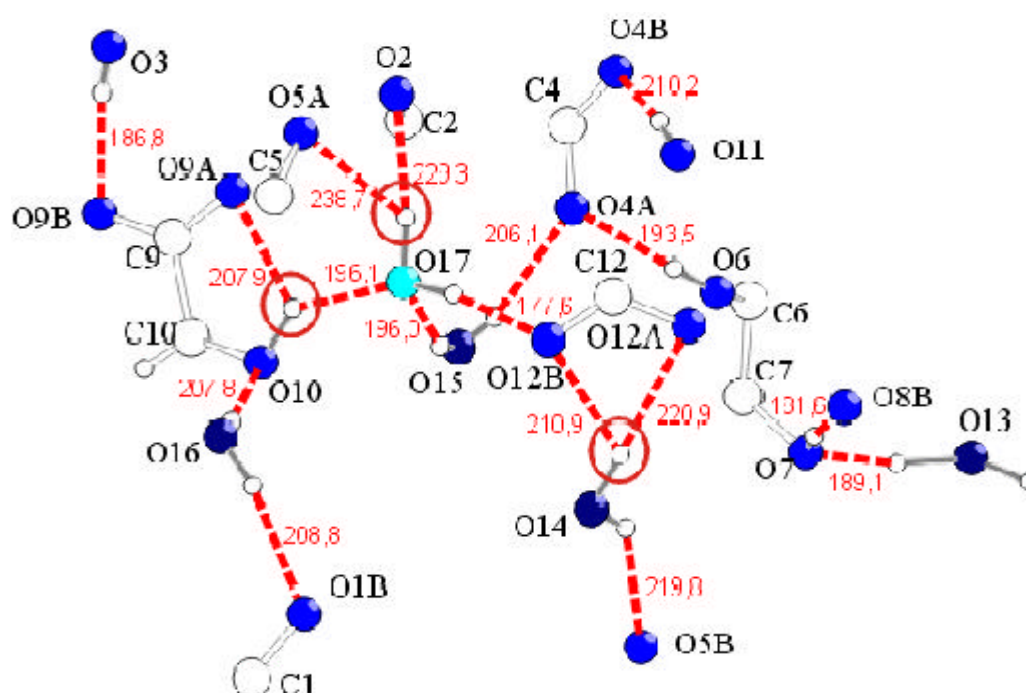


Abbildung 10: Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückensystem

Die Wassermoleküle O14, O15, O16, O17 wirken als zweifache Donoren in Wasserstoffbrückenbindungen. Von O14 gehen eine Dreizentrenbindung (in Abbildung 10 mit einem roten Kreis gekennzeichnet) zu beiden Carboxylatsauerstoffatomen an C12 und eine normale Wasserstoffbrückenbindung zu einem Carboxylatsauerstoffatom O5B aus. O15 ist der Donor in Wasserstoffbrückenbindungen zu Carboxylatsauerstoffatom O4A und Wassermolekül O17. O16 bildet Wasserstoffbrücken zu einem Carboxylatsauerstoffatom O1B und einem Hydroxylsauerstoffatom O10. O17 bildet eine zweite Wasserstoffbrückenbindung zu einem Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe, die mit O14 schon eine Dreizentrenbindung eingehen, und eine Dreizentrenbindung zu einem Carboxylat- (O5A) und einem Hydroxylsauerstoffatom O2 aus zwei verschiedenen Tartraten. Ausserdem ist O17 noch Akzeptor in einer Dreizentrenbindung, ausgehend von einem Hydroxylsauerstoffatom O10 zum benachbarten Carboxylatsauerstoff O9A. O13 bildet als Donor nur zu einem Hydroxylsauerstoffatom O7 eine Wasserstoffbrückenbindung. Die Hydroxylsauerstoffatome O3, O6 und O7 bilden über ihre Wasserstoffatome je eine Brücke zu einem Carboxylatsauerstoffatom. Neben der schon dreidimensionalen Verknüpfung der Tartratanionen bildet das Wasserstoffbrückensystem ein weiteres Netzwerk durch die Struktur, ein Ausschnitt daraus ist in Abbildung 10 dargestellt.

## Bis(lanthan-diaqua)-tritartrat-tetrahydrat,

### Synthese und Kristallzüchtung

Die Kristalle, die in der Reaktionslösung von  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  stehen blieben, kristallisierten bei Raumtemperatur um, und es entstanden nach einigen Tagen Kristalle mit anderem Habitus. Diese haben einen höheren Wasseranteil und eine weniger starke Vernetzung der Kristallstruktur.

Unter dem Mikroskop in polarisiertem Licht konnte die optische Einachsigkeit der Kristalle und deren Habitus schon auf eine tetragonale Kristallstruktur schließen lassen. Von einem Kristall wurde, in einer Glaskapillare eingeschmolzen, auf dem IPDS ein Intensitätsdatensatz gesammelt. Einzelheiten zur Datensammlung und die Ergebnisse der Strukturaufklärung sind in den Tabellen 1-4 zusammengestellt.

### Strukturaufklärung

Für  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  standen aufgrund der Auslöschungsbedingungen die beiden möglichen enantiomeren, azentrischen, tetragonalen Raumgruppen  $P4_12_12$  (Nr.92) und  $P4_32_12$  (Nr.96) zur Auswahl. Im Verlauf der Berechnung der Kristallstruktur wurde durch die Bestimmung der absoluten Struktur des Kristalls die Raumgruppe  $P4_32_12$  (Nr.96) festgelegt. Die Verbindung kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten:  $a = 812,04(9)\text{pm}$ ,  $c = 3861,2(8)\text{pm}$ ,  $R_1 = 0,1672$  für alle 1656 Reflexe,  $wR_2 = 0,228$ ,  $\text{GooF} = 0,959$ , Absoluterstrukturfaktor =  $-0,03(16)$ .

Tabelle 1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
 $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4_32_12$ (Nr. 96)
Gitterkonstanten/ pm, <sup>°</sup>	a = 812,04(9) c = 3861,2(8)
Zellvolumen/ 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	2546,1(6)
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 8
Molmasse/ g/mol	425,97
Röntgenographische Dichte/ g/cm <sup>3</sup>	2,222
Kristallfarbe	farblos
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator) $\lambda = 71,073$ pm
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ °	$4,22 \leq 2\Theta \leq 41,94$
$\mu$ (MoK <sub>α</sub> )/ mm <sup>-1</sup>	3,236
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-8 \leq k \leq 8$ $-38 \leq l \leq 38$
F(000)	1632
Anzahl der gemessenen Reflexe	10140
Unabhängige Reflexe	1368
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	834
$R_{\text{int}}$	0,3662
Verwendete Programmsysteme	SHELXS-97 [19] / SHELXL-97 [20]
Streufaktoren	International Tables Vol C Tabelle 4.2.6.8 und 6.1.1.4 [29]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Parameter	1368 / 121
Goodness-of-fit	0,991
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0969$ ; $wR_2 = 0,1929$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,1490$ ; $wR_2 = 0,2174$
Restelektronendichte / 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup>	1,864 / -1,407
Absoluter Strukturfaktor	-0,03(16)

Tabelle 2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
(La(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OOC-CHOH-CHOH-COO)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O

	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> <sup>*</sup>
<b>La</b>	0,1721(3)	0,8604(3)	0,91079(5)	227(7)
<b>O1A</b>	0,340(3)	0,670(3)	0,8715(4)	230(47) <sup>b)</sup>
<b>C1</b>	0,464(5)	0,700(5)	0,8582(9)	210(98) <sup>b)</sup>
<b>O1B</b>	0,533(3)	0,604(3)	0,8371(7)	358(72)
<b>C2</b>	0,555(5)	0,874(6)	0,8622(10)	402(112) <sup>b)</sup>
<b>O2</b>	0,466(4)	0,957(3)	0,8880(7)	358(77)
<b>C3</b>	0,561(6)	0,966(6)	0,8268(11)	392(126) <sup>b)</sup>
<b>O3</b>	0,390(4)	0,046(3)	0,8204(7)	408(84)
<b>C4</b>	0,834(5)	0,617(5)	0,9202(8)	245(91) <sup>b)</sup>
<b>O4A</b>	0,887(4)	0,764(3)	0,9152(6)	433(85) <sup>b)</sup>
<b>O4B</b>	0,671(4)	0,580(3)	0,9206(6)	430(79) <sup>b)</sup>
<b>C5</b>	0,289(4)	0,082(4)	0,9803(9)	130(90) <sup>b)</sup>
<b>O5A</b>	0,300(3)	0,085(3)	0,9476(5)	204(62) <sup>b)</sup>
<b>O5B</b>	0,402(3)	0,144(4)	0,0001(7)	522(97)
<b>C6</b>	0,146(7)	0,014(5)	0,9967(10)	394(109)
<b>O6</b>	0,078(3)	0,880(3)	0,9752(6)	373(72) <sup>b)</sup>
<b>O10</b>	0,067(3)	0,842(4)	0,8481(7)	516(83) <sup>b)</sup>
<b>O11</b>	0,402(4)	0,727(3)	0,9476(7)	489(91)
<b>O12</b>	0,661(7)	0,040(5)	0,9376(10)	994(127) <sup>b)</sup>
<b>O13</b>	0,851(4)	0,859(4)	0,7662(7)	721(81) <sup>b)</sup>

$$* U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33}) [30]$$

a) alle Teilchen besetzen die allgemeine Punktlage 8b

b) isotroper Temperaturfaktor

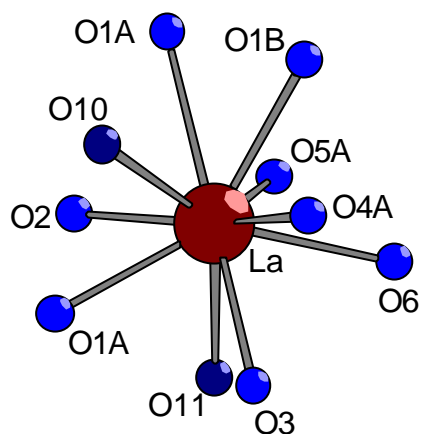
Tabelle 3: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  
(La(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OOC-CHOH-CHOH-COO)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
<b>La</b>	238(15)	193(14)	251(10)	-15(11)	29(11)	-22(12)
<b>O1B</b>	33(134)	505(203)	537(155)	189(167)	-64(141)	-12(113)
<b>O2</b>	419(197)	181(169)	472(187)	48(145)	195(150)	51(139)
<b>O3</b>	521(248)	224(175)	478(163)	37(134)	-140(166)	32(138)
<b>O5B</b>	588(234)	624(224)	353(135)	-25(184)	146(152)	-380(201)
<b>C6</b>	660(303)	443(264)	78(176)	-48(188)	-53(256)	182(261)
<b>O11</b>	922(295)	110(163)	435(155)	-143(129)	-12(178)	73(138)

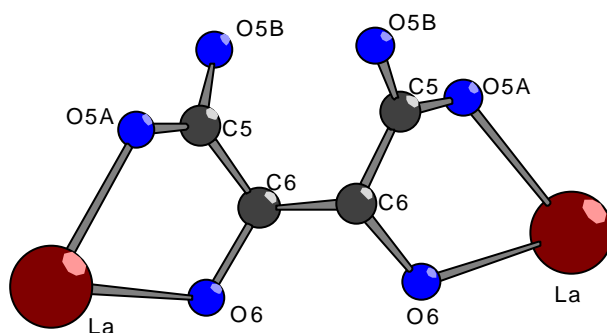
Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$



Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  
 $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

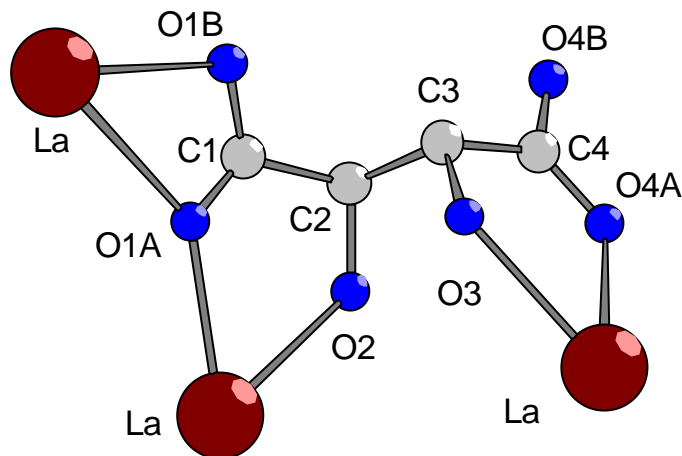


<b>La-O4A</b>	245,(3) pm
<b>La-O5A</b>	253,(2) pm
<b>La-O1A</b>	256,(2) pm
<b>La-O10</b>	257,(3) pm
<b>La-O1B</b>	259,(2) pm
<b>La-O11</b>	259,(3) pm
<b>La-O6</b>	260,(2) pm
<b>La-O2</b>	266,(3) pm
<b>La-O3</b>	270,(3) pm
<b>La-O1A</b>	281,(2) pm



<b>La-O5A</b>	253,(2) pm	<b>O5A-La-O6</b>	62,7(8)°
<b>C5-O5A</b>	127,(4) pm	<b>O5A-C5-O5B</b>	122(3)°
<b>C5-O5B</b>	129,(4) pm	<b>O5A-C5-C6</b>	120(3)°
<b>C5-C6</b>	143,(6) pm	<b>O5B-C5-C6</b>	118(3)°
<b>C6-O6</b>	148,(5) pm	<b>C5-O5A-La</b>	121(2)°
<b>La-O6</b>	260,(2) pm	<b>C5-C6-O6</b>	110(3)°
<b>C6-C6</b>	154,(9) pm	<b>C5-C6-C6</b>	112(3)°
		<b>O6-C6-C6</b>	110(3)°
		<b>C6-O6-La</b>	118(2)°

Fortsetzung Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel  
für  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



<b>O1A-C1</b>	116,(4) pm	<b>O1A-La-O2</b>	60,3(8)°
<b>O1A-La</b>	281,(2) pm	<b>O4A-La-O3</b>	60,1(8)°
<b>C1-O1B</b>	126,(4) pm	<b>O1B-La-O1A</b>	46,1(7)°
<b>C1-C2</b>	160,(6) pm	<b>C1-O1A-La1</b>	127(2)°
<b>O1B-La</b>	259,(2) pm	<b>C1-O1A-La</b>	91(2)°
<b>La-O2</b>	266,(3) pm	<b>La1-O1A-La</b>	141,8(9)°
<b>C2-O2</b>	140,(5) pm	<b>O1A-C1-O1B</b>	123(3)°
<b>C2-C3</b>	156,(6) pm	<b>O1A-C1-C2</b>	123(4)°
<b>C3-C4</b>	150,(6) pm	<b>O1B-C1-C2</b>	114(3)°
<b>C3-O3</b>	155,(6) pm	<b>C1-O1B-La</b>	100(2)°
<b>O3-La</b>	270,(3) pm	<b>O2-C2-C3</b>	114(4)°
<b>C4-O4A</b>	128,(5) pm	<b>O2-C2-C1</b>	105(3)°
<b>C4-O4B</b>	136,(5) pm	<b>C3-C2-C1</b>	111(3)°
<b>C4-C3</b>	150,(6) pm	<b>C2-O2-La</b>	124(3)°
<b>O4A-La</b>	245,(3) pm	<b>C4-C3-C2</b>	110(3)°
		<b>C4-C3-O3</b>	100(4)°
		<b>C2-C3-O3</b>	108(3)°
		<b>C3-O3-La</b>	121(2)°
		<b>O4A-C4-O4B</b>	122(3)°
		<b>O4A-C4-C3</b>	126(4)°
		<b>O4B-C4-C3</b>	112(4)°
		<b>C4-O4A-La</b>	129(2)°

Mit Hilfe des Programms Shelxs97 unter Verwendung „Direkter Methoden“ konnten die Positionen der Lanthanatome lokalisiert werden. Mit dem Programm Shelxl97 wurden nachfolgend in Differenzfouriersynthesen alle Sauerstoff- und Kohlenstoffatomlagen bestimmt. Es konnten neben dem Lanthan nur fünf Sauerstoffatomlagen und eine Kohlenstoffatomlage anisotrop verfeinert werden. Eine Lokalisation von Wasserstoffatompositionen war nicht möglich.

### Strukturbeschreibung

Das Lanthanatom ist unregelmäßig von zehn Sauerstoffatomen umgeben (siehe Abbildung 1), von denen zwei zu Wassermolekülen (O10, O11) gehören. Die übrigen acht Sauerstoffatome gehören zu vier verschiedenen Tartratanionen. Davon sind fünf Bestandteile von Carboxylatgruppen (O1A, O1A', O1B, O4A, O5A) und drei von Hydroxylgruppen (O2, O3, O6). Die La-O-Abstände betragen 246-281 pm.

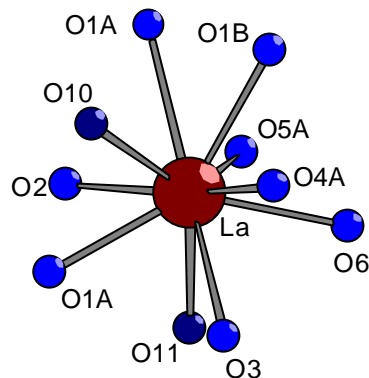


Abbildung 1: Sauerstoffkoordination um das Lanthanatom

Es existieren zwei kristallographisch verschiedene Tartratanionen. Sie bilden beide jeweils zwei „Fünfringkoordinationen“ aus einer Carboxylatgruppe, die nur mit einem Sauerstoffatom beteiligt ist, der benachbarten Hydroxylgruppe und dem zu koordinierenden Lanthanatom.

Im ersten Tartrat (Abbildung 2) bildet die eine Carboxylatgruppe noch eine chelatisierende Bindung zu einem Lanthanatom. Dadurch entsteht eine Kondensation eines Vier- mit einem Fünfring. Alle an dieser Gruppierung beteiligten Atome liegen fast in einer Ebene. Der zweite Fünfring in diesem Tartrat mit einem Torsionswinkel von  $40^\circ$  aus dieser Ebene herausgedreht. Auf diese Weise verknüpft das Tartrat1-Anion mit fünf seiner Sauerstoffatome drei Lanthanationen, das sechste Sauerstoffatom ist nicht an einer Verknüpfung beteiligt.

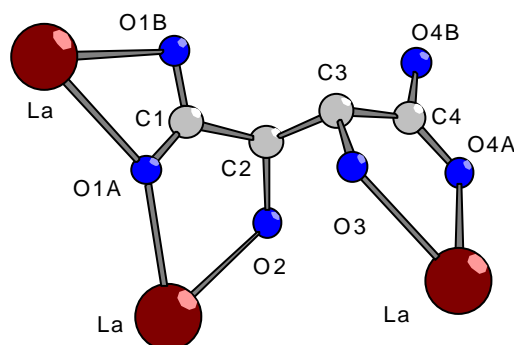


Abbildung 2: Koordination von Tartrat1

Das zweite Tartratanion (Abbildung 3) macht außer den beiden Fünfringen mit zwei Lanthankationen keine weitere Koordination. Senkrecht zur Bindung der mittleren Kohlenstoffatome verläuft eine zweizählige Drehachse, die beide Molekülhälften aufeinander abbildet. Die beiden Fünfringe sind um einen Torsionswinkel von  $65^\circ$  auseinander gedreht.

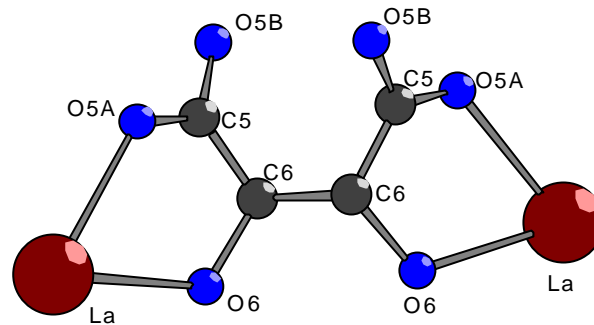


Abbildung 3: Koordination von Tartrat2

Durch die Verknüpfungsweise von Tartrat1 entstehen Schrauben aus eckenverknüpften  $\text{LaO}_{10}$ -Polyedern entlang  $[100]$  und  $[010]$ . In diesen Schrauben haben die Lanthanatome einen Abstand von 507 pm zueinander

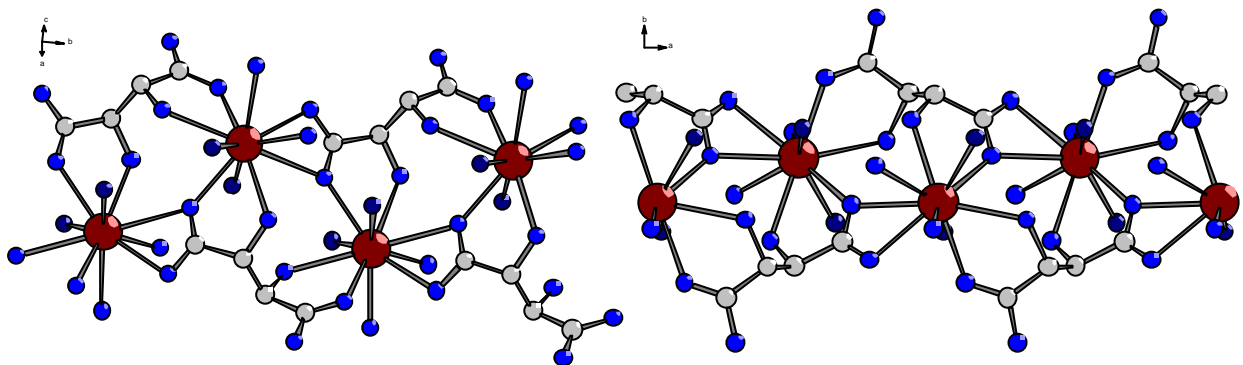


Abbildung 4: Verknüpfungen durch Tartrat1 entlang  $[100]$  und  $[010]$

Diese Schrauben werden über das zweite Tartratanion entlang  $[11-2]$  zu einem Raumnetz verbunden. Von einer Schraube zur nächsten beträgt der Abstand der Lanthanatome 776 pm.

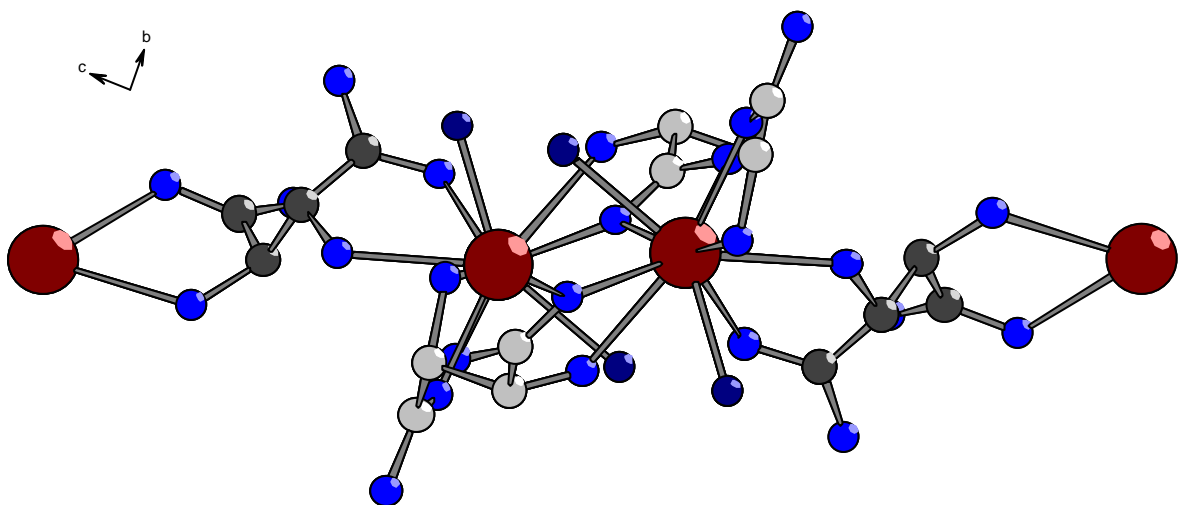


Abbildung 5: Verknüpfungen der Schrauben durch Tartrat 2 entlang  $[11-2]$

Durch die im Netzwerk  $90^\circ$  um  $[001]$  zueinander verdreht verlaufenden Schrauben und deren Verknüpfung mit Tartrat<sup>2-</sup> entstehen in  $[100]$  und  $[010]$  Maschen aus Verknüpfungen von zehn Lanthanatomen (Abbildung 6). In diese Maschen sind pro Formeleinheit noch vier Kristallwassermoleküle eingelagert.

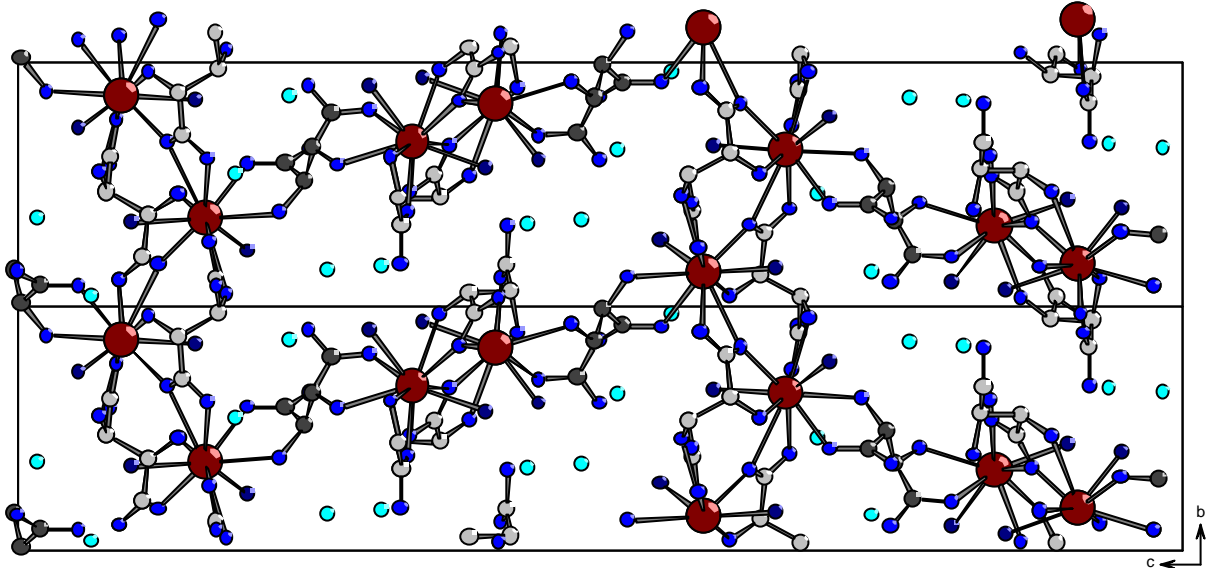


Abbildung 6: Zwei Elementarzellen mit Blick auf  $[100]$

Schaut man entlang  $[110]$  so erhält man eine eindrucksvolle Ansicht der  $4_3$ -Schraube entlang  $[001]$ .

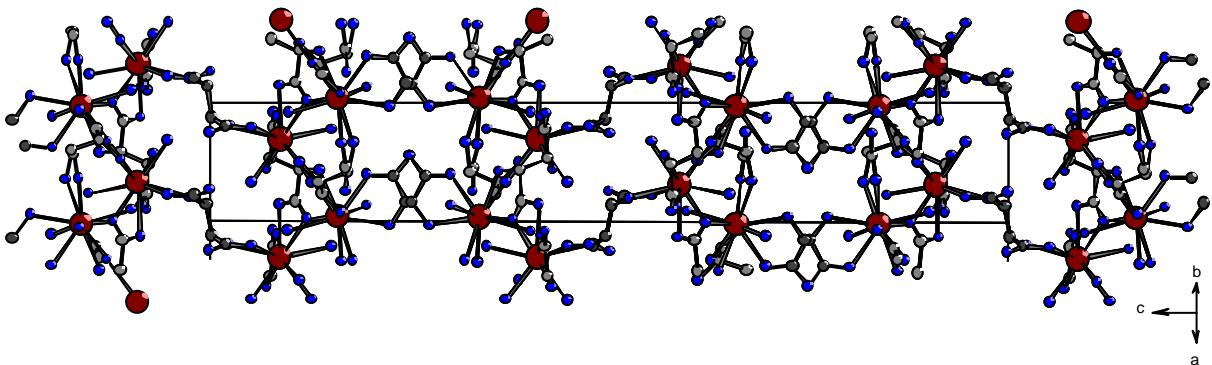


Abbildung 7:  $4_3$ -Schraube entlang  $[001]$

Da es nicht möglich war, Wasserstoffatompositionen in dieser Verbindung zu bestimmen, können nur potentielle Wasserstoffbrückenbindungen aus Abstands-, Symmetrie- und Donor-Akzeptor-Betrachtungen diskutiert werden. Die beiden Kristallwassersauerstoffatome O12 und O13 wirken jeweils zweimal als Donor und Akzeptor. Die an Lanthan koordinierten Wassersauerstoffatome O10 und O11 bilden jeweils als Donor zwei Wasserstoffbrückenbindungen, O10 dient zusätzlich einmal als Akzeptor.

Tabelle 5: Kürzeste intermolekulare Abstände [pm] für potentielle Wasserstoffbrückenbindungen

<b>O1B-O12</b>	269,4
<b>O2 -O12</b>	257,7
<b>O4A-O12</b>	301,1
<b>O4B-O10</b>	283,0
<b>O4B-O13</b>	303,6
<b>O4B-O11</b>	270,6
<b>O5B-O13</b>	272,4
<b>O11-O13</b>	274,7
<b>O12-O13</b>	315,8

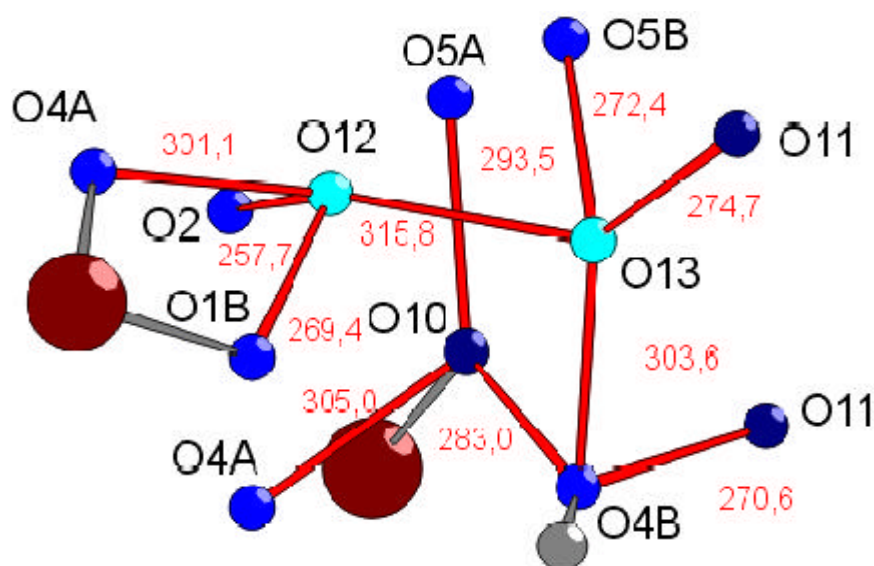


Abbildung 8: Ausschnitt aus dem möglichen Wasserstoffbrückenbindungssystem

### Pulverdiffraktometrische Untersuchung

Mit dem Huber-Diffraktometer wurde, auf einem Flächenträger präpariert, ein Pulverdiffraktogramm vom luft- und feuchtigkeitsstabilen  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  unter geringstem Unterdruck, da Wasserabspaltung möglich ist, bei Raumtemperatur aufgenommen.

Aus dem Vergleich des gemessenen Diffraktogramms mit dem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm kann die Röntgenreinheit des Produktes gezeigt werden.

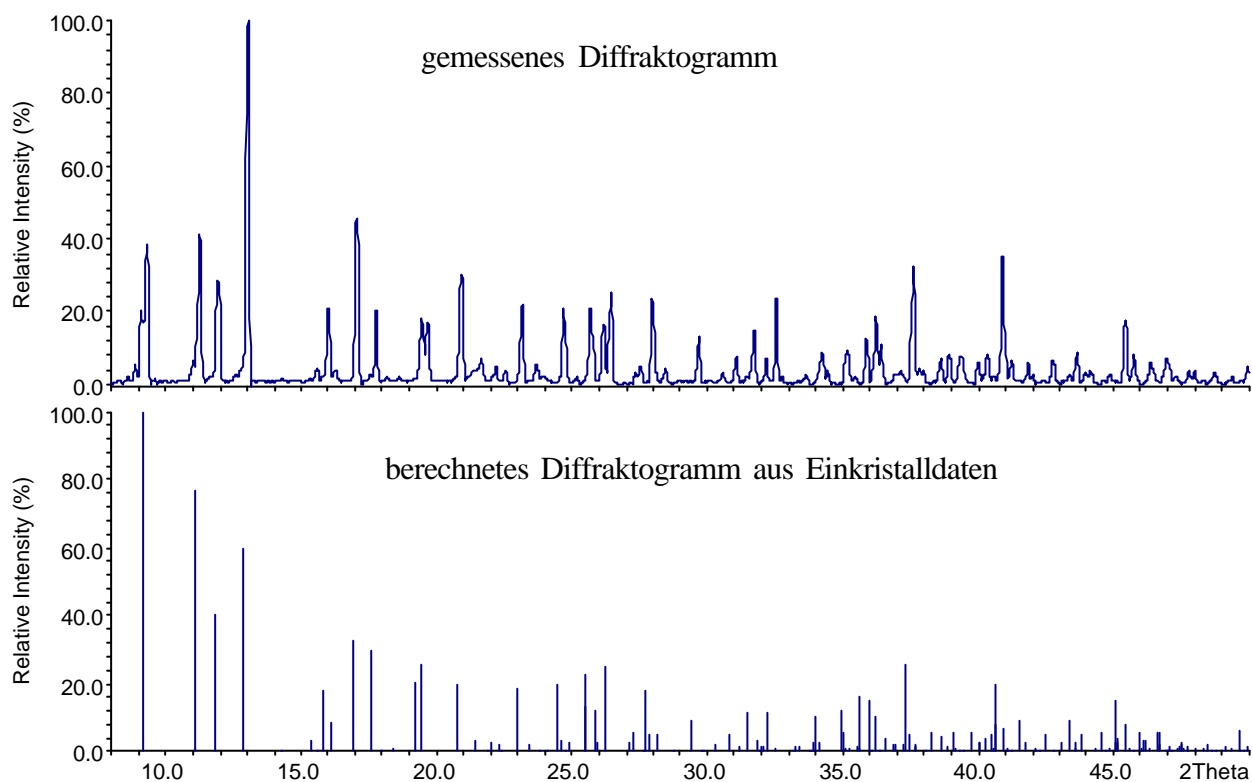


Abbildung 9: Pulverdiffraktogramm von  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Die Reflexe des gemessenen Diffraktogramms wurden mit Hilfe der Einkristalldaten indiziert. Damit konnten die Gitterkonstanten verfeinert werden und die berechneten Daten den gemessenen angepasst werden.

### IR-spektroskopische Untersuchung

Die Probe wurde als KBr-Preßling präpariert.

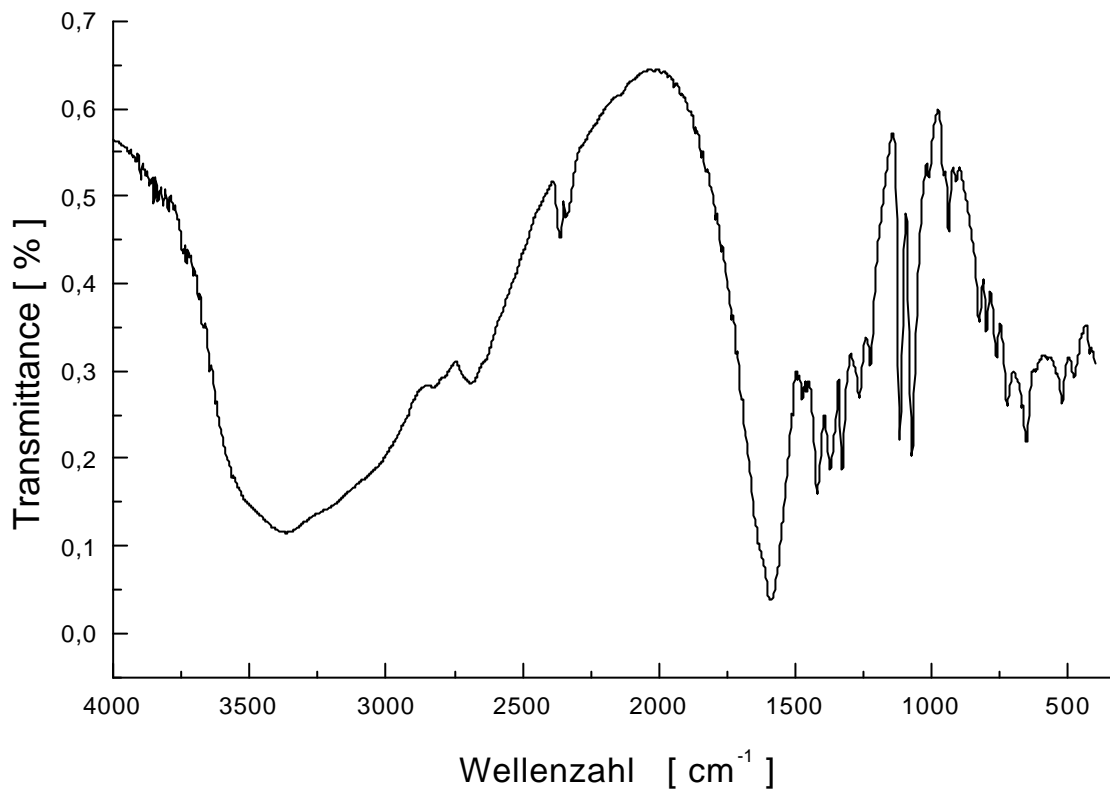
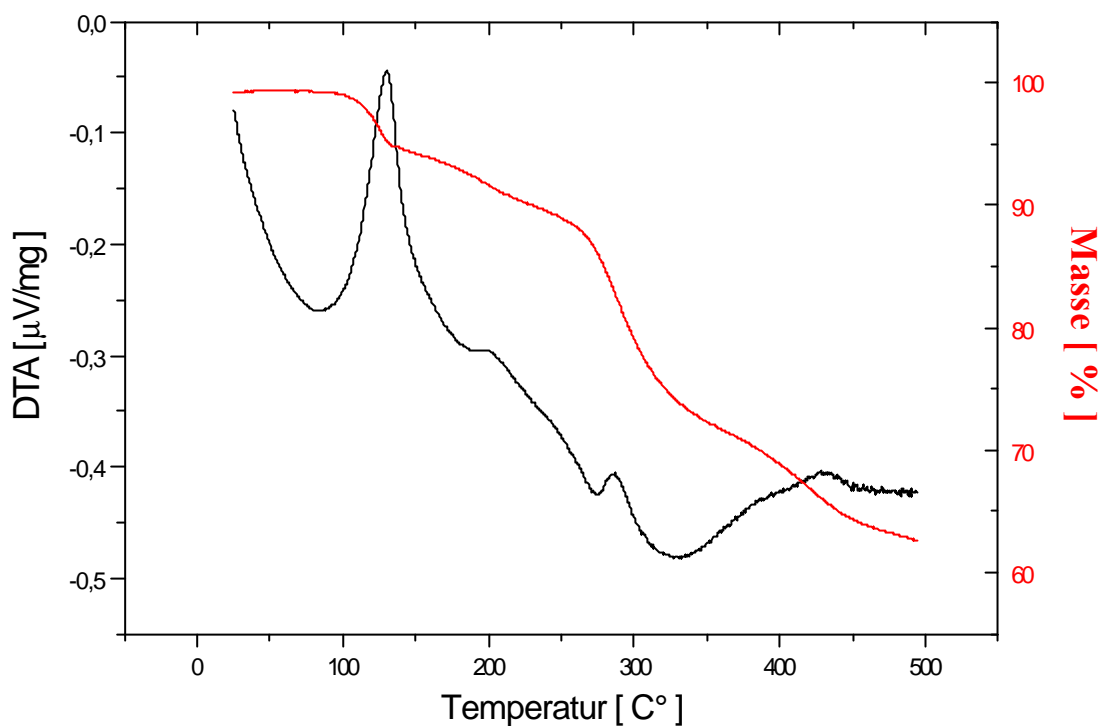


Abbildung 10: MIR-Spektrum von  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Schwingung
3366,6	$\nu$ OH frei
2688,5	Schultern von assoziierten H-Brücken
1588,1	$\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$
1473,3	$\delta$ C-H
1417,5	$\nu$ C-O
1372,2	$\nu_{\text{sym}} \text{COO}^-$
1326,6	$\delta$ OH i.p.
1264,9	$\nu_{\text{sym}} \text{C-O} + \delta \text{O-C=O}$
1114,9 + 1069,9	$\nu$ C-O sec OH
795,8 + 760,5	$\delta$ OH o.o.p.
720,7 + 650,6	Gerüstschwingung
519,6	M-O



DTA / TG-Messung von  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 

Die DTA/TG Messung zeigt bis zu einer Masse von 89% eine Abspaltung von fünf Wassermolekülen. In der nächsten Stufe bis 72% wird ein Tartrat entfernt. Im weiteren Verlauf tritt wahrscheinlich Zersetzung zum Carbonathydrat ein.

Bei der Bühlerofenmessung konnte nur ein direkter Abbau zu einem amorphen Produkt detektiert werden.

## Bis(lanthan-monoaqua)-tritartrat-monohydrat

### Synthese und Kristallzucht

0,380 g (2 mmol) hydrothermal kristallisiertes  $\text{La}(\text{OH})_3$  wird mit 0,600 g (4mmol) enantiomerenreiner (2R,3R)-(+)-Weinsäure in 20 ml Wasser im Säureaufschlußautoklaven 72 Stunden bei 180 °C zur Reaktion gebracht. Nach direktem Abkühlen erhält man größere aneinander gewachsene farblose Kristalle mit dunkelbraunen anhaftenden Weinsäure-Zersetzungsprodukten, die mit Wasser nicht zu entfernen sind.

Unter dem Mikroskop in polarisiertem Licht konnte ein geeigneter Einkristall ausgewählt und in eine Glaskapillare eingeschmolzen werden. Mit Hilfe des IPDS-I wurde ein Intensitätsdatensatz aufgenommen. Einzelheiten zur Datensammlung und die Ergebnisse der Strukturaufklärung sind in den Tabellen 1-4 zusammengestellt.

### Strukturaufklärung

Für  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  konnten mit Hilfe der Auslöschungsbedingungen zwei mögliche azentrische monoklin-innenzentrierte Raumgruppen ausgewählt werden: I 2 (Nr. 5) und I m (Nr. 8). Nach ersten Berechnungsschritten konnte die Raumgruppe I 2 als die richtige bestimmt werden. Die Verbindung kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten und R-Werte sind folgende:  $a = 1897,5(4)$  pm,  $b = 784,71(10)$  pm,  $c = 1463,7(3)$  pm,  $\beta = 111,34(2)^\circ$ ,  $\text{Goof} = 0,778$ , R-Werte (für alle Reflexe):  $R_1 = 0,0814$ ,  $wR_2 = 0,1120$ , absoluter Strukturparameter = 0,03(5). Mit Hilfe des Programms Shelxs97 unter Verwendung „Direkter Methoden“ konnten die Positionen der Lanthanatome bestimmt werden. Mit dem Programm Shelxl97 konnten anschließend in Differenzfouriersynthesen alle Sauerstoff- und Kohlenstoffatomlagen ermittelt werden. Eine Sauerstoff- und vier Kohlenstoffatompositionen konnten nicht anisotrop verfeinert werden. Wasserstoffatomlagen konnten nicht bestimmt werden.

Tabelle 1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
 $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I 2 (Nr. 5)
Gitterkonstanten/ pm, °	a = 1897,5(4) b = 784,71(10) c = 1463,7(3) $\beta$ = 111,34(2)
Zellvolumen/ $10^6$ pm <sup>3</sup>	2030,1(7)
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 4
Molmasse/ g/mol	775,94
Röntgenographische Dichte/ g/cm <sup>3</sup>	2,539
Kristallfarbe	farblos
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K <sub><math>\alpha</math></sub> (Graphit-Monochromator) $\lambda$ = 71,073 pm
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ °	$5,98 \leq 2\theta \leq 50,00$
$\mu$ (MoK <sub><math>\alpha</math></sub> )/ mm <sup>-1</sup>	4,027
Indexbereich	$-22 \leq h \leq 22$ $-9 \leq k \leq 9$ $-17 \leq l \leq 17$
F(000)	1488
Anzahl der gemessenen Reflexe	7335
Unabhängige Reflexe	3503
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	1787
R <sub>int</sub>	0,1055
Verwendete Programmsysteme	SHELXS-97 [19] / SHELXL-97 [20]
Streufaktoren	International Tables Vol C Tabelle 4.2.6.8 und 6.1.1.4 [29]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	3503 / 1 / 316
Goodness-of-fit	0,778
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0,0492; wR <sub>2</sub> = 0,0978
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0,0814; wR <sub>2</sub> = 0,1120
Restelektronendichte / $10^{-6}$ pm <sup>-3</sup>	1,864 / -1,407
Absoluter Strukturfaktor	-0,03(5)

Tabelle 2: Atomkoordinaten<sup>a)</sup> und äquivalente Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^*$
<b>La1</b>	0,68107(5)	0,66808(11)	0,67017(6)	113(2)
<b>La2</b>	0,61745(5)	0,05861(9)	0,22384(6)	93(2)
<b>O1A</b>	0,5717(8)	0,7477(16)	0,7152(11)	269(32)
<b>O1B</b>	0,5113(7)	0,9220(15)	0,2519(9)	199(27)
<b>C1</b>	0,5404(9)	0,890(2)	0,7120(11)	176(41) <sup>b)</sup>
<b>C2</b>	0,5680(8)	0,042(3)	0,6665(12)	162(35) <sup>b)</sup>
<b>O2</b>	0,6156(7)	0,9762(16)	0,6198(9)	238(28)
<b>C3</b>	0,8892(8)	0,659(2)	0,7489(11)	160(31)
<b>O3</b>	0,8219(6)	0,571(2)	0,6868(8)	204(26)
<b>C4</b>	0,8626(11)	0,819(2)	0,7849(11)	148(37) <sup>b)</sup>
<b>O4A</b>	0,7928(7)	0,8506(14)	0,7651(9)	190(26)
<b>O4B</b>	0,9130(7)	0,9179(16)	0,8378(10)	219(29)
<b>O5A</b>	0,6454(7)	0,3396(16)	0,1528(9)	214(29)
<b>O5B</b>	0,7504(6)	0,4604(13)	0,2599(9)	176(27) <sup>b)</sup>
<b>C5</b>	0,6964(10)	0,455(2)	0,1763(13)	160(39)
<b>C6</b>	0,8061(9)	0,090(2)	0,3986(11)	161(36)
<b>O6</b>	0,7384(6)	0,1964(13)	0,3599(8)	151(24)
<b>C7</b>	0,6185(10)	0,696(2)	0,0709(12)	131(39)
<b>O7</b>	0,6059(7)	0,7414(14)	0,1579(8)	157(25)
<b>C8</b>	0,6255(9)	0,859(2)	0,0159(11)	158(35)
<b>O8A</b>	0,6108(8)	0,9992(14)	0,0498(9)	248(29)
<b>O8B</b>	0,6396(9)	0,843(2)	0,9382(11)	250(34)
<b>O9A</b>	0,5767(7)	0,2893(16)	0,3129(10)	242(29)
<b>O9B</b>	0,6033(11)	0,209(2)	0,4684(10)	557(53)
<b>C9</b>	0,6042(13)	0,314(3)	0,4024(14)	339(50)
<b>C10</b>	0,6608(13)	0,480(3)	0,4380(16)	397(60) <sup>b)</sup>
<b>O10</b>	0,7012(9)	0,4645(17)	0,5417(11)	353(39)
<b>C11</b>	0,6115(14)	0,629(4)	0,4219(15)	560(91)
<b>O11</b>	0,5729(7)	0,638(2)	0,4925(10)	449(44)
<b>C12</b>	0,6725(11)	0,784(2)	0,4455(12)	229(43)
<b>O12A</b>	0,7047(7)	0,8244(14)	0,5344(8)	158(25)
<b>O12B</b>	0,6717(7)	0,8721(15)	0,3716(9)	233(34)
<b>O13</b>	0,7123(8)	0,6245(16)	0,8619(9)	339(34)
<b>O14</b>	0,4905(6)	0,1905(17)	0,0988(9)	242(28)
<b>O15</b>	0,4942(7)	0,5390(19)	0,1717(9)	292(28)

$$* U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)] [30]$$

a) alle Teilchen besetzen die allgemeine Punktlage 4c

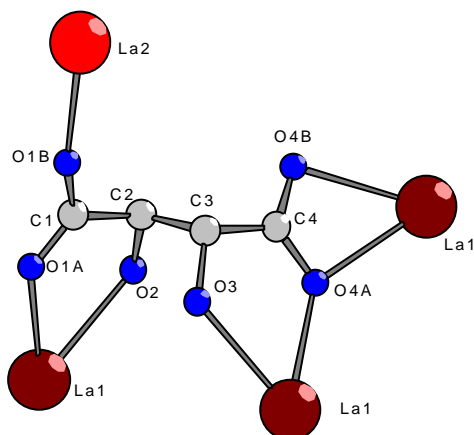
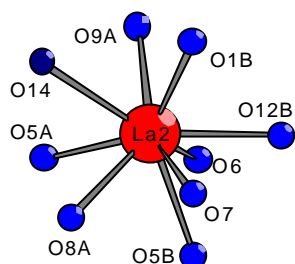
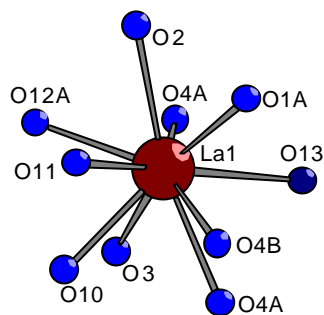
b) isotroper Temperaturfaktor

Tabelle 3: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>La1</b>	127(5)	80(4)	141(5)	9(4)	61(4)	5(4)
<b>La2</b>	108(4)	63(4)	115(4)	-3(4)	49(3)	-7(4)
<b>O1A</b>	259(76)	93(62)	515(90)	189(59)	214(68)	99(56)
<b>O1B</b>	208(67)	156(62)	300(69)	38(52)	173(57)	-36(55)
<b>O2</b>	259(70)	235(64)	275(68)	-48(53)	164(57)	5(56)
<b>C3</b>	162(73)	75(71)	224(77)	88(75)	48(61)	27(81)
<b>O3</b>	162(56)	165(63)	243(59)	-71(62)	22(46)	21(62)
<b>O4A</b>	206(69)	123(59)	249(64)	31(49)	91(53)	50(50)
<b>O4B</b>	143(66)	183(64)	340(75)	-29(56)	99(57)	-120(54)
<b>O5A</b>	197(68)	208(68)	197(65)	37(53)	25(53)	-106(56)
<b>C5</b>	103(86)	24(78)	396(106)	-75(71)	139(80)	-90(67)
<b>C6</b>	228(83)	117(87)	137(75)	-3(60)	65(65)	102(66)
<b>O6</b>	186(55)	47(59)	232(55)	-41(44)	92(46)	-32(47)
<b>C7</b>	216(89)	95(98)	146(77)	-54(67)	127(68)	-47(70)
<b>O7</b>	149(61)	75(51)	296(65)	7(48)	140(52)	22(47)
<b>C8</b>	86(79)	229(94)	104(82)	69(68)	-31(63)	51(71)
<b>O8A</b>	368(78)	95(57)	264(67)	-6(47)	94(59)	93(53)
<b>O8B</b>	344(85)	279(76)	193(66)	30(55)	175(62)	100(65)
<b>O9A</b>	155(67)	235(69)	362(79)	-47(57)	127(58)	-7(54)
<b>O9B</b>	898(133)	493(114)	291(77)	84(67)	229(82)	-381(99)
<b>C9</b>	414(125)	351(120)	183(102)	63(84)	27(91)	-114(101)
<b>O10</b>	344(83)	235(73)	310(80)	-187(63)	-84(67)	195(65)
<b>C11</b>	527(138)	959(270)	274(106)	32(115)	241(103)	282(148)
<b>O11</b>	197(63)	732(129)	420(78)	-176(81)	116(57)	155(75)
<b>C12</b>	260(102)	243(100)	114(88)	60(75)	-17(75)	-134(86)
<b>O12A</b>	185(62)	142(59)	133(59)	25(47)	42(49)	-50(51)
<b>O12B</b>	275(73)	187(64)	205(65)	66(51)	50(56)	26(56)
<b>O13</b>	480(84)	286(78)	260(65)	-39(51)	148(61)	169(61)
<b>O14</b>	187(58)	124(66)	357(65)	45(54)	31(50)	6(54)
<b>O15</b>	291(64)	261(71)	356(66)	-145(65)	155(53)	-77(66)

Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für  
 $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



<b>La1-O1A</b>	247,4(13) pm	<b>La2-O1B</b>	244,5(12) pm
<b>La1-O12A</b>	251,1(11) pm	<b>La2-O12B</b>	250,2(11) pm
<b>La1-O4A</b>	251,6(12) pm	<b>La2-O9A</b>	251,3(13) pm
<b>La1-O10</b>	259,9(13) pm	<b>La2-O8A</b>	254,7(13) pm
<b>La1-O4B</b>	262,7(14) pm	<b>La2-O5B</b>	255,0(12) pm
<b>La1-O4A</b>	264,7(12) pm	<b>La2-O5A</b>	257,4(12) pm
<b>La1-O13</b>	267,2(12) pm	<b>La2-O14</b>	264,8(11) pm
<b>La1-O11</b>	267,4(13) pm	<b>La2-O7</b>	265,0(11) pm
<b>La1-O2</b>	269,5(12) pm	<b>La2-O6</b>	266,1(10) pm
<b>La1-O3</b>	270,4(11) pm		

**O1A-La1-O2** 59,9(4) °

**O4A-La1-O4B** 150,7(4) °

**O4B-La1-O4A** 49,4(4) °

**O4A-La1-O3** 60,3(4) °

**O4A-La1-O3** 69,6(4) °

**C1-O1A-La1** 130,2(11) °

**C1-O1B-La2** 160,9(12) °

**O1A-C1-O1B** 125,0(15) °

**O1A-C1-C2** 118,0(15) °

**O1B-C1-C2** 116,9(16) °

**O2-C2-C3** 111,6(12) °

**O2-C2-C1** 107,8(16) °

**C3-C2-C1** 106,3(13) °

**C2-O2-La1** 120,4(10) °

**O3-C3-C4** 106,5(13) °

**O3-C3-C2** 108,2(14) °

**C4-C3-C2** 111,4(13) °

**C3-O3-La1** 122,7(10) °

**O4B-C4-O4A** 121,0(16) °

**O4B-C4-C3** 116,8(16) °

**O4A-C4-C3** 122,2(15) °

**C4-O4A-La1** 127,7(10) °

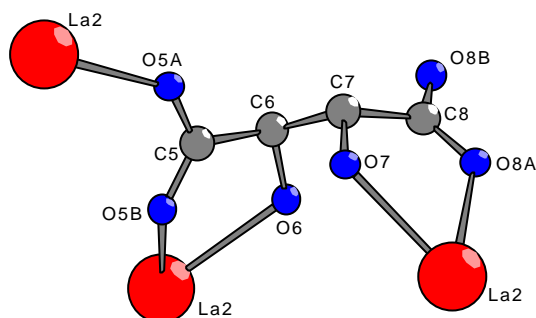
**C4-O4A-La1** 93,4(10) °

**La1-O4A-La1** 138,1(5) °

**C4-O4B-La1** 94,7(11) °

<b>O1A-C1</b>	126,(2) pm
<b>O1B-C1</b>	130,(2) pm
<b>O1B-La2</b>	244,5(1) pm
<b>C1-O1B</b>	130,(2) pm
<b>C1-C2</b>	154,(2) pm
<b>C2-O2</b>	141,4(19) pm
<b>C2-C3</b>	152,(2) pm
<b>C3-O3</b>	145,(2) pm
<b>C3-C4</b>	152,(2) pm
<b>C4-O4B</b>	126,(2) pm
<b>C4-O4A</b>	127,(2) pm
<b>O4A-La1</b>	264,7(12) pm
<b>O4B-La1</b>	262,7(14) pm

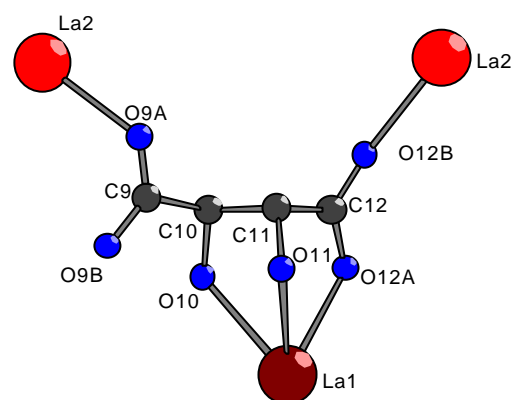
Fortsetzung Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel  
für  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



<b>O5A-C5</b>	128,(2)	pm
<b>O5B-C5</b>	128,(2)	pm
<b>O5B-La2</b>	255,0(12)	pm
<b>C5-C6</b>	151,(2)	pm
<b>C6-O6</b>	146,1(18)	pm
<b>C6-C7</b>	157,(2)	pm
<b>C7-O7</b>	142,3(19)	pm
<b>C7-C8</b>	154,(2)	pm
<b>O7-La2</b>	265,0(11)	pm
<b>C8-O8B</b>	127,(2)	pm
<b>C8-O8A</b>	128,(2)	pm
<b>O8A-La2</b>	254,7(13)	pm

<b>C5-O5A-La2</b>	138,2(12) °
<b>C5-O5B-La2</b>	121,2(11) °
<b>O5A-C5-O5B</b>	123,1(16) °
<b>O5A-C5-C6</b>	118,8(16) °
<b>O5B-C5-C6</b>	118,1(14) °
<b>O6-C6-C5</b>	109,2(12) °
<b>O6-C6-C7</b>	112,9(13) °
<b>C5-C6-C7</b>	111,2(13) °
<b>C6-O6-La2</b>	117,1(8) °
<b>O7-C7-C8</b>	109,7(14) °
<b>O7-C7-C6</b>	108,0(13) °
<b>C8-C7-C6</b>	110,1(13) °
<b>C7-O7-La2</b>	122,7(10) °
<b>O8B-C8-O8A</b>	125,5(16) °
<b>O8B-C8-C7</b>	118,4(15) °
<b>O8A-C8-C7</b>	115,9(15) °
<b>C8-O8A-La2</b>	127,4(10) °

<b>C9-O9A-La2</b>	124,8(14) °
<b>O9A-C9-O9B</b>	126(2) °
<b>O9A-C9-C10</b>	115,6(17) °
<b>O9B-C9-C10</b>	117,3(18) °
<b>O10-C10-C11</b>	107,4(15) °
<b>O10-C10-C9</b>	107,8(19) °
<b>C11-C10-C9</b>	106(2) °
<b>C10-O10-La1</b>	123,5(11) °
<b>C10-C11-O11</b>	112(2) °
<b>C10-C11-C12</b>	101,5(18) °
<b>O11-C11-C12</b>	108,5(18) °
<b>C11-O11-La1</b>	106,6(11) °
<b>O12A-C12-O12B</b>	126,0(17) °
<b>O12A-C12-C11</b>	116,6(15) °
<b>O12B-C12-C11</b>	115,8(15) °
<b>C12-O12A-La1</b>	122,3(11) °
<b>C12-O12B-La2</b>	157,2(13) °



<b>O9A-C9</b>	124,(2)	pm
<b>O9B-C9</b>	127,(2)	pm
<b>C9-C10</b>	165,(3)	pm
<b>C10-O10</b>	143,(3)	pm
<b>C10-C11</b>	147,(3)	pm
<b>C11-O11</b>	147,(2)	pm
<b>C11-C12</b>	162,(3)	pm
<b>C12-O12A</b>	126,(2)	pm
<b>C12-O12B</b>	128,(2)	pm
<b>O12B-La2</b>	250,2(11)	pm

### Strukturbeschreibung

Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Lanthankationen (Abbildung 1) werden von einer unterschiedlichen Anzahl Sauerstoffatomen koordiniert: Lanthan1 ist von zehn Sauerstoffatomen umgeben, eins gehört zu einem Wassermolekül (O13). Die übrigen neun sind Bestandteile von vier Tartrationen. Fünf davon gehören zu Carboxylatgruppen (O1A, O4A, O4A', O4B, O12A) und die restlichen vier zu Hydroxylgruppen (O2, O3, O11, O10). Lanthan 2 ist von neun Sauerstoffatomen umgeben, eins gehört zu einem Wassermolekül (O14). Die übrigen acht sind Bestandteile von sechs Tartrationen. Sechs davon gehören zu Carboxylatgruppen (O1B, O5A, O5B, O8A, O9A, O12B) und die restlichen zwei zu Hydroxylgruppen (O6, O7).

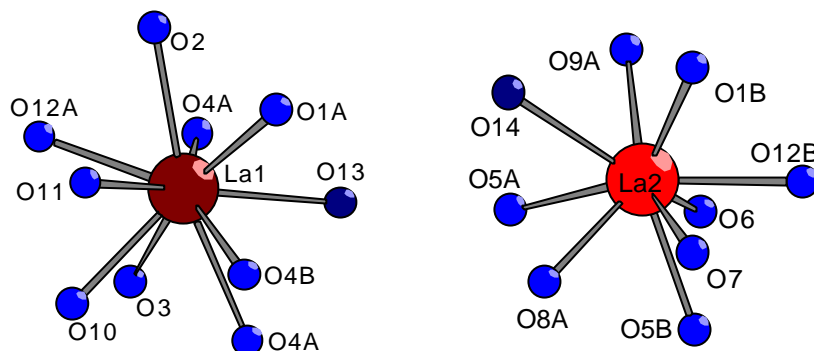


Abbildung 1: Koordination um die beiden unterschiedlichen Lanthankationen

Um Lanthan1 bildet sich eine unregelmäßige Koordination von zehn Sauerstoffatomen. Den Polyeder der neun Sauerstoffatome um Lanthan 2 kann man als verzerrtes einfach überkapptes quadratisches Antiprisma beschreiben. Die La1-O-Abstände liegen zwischen 240 bis 271 pm und bei La2-O sind die Bindungen 245-266 pm lang.

Es existieren drei kristallographisch unterschiedliche Tartratanionen. Tartrat1 (C1-C4) und Tartrat2 (C5-C8) bilden jeweils zwei „Fünfring“-Koordinationen mit je einer Carboxylatgruppe, die sich nur mit einem Sauerstoffatom an diesem Ringschluß beteiligt, der benachbarten Hydroxylgruppe und einem Lanthankation. Tartrat1 (Abbildung 2) bildet mit einer Carboxylatgruppe (O4A-C4-O4B) noch neben dem Fünfring eine chelatisierende Bindung zu einem weiteren Lanthan1-Kation; die beiden Fünfringe werden auch zu Lanthan1 gebildet. Mit dem zweiten Sauerstoffatom (O1B) der anderen Carboxylatgruppe wird noch eine Brücke zu einem Lanthan2-Kation geschlagen. Tartrat1 verbindet somit vier Kationen. Die beiden Fünfringe sind um einen Torsionswinkel von  $52^\circ$  auseinander gedreht. Die beiden aneinander kondensierten Ringe liegen nicht in einer Ebene, sie sind um  $4^\circ$  an der gemeinsamen Kante zueinander gebogen.

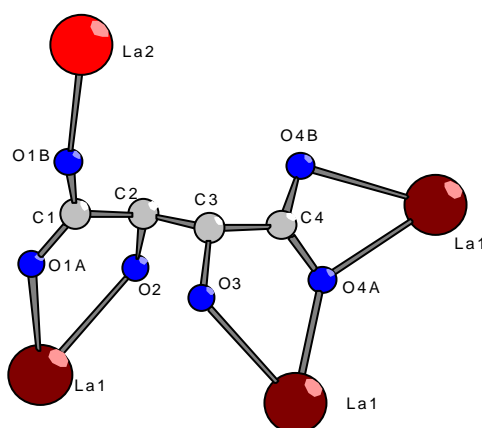


Abbildung 2: Tartrat1



Das Tartrat 2 (Abbildung 3 links) macht zusätzlich zu seinen beiden „Fünfring“-Bindungen zu jeweils Lanthan2 noch eine Bindung zu einem dritten Lanthan2 mit dem zweiten Sauerstoffatom (O5A) einer Carboxylatgruppe. Das zweite Sauerstoffatom (O8B) der anderen Carboxylatgruppe wird nicht zu einer Koordination herangezogen. Die beiden Fünfringe sind um einen Torsionswinkel von  $77,5^\circ$  auseinander gedreht. Tartrat3 (C9-C12) (Abbildung 3 rechts) bindet jeweils mit einem Sauerstoffatom (O9A, O12B) an beiden Carboxylatgruppen zu je einem Lanthan2-Kation. Mit dem zweiten Sauerstoffatom (O12A) der einen Carboxylatgruppe und beiden Hydroxylgruppen (O10, O11) wird eine Chelatisierung zu einem Lanthan1 ausgebildet. Das zweite Sauerstoffatom (O9B) der anderen Carboxylatgruppe wird nicht zu einer Koordination benutzt.

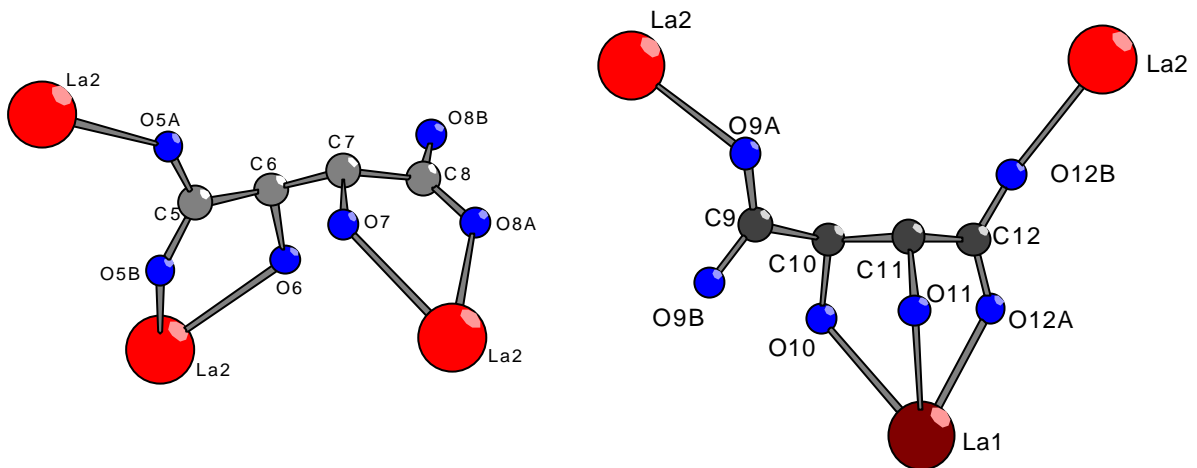


Abbildung 3: Koordination von Tartrat 2 (links) und Tartrat 3 (rechts)

Durch die Verknüpfung von Tartrat1 zu drei Lanthan1-Kationen entsteht eine Schraube entlang  $[010]$ , in der die eckenverknüpften La1-O<sub>10</sub>-Polyeder eine Zickzack-Kette bilden. Die La1-La1-Abstände in dieser Schraube sind jeweils 482 pm lang. Tartrat 3 verbindet in Richtung  $[001]$  zur nächsten Schraube aus Lanthan2 und Tartrat2.

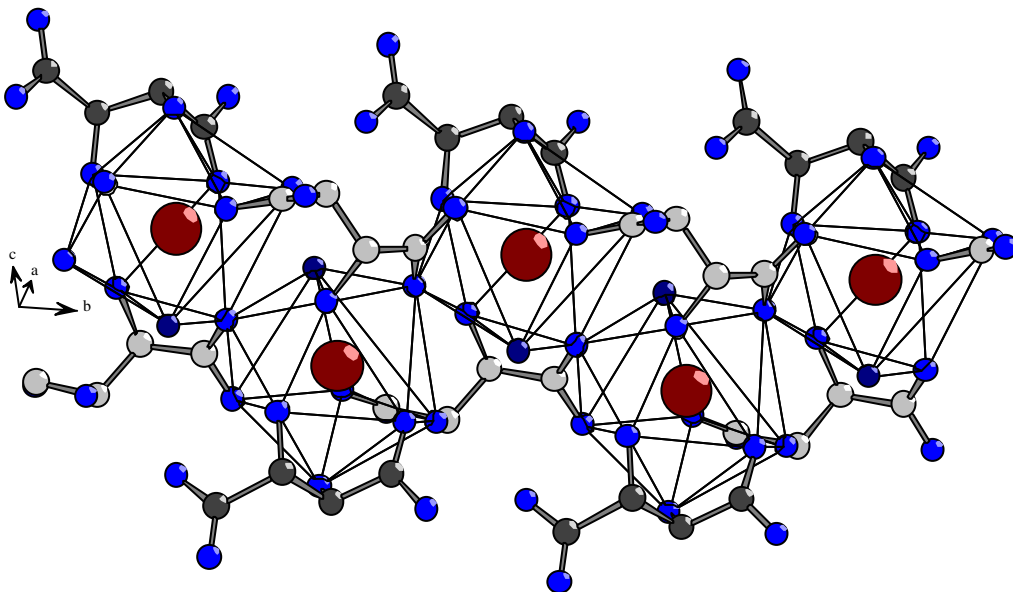


Abbildung 4: Schraube entlang  $[010]$  aus Koordination von Tartrat1 mit Lanthan 1

Die Lanthan2-Kationen werden sowohl durch Tartrat2 als auch Tartrat3 in  $[010]$  zu Schrauben verbunden. In der Zickzack-Anordnung (es gibt keine direkte Verknüpfung der  $\text{La2-O}_6$ -Polyeder), werden die Kationen um 620 pm auseinander gehalten. Entlang  $[001]$  erfolgt die Verknüpfung zur La1-Tartrat1-Schraube.

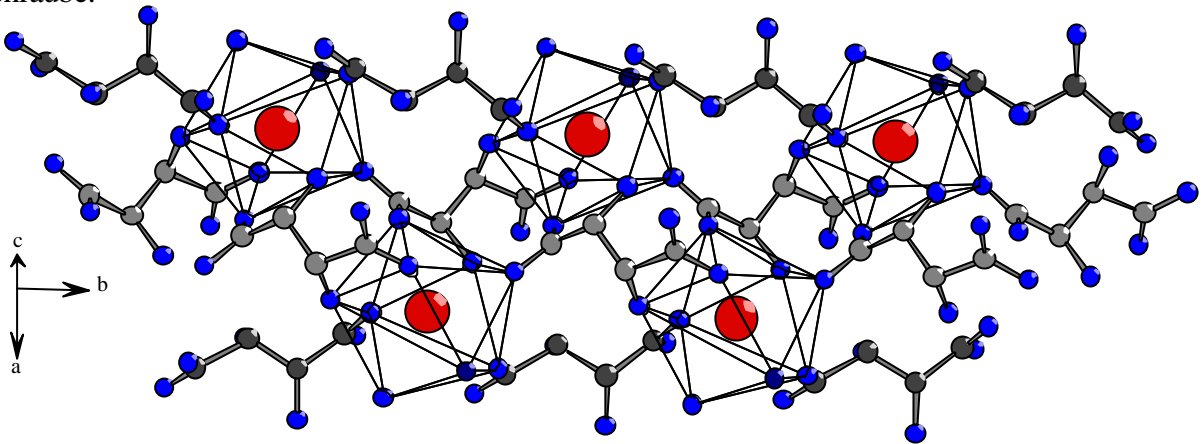


Abbildung 5: Schraube aus Koordination von Tartrat 2 mit Lanthan 2

Schaut man entlang  $[010]$ , so zeigt sich, daß die Lanthan1-Kationen senkrecht auf  $[101]$  ausgerichtet sind. Bei den Lanthan2-Kationen erfolgt diese Ausrichtung senkrecht auf  $[100]$ .

In der schachbrettartigen Anordnung der Schrauben ergeben sich zwei verschieden große Maschen des Netzwerks. Die kleine Masche entsteht durch vier Lanthankationen, verknüpft zu einem Parallelepiped durch vier Tartratanionen mit Kantenlängen von 691 pm und 709 pm. Die große Masche ist ein Kanal zwischen vier Schrauben, in den die an beide Lanthankationen gebundenen Wassermoleküle hineinragen und in das pro Formeleinheit ein Kristallwasser eingelagert ist.

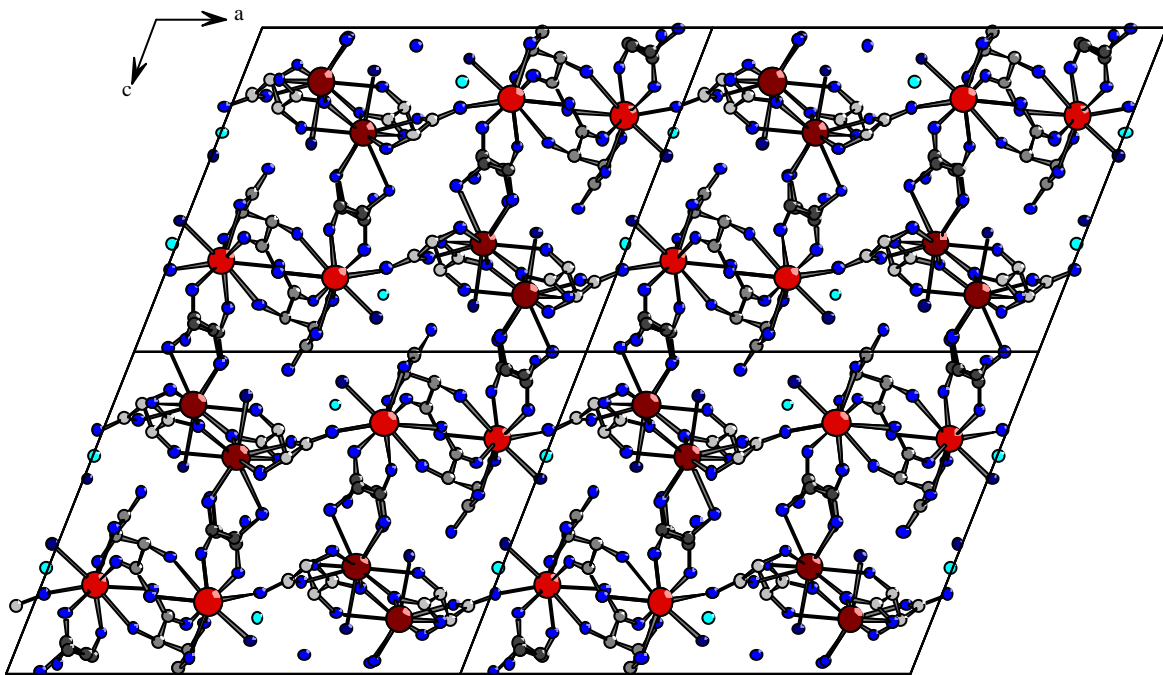
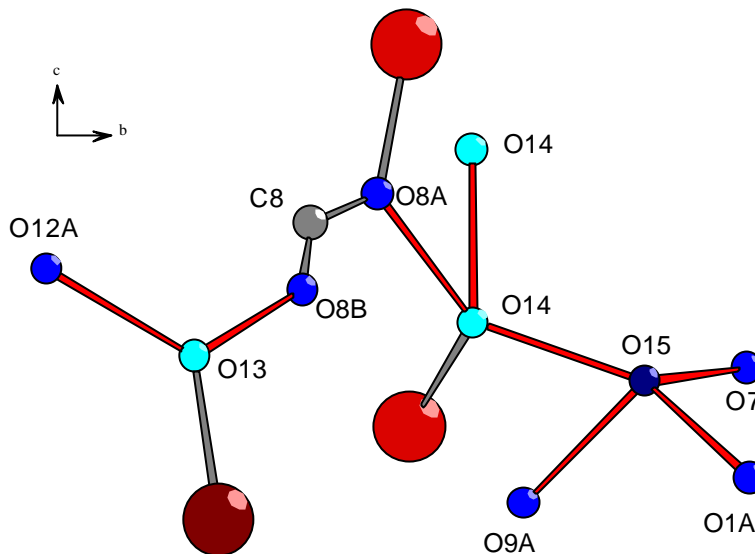


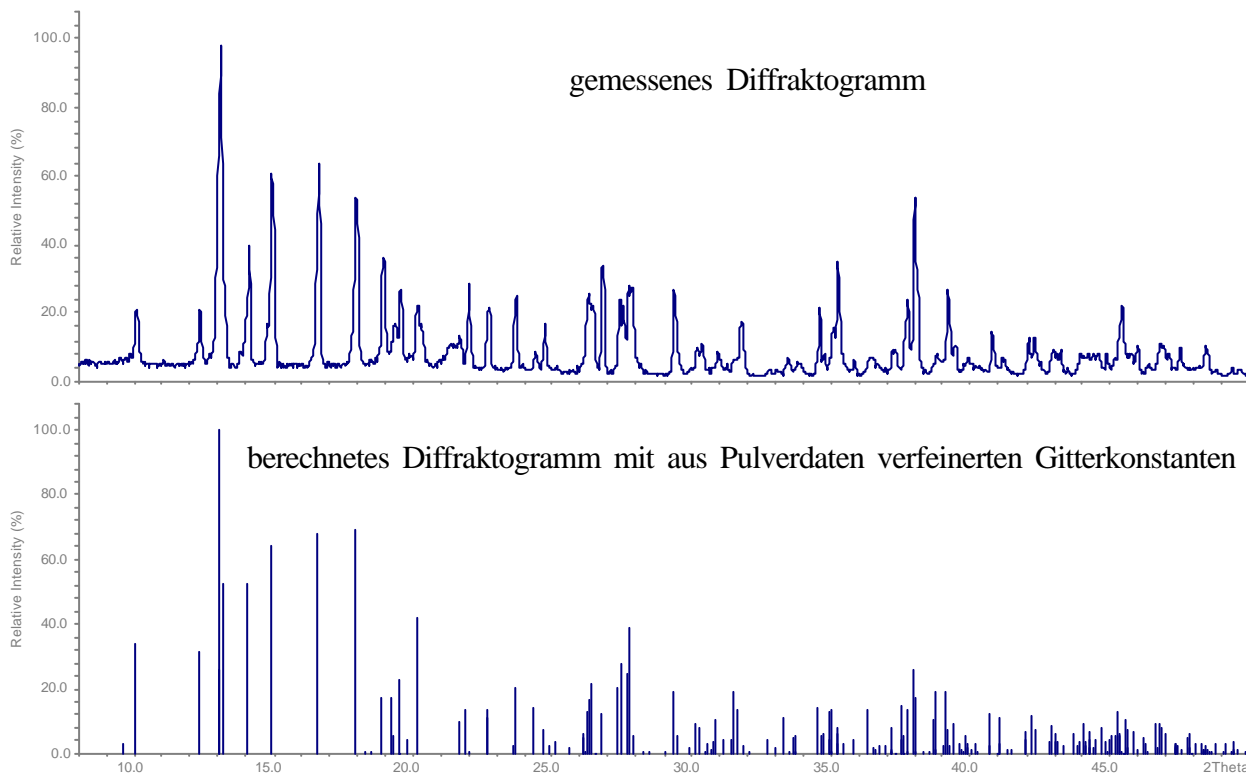
Abbildung 6: Vier Elementarzellen mit Blick auf  $[010]$

Mögliche, rot eingezeichnete Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den hellblauen Koordinationswassermolekülen (O13, O14)- und dem dunkelblauen Kristallwasser-Molekül (O15):

O13	....	O8B	268,53 pm
O13	....	O12A	293,13 pm
O14	....	O8A	276,38 pm
O14	....	O14	304,28 pm
O14	....	O15	292,69 pm
O15	....	O1A	291,51 pm
O15	....	O7	271,29 pm
O15	....	O9A	286,45 pm
O15	....	O14	292,69 pm



Mit Hilfe eines Pulverdiffraktogramms konnte die Röntgenreinheit der Substanz gezeigt werden.



### Thermischer Abbau

Die DTA/TG-Messung zeigte, daß die Verbindung in einem Abbauschritt drei Wassermoleküle und ein Tartrat abspaltet. Auch der thermische Abbau im Bühlerofen kann nur eine direkte Zersetzung in ein amorphes Produkt anzeigen.

### SHG-Effekt Messung

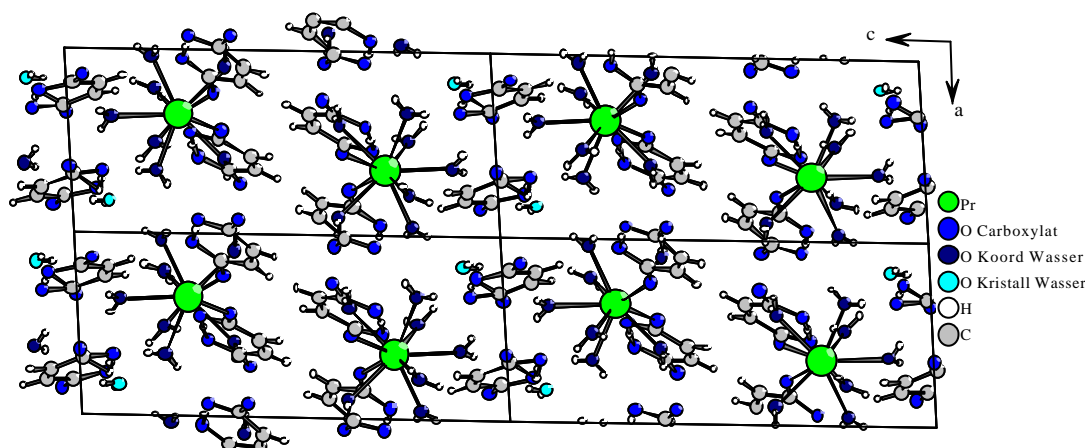
An Proben  $\text{Sm}[\text{H}(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurden Messungen des SHG-Effektes (SHG: Second Harmonic Generation) durchgeführt. Diesen optischen Effekt zeigen lediglich azentrische Materialien. Dabei wird das Fehlen eines Inversionszentrums dadurch nachgewiesen, dass z.B. beim Einstrahlen von Photonen zweier verschiedener Frequenzen Photonen der Differenzfrequenz sowie der Summenfrequenz gebildet werden, was eine kommerzielle Anwendung bei optischen parametrischen Oszillatoren findet. Beim Spezialfall der Einstrahlung nur einer Frequenz entsteht lediglich Strahlung der doppelten Frequenz (da die Differenzfrequenz in diesem Fall gleich Null ist). Obwohl der SHG-Effekt schon früh theoretisch beschrieben wurde, konnte er als nichtlinearer Effekt 2. Ordnung erst durch die Entwicklung leistungsstarker Laser beobachtet werden.

Zur Messung des SHG-Effektes wurde die fundamentale Strahlung eines Nd:YAG Lasers (GCR 11, Spectra Physics, 1064 nm, 8 ns Pulslänge, 100 mJ/Puls) verwendet. Beim Einbringen der phasenreinen Pulverproben der drei Verbindungen in den Strahlengang wurde jeweils eindeutig grüne Strahlung der Wellenlänge 532 nm beobachtet.

## Zusammenfassung

### Maleat

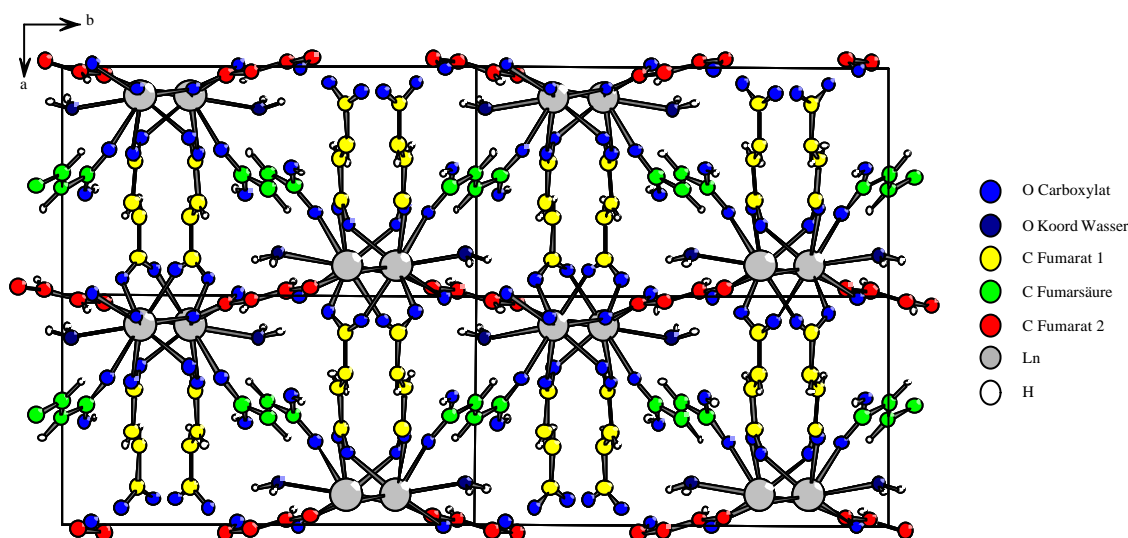
Frisch erhaltenes Praseodymhydroxid wird in Wasser mit Maleinsäure aufgeköcht. Da die Seltenerdcarboxylate schwerlöslich sind und der Säure-Base-Austausch über eine Bodenkörperumwandlung stattfindet, erhält man nach einigen Tagen bis Wochen kleine Einkristalle.  $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})_2][\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten sind:  $a = 728,63(3)$  pm,  $b = 1040,23(3)$  pm,  $c = 1676,05(8)$  pm,  $\alpha = 72,11(2)^\circ$ ,  $\beta = 87,77(2)^\circ$ ,  $\gamma = 70,85(2)^\circ$ ;  $R_1 = 0,0261$  für alle 5652 Reflexe,  $wR_2 = 0,0507$ ,  $\text{GooF} = 1,015$ . Die Struktur von  $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})_2][\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  besteht aus Doppelschichten, die von den komplexen  $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})_2]$ -Kationen gebildet werden, und einer darauffolgenden Schicht längs [001] aus nicht koordinierenden Hydrogenmaleatanionen und dem Kristallwasser. Drei Schichten mit der Abfolge Kation-Anion-Kation werden durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Das Praseodymatom wird im komplexen Kation von sieben Wassermolekülen über die jeweiligen Sauerstoffatome und zwei Hydrogenmaleatanionen über jeweils eine „unidentate“-Bindung koordiniert. Alle Hydrogenmaleatanionen bilden jeweils eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Säuregruppen.



### Fumarate

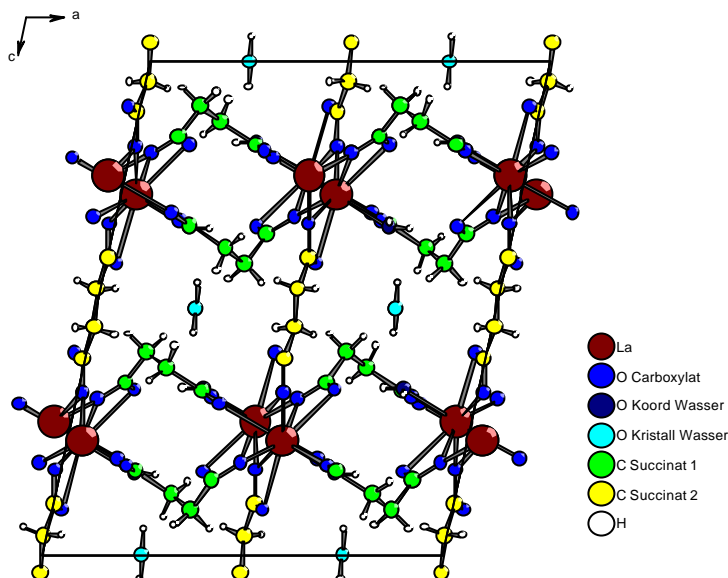
Frisch erhaltenes Hydroxid wird in Wasser mit Fumarsäure aufgeköcht.  $(\text{Ln}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO})_3(\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$ ) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr.14) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten sind: für Praseodym:  $a = 837,81(9)$  pm,  $b = 1467,1(2)$  pm,  $c = 874,40(9)$  pm,  $\beta = 103,19(1)^\circ$ ;  $R_1 = 0,0561$  für alle 2380 Reflexe,  $wR_2 = 0,0708$ ,  $\text{GooF} = 0,921$ . für die Samariumverbindung:  $a = 831,8(1)$  pm,  $b = 1456,8(3)$  pm,  $c = 868,0(1)$  pm,  $\beta = 103,3(1)^\circ$ ;  $R_1 = 0,0572$  für alle 2310 Reflexe,  $wR_2 = 0,1199$ ,  $\text{GooF} = 0,896$ .  $(\text{Ln}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO})_3(\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})$  bildet ein dreidimensionales Netzwerk. Pro Lanthanidatom koordiniert ein Wassermolekül und drei verschiedene Fumaratliganden. Einer dieser Liganden ist eine nicht deprotonierte Fumarsäure. Das Lanthanidkation ist von neun Sauerstoffatomen in einem unregelmäßigen Polyeder koordiniert.

Ein Sauerstoffatom gehört zum Wassermolekül, die restlichen acht Sauerstoffatome stammen aus sieben Carboxylatgruppen, die in unterschiedlicher Funktion an das Lanthanidkation gebunden sind. Eine Carboxylatgruppe aus der beidseitig nicht deprotonierten Fumarsäure bindet nur „unidentate“ an das Kation. Vier Carboxylatgruppen wirken „bidentate-bridging“. Zwei Carboxylatgruppen gehen eine Koordination des Typs „tridentate-bridging“ ein. Durch diese verschiedenen Koordinatationen bilden sich parallel [001] Zickzackketten, die wie in der Abbildung zu sehen ist, über Fumarat 2 (gelb) zu Schichten in (010) verbrückt werden. Diese Schichten werden sowohl über Fumarat 1 (grün) parallel [010] als auch die Fumarsäure (rot) entlang [111] und [1-21] zu einem Raumnetz verknüpft.



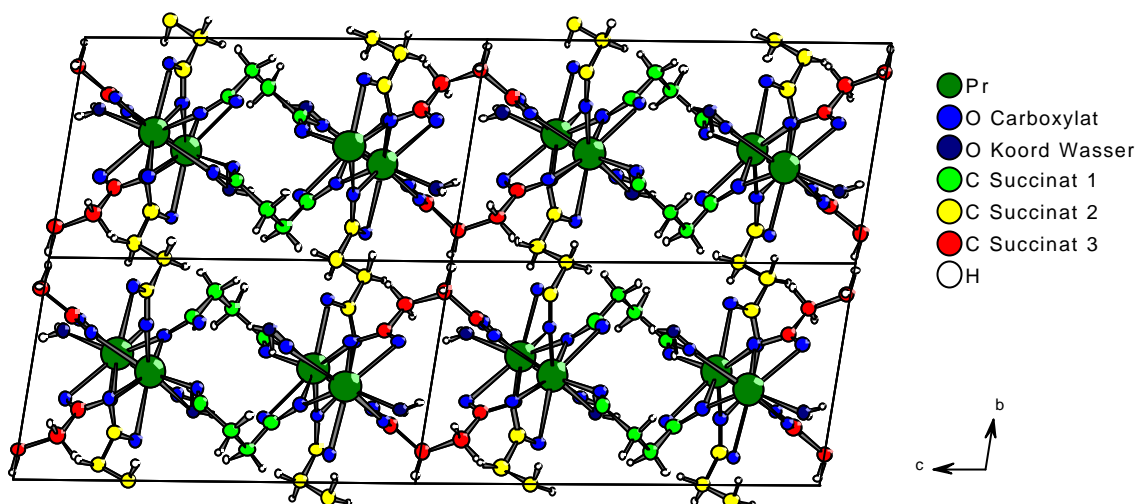
### Succinate

$(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird aus 1:1 wässriger  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung und wässriger Bernsteinsäure bei pH=5 hydrothermal im Säureaufschlußautoklaven drei Tage bei  $180^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht.  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $I2/a$  (Nr.15) mit den Gitterkonstanten:  $a = 1407,9(1)$  pm,  $b = 804,2(1)$  pm,  $c = 1774,3(2)$  pm,  $\beta = 102,30(1)^\circ$ ,  $V = 1962,846 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. Die Struktur wurde in  $I2/a$  verfeinert mit  $R_1 = 0,0339$  für alle 1736 Reflexe,  $wR_2 = 0,0631$  und  $\text{Goof} = 0,707$ . Das Lanthanatom ist von neun Sauerstoffatomen koordiniert. Ein Sauerstoffatom gehört zu einem Wassermolekül, die anderen acht Sauerstoffatome sind Bestandteile von sechs Carboxylatgruppen. Kristallographisch existieren zwei verschiedene Succinatanionen. Das erste (in der Abbildung grün dargestellt) verknüpft mit der einen Carboxylatgruppe „Z,Z-bidentate-bridging“ und mit der anderen „tridentate-bridging“. Durch diese zwei Koordinationsweisen entstehen parallel (001) Schichten aus untereinander verknüpften Ketten parallel [010]. Die Schichten werden durch das zweite Succinatanion (in der Abbildung gelb dargestellt), das mit beiden Carboxylatgruppen „tridentate-bridging“ wirkt, in Richtung [001] zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Zwischen den Schichten aus Lanthanatom und der ersten Succinatgruppe ist pro Formeleinheit noch ein Wassermolekül eingelagert.



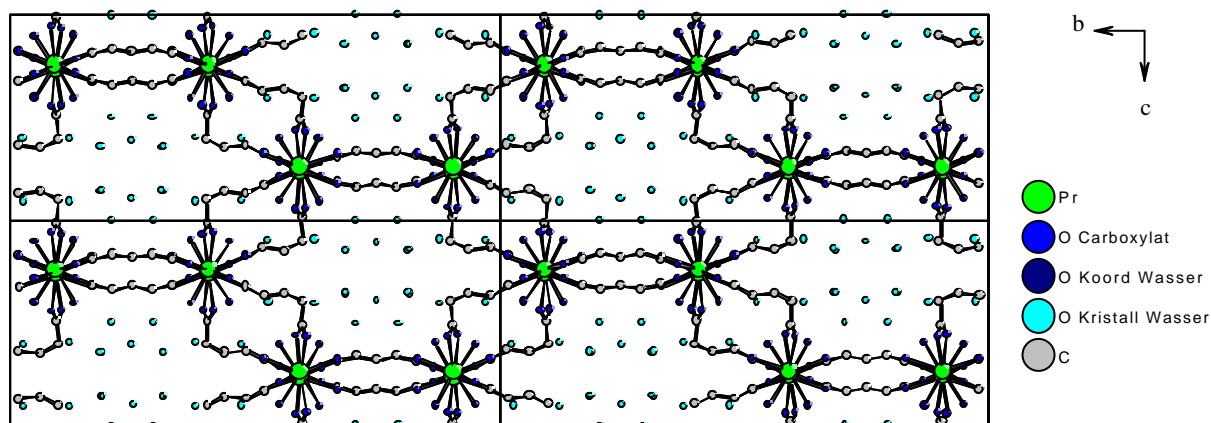
$(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO})_3$  wird aus 1:1 wässriger  $\text{PrCl}_3$ -Lösung und wässriger Bernsteinsäure bei  $\text{pH}=5$  hydrothermal im Säureaufschlußautoklaven 10 Stunden bei  $180^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht.  $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO})_3$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1, Nr.2, mit den Gitterkonstanten:  $a = 789,9(1)$  pm,  $b = 814,7(1)$  pm,  $c = 1426,8(2)$  pm,  $\alpha = 96,86(2)^\circ$ ,  $\beta = 97,00(2)^\circ$ ,  $\gamma = 103,50(2)^\circ$ ,  $V = 875,718 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $R_1 = 0,0406$  für alle 3887 Reflexe,  $wR_2 = 0,0618$ ,  $\text{Goof} = 0,984$ . Beide kristallographisch unterschiedlichen Praseodymkationen werden von neun Sauerstoffatomen koordiniert. Ein Sauerstoffatom gehört zu einem Wassermolekül, die anderen acht zu sechs verschiedenen Carboxylatgruppen. Es sind drei kristallographisch unterschiedliche Succinatanionen vorhanden. Das erste (in der Abbildung grün dargestellt) und das dritte (in der Abbildung rot dargestellt) verknüpfen mit der einen Carboxylatgruppe „Z,Z-bidentate-bridging“ und mit der anderen „tridentate-bridging“. Das zweite Succinatanion (in der Abbildung gelb dargestellt) wirkt mit beiden Carboxylatgruppen „tridentate-bridging“. Die Struktur der Verbindung ist der des  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sehr ähnlich. Da das Kristallwasser zwischen den Schichten fehlt, bleibt zwar das Grundmotiv der Verknüpfung innerhalb der Schicht erhalten, aber die Maschen des Netzwerks schrumpfen. Durch das kristallographisch dritte Succinatanion (in der Abbildung rot dargestellt) ergibt sich eine Abfolge von „Dimeren“ aus Ketten. Diese „Dimeren“ werden mit dem gleichen Maschenmotiv wie in der Vergleichsstruktur durch das erste Succinatanion (in der Abbildung grün dargestellt) gebildet. Diese „Dimere“ werden durch das dritte Succinatanion (in der Abbildung rot dargestellt) zu Schichten in (010) verbunden. Das zweite Succinatanion, das in dieser Struktur stärker gefaltet ist (in der Abbildung gelb dargestellt), verknüpft die Schichten parallel [010] auch hier zu einem Raumnetz.





### Glutarat

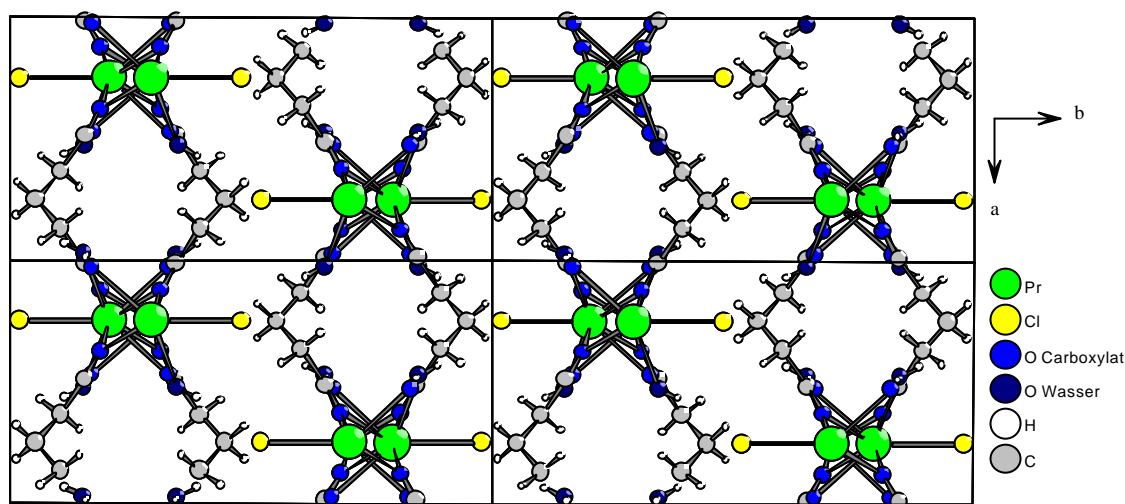
$(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})_3 \cdot 10,5 \text{ H}_2\text{O}$  wird aus 1:1 wässriger  $\text{PrCl}_3$ -Lösung und wässriger Glutarsäure bei  $\text{pH} = 5$  im Becherglas bei Raumtemperatur zur Kristallisation gebracht.  $(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})_3 \cdot 10,5 \text{ H}_2\text{O}$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $\text{Pnma}$  (Nr. 62) mit den Gitterkonstanten:  $a = 871,7(4) \text{ pm}$ ,  $b = 3105(2) \text{ pm}$ ,  $c = 1308,3(9) \text{ pm}$ ;  $R_1 = 0,0666$  für alle 2825 Reflexe,  $wR_2 = 0,1538$ ,  $\text{GooF} = 1,023$ . Das Praseodymiumkation ist von zehn Sauerstoffatomen koordiniert. Zwei Sauerstoffatome gehören zu Wassermolekülen, die acht anderen zu vier Carboxylatgruppen. Kristallographisch existieren zwei verschiedene Glutaratanionen, die jeweils mit beiden Carboxylatgruppen „tridentate-bridging“ wirken. Parallel  $[100]$  entstehen Ketten, die über das stärker gefaltete Glutaration in Zickzackform zu Schichten in  $(010)$  verbunden werden. Diese Schichten werden durch das zweite langgestreckte Glutaration parallel  $[010]$  zu einem Raumnetz verknüpft. In die sehr großen Hohlräume, die sich in diesem Raumnetz ergeben, sind 10,5 Wassermoleküle pro Formeleinheit (mit sehr großen Temperaturfaktoren) eingefüllt.



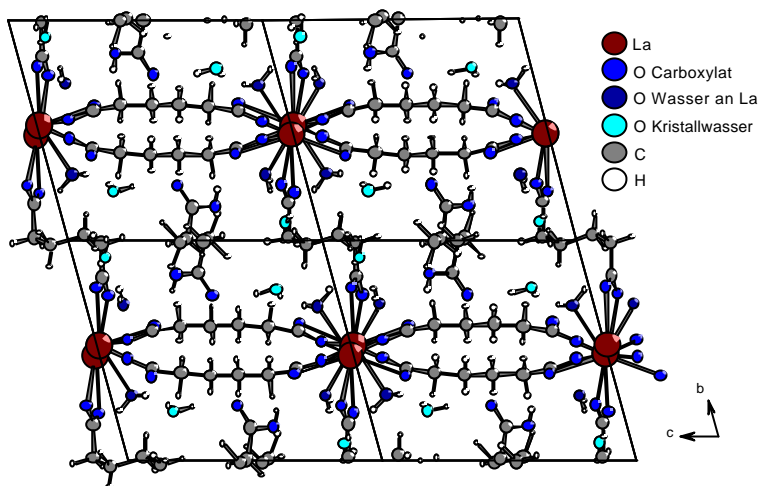


**Praseodym–dihydrat-chlorid-glutarat**,  $\text{PrCl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO})$ 

$\text{PrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wird in Isopropanol gelöst und mit einem Überschuß an Glutarsäure versetzt. Diese Lösung wird unter hydrothermalen Bedingungen 24 Stunden bei 180 °C zur Reaktion gebracht. Es entstehen größere grüne Kristalle.  $\text{PrCl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO})$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe I 2/a Nr.15 mit den Gitterkonstanten  $a = 786,16(11) \text{ pm}$ ,  $b = 1527,6(2) \text{ pm}$ ,  $c = 801,17(10) \text{ pm}$ ,  $\beta = 99,783(11)^\circ$ . R-Werte für alle Reflexe:  $R_1 = 0,0207$ ,  $wR_2 = 0,0528$ ,  $\text{Goof} = 1,113$ . Durch das Glutaratanion werden die Praseodymketten entlang [100] zu Schichten verknüpft. Durch die abgewinkelte Konformation des Glutaratanions entstehen zwischen den Ketten Maschen mit fast quadratischem Querschnitt. Die Schichten werden immer um eine halbe Masche versetzt in [010] gestapelt. Die an das Praseodymkation gebundenen Chloridionen wirken wie eine Art Abstandshalter zwischen den Schichten.

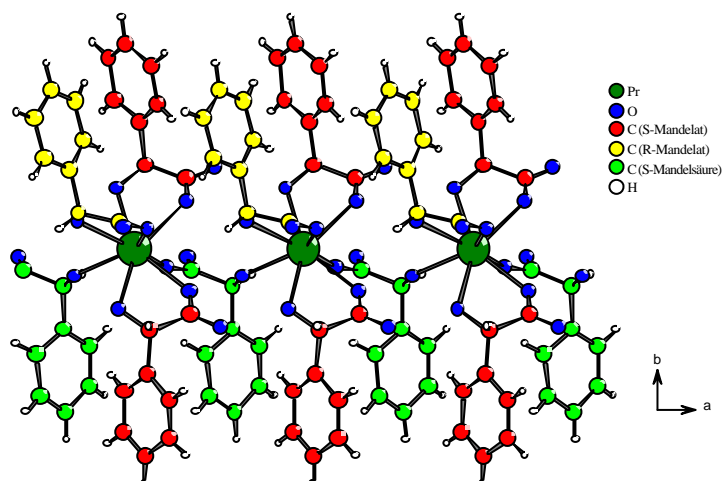
**Adipat**

Frisch erhaltenes Hydroxid wird in Wasser mit Adipinsäure aufgekocht.  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO})_3 \cdot \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit den Gitterkonstanten:  $a = 875,4(1) \text{ pm}$ ,  $b = 1000,4(2) \text{ pm}$ ,  $c = 1179,0(2) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 74,69(2)^\circ$ ,  $\beta = 69,85(2)^\circ$ ,  $\gamma = 86,18(2)^\circ$ ,  $V = 934,56 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $R_1 = 0,0330$  für alle 4151 Reflexe  $wR_2 = 0,0590$ ,  $\text{Goof} = 1,025$ . Lanthan wird von zehn Sauerstoffatomen koordiniert. Drei Carboxylate binden mit beiden Sauerstoffatomen, zwei weitere nur mit einem Sauerstoffatom an das Lanthankation. Die übrigen beiden Sauerstoffatome gehören zu Wassermolekülen. Zwei langgestreckte Adipatanionen bewirken durch ihre „tridentate-bridging“-Verknüpfung, daß an ihren beiden Enden parallel [100] Ketten entstehen, die durch die vier  $\text{CH}_2$ -Gruppen strickleiterartig in (010) zu Schichten verbunden werden. Das dritte, gefaltete Adipatanion verknüpft mit beiden Carboxylatgruppen über „bidentate-chelating“-Bindungen diese Schichten zu einem dreidimensionalen Raumnetz. In den großen Kanälen des Netzwerks ist pro Formeleinheit ein Adipinsäure-Molekül (nicht deprotoniert) und vier Kristallwassermoleküle eingelagert.



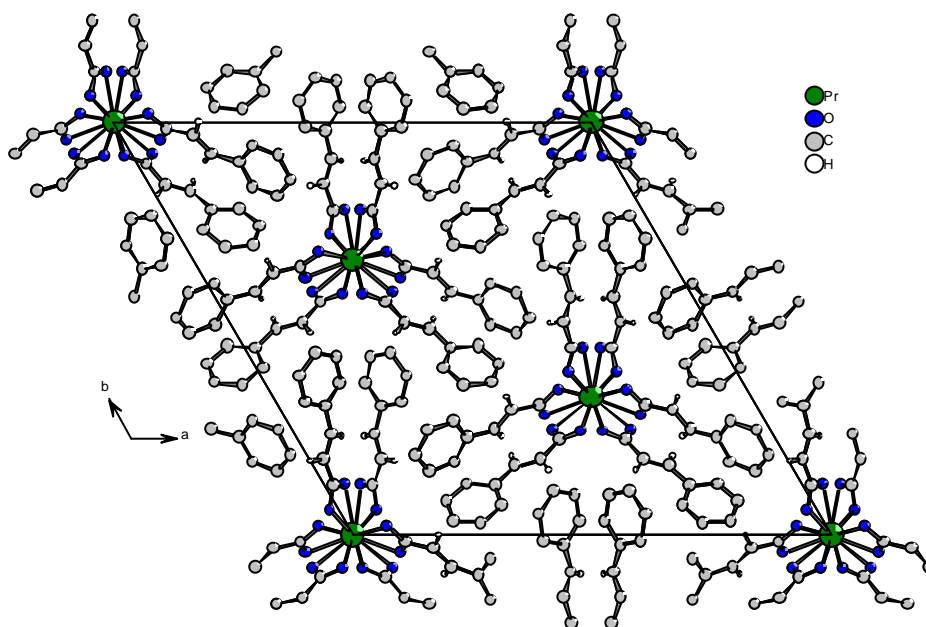
### Mandelat

Frisch erhaltenes Praseodymhydroxid wird in Wasser mit racemischer Mandelsäure aufgeköcht. Da die Seltenerdcarboxylate schwerlöslich sind und der Säure-Base-Austausch über eine Bodenkörperumwandlung stattfindet, erhält man nach einigen Tagen bis Wochen kleine Einkristalle.  $\text{Pr}(\text{OOC-CHOH-C}_6\text{H}_5)_3(\text{COOH-CHOH-C}_6\text{H}_5)$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten sind:  $a = 574,78(7)$  pm,  $b = 3042,5(4)$  pm,  $c = 908,4(1)$  pm,  $\beta = 92,02(1)^\circ$ ;  $R_1 = 0,0803$  für alle 4705 Reflexe,  $wR_2 = 0,1556$ ,  $\text{GooF} = 1,100$ ,  $\text{BASF} = 0,33432$ .  $\text{Pr}(\text{OOC-CHOH-C}_6\text{H}_5)_3(\text{COOH-CHOH-C}_6\text{H}_5)$  bildet eine Kettenstruktur entlang  $[100]$ . Die charakteristische Baueinheit besteht aus einem Praseodymatom, das von drei Mandelatanionen und zwei Mandelsäuremolekülen durch acht Sauerstoffatome koordiniert ist. Die Koordination erfolgt jeweils über das Sauerstoffatom der Alkoholgruppe und ein Sauerstoffatom der Carboxylgruppe. Die Mandelatanionen binden mit diesen Sauerstoffatomen an ein Praseodymatom. Die beiden Mandelsäuremoleküle verknüpfen jeweils zwei Praseodymatome, durch die „unidentate“-Bindung der Carboxylatgruppe zum einen und die Bindung des Hydroxysauerstoffs zum anderen Praseodymatom, was zur Kettenbildung führt. Diese Ketten werden durch eine Wasserstoffbrückenbindung ausgehend vom protonierten Sauerstoff der Mandelsäure zu Schichten verknüpft. Zwei Mandelate und das Mandelsäuremoleküle sind S-, ein Mandelat R-konfiguriert.



### Cinnamat

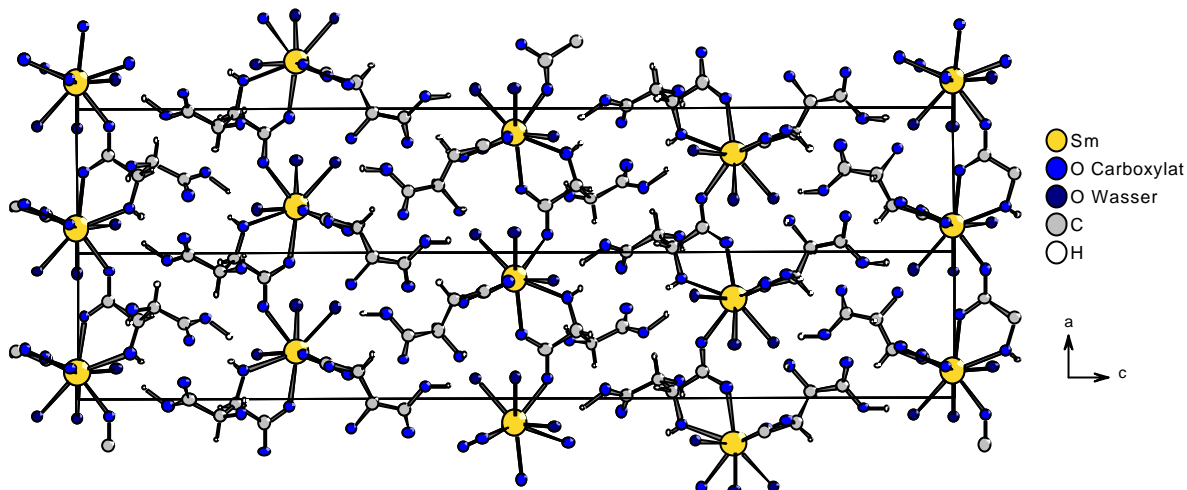
$\text{Pr}(\text{OOC-CH=CH-C}_6\text{H}_5)_3$  ist isotyp zu einer in der Literatur beschriebenen Lanthanverbindung, deren Kristallstruktur in rhomboedrischer Aufstellung berechnet wurde. Die Synthese der Verbindung erfolgte auf einem anderen Weg, als die der Lanthanverbindung. Aus einer Reaktion von Praseodymtrichlorid mit Zimtsäure in Isopropanol entstehen in wenigen Stunden hexagonale grüne Kristalle.  $\text{Pr}(\text{OOC-CH=CH-C}_6\text{H}_5)_3$  kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $R3c$  (Nr.161), mit den Gitterkonstanten:  $a = 2269,0(2)$  pm,  $c = 789,16(7)$  pm,  $R_1 = 0,0477$ ,  $wR_2 = 0,1275$ ,  $\text{GooF} = 0,922$ ,  $\text{Flack } x = -0,0217(521)$ . Jedes Praseodymatom wird von neun Sauerstoffatomen aus sechs Carboxylatgruppen koordiniert. Drei Carboxylate binden mit zwei Sauerstoffatomen aus einer „tridentate-bridging“-Verknüpfung und drei mit einem Sauerstoffatomen aus einer „tridentate-bridging“-Verknüpfung. Die übrigen Bindungen der sechs Carboxylatgruppen erfolgen zu nächsten Praseodymatom. Es entsteht eine Kette parallel  $[001]$ . Diese Ketten ordnen sich in einer hexagonalen Stabpackung zur Gesamtstruktur an.



### Tartrate

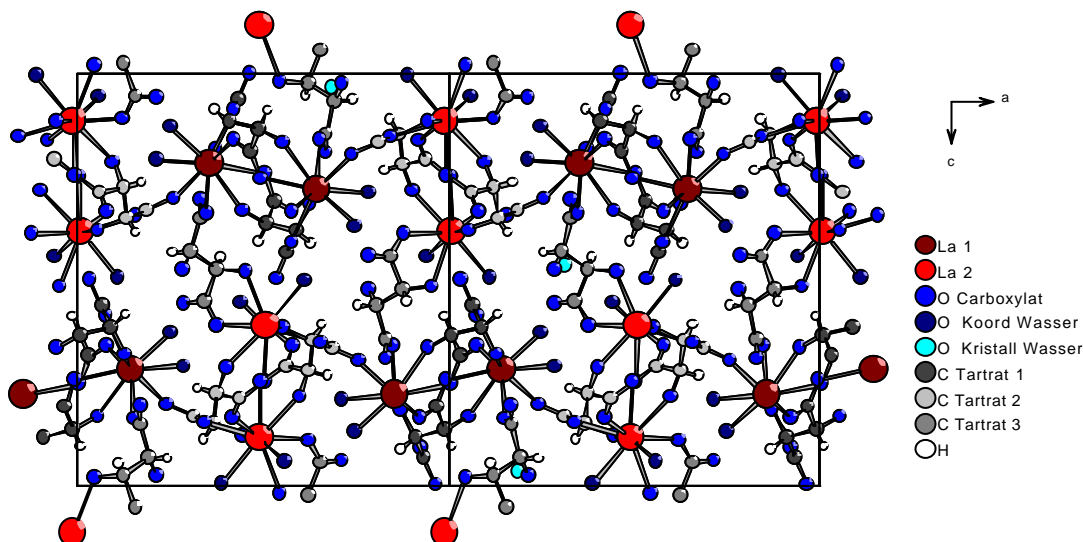
#### $\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{H}(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_2]$

Bei der Synthese wurde enantiomerenreine (2R,3R)-(+)-Weinsäure eingesetzt.  $\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOC-CHOH-CHOH-COOH}_{0,5})_2$  kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe  $P4_12_12$  (Nr.92) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten sind:  $a = 610,51(4)$  pm,  $c = 3689,1(4)$  pm;  $R_1 = 0,0363$  für alle 1045 Reflexe,  $wR_2 = 0,0603$ ,  $\text{GooF} = 1,036$ ,  $\text{Flack } x = -0,0085(379)$ .  $\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{H}(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_2]$  bildet eine Schichtstruktur parallel  $(100)$ . Die charakteristische Baueinheit besteht aus einem Samariumatom, das von vier Weinsäure- und drei Wassermolekülen koordiniert ist. Die Koordination erfolgt bei zwei Tartrationen über ein Sauerstoffatom einer Carboxylatgruppe und das Sauerstoffatom der benachbarten Alkoholgruppe. Bei den beiden anderen Tartrationen erfolgt jeweils eine „tridentate-bridging“-Verknüpfung. Um den Ladungsausgleich für  $\text{Sm}^{3+}$  zu erlangen, muß, obwohl das gegen die kristallographische Symmetrie spricht, eine die nicht koordinierende Carboxylatgruppe statistisch zur Hälfte protoniert oder deprotoniert sein.



### $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

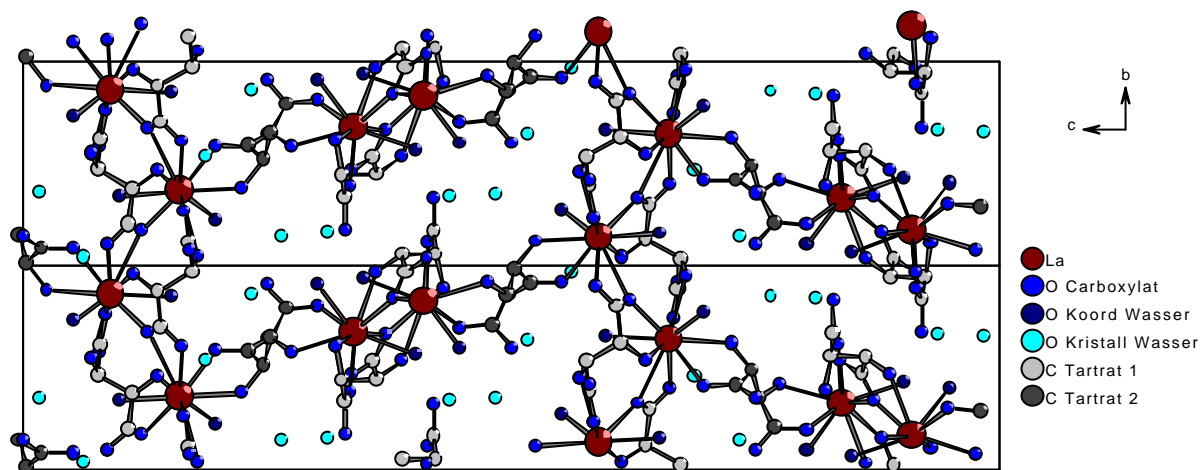
Bei der Reaktion von frisch gefälltem  $\text{La}(\text{OH})_3$  mit wässriger, enantiomerenreiner (2R,3R)-(+)-Weinsäure (Dihydroxybernsteinsäure) bildet der Bodenkörper nach dem Aufkochen und isothermen Verdunsten ein mikrokristallines, farbloses Pulver. Aus diesem wurden unter hydrothermalen Bedingungen größere Einkristalle gezüchtet. Sie haben gemäß der Röntgenstrukturanalyse die Zusammensetzung:  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Dieses kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19), mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten:  $a = 1580,2(2)$  pm  $b = 799,79(8)$  pm  $c = 1756,7(3)$  pm,  $R_1 = 0,038$  für alle 5049 Reflexe,  $wR_2 = 0,047$ ,  $\text{GooF} = 0,900$ ,  $\text{Flack } x = -0,015(156)$ . Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Lanthanatome sind von je neun Sauerstoffatomen umgeben, von denen jeweils zwei zu Wassermolekülen gehören. Kristallographisch gleiche Lanthanatome bilden zusammen mit je einem der drei verschiedenen Tartratanionen Doppelstränge parallel [010]. Die beiden unterschiedlichen Doppelstränge werden alternierend durch eine freie Koordinationsstelle eines strängebildenden Tartratanions zu Schichten parallel (001) verknüpft. Das dritte Tartratanion verbrückt die Schichten zu einem Raumnetz. Pro Formeleinheit ist noch zusätzlich ein Kristallwassermolekül in die Struktur eingebaut.



$$(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$$

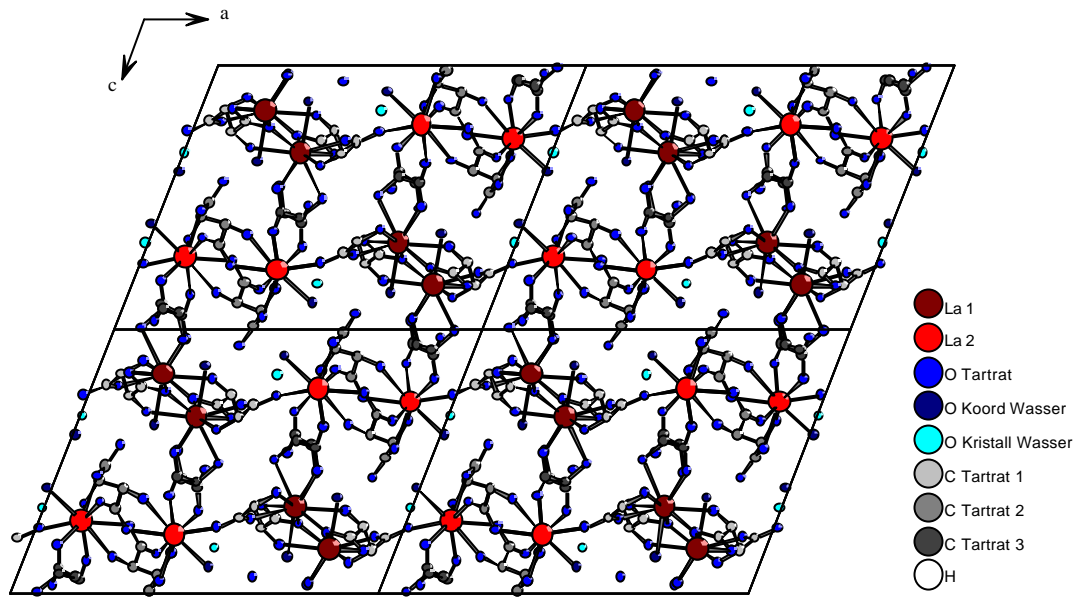
Die Kristalle in der Reaktionslösung von  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  lösten sich bei Raumtemperatur auf, und es entstanden nach einigen Tagen Kristalle mit anderem Habitus.

$(\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe:  $P4_32_12$  (Nr.96), mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten:  $a = 812,04(9)\text{pm}$ ,  $c = 3861,2(8)\text{pm}$ ,  $R_1 = 0,1672$  für alle 1656 Reflexe,  $wR_2 = 0,228$ ,  $\text{Goof} = 0,959$ ,  $\text{Flack } x = 0,03(16)$ . Das Lanthanatom ist von zehn Sauerstoffatomen umgeben, von denen zwei zu Wassermolekülen gehören. Die Lanthanome bilden mit einem der zwei Tartratanionen Doppelstränge parallel  $[100]$  und  $[010]$ . Diese Doppelstränge werden über das zweite Tartratanion zu einem Raumnetz verbunden. Pro Formeleinheit sind noch zwei Kristallwassermoleküle in die Struktur eingebaut



$$(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

Hydrothermal kristallisiertes  $\text{La}(\text{OH})_3$  wird mit enantiomerenreiner (2R,3R)-(+)-Weinsäure in 20 ml Wasser im Säureaufschlußautoklaven 72 Stunden bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht.  $(\text{La}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{OOC-CHOH-CHOH-COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der monoklin-innenzentrierten Raumgruppe  $I 2$  (Nr. 5) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten und R-Werte sind:  $a = 1897,5(4)\text{pm}$ ,  $b = 784,71(10)\text{pm}$ ,  $c = 1463,7(3)\text{pm}$ ,  $\beta = 111,34(2)^\circ$ ,  $\text{Goof} = 0,778$ , R-Werte (für alle Reflexe):  $R_1 = 0,0814$ ,  $wR_2 = 0,1120$ , absoluter Strukturparameter =  $0,03(5)$ . Die beiden kristallographisch verschiedenen Lanthanome bilden jeweils mit einem Tartratanion Zickzack-Ketten parallel  $[010]$ . Diese zwei unterschiedlichen Ketten ordnen sich schachbrettartig durch das dritte Tartrat verknüpft an. Pro Formeleinheit wird noch ein Kristallwassermolekül in die Kanäle des Netzwerks eingelagert.



## Literaturverzeichnis

- [1] R. Fuchs, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 1662;  
A. Pabst, *Canad. Mineral.* **1978**, *16*, 437;  
G. Meyer, *J. Alloys Comp.* **2000**, *300-301*, 113.
- [2] W. Ollendorf, F. Weigel, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, *5*, 263;  
E. Hansson, D. Trollet, S. Roméro, A. Mosset, J.-C. Trombe, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1997**, *325*, 663.
- [3] E. Hansson, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *A27*, 2827;  
E. Hansson, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *A27*, 2441;  
E. Hansson, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *A27*, 2813;  
F. Marrot, J.-C. Trombe, *C. R. Acad. Sci., Ser. 2*, **1993**, *317*, 319.
- [4] X. Wenmei, Z. Ying, Y. Rudong, *J. Coord. Chem.* **1992**, *26*, 199;  
E. Hansson, C. Thornqvist, *Acta Chem. Scand.* **1975**, *A29*, 927.
- [5] M. Jianfang, W. Gecheng, N. Jiazuan, *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **1993**, *9*, 752;  
J. M. Shi, P. Cheng, S. P. Yan, D. Z. Liao, Z. H. Jiang, G. L. Wang, X. K. Yao, H. G. Wang, R. J. Wang, *Pol. J. Chem.*, **1996**, *70*, 1487.
- [6] F. Serpaggi, G. Férey, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *32*, 311-318.
- [7] T. Glowiak, Dao-Cong-Ngoan, J. Legendziewicz, *Acta Crystallogr., Sect. C (Cr. Str. Comm.)*, **1986**, *42*, 1494;  
F. Serpaggi, G. Férey, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 2737
- [8] V. Kiritsis, A. Michaelides, S. Skoulika, S. Golhen, L. Ouahab, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3407;  
Y.-Q. Zheng, L.-X. Zhou, J.-L. Lin, *Z. Kristallogr. NCS* **2001**, *216*, 351-352.
- [9] F. C. Hawthorne, I. Borys, R. B. Ferguson, *Acta Crystallogr., Sect. C (Cr. Str. Comm.)*, **1983**, *39*, 540;  
M. J. Almond, M. G. B. Drew, S. Morris, D. A. Rice, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 3377.
- [10] P. A. Franken et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1961, *7*, 118
- [11] R. C. Miller, D. A. Kleinmann, A. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, **1963**, *11*, 146
- [12] K. Plog, *Adv. Mater.*, **1989**, *1*, 205
- [13] C. Dehu, F. Meyers, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6198
- [14] C. Dehu, F. Meyers, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6198
- [15] B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thutmond, R. T. Lynch, J. L. Bernstein, *J. Appl. Phys.*, **1979**, *50*, 2523
- [16] G. R. Meredith, *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials (Ed.: D. J. Williams)*, *ACS Symp. Ser.*, **1983**, *233*, 27



- [17] M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *Nature*, **1987**, 330, 360
- [18] N. J. Long, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 37
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen **1997**
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen **1997**
- [21] G. Bergerhoff, Diamond : Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn **1995**
- [22] STOE & Cie GmbH, Visual X-Pow 1.03, Darmstadt **1996**
- [23] STOE & Cie GmbH, Win X-Pow 1.07, Darmstadt **2000**
- [24] STOE & Cie GmbH, X-Shape: Crystal optimisation for numerical absorption correction, Darmstadt **1996**
- [25] STOE & Cie GmbH, X-Red: Data reduction for STADI4 and IPDS, Darmstadt **1996**
- [26] A. L. Spek, Platon, *Acta Cryst.*, **1990**, A46, C34;  
L. J. Ferrugia, Platon für Windows, University of Glasgow **1999**, **2000**.
- [27] A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki, Y. Koizumi, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 92, 29.
- [28] Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart · New York, 9. Auflage, **1995**.
- [29] International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, The International Union of Crystallography, **1987**.
- [30] R. X. Fischer, E. Tillmanns, *Acta Cryst.* **1988**, C44, 775.
- [31] NETZSCH GmbH, thermal analysis for the analyzer STA 406, version 3.1, Selb 1996.
- [32] M. Jianfang, W. Gecheng, N. Jiazuan, *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim.Sin.)*, **1993**, 9, 752.
- [33] J. M. Shi, P. Cheng, S. P. Yan, D. Z. Liao, Z. H. Jiang, G. L. Wang, X. K. Yao, H. G. Wang, R. J. Wang, *Pol.J.Chem.*, **1996**, 70, 1487.
- [34] L. Weimin, L. Xiaoyang: Molecular and Crystal Structure of Tri( $\beta$ -henylacrylate)Lanthanum. *Hangzhou Dax. Xue. Zir. Kex.*, **1997**, 24, 55-59.
- [35] G. A. Jeffrey, An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press **1997**



---

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen-, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von der unten angegebenen Teilpublikation- noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.

Teilpublikation:

Einfach und doppelt deprotonierte Maleinsäure in Praseodym-hydrogenmaleat-octahydrat,  $\text{Pr}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , und Praseodym-maleatchlorid-tetrahydrat,  $\text{Pr}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2)\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Claudia Bromant, Mathias S. Wickleder und Gerd Meyer *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 768-773.

---

Danken möchte ich Mathias Wickleder, Ingrid Müller, Ingo Pantenburg, Niels Gerlitzki und Jörg-Martin Neudörfel für die Einkristallmessungen; Angela Möller, Regina Schulze und Klaus Müller-Buschbaum für die DTA/TG-Messungen; Horst Schumacher und Dirk Hinz-Hübner für die Messungen an den Pulverdiffraktometern und Claudia Wickleder für die SHG-Messungen.

Dirk Hinz-Hübner gilt mein weiterer Dank für die stete Unterstützung bei praktischen Fragen sowie kristallographischen Problemlösungen. Dabei waren auch Heike Fischer und Monika Gießelbach die besten Helfer.

Vielen Dank an Norbert Böhmer für alle Computerproblemlösungen und das Drucken der Arbeit.

Dank allen Kaffe- und Teerunden Teilnehmern in 109a für die gute Arbeitsatmosphäre und die nicht endende Hilfsbereitschaft aller.

Den anderen nicht namentlich erwähnten Mitgliedern des Lehrstuhls für Ihre Kollegialität.

---

Claudia Bromant  
Gemünder Str.7  
50374 Erftstadt

## Lebenslauf

Claudia Bromant, geboren am 23. 07. 1966 in Leverkusen, evangelisch  
deutsche Staatsbürgerin

Eltern: Friedhelm Bromant,  
Eva-Marie Bromant, geb. Ramspeck

Schulbildung: 1972-1976 Grundschule  
1976-1986 Gymnasium, Lise-Meitner-Schule Leverkusen  
Abschluß am 05. 06. 1986  
mit der allgemeinen Hochschulreife

Universität: immatrikuliert am 05. 09. 1986 an der Universität zu Köln,  
Studiengang: Diplom Chemie  
Vordiplomsprüfung am 03. 05. 1993 an der Universität zu Köln

von Juni 1998 bis Februar 1999  
Diplomarbeit bei Prof. Dr. Gerd Meyer mit dem Thema:  
“Neue Carboxylate der Seltenen Erden”  
Diplomprüfung am 19. 02. 1999 an der Universität zu Köln

März 1999 Beginn der Doktorarbeit bei Prof. Dr. Gerd Meyer  
mit dem Thema: “Neue Carboxylate der größeren Lanthaniden”  
seit Oktober 1999 Stipendiatin des Graduiertenkollegs “Azentrische  
Kristalle”