

**Synthese, Kristallstrukturen und Magnetismus
von komplexen Chloriden der Lanthanide
mit Dimethylammonium- und
Pyridiniumkationen**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Chem. Annette Becker

geboren am 07.01.1964 in Gehrden

Referent: Prof. Dr. W. Umland

Korreferent: Prof. Dr. P. Behrens

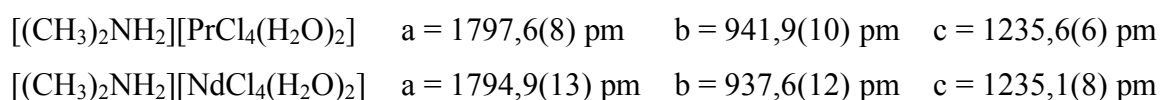
Tag der Promotion: 02.06.1999

Datum der Veröffentlichung: 14.06.1999

Abstract

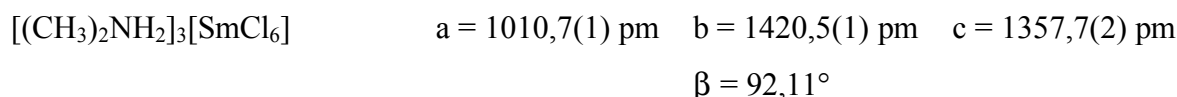
1. Die Umsetzung wasserhaltiger Lanthanidtrichloride mit Dimethylammoniumchlorid in einem Ethanol/Butanol Gemisch führte zu 3 unterschiedlichen Verbindungstypen: $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Lu}$).

2. Die erstmals dargestellten Verbindungen $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) wurden naßchemisch analysiert und röntgenographisch anhand von Pulveraufnahmen charakterisiert. Beide Verbindungen sind isotyp miteinander. Die Kristallstrukturen wurden an Einkristallen bestimmt. Die Strukturrechnungen ($R_1 = 3,16\%$, $wR_2 = 7,94\%$ (Pr) bzw. $R_1 = 5,41\%$, $wR_2 = 12,88\%$ (Nd)) ergeben ein Strukturmodell im orthorhombischen Kristallsystem der Raumgruppe $Cmca$, $Z = 8$. Die aus Pulverdiffraktogrammen ermittelten Gitterkonstanten lauten:



Die wesentliche Baueinheit der anionischen Teilstruktur ist das verzerrte $[\text{LnCl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ Trigondodekaeder der längs $[0\ 1\ 0]$ verlaufenden $[\text{LnCl}_{4/2}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ - Ketten.

3. Die erstmals dargestellte Verbindung $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ wurde röntgenographisch anhand von Einkristalluntersuchungen charakterisiert. Die Strukturrechnungen ($R_1 = 3,86\%$, $wR_2 = 7,43\%$) ergeben ein Strukturmodell im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P12_1/n1$, $Z = 4$. Die Gitterkonstanten aus Einkristallmessungen lauten:



Die Anionenteilstruktur von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ wird aus verzerrten $[\text{SmCl}_6]^{3-}$ - Oktaedern aufgebaut.

4. Die komplexen Chloride $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Lu}$) wurden erstmals dargestellt, naßchemisch analysiert und röntgenographisch anhand von Pulveraufnahmen charakterisiert. Die Verbindungen sind miteinander isotyp. Die Kristallstrukturen wurden an Einkristallen von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho} - \text{Tm}$) bestimmt. Die Strukturrechnungen ($R_1 = 3,72\%$, $wR_2 = 7,77\%$ (Eu); $R_1 = 2,72\%$, $wR_2 = 5,25\%$ (Ho); $R_1 = 7,06\%$, $wR_2 = 9,23\%$ (Er); $R_1 = 6,66\%$, $wR_2 = 7,28\%$ (Tm)) ergeben ein

Strukturmodell im orthorhombischen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_12_12$, $Z = 2$. Die aus Pulverdiffraktogrammen ermittelten Gitterkonstanten lauten:

$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{EuCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1342,5(2)$ pm	$b = 1038,4(2)$ pm	$c = 876,7(2)$ pm
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{GdCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1339,9(4)$ pm	$b = 1037,4(2)$ pm	$c = 876,4(2)$ pm
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TbCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1334,3(3)$ pm	$b = 1036,9(3)$ pm	$c = 876,3(2)$ pm
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{DyCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1331,2(3)$ pm	$b = 1035,0(2)$ pm	$c = 876,6(2)$ pm
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{HoCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1329,6(3)$ pm	$b = 1034,6(1)$ pm	$c = 877,3(1)$ pm
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1326,7(1)$ pm	$b = 1033,9(1)$ pm	$c = 877,0(1)$ pm
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TmCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1323,7(2)$ pm	$b = 1032,7(2)$ pm	$c = 876,6(2)$ pm
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{YbCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1321,5(2)$ pm	$b = 1032,5(1)$ pm	$c = 876,4(1)$ pm
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LuCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1320,1(1)$ pm	$b = 1031,6(1)$ pm	$c = 876,6(1)$ pm

In den Strukturen liegen leicht verzerrte $[\text{LnCl}_6]^{3-}$ - Oktaeder vor.

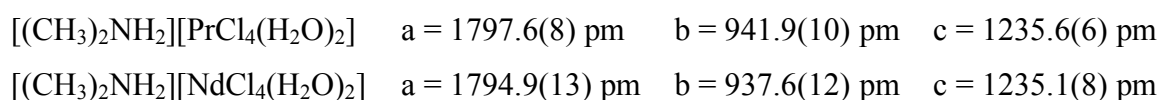
5. Magnetische Untersuchungen erfolgten an Pulverproben der komplexen Chloride $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Tm}$) und $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$ im Temperaturbereich von 1,7 bis 300 K bei verschiedenen magnetischen Feldstärken mit einem SQUID - Magnetometer (Quantum Design, MPMS5). Die Verbindungen zeigen paramagnetisches Verhalten. Zur eingehenden Interpretation des magnetischen Verhaltens wurden ligandenfeldtheoretische Rechnungen unter Anwendung des Angular - Overlap - Modells durchgeführt. Im folgenden sind die durch Anpassung an die beobachteten Suszeptibilitätswerte erhaltenen Angular - Overlap - Parameter zusammengestellt:

	$e_\sigma(\text{Cl}^-)$	$e_\pi(\text{Cl}^-)$	$e_\sigma(\text{H}_2\text{O})$	$e_\pi(\text{H}_2\text{O})$
	$[\text{cm}^{-1}]$	$[\text{cm}^{-1}]$	$[\text{cm}^{-1}]$	$[\text{cm}^{-1}]$
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	359	107	200	0
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	285	71	182	0
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{HoCl}_6]\text{Cl}$	249	83		
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$	243	78		
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TmCl}_6]\text{Cl}$	208	74		
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$	193	80		

Abstract

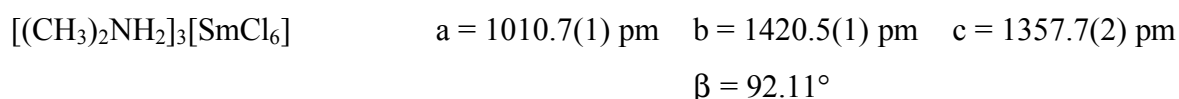
1. The reaction of water containing lanthanide chlorides with dimethylamine hydrochloride in an ethanol/butanol mixture leads to three different types of compounds: $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ and $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Lu}$).

2. The compounds $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) were prepared for the first time, chemically analysed and characterized by powder X-ray methods. Both compounds are isotypically with each other. The crystal structures were determined by diffraction studies on single crystals. The results ($R_1 = 3.16\%$, $wR_2 = 7.94\%$ (Pr) bzw. $R_1 = 5.41\%$, $wR_2 = 12.88\%$ (Nd)) lead to a structure model in the orthorhombic space group $Cmca$, $Z = 8$. The refined lattice constants from powder diffraction data are:



The essential part of the anionic structure is the distorted $[\text{LnCl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ trigondodecahedron of the $[\text{LnCl}_{4/2}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ chains running along $[0\ 1\ 0]$.

3. The complex chloride $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ was prepared for the first time and the crystal structure was determined by X-ray methods from single crystals. The results ($R_1 = 3.86\%$, $wR_2 = 7.43\%$) lead to a structure model in the monoclinic space group $P12_1/n1$, $Z = 4$. The lattice constants derived from single crystal data are:



The anionic part from the structure of $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ is built up by distorted $[\text{SmCl}_6]^{3-}$ octahedra.

4. The complex chlorides $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Lu}$) were prepared for the first time, chemically analysed and characterized by powder X-ray methods. All compounds are isotypically with each other. The crystal structures were determined by X-ray diffraction studies on single crystals of $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho} - \text{Tm}$). The results ($R_1 = 3.72\%$, $wR_2 = 7.77\%$ (Eu); $R_1 = 2.72\%$, $wR_2 = 5.25\%$ (Ho); $R_1 = 7.06\%$, $wR_2 = 9.23\%$ (Er); $R_1 = 6.66\%$, $wR_2 = 7.28\%$ (Tm)) lead to a structure model in the

orthorhombic space group $P2_12_12$, $Z = 2$. The refined lattice constants from powder diffraction data are:

$[(CH_3)_2NH_2]_4[EuCl_6]Cl$	$a = 1342.5(2)$ pm	$b = 1038.4(2)$ pm	$c = 876.7(2)$ pm
$[(CH_3)_2NH_2]_4[GdCl_6]Cl$	$a = 1339.9(4)$ pm	$b = 1037.4(2)$ pm	$c = 876.4(2)$ pm
$[(CH_3)_2NH_2]_4[TbCl_6]Cl$	$a = 1334.3(3)$ pm	$b = 1036.9(3)$ pm	$c = 876.3(2)$ pm
$[(CH_3)_2NH_2]_4[DyCl_6]Cl$	$a = 1331.2(3)$ pm	$b = 1035.0(2)$ pm	$c = 876.6(2)$ pm
$[(CH_3)_2NH_2]_4[HoCl_6]Cl$	$a = 1329.6(3)$ pm	$b = 1034.6(1)$ pm	$c = 877.3(1)$ pm
$[(CH_3)_2NH_2]_4[ErCl_6]Cl$	$a = 1326.7(1)$ pm	$b = 1033.9(1)$ pm	$c = 877.0(1)$ pm
$[(CH_3)_2NH_2]_4[TmCl_6]Cl$	$a = 1323.7(2)$ pm	$b = 1032.7(2)$ pm	$c = 876.6(2)$ pm
$[(CH_3)_2NH_2]_4[YbCl_6]Cl$	$a = 1321.5(2)$ pm	$b = 1032.5(1)$ pm	$c = 876.4(1)$ pm
$[(CH_3)_2NH_2]_4[LuCl_6]Cl$	$a = 1320.1(1)$ pm	$b = 1031.6(1)$ pm	$c = 876.6(1)$ pm

In the structures of $[(CH_3)_2NH_2]_4[LnCl_6]Cl$ ($Ln = Eu - Lu$) slightly distorted $[LnCl_6]^{3-}$ octahedra are found.

5. Magnetic investigations on powders of the complex chlorides $[(CH_3)_2NH_2][LnCl_4(H_2O)_2]$ ($Ln = Pr, Nd$), $[(CH_3)_2NH_2]_4[LnCl_6]Cl$ ($Ln = Ho - Tm$) and $(C_5H_5NH)_3[TmCl_6]$ were performed with a SQUID magnetometer (Quantum Design, MPMS5) in the 1.7 - 300 K temperature range at various magnetic field strengths. All compounds show paramagnetic behaviour. In order to interpret the measured susceptibilities ligand field calculations applying the angular overlap model were carried out. The angular overlap parameters derived from fitting procedures to the observed susceptibility data are summarized in the following table:

	$e_\sigma (Cl^-)$	$e_\pi (Cl^-)$	$e_\sigma (H_2O)$	$e_\pi (H_2O)$
	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$
$[(CH_3)_2NH_2][PrCl_4(H_2O)_2]$	359	107	200	0
$[(CH_3)_2NH_2][NdCl_4(H_2O)_2]$	285	71	182	0
$[(CH_3)_2NH_2]_4[HoCl_6]Cl$	249	83		
$[(CH_3)_2NH_2]_4[ErCl_6]Cl$	243	78		
$[(CH_3)_2NH_2]_4[TmCl_6]Cl$	208	74		
$(C_5H_5NH)_3[TmCl_6]$	193	80		

Keywords:

Komplexe Chloride der Lanthanide, Strukturen, Magnetismus

Complex Chlorides of Lanthanides, Structures, Magnetism

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1994 bis Juni 1999 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Umland angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung, sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit sowie die Gewährung weitreichender Freiheiten zur selbständigen wissenschaftlichen Arbeit.

Herrn Prof. Dr. P. Behrens danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. R. Wartchow für die Durchführung der Einkristallmessungen sowie bei Frau S. Grünke, D. Wollenweber und T. Majewski für die Ausführungen der analytischen Untersuchungen bedanken.

Schließlich danke ich dem gesamten Arbeitskreis für die gute Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Präparative Methoden	4
2.1	Verwendete Apparaturen	4
2.2	Ausgangssubstanzen	5
2.3	Analytische Untersuchungen	6
2.3.1	ICP - Massenspektrometrie	6
2.3.2	Argentometrie	6
2.3.2.1	<i>Chloridbestimmung nach Mohr</i>	6
2.3.2.2	<i>Argentometrische Titration mit potentiometrischer Indikation</i>	7
2.3.3	Karl - Fischer - Titration	7
2.3.4	Analysengeräte	8
3	Methoden der Röntgenstrukturanalyse	9
3.1	Grundlagen der Röntgenbeugung	9
3.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	9
3.3	Einkristallverfahren	10
3.3.1	Präzessionsverfahren nach Buerger	10
3.3.2	Einkristalldiffraktometrie	11
3.3.2.1	<i>Automatisches Vierkreisdiffraktometer</i>	11
3.3.2.2	<i>Imaging - Plate - Diffraction - System (IPDS)</i>	12
3.4	Rechenverfahren zur Kristallstrukturanalyse	13
3.4.1	Pattersonsynthese	14
3.4.2	Direkte Methoden	14
3.4.3	Korrekturen	15
3.4.4	Gütefaktoren der Strukturbestimmung	17
3.5	Rechenprogramme	19
4	Magnetische Eigenschaften	20
4.1	Grundbegriffe	20
4.2	Magnetische Eigenschaften der Materie	21

4.3	Interpretation der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen mit Hilfe des Angular - Overlap - Modells (AOM)	24
4.3.1	Einleitung	24
4.3.2	Das Angular - Overlap - Modell (AOM)	26
4.3.3	Rechenprogramme	27
4.3.3.1	<i>Das Rechenprogramm SURGEV</i>	27
4.3.3.2	<i>Das Rechenprogramm SPIRAL</i>	27
4.3.3.3	<i>Das Korrekturprogramm Dansy</i>	28
5	Das SQUID - Magnetometer	29
5.1	Gerätebeschreibung	29
5.1.1	Kontroll - und Steuereinheit:	30
5.1.2	Meßeinheit:	30
5.2	Meßtechnik	34
5.2.1	Probenvorbereitung und Funktionsprinzip der Signalaufnahme	34
5.2.2	Funktionsweise des SQUID - Sensors	36
6	Synthese der komplexen Chloride $A_1LnCl_m(H_2O)_n$	39
6.1	Ausgangsstoffe	39
6.2	Darstellung der komplexen Chloride $[(CH_3)_2NH_2][LnCl_4(H_2O)_2]$ ($Ln = Pr, Nd$), $[(CH_3)_2NH_2]_3[SmCl_6]$, $[(CH_3)_2NH_2]_4[LnCl_6]Cl$ und $(C_5H_5NH)_3TmCl_6$	39
6.3	Analytische Ergebnisse	41
7	Röntgenographische Untersuchungen	44
7.1	$[(CH_3)_2NH_2][LnCl_4(H_2O)_2]$ ($Ln = Pr, Nd$)	44
7.1.1	Pulverdiffraktometeraufnahmen	44
7.1.2	Kristallstrukturanalyse	46
7.1.3	Strukturmodell	49
7.1.3.1	<i>Strukturparameter</i>	49
7.1.3.2	<i>Strukturbeschreibung</i>	52
7.2	$[(CH_3)_2NH_2]_3[SmCl_6]$	55
7.2.1	Pulverdiffraktometeraufnahmen	55
7.2.2	Kristallstrukturanalyse	56
7.2.3	Strukturmodell	59
7.2.3.1	<i>Strukturparameter</i>	59

7.2.3.2	<i>Strukturbeschreibung</i>	61
7.3	[(CH₃)₂NH₂]₄[LnCl₆]Cl (Ln = Eu - Lu)	65
7.3.1	Pulverdiffraktometeraufnahmen von [(CH ₃) ₂ NH ₂] ₄ [LnCl ₆]Cl (Ln = Eu - Lu)	65
7.3.2	Präzessionsaufnahmen von [(CH ₃) ₂ NH ₂] ₄ [ErCl ₆]Cl	67
7.3.3	Kristallstrukturanalyse von [(CH ₃) ₂ NH ₂] ₄ [LnCl ₆]Cl (Ln = Eu, Ho, Er, Tm)	69
7.3.4	Strukturmodell für [(CH ₃) ₂ NH ₂] ₄ [LnCl ₆]Cl (Ln = Eu, Ho, Er, Tm)	75
7.3.4.1	<i>Strukturparameter</i>	75
7.3.4.2	<i>Strukturbeschreibung</i>	79
8	Diskussion der strukturellen Ergebnisse	84
9	Magnetische Untersuchungen an den komplexen Chloriden [(CH₃)₂NH₂][LnCl₄(H₂O)₂] (Ln = Pr, Nd), [(CH₃)₂NH₂]₄[LnCl₆]Cl (Ln = Ho, Er, Tm) und (C₅H₅NH)₃[TmCl₆]	86
9.1	Vorbemerkungen	86
9.2	Magnetische Messungen und Interpretation	87
9.2.1	[(CH ₃) ₂ NH ₂][PrCl ₄ (H ₂ O) ₂]	87
9.2.2	[(CH ₃) ₂ NH ₂][NdCl ₄ (H ₂ O) ₂]	89
9.2.3	[(CH ₃) ₂ NH ₂] ₄ [HoCl ₆]Cl	91
9.2.4	[(CH ₃) ₂ NH ₂] ₄ [ErCl ₆]Cl	93
9.2.5	[(CH ₃) ₂ NH ₂] ₄ [TmCl ₆]Cl	95
9.2.6	(C ₅ H ₅ NH) ₃ [TmCl ₆]	97
9.2.6.1	<i>Einleitung</i>	97
9.2.6.2	<i>Pulverdiffraktometeraufnahme</i>	97
9.2.6.3	<i>Strukturbeschreibung</i>	98
9.2.6.4	<i>Magnetische Messungen und Interpretation</i>	99
10	Diskussion der Ergebnisse aus den magnetischen Untersuchungen	101
11	Zusammenfassung	103
12	Literaturverzeichnis	105

13	Anhang A. Auswertung der Pulverdiffraktogramme zur Gitterkonstantenverfeinerung	A - 1
14	Anhang B. Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] mit Standardabweichung	B - 1
15	Anhang C. Korrigierte magnetische Meßwerte χ_{mol} (beob.) und μ (beob.) sowie die berechneten Werte Meßwerte χ_{mol} (ber.) und μ (ber.) in Abhängigkeit der Temperatur	C - 1

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
Abb.	Abbildung
aniso	anisotrop
AOM	Angular Overlap Modell
äq	äquivalent
Aufl.	Auflage
Bd.	Band
bzw.	beziehungsweise
c (als Index)	calculated (berechnet)
cgs	centimeter gramme second = Zentimeter Gramm Sekunde
d. h.	das heißt
e	Elementarladung in Formeln: Basis der natürlichen Logarithmen
eff	effektiv
emu	electromagnetic unit = elektromagnetische Einheit
exp	experimentell
Fa.	Firma
gasf.	gasförmig
Gl.	Gleichung
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
h k l	Millersche Indices
Hrsg.	Herausgeber
ICP	inductively coupled plasma
iso	isotrop
K	Kelvin
k (in Formeln)	Boltzmann-Konstante
Kap.	Kapitel
KZ	Koordinationszahl
Ln	Lanthanide (Lanthan bis Lutetium)
max.	maximal
min.	minimal
MS	Massenspektrometer
o (als Index)	observed = beobachtet
p. a.	pro analysi = analysenrein
ppb	parts per billion
ppt	parts per trillion
PSD	position sensitive detector
s.	siehe
S.	Seite
Tab.	Tabelle
theo.	theoretisch
vgl.	vergleiche
YAG	Yttrium Aluminium Granat
Z	Zahl der Formeleinheiten
z. B.	zum Beispiel
λ	Wellenlänge
σ	Standardabweichung

1 Einleitung

Die 15 im Periodensystem auf das Barium folgenden Elemente Lanthan bis Lutetium bezeichnet man als Lanthanide (Ln). Sie wurden im 19. und 20. Jahrhundert entdeckt [1]. Aufgrund ihrer periodischen und aperiodischen physikalischen und chemischen Eigenschaften stehen die Lanthanide im Interesse von Naturwissenschaftlern unterschiedlicher Fachrichtungen. Ihre Sonderstellung im Periodensystem beruht auf ihrer Elektronenkonfiguration, da bei voll besetzten äußeren Unterschalen ($5s^2$, $5p^6$, $6s^2$) vom Lanthan ($[\text{Xe}] 4f^0 5d^1$) bis zum Lutetium ($[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1$) sukzessive die kernnahen 4 f- Orbitale mit Elektronen besetzt werden.

Das chemisch ähnliche Verhalten aller Lanthanide wird durch die annähernd gleiche Besetzung der äußeren Elektronenschalen bedingt. Die 4 f- Elektronen spielen für die chemischen Bindungen nur eine untergeordnete Rolle. In ihren Verbindungen treten die Lanthanide überwiegend als dreiwertige, seltener als zwei- oder vierwertige Kationen auf. Die Valenz +2 findet man bei Neodym, Samarium, Europium, Dysprosium, Thulium und Ytterbium, die Valenz +4 tritt bei Cer, Praseodym, Neodym, Terbium und Dysprosium auf. Allerdings sind diese von der Valenz drei abweichenden Wertigkeiten vor allem in Festkörpern anzutreffen; in wässriger Lösung sind nur Eu^{2+} und Ce^{4+} beständig. Mit zunehmender Ordnungszahl wächst die effektive Kernladung, die einen starken Einfluß auf die kernnahen 4 f- Orbitale hat, wodurch diese trotz steigender Elektronenzahl kontrahieren. Daraus resultiert die wohl wichtigste aperiodische Eigenschaft der Lanthanide — die Lanthanidenkontraktion. Die Ionenradien für die Koordinationszahl (KZ) 6 sinken von La^{3+} ($r = 103,2 \text{ pm}$) bis zum Lu^{3+} ($r = 86,1 \text{ pm}$) um fast 20 % [2]. Die unterschiedlichen Ionen-Größen haben direkten Einfluß auf Koordinationszahlen und Koordinationsgeometrie; sie bestimmen deshalb entscheidend die Strukturchemie der Verbindungen.

Für die physikalischen Eigenschaften sind die nach außen abgeschirmten 4 f- Elektronen von großer Bedeutung. Die optischen Spektren der Lanthanide und ihrer Verbindungen weisen selbst im Festkörper eine hohe Linienschärfe auf. Auch das magnetische Verhalten wird von den 4 f- Elektronen bestimmt. Der Beginn der Magnetochemie der Lanthanide ist in den Arbeiten von *Klemm* [3] begründet, der mittels der von *van Vleck* [4] entwickelten Theorie des Paramagnetismus z. B. die Valenzen der Lanthanidionen in den Verbindungen CeO_2 und CeS_2 bestimmen konnte. Mit Ausnahme der diamagnetischen Ionen La^{3+} , Ce^{4+} , Yb^{2+} und Lu^{3+} weisen die Lanthanidionen paramagnetisches Verhalten auf. Die Suszeptibilitäten der meisten Lanthanidionen folgen dem *Curie - Gesetz*, nur Sm^{3+} und Eu^{3+}

weichen deutlich von diesem Gesetz ab. Hier ist der Beitrag des temperaturunabhängigen Paramagnetismus (*van Vleck'scher* Paramagnetismus) zum gesamten magnetischen Moment relativ groß. Da die f - Elektronen einer starken Abschirmung unterliegen, tritt der Einfluß des Kristallfeldes auf die magnetischen Eigenschaften der Lanthanidionen in der Regel erst unterhalb von 80 K in Erscheinung.

Daß die Chemie der Lanthanide über das Interesse der Grundlagenforscher hinausgeht, zeigen die mittlerweile zahlreichen technischen Anwendungen, von denen hier nur einige wenige aufgeführt werden sollen. Als Permanentmagnet mit besonders hoher Koerzitivkraft dient SmCo_5 [5]. Als Feststofflaser, wie z. B. der Nd - YAG - Laser (Y^{3+} in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ wird durch Nd^{3+} ersetzt) gelangen Lanthanidverbindungen zum Einsatz [1]. Weitere Anwendungsgebiete finden sich in der Photo - Optik [6], der medizinischen Röntgendiagnostik [7] und in der Katalysatortechnik für Automobile [8].

In dieser Arbeit werden neue komplexe Chloride der Lanthanide mit stickstoffhaltigen organischen Kationen beschrieben. Einige Verbindungen dieses Typs sind schon länger bekannt. So wurden bereits 1954 bzw. 1966 die Verbindungen $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CeCl}_6$ [9], $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3\text{NdX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [10] und $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3\text{YbCl}_6$ [10] dargestellt. Einkristallstrukturanalysen sowie magnetische Untersuchungen lagen nicht vor.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und der Kristallstrukturanalyse wasserhaltiger und wasserfreier komplexer Chloride der Lanthanide mit Dimethylammonium- sowie Pyridiniumkationen. Dabei soll der Einfluß der Größe des Lanthanidions, sowie die Art des organischen Kations auf die Baueinheit des komplexen Anions untersucht werden. Von Interesse ist dabei, wie diese Baugruppe sich strukturell von der entsprechenden in dem jeweiligen Lanthanidchloridhydrat $\text{LnCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ bzw. dem wasserfreien Lanthanidtrichlorid LnCl_3 unterscheidet. Die wasserhaltigen Chloride der Elemente Lanthan bis Praseodym bilden Heptahydrate trikliner Struktur, in denen kationische dimere kantenverknüpfte Einheiten des Typs $[(\text{H}_2\text{O})_7\text{LnCl}_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_7]^{4+}$ über zwei freie Chloridionen verknüpft sind [11 - 14]. Die Elemente Neodym bis Lutetium kristallisieren als Hexahydrate in einer monoklinen Struktur. Es bilden sich komplexe isolierte Kationen $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]^+$ mit dodekaedrisch koordiniertem Lanthanidion aus, die durch freie Chloridionen miteinander verknüpft werden [15 - 21]. Beim thermischen Abbau zu den wasserfreien Trichloriden bilden sich wasserärmere Verbindungen, deren Strukturen teilweise bekannt sind [22]. Bei den wasserfreien Chloriden sind bislang drei Strukturtypen gefunden worden: der UCl_3 - Typ liegt unter Normalbedingungen bei den Trichloriden von Lanthan bis Terbium vor, der PuBr_3 - Typ

tritt bei einer weiteren Modifikation von Terbiumtrichlorid auf, und der AlCl_3 - Typ findet sich bei den Trichloriden von Dysprosium bis Lutetium [23]. Daneben existieren noch Hochtemperatur- und Hochdruckmodifikationen, die jedoch auch meist in den drei oben beschriebenen Strukturtypen kristallisieren. Eine Ausnahme bildet die Hochtemperaturform des Terbiumtrichlorids (h - TbCl_3), das eine zum Rutil verwandte Struktur aufweist [24].

Zur Untersuchung des Einflusses der organischen Kationen auf die Koordinationsgeometrie des jeweiligen Lanthanidions wurden bereits analoge komplexe Chloride synthetisiert und strukturell aufgeklärt. Im Falle von $(\text{Pyridinium})\text{LnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) [25] und $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [26] liegen leicht gewinkelte $[\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ - Ketten vor. Isolierte oktaedrische Einheiten von LnCl_6^{3-} finden sich in den komplexen Chloriden $(\text{Pyridinium})_3\text{LnCl}_6$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Lu}$) [27], $(3 - \text{Picolinium})_3\text{NdCl}_6$ und $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{YbCl}_7$ [28]. In der Verbindung $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_8[\text{NdCl}_6][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{Cl}_3$ liegen isolierte $[\text{NdCl}_6]^{3-}$ - Oktaeder neben $[\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ - Ketten vor [29]. Die komplexen Chloride der leichten Lanthanide mit Picoliniumkationen $(n - \text{Picolinium})[\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ ($n = 2, 4$; $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) zeichnen sich durch dimere komplexe Anionen der Zusammensetzung $[\text{Ln}_2\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$ aus [25, 30]. Im Falle der Verbindungen $(4 - \text{Picolinium})_2[\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Yb}$) wird die Anionenteilstruktur durch die isolierten $[\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ - Ionen mit pentagonal bipyramidaler Anordnung um das Ln^{3+} aufgebaut [31].

Der zweite Teil dieser Arbeit befaßt sich mit magnetischen Untersuchungen an den Verbindungen $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) und $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$. Zur Interpretation des magnetischen Verhaltens wurden ligandenfeldtheoretische Rechnungen unter Anwendung des Angular - Overlap - Modells [32] durchgeführt.

2 Präparative Methoden

2.1 Verwendete Apparaturen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung, der Strukturaufklärung und den magnetischen Untersuchungen wasserhaltiger und wasserfreier komplexer Chloride der Lanthanide mit Dimethylammonium- und Pyridiniumkationen. Die erhaltenen Produkte sind sehr feuchtigkeitsempfindlich, so daß es notwendig ist, alle weiteren Präparationsschritte im Vakuum oder unter Schutzgas auszuführen. Dazu wird eine speziell angefertigte Apparatur aus Duranglas verwendet, die aus einem Vakuumteil mit Drehschieberpumpe (RD4, *Vacuubrand GmbH & Co*, Wertheim), einem Reinigungsteil für das Schutzgas sowie zwei Verteilerkammern besteht. Diese ermöglichen es, wahlweise unter Schutzgas oder Vakuum zu arbeiten. Die Druckmessung erfolgt im Bereich zwischen 10^{-2} - 10^{-3} mbar durch eine Wärmeleitfähigkeitszelle (Thermovac TR 201) mit zugehörigem Anzeiginstrument (Thermovac TM 230, *Fa. Leybold - Haereus*, Köln). Als Schutzgas wird Argon (99,995 %, *Fa. Linde*, Hannover) verwendet, das zunächst über ein Molekularsieb (500 pm) und Phosphorpentoxid und schließlich zur Entfernung von Sauerstoff- und Stickstoffspuren über 800 °C heißen Titanschwamm geleitet wird.

Für röntgenographische Untersuchungen am Pulverdiffraktometer werden die Proben unter Schutzgas in Glaskapillaren eingeschmolzen. Dazu werden die Substanzen im Argongegenstrom in ein Schlenkgefäß gefüllt, das zuvor ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült wird. Seitlich am Schlenkgefäß sind die Glaskapillaren (Markröhrchen) mittels Picein angesetzt. Die eingefüllten Proben werden mit einem Glasstab pulverisiert, in die Markröhrchen gefüllt und unter Argonatmosphäre eingeschmolzen.

Proben für magnetische Messungen und Analysen werden in ausgeheizte Schlenkgefäße mit unten angebrachter Glasfritte und zwei seitlich angesetzten Duranglasampullen gefüllt. Unterhalb der Glasfritte ist ein evakuierter Rundhalskolben angebracht, der zur schnelleren Filtration von anhaftendem Lösemittel und Waschflüssigkeit dient. Die Kristalle werden im Argongegenstrom in den Schlenkansatz gefüllt, das Lösemittel wird abgesaugt, anschließend wird mit wenig trockenem Aceton gewaschen. Die so gereinigten Kristalle werden grob zermörsert, im Vakuum getrocknet und anschließend unter Argonatmosphäre in die Duranglasampullen eingeschmolzen, so daß sie dann jederzeit für weitere Präparationen (vgl. Kapitel 5.2.1) z. B. in der „glove - box“ (*Fa. M. Braun*, Garching) zur Verfügung stehen.

Einkristalle werden auf ein mit wasserfreiem Paraffin gefülltes Uhrglas gegeben. Unter einem Mikroskop mit Polfilter werden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählt und in Markröhrchen eingebracht. Dort werden sie mit Glasfäden fixiert, zugeschmolzen und mit Picein versiegelt.

2.2 Ausgangssubstanzen

Zur Durchführung der Synthesen wurden die in Tabelle 1 aufgeführten handelsüblichen Chemikalien verwendet.

Tabelle 1: Ausgangssubstanzen

Substanz	Hersteller	Reinheit
$\text{PrCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Strem Chemicals Inc., Newbury, USA	99,9 %
„ Pr_6O_{11} “	Strem Chemicals Inc., Newbury, USA	99,9 %
$\text{NdCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Strem Chemicals Inc., Newbury, USA	99,9 %
Nd_2O_3	Strem Chemicals Inc., Newbury, USA	99,9 %
Sm_2O_3	Strem Chemicals Inc., Newbury, USA	99,9 %
$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Strem Chemicals Inc., Newbury, USA	99,9 %
Eu_2O_3	Aldrich Chemie, Steinheim	99,99 %
Gd_2O_3	Strem Chemicals Inc., Newbury, USA	99,9 %
$\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Strem Chemicals Inc., Newbury, USA	99,9 %
„ Tb_4O_7 “	Strem Chemicals Inc., Newbury, USA	99,9 %
Dy_2O_3	Ventron Alfa Produkte, Karlsruhe	99,9 %
$\text{HoCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Strem Chemicals Inc., Newbury, USA	99,9 %
Ho_2O_3	Strem Chemicals Inc., Newbury, USA	99,9 %
$\text{ErCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Strem Chemicals Inc., Newbury, USA	99,9 %
Er_2O_3	Strem Chemicals Inc., Newbury, USA	99,9 %
$\text{TmCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Strem Chemicals Inc., Newbury, USA	99,9 %
Tm_2O_3	Strem Chemicals Inc., Newbury, USA	99,9 %
Yb_2O_3	Strem Chemicals Inc., Newbury, USA	99,9 %
Lu_2O_3	Aldrich Chemie, Steinheim	99,9 %
Dimethylammonium- chlorid	Aldrich Chemie, Steinheim	99 %
Pyridin	Merck, Darmstadt	p. a.
Salzsäure	Merck, Darmstadt	p. a.
Ethanol	Sigma - Aldrich Chemie GmbH, Steinheim	denaturated, HPLC grade
Butanol	Aldrich Chemie, Steinheim	99 %
Aceton	Sigma, Deisenhofen	99,5 %

2.3 Analytische Untersuchungen

Als Ergänzung zu den röntgenographischen Untersuchungen und zur Erleichterung der Strukturbestimmungen erfolgten chemische Analysen der dargestellten Produkte. Die quantitative Analyse der Lanthanide erfolgte mit einem ICP („inductively coupled plasma“) - Massenspektrometer [33], die des Chlorids nach der klassischen Methode nach *Mohr* [34] und durch argentometrische Titration mit potentiometrischer Indikation [35]. Der Wassergehalt wurde mit Hilfe der *Karl - Fischer - Titration* bestimmt [36].

2.3.1 ICP - Massenspektrometrie

Die ICP - Massenspektrometrie dient zur qualitativen und zur quantitativen Bestimmung chemischer Elemente. Die Nachweisgrenzen bewegen sich je nach Atomsorte im ppb (parts per billion)- bzw. ppt (parts per trillion) Bereich. Unter einem „inductively coupled plasma“ versteht man ein durch induktive Erhitzung in der Spule eines Hochfrequenzgenerators erzeugtes Plasma [33]. Dazu wird durch einen sogenannten Teslafunken (ein Funken hoher Energiedichte) oder mit Hilfe eines Graphitstiftes das Trägergas (Argon) ionisiert. Anschließend überträgt ein außen angelegtes elektromagnetisches Hochfrequenzfeld elektrische Energie auf das ionisierte Gas und erhitzt es auf ca. 8000 °C, was die Verdampfung, Dissoziation, Atomisierung, Ionisation und Anregung des mittels Zerstäubers eingebrachten Probenaerosols bewirkt. Die auf diese Weise erzeugten Ionen werden in einem angeschlossenen Quadrupol - Massenspektrometer detektiert und entsprechend ihrer Ladung und Masse analysiert.

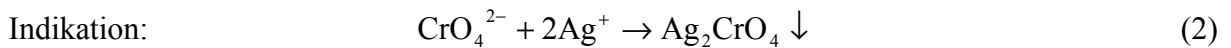
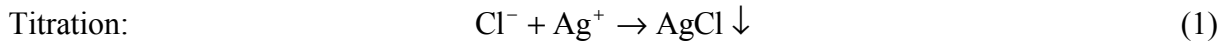
Zur Messung wurde ein VG Plasmaquad PQII Turbo+ Quarupol ICP - MS (*Fa. Fisons Instruments*, Vinsford Cheshire) verwendet.

2.3.2 Argentometrie

Das Prinzip der Argentometrie beruht auf der Bildung schwerlöslicher Silberverbindungen und eignet sich daher besonders gut zur quantitativen Bestimmung von Halogeniden.

2.3.2.1 Chloridbestimmung nach Mohr

Eine chloridhaltige Lösung wird mit Silbernitratlösung titriert, wobei der Titrationsendpunkt durch Ausfallen von rotbraunem Silberchromat indiziert wird [34]:



Man arbeitet in der Nähe des Neutralpunktes, da in saurer Lösung die Bildung des Dichromats begünstigt ist und im alkalischen Bereich Silberhydroxid bzw. -carbonat ausfällt.

2.3.2.2 Argentometrische Titration mit potentiometrischer Indikation

Bei der argentometrischen Titration von Chloridionen erfolgt die Bestimmung des Äquivalenzpunktes mit Hilfe der potentiometrischen Indikation. Als Indikatorelektrode dient eine Silberelektrode, deren elektrochemisches Potential gegen eine weitere Silberelektrode als Referenzelektrode gemessen wird. Bei der Auftragung des verbrauchten Volumens V an Silbernitratlösung gegen den Differenzquotienten $\Delta U / \Delta V$ aus der Spannungs- ΔU und Volumenänderung ΔV ergibt sich am Äquivalenzpunkt ein scharfes Maximum [35].

2.3.3 Karl - Fischer - Titration

Die von *Karl Fischer* veröffentlichte und nach ihm benannte maßanalytische Methode zur Wasserbestimmung [36] verläuft nach heutiger Kenntnis bei einer wasserhaltigen Probe in methanolischer Lösung nach der Reaktionsgleichung:



B bedeutet dabei Pyridin, Imidazol oder eine andere geeignete Base [37], die eingesetzt wird, um die entstehende Säure zu neutralisieren und die Einhaltung eines definierten pH - Wertes zu gewährleisten. Die Erkennung des Titrationsendpunktes erfolgt bipotentiometrisch. Dazu wird an zwei vollständig in die Lösung eintauchenden Platinelektroden ein konstanter Polarisationsstrom angelegt. Die dafür erforderliche Spannung sinkt schlagartig ab, sobald freies Iod in der Lösung auftritt, da sich das korrespondierende Redoxpaar I_2/I^- bildet. Da die oben genannte Reaktion in der Nähe des Endpunktes relativ langsam verläuft, muß der Iodüberschuß ca. 20 Sekunden stabil bleiben, bevor die Titration als beendet betrachtet werden kann.

2.3.4 Analysengeräte

Die quantitativen Analysen wurden mit den in Tabelle 2 aufgeführten Meßgeräten durchgeführt.

Tabelle 2: Analysengeräte

Meßgeräte	Hersteller	Verwendung
VG Plasmaquad PQII Turbo+ Quarupol	Fisons Instruments, Vinsford Cheshire	ICP - MS
Dosimat 665	Methrom, Herisau, Schweiz	Argentometrie
Potentiograph E 536	Methrom, Herisau, Schweiz	Argentometrie
Silberelektrode Nr. 60328000	Methrom, Herisau, Schweiz	Argentometrie
Referenzelektrode Nr. 6.0726.100	Methrom, Herisau, Schweiz	Argentometrie
701 KF Titrino	Methrom, Herisau, Schweiz	K. - Fischer - Titration
703 Ti Stand	Methrom, Herisau, Schweiz	K. - Fischer - Titration
Doppelplatinelektrode	Methrom, Herisau, Schweiz	K. - Fischer - Titration

3 Methoden der Röntgenstrukturanalyse

3.1 Grundlagen der Röntgenbeugung

Die Untersuchung der in dieser Arbeit erhaltenen Produkte erfolgte mit Methoden, die auf der Beugung von Röntgenstrahlen an kristallinen Proben beruhen. In Abhängigkeit von der Kristallgröße kann die Untersuchung an einem Einkristall [38, 39] oder an einer Vielzahl von Kristalliten (Pulver) [40] durchgeführt werden.

Wenn Röntgenstrahlen auf ein Objekt treffen, werden sie gemäß ihrer Wellennatur gebeugt. Physikalisch beruht diese Beugung auf einer Streuung der elektromagnetischen Röntgenwellen an den in dem Objekt enthaltenen Elektronen. Die Elektronen führen im magnetischen Wechselfeld der Röntgenwellen erzwungene Schwingungen aus und werden so zum Ausgangspunkt kohärenter Sekundärwellen. Sind die Streuzentren dreidimensional periodisch angeordnet, findet eine Überlagerung der von jedem Punkt des Gitters ausgehenden kugelförmigen Streuwellen statt, und es kommt zu sowohl positiver als auch negativer Interferenz. Die physikalisch falsche Betrachtungsweise — die Reflexion von Röntgenstrahlen an den Netzebenenscharen hkl — führt zu einer einfachen mathematischen Beziehung, der *Braggschen* Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4)$$

d_{hkl}	=	Abstand der Netzebenen (hkl)
θ	=	Einfallswinkel
n	=	Beugungsordnung
λ	=	Wellenlänge der Röntgenstrahlen

Nur wenn Gleichung (4) erfüllt ist, tritt positive Interferenz ein und das Beugungsbild kann beobachtet werden.

3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die in der vorliegenden Arbeit wiedergegebenen Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Transmissionsdiffraktometer (Transmissions - Diffraktometer - System STADI P, *Fa. STOE & CIE GmbH*, Darmstadt) angefertigt. Der Aufbau des Gerätes entspricht dem des Debye - Scherrer - Verfahrens [41]. Der monochromatische Röntgenstrahl wird auf den Goniometerkreis fokussiert. In der Mitte des Goniometerkreises befindet sich die Substanz entweder in einer Glaskapillare oder auf einem Flachbettträger. Bei der Vermessung von Kapillaren wird der Primärstrahl mit Hilfe eines Kollimators auf deren Durchmesser

eingegrenzt, wodurch man eine Minimierung der Untergrundstreuung erreicht. Die Intensitätsmessung der Reflexe erfolgt mit Hilfe eines ortsempfindlichen Proportionaldetektors („position sensitive detector“, PSD). Die vom PSD gesammelten Daten werden digital erfaßt und mit dem Programm *Visual X^{POW}* (Fa. STOE & CIE GmbH, Darmstadt) ausgewertet (z. B. zur Gitterkonstantenverfeinerung).

3.3 Einkristallverfahren

Zur röntgenographischen Charakterisierung von Einkristallen gibt es verschiedene Methoden, die sich hinsichtlich der Gerätegeometrie und ihres Informationsgehaltes der Ergebnisse stark unterscheiden. Die Kristalle sollten im allgemeinen eine Kantenlänge zwischen 0,03 und 1 mm haben und während der Aufnahme eine definierte Orientierung zum Röntgenstrahl einnehmen.

Vor einer genaueren röntgenographischen Untersuchung der Kristalle wurden Schwenkaufnahmen angefertigt. Dabei wurde der Kristall auf einer Weissenberg - Kamera (Fa. Huber, Rimsting) senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl (Cu - K_{α} , $\lambda = 154,18$ pm) um ca. 15° geschwenkt. Die Netzebenen werden dabei punktförmig auf einen zylindrischen Film, dessen Zylinderachse mit der Drehachse zusammenfällt, abgebildet. Punktförmige, intensitätsstarke Reflexe weisen auf eine gute Kristallqualität hin.

Zur Raumgruppenbestimmung wurden Einkristallfilmaufnahmen nach der Buerger - Präzessionsmethode [42] (s. Kapitel 3.3.1) angefertigt, aus denen Gittermetrik und Lauegruppe bestimmt werden konnten. Eine Molybdän - Röhre mit Zirkonium - Filter lieferte Mo - K_{α} - Strahlung mit der Wellenlänge $\lambda = 71,069$ pm.

3.3.1 Präzessionsverfahren nach Buerger

Das Präzessionsverfahren [38, 42] erlaubt die unverzerrte Abbildung parallel zur Drehachse liegender reziproker Gitterebenen. Dazu werden diese unter konstantem Neigungswinkel μ_0 in einer Präzessionsbewegung durch die Ewaldkugel geführt, wobei die Ebenennormalen einen Kegelmantel vom Öffnungswinkel $2\mu_0$ um die Primärstrahlrichtung beschreiben. Durch Führung des Films parallel zur reziproken Gitterebene und Verwendung einer ringförmigen Blende ist die Aufnahme ausgewählter Schichten möglich. Für die Berechnung der Identitätsperioden (Gitterkonstanten) und der Geräteeinstellungen gilt:

$$S_n = \frac{r_B}{\tan \psi_n} \quad (5)$$

$$V_n = \frac{n \cdot \lambda \cdot M}{I} \quad (6)$$

$$\text{mit } \cos \psi_n = \cos \mu_n - \frac{n \cdot \lambda}{I}$$

S_n	=	Abstand zwischen Blende und Kristall [mm]
r_B	=	Blendenradius [mm]
μ_n	=	Präzessionswinkel [°]
n	=	Ordnung der Schicht
λ	=	Wellenlänge der Röntgenstrahlung [pm]
I	=	Identitätsperiode in Primärstrahlrichtung [pm]
V_n	=	Filmverschiebung in Kristallrichtung [mm]
M	=	Abstand zwischen Kristall und Film (60 mm)

Um die Zahl der Reflexe möglichst groß zu halten, sollte man den Blendenradius r_B klein und den Präzessionswinkel μ_n groß wählen. Der durch die Gerätegeometrie begrenzte maximale Präzessionswinkel liegt bei 30 °. Die Belichtungszeiten (mehrere Tage bis Wochen) der Schichtaufnahmen sind abhängig von der Größe des Kristalls und der in seiner Struktur enthaltenen Atomsorten.

Aus den Schichtaufnahmen lassen sich bei entsprechender Wahl der untersuchten Netzebenen die Identitätsperioden I bestimmen. Sie ergeben sich aus folgender Beziehung:

$$I = \frac{M \cdot \lambda}{I^* \cdot \sin \beta^*} \quad (7)$$

I^*	=	Identitätsperiode im reziproken Raum [mm]
β^*	=	von zwei reziproken Achsen eingeschlossener Winkel [°]

3.3.2 Einkristalldiffraktometrie

Durch Messung der Reflexlagen und Reflexintensitäten eines Einkristalls mit Hilfe eines Einkristalldiffraktometers wird eine Strukturlösung ermöglicht, die zu einem Strukturmodell führt. Die anschließende Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate („least - squares“ - Methode) liefert schließlich ein optimiertes Strukturmodell — die Kristallstruktur.

3.3.2.1 Automatisches Vierkreisdiffraktometer

Im Falle des Vierkreisdiffraktometers (AED 2, *Fa. SIEMENS - STOE*, Darmstadt) wird die Orientierung des Kristalls gegenüber dem Koordinatensystem des Goniometers durch den χ - und den φ - Kreis, diejenige der Gitterebenen zum Röntgenstrahl durch den ω - Kreis

bestimmt. Für die Einstellung des Zählrohres dient der 2θ - Kreis. Eine Messung besteht generell aus Orientierungsmessung und Datensammlung. Zur Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Metrik werden stets die gleichen Arbeitsschritte durchlaufen. Nach Aufsuchen und Messen einer begrenzten Zahl von Reflexen in einem vorgegebenen Winkelbereich des reziproken Raumes erfolgt die Berechnung einer vorläufigen Orientierungsmatrix des in Frage kommenden Bravais - Typs sowie der Gitterkonstanten. Gegebenenfalls kann an dieser Stelle eine Transformation der Elementarzelle vorgenommen werden. Die Kristallqualität ist durch die Aufnahme von Intensitätsprofilen einiger ausgewählter Reflexe überprüfbar. Die endgültige Verfeinerung der Orientierungsmatrix wird durch Zentrierung einer Anzahl ausreichend starker Reflexe mit hohen Beugungswinkeln erreicht. Für die Sammlung des Reflexdatensatzes müssen die Meßparameter (Scan - Modus, 2θ - Bereich, hkl - Bereich, Standardreflexe, Meßzeit, Abtastbreite) festgelegt werden. Die Intensitätsmessung erfolgt je nach Kristallqualität entweder nach der „background - peak - background“ - [43] oder der „learn - profile“ - Methode [44]. Durch periodisches Messen der Standardreflexe können mögliche Dejustierungen oder Veränderungen in der Kristallqualität erkannt und im Falle der Dejustierung auch korrigiert werden. Anschließend wird der Rohdatensatz einer Datenkorrektur (empirische Absorptionskorrektur) und einer Datenreduktion unterzogen. Bei gut ausgebildeten Kristallflächen kann auch eine numerische Absorptionskorrektur vorgenommen werden.

3.3.2.2 Imaging - Plate - Diffraction - System (IPDS)

Bei dem verwendeten einkreisigen **Imaging - Plate - Diffraction - System** (IPDS, *Fa. STOE*, Darmstadt) handelt es sich um einen Röntgen - Flächendetektor. Während bei der Eulerwiegegeometrie die Reflexe einzeln in Reflektionsstellung gefahren und vermessen werden, ähnelt die Aufnahmetechnik beim IPDS den Drehkristall - Aufnahmetechniken. Alle im eingestellten ω - Winkelbereich erfaßten Röntgenquanten werden gleichzeitig auf der „imaging plate“, einer mit Europium(II) dotierten BaClF - Schicht, gespeichert. Das Auslesen der Reflexe und ihrer Intensität erfolgt durch Laser - Abtastung der vorher aktivierten Farbzentren. Der Rohdatensatz kann dann einer empirischen Datenkorrektur unterzogen werden, im Falle guter Kristallqualität kann auch eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt werden.

3.4 Rechenverfahren zur Kristallstrukturanalyse

Zur Bestimmung der Atomanordnung innerhalb der Elementarzelle ist die Kenntnis des komplexen Strukturformfaktors F_{hkl} notwendig:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\phi} = F_c \quad (8)$$

f_j	=	Atomformfaktor des j-ten Atoms
hkl	=	Millersche Indizes
x_j, y_j, z_j	=	Koordinaten des j-ten Atoms
ϕ	=	Phasenwinkel

Die Intensität der gebeugten Strahlung aber ist gemäß

$$I \sim |F_{hkl}|^2 \quad (9)$$

dem Quadrat der Strukturamplitude proportional. Infolgedessen gibt das Experiment keine Auskunft über die Phasen der gestreuten Wellen (sogenanntes „fundamentales Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse“).

Unter Berücksichtigung der periodischen Anordnung der Atome im Kristallgitter läßt sich der Strukturformfaktor über eine Elektronendichtefunktion beschreiben:

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dx dy dz = F_0 \quad (10)$$

V	=	Elementarzellenvolumen
$\rho(x, y, z)$	=	Elektronendichte am Ort xyz
$dx dy dz$	=	Volumenelement

Durch Fouriertransformation [45] läßt sich Gleichung (10) nach der Elektronendichteverteilung, deren Maxima den gesuchten Atomlagen entsprechen, auflösen:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (11)$$

Durch Einsetzen der beobachteten F_{hkl} als Fourierkoeffizienten läßt sich die Elektronendichte an jedem beliebigen Punkt berechnen. Da die Reihe der Summanden in Gleichung (11) unendlich ist, aber nur eine begrenzte Anzahl von Reflexen erfaßt wird und so für die Rechnung zur Verfügung steht, bricht die Summation im endlichen Bereich ab. Hieraus resultieren sogenannte Abbrucheffekte, die sich in Form zusätzlicher Maxima in der Elektronendichteverteilung bemerkbar machen.

Bei Kenntnis erster Atomlagen können weitere Atomlagen durch Differenzfouriersynthesen bestimmt werden. Als Fourierkoeffizienten werden die Differenzen aus gefundenen (F_o) und berechneten (F_c) F_{hkl} eingesetzt. Auf diese Weise kann nach und nach die komplette Struktur ermittelt werden.

Für eine Fouriersynthese müßten jedoch F_{hkl} - Werte mit Phasenwinkeln (s. Gl. (8)) zur Verfügung stehen. Das Experiment läßt aber keine Bestimmung der Phasenwinkel zu, und daher ist eine Lösung von Gleichung (11) nicht unmittelbar möglich. Wege zur Lösung dieses Problems sollen im folgenden skizziert werden.

3.4.1 Pattersonsynthese

Mit Hilfe einer Pattersonsynthese gelingt es, ohne Kenntnis der Phasen der F_{hkl} - Werte Aussagen über eine Kristallstruktur zu treffen. Nach *Patterson* [46] und *Harker* [47] ist eine Fourierreihe (Gleichung (11)) definiert, in der die aus der Messung zugänglichen Quadrate der Strukturamplituden $|F_{hkl}|$ als Fourierkoeffizienten eingesetzt werden. Die Pattersonfunktion zeigt Maxima an den Endpunkten von Abstandsvektoren zwischen Atomschwerpunkten, aus denen in vielen Fällen die Lagen schwerer Atome bestimmt werden können.

3.4.2 Direkte Methoden

Das Prinzip der Direkten Methoden beruht auf vorwiegend statistischen Überlegungen, die von bestimmten Beziehungen zwischen den Phasenwinkeln der Strukturamplituden ausgehen. Zur Lösung des Phasenproblems wird eine Beziehung nach *Sayre* [48] verwendet, die für eine zentrosymmetrische Struktur die Phasen dreier Reflexe genügend hoher Intensität miteinander verknüpft:

$$S_{hkl} = S_{h'k'l'} S_{h-h' \ k-k' \ l-l'} \quad (12)$$

S = Vorzeichen von F_{hkl}

Ausgehend von vorgegebenen Startphasen sind anhand der „*Sayre - Beziehung*“ die Phasen weiterer Strukturfaktoren berechenbar. Man erhält mehrere Lösungsvorschläge, deren wahrscheinlichste einer Fouriersynthese unterworfen wird, aus deren Maxima auf die ungefähren Atomlagen geschlossen werden kann.

3.4.3 Korrekturen

Für die Intensität gebeugter Röntgenstrahlen sind neben der Besetzung der reflektierenden Netzebenen eine Reihe weiterer Faktoren ursächlich.

Polarisationsfaktor: Die Beugung an einer Netzebene führt zu einer partiellen Polarisierung und damit zu einem Intensitätsverlust der Röntgenstrahlung. Der Grad der Abschwächung ist abhängig vom Beugungswinkel θ und wird als Polarisationsfaktor P bezeichnet. Da bereits die Monochromatisierung der Strahlung mit einem Kristall erfolgt, muß auch dessen Polarisierungseffekt berücksichtigt werden.

Lorentzfaktor: Während der Drehung des Kristalls kommt es zu unterschiedlichen Verweilzeiten der Netzebenen in Reflektionsstellung, was zu Abstufungen in den verschiedenen Reflexintensitäten führt. Diese werden mit Hilfe des Lorentzfaktors korrigiert, dessen Form von der Art des verwendeten Meßverfahrens abhängt.

Absorption: Sowohl der Primär- als auch der gebeugte Röntgenstrahl erfährt auf dem Weg durch den Kristall aufgrund von Ionisationsprozessen und Compton - Streuung einen Intensitätsverlust. Für die Abhängigkeit der Intensität I_s von der Weglänge s gilt:

$$I_s = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot s} \quad (13)$$

Der als linearer Absorptionskoeffizient μ bezeichnete Abschwächungsfaktor ist bei bekannter chemischer Zusammensetzung für jede Substanz berechenbar und ergibt sich bei bekannter Materialdichte ρ aus der Summe der Massenabsorptionskoeffizienten μ/ρ . Hierbei stellt $(\mu/\rho)_i$ einen für jede Atomsorte i spezifischen, wellenlängenabhängigen Wert [49] dar:

$$\mu = \rho \sum_i x_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (14)$$

x_i = Molenbruch der Atomsorte i

Extinktion: Unter Extinktion versteht man die Schwächung des einfallenden Röntgenstrahls infolge *Braggscher* Reflexion. Dieser Effekt macht sich besonders bei Kristallen ohne größere Baufehler bemerkbar. Wird der an einer stark streuenden Netzebene reflektierte Strahl erneut reflektiert, so sind Primärstrahl und der zweimal reflektierte Strahl parallel zueinander mit

einer Phasenverschiebung. Der zweimal reflektierte Strahl schwächt daher den Primärstrahl ab (Primärextinktion). Bei der Sekundärextinktion kommt es zu einer Schwächung der Reflexintensitäten, indem der einfallende Primärstrahl in den oberen Schichten des Kristalls durch stark reflektierende Netzebenen geschwächt wird. Dadurch ist die Intensität des Primärstrahls, der auf Netzebenen in tieferen Schichten fällt, vermindert, so daß insgesamt für den ganzen Kristall dieser Reflex geschwächt ist [38, 50]. Der Einfluß der Extinktion ist physikalisch nur schwer zu erfassen und macht sich besonders bei starken Reflexen mit kleinen Netzebenenabständen bemerkbar. Die Sekundärextinktion spielt meist eine größere Rolle als die Primärextinktion. Obwohl es eine Reihe von Theorien zur Behandlung der Sekundärextinktion gibt [51], begnügt man sich bei der Strukturverfeinerung häufig mit der Einführung eines empirischen Korrekturfaktors ε . Im Programm *SHELXL - 93* [52] wird die Korrektur wie folgt vorgenommen:

$$F_c(\text{korrigiert}) = \frac{F_c}{\sqrt[4]{1 + \frac{\varepsilon \cdot F_c \cdot \lambda^3}{\sin(2\theta)}}} \quad (15)$$

- ε = Korrekturfaktor
- λ = Wellenlänge
- θ = Beugungswinkel

Temperaturfaktor: Die Schwingungsellipsoide der Atome sollten eine physikalisch sinnvolle Form besitzen. Die beobachteten Reflexintensitäten werden durch die thermischen Schwingungen der Atome um ihre Ruhelage beeinflusst und müssen dementsprechend bei Berechnung des Strukturfaktors F_c (Gleichung (8)) berücksichtigt werden. Nach *Debye* [53] und *Waller* [54] werden daher die Atomformfaktoren f mit einem Exponentialterm, dem Temperaturfaktor T multipliziert. Hierbei wird T_{iso} zur Beschreibung isotroper bzw. T_{aniso} zur Beschreibung anisotroper Schwingungen verwendet. Die in diesen Faktoren enthaltenen Koeffizienten werden auch Auslenkungsparameter genannt. Im Fall isotroper Schwingungen resultiert der folgende Ausdruck für den effektiven Atomformfaktor f' :

$$f' = f \cdot T_{\text{iso}} = f \cdot e^{\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)} \quad (16)$$

- θ = Beugungswinkel
 λ = Wellenlänge der verwendeten Strahlung
 B = Debye - Waller - Faktor

Diese Gleichung ist jedoch nur für isotrope Auslenkungen der Atome gültig und wird lediglich im Anfangsstadium der Strukturrechnungen in Form isotroper Auslenkungsparameter U_{iso} verwendet, die mit B in folgender Weise verknüpft sind:

$$U_{\text{iso}} = \frac{B}{8 \cdot \pi^2} \quad (17)$$

Gegen Ende der Strukturverfeinerung können anisotrope Temperaturfaktoren T_{aniso} mit den anisotropen Auslenkungsparametern U_{ij} eingesetzt werden, die die tatsächlichen Schwingungsverhältnisse der Atome besser beschreiben:

$$T_{\text{aniso}} = e^{-2\pi^2(U_{11}h^2a^*a^* + U_{22}k^2b^*b^* + U_{33}l^2c^*c^* + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)} \quad (18)$$

Die Koeffizienten U_{ij} des anisotropen Temperaturfaktors T_{aniso} sind Komponenten eines symmetrischen Tensors zweiter Stufe, der die Orientierung und Auslenkung der sich ergebenden Schwingungsellipsoide beschreibt.

Neben den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern U_{iso} bzw. U_{ij} werden häufig äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{äq}}$ verwendet, die aus den anisotropen Parametern berechnet werden und im allgemeinen wie folgt definiert sind [55]:

$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \left[U_{11}(a a^*)^2 + U_{22}(b b^*)^2 + U_{33}(c c^*)^2 + 2U_{12} a b a^* b^* \cos \gamma \right. \\ \left. + 2U_{13} a c a^* c^* \cos \beta + 2U_{23} b c b^* c^* \cos \alpha \right] \quad (19)$$

Typische Werte von U_{ij} liegen in anorganischen Festkörperstrukturen bei 50 bis 200 pm² für schwere Atome bzw. bei 1000 bis 2000 pm² für leichte Atome.

3.4.4 Gütefaktoren der Strukturbestimmung

Die Übereinstimmung beobachteter und berechneter Strukturparameter ist ein Maß für die Güte einer Strukturbestimmung. Neben den Standardabweichungen, die möglichst klein sein sollten, sind sogenannte R - Werte („residuals“ oder Zuverlässigkeitsfaktoren) definiert [56]. Je kleiner die R - Werte, desto größer ist die Übereinstimmung zwischen Modell und Realstruktur. Der konventionelle R - Wert R_1 gibt die mittlere Abweichung zwischen beobachteten ($|F_o|$) und berechneten ($|F_c|$) Strukturamplituden an [38]:

$$R1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (20)$$

In jüngerer Zeit, insbesondere seit der Einführung des Programmsystems *SHELXL - 93* [52] zur Lösung von Kristallstrukturen, setzt sich jedoch die Verfeinerung gegen F_o^2 - Daten, also den direkt gemessenen Intensitäten, durch. Der Vorteil dieser Verfeinerungsmethode besteht in der Möglichkeit alle gemessenen Daten, einschließlich negativer Intensitätswerte, zur Verfeinerung heranzuziehen, ohne einen systematischen Fehler in den Datensatz einzubringen z. B. durch Ersatz der negativen F_o^2 - Daten durch kleine positive Werte oder Unterdrückung der negativen Reflexe durch Einführung einer σ - Schranke. Ein entsprechender R - Wert, der die Abweichung von beobachteten und berechneten F^2 - Werten beschreibt ist durch die Ziffer 2 gekennzeichnet (R2). In der Regel wird jedoch der sogenannte gewichtete R - Wert wR2 angegeben, bei dem direkt die bei der Verfeinerung minimalisierten Fehlerquadratsummen eingehen:

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}} \quad (21)$$

Die Wichtungsfunktion w ist dabei im Programmsystem *SHELXL - 93* wie folgt definiert [38, 52]:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P} \quad (22)$$

mit
$$P = \frac{2 \cdot F_c^2 + \text{Max}(0, F_o^2)}{3} \quad (23)$$

Die Parameter a und b werden so angepaßt, daß möglichst eine Gleichverteilung der Varianzen (gewichtete Fehlerquadrate) über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche erreicht wird. Im Vergleich zum ungewichteten R - Wert ist wR2 der wichtigere Zuverlässigkeitsfaktor, da er empfindlicher auf kleine Fehler im Strukturmodell reagiert. Aus seinen Bewegungen während eines Verfeinerungszyklus kann entschieden werden, ob eine Änderung im Strukturmodell sinnvoll ist. Bei einem guten Datensatz und einer unproblematischen Struktur sollten wR2 - Werte von unter 15 % und R1 - Werte von unter 5 % erreicht werden.

Ein weiterer Gütefaktor ist der allein auf F^2 - Daten basierende sogenannte „Goodness of fit“ GooF. Bei richtiger Struktur und korrekter Wichtung sollte er Werte um 1 annehmen.

$$\text{GooF} = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}} \quad (24)$$

n = Zahl der Reflexe
p = Zahl der verfeinerten Parameter

Neben den Gütefaktoren sind noch einige weitere Dinge bei der Strukturverfeinerung wichtig:

- Die Verfeinerung sollte konvergieren, d. h. die Differenz eines Parameterwertes (Δ) zwischen zwei Iterationszyklen sollte gegen Null gehen. Die absolute Differenz wird im allgemeinen durch die Standardabweichung σ geteilt ($|\Delta|/\sigma$).
- Die Standardabweichungen der Atomlagen sollten möglichst klein sein.
- In einer abschließenden Differenzfouriersynthese sollten keine signifikanten Restelektronendichten mehr auftreten. In Leichtatomstrukturen betragen Maxima und Minima dann höchstens noch $\pm (0,2 - 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ e/pm}^3$. Bei schweren Atomen findet man erfahrungsgemäß noch Restmaxima bis ca. 10 % ihrer Elektronenzahl im Abstand von 60 bis 120 pm.
- Die Schwingungsellipsoide der Atome sollten eine physikalisch sinnvolle Form haben.

3.5 Rechenprogramme

- Visual X^{POW}* [57] Programmpaket zur Steuerung des Pulverdiffraktometers STADI P (Fa. STOE & CIE GmbH, Darmstadt) sowie zur Indizierung und Simulation von Pulverdiffraktogramm - Messungen.
- SHELXS - 86* [58] Programmsystem zur Lösung von Kristallstrukturen mit Hilfe Direkter Methoden und Pattersonsynthesen.
- SHELXL - 93* [52] Programmsystem zur Lösung von Kristallstrukturen mit Full - Matrix - Least - Squares - Verfeinerung, Fourier- bzw. Differenzfouriersynthesen.
- DIAMOND* [59] Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen aus Strukturdaten.

4 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften eines Stoffes sind ein direktes Abbild seines elektronischen Grundzustandes. Das magnetische Verhalten dieser Stoffe wird durch die magnetische Suszeptibilität charakterisiert. Zur Klärung spezieller chemischer Strukturfragen [3, 60 - 62], bei der Bestimmung der Valenz von Atomen z. B. in gemischtvalenten Verbindungen [3] sowie bei der genauen Deutung von Phasenübergängen in Festkörpern [63] erlangen magnetische Suszeptibilitätsmessungen und deren Interpretation zunehmend an Bedeutung.

4.1 Grundbegriffe

Die magnetischen Eigenschaften der in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen werden unter Verwendung des nichtrationalen CGS - EMU - Systems beschrieben.

Tabelle 3: Magnetische Größen mit ihren cgs - Einheiten

Physikalische Größe	Symbol	cgs - Einheiten
Magnetische Feldkonstante	μ_0	dimensionslos
Magnetische Feldstärke	H	Oe (Oersted)
Magnetische Flußdichte	B	G (Gauss)
Magnetischer Fluß	Φ	$G \cdot cm^2 = Mx$ (Maxwell)
(Makroskopisches) magnetisches Moment	M	$cm^3 \cdot Oe$
(Mikroskopisches) magnetisches Moment	μ	μ_B^a
Effektives magnetisches Moment	μ_{eff}	dimensionslos
Massenmagnetisierung	σ	$cm^3 \cdot Oe \cdot g^{-1}$
Magnetisierung	I	$g^{1/2} \cdot cm^{-1/2} \cdot s^{-1}$
Volumenssuszeptibilität	χ_v	dimensionslos
Grammsuszeptibilität	χ_g	$cm^3 \cdot g^{-1}$
Molsuszeptibilität	χ_{mol}	$cm^3 \cdot mol^{-1}$

$$^a) \mu_B = \frac{e \cdot h}{4\pi \cdot m \cdot c} = 0,9274 \cdot 10^{-20} \frac{erg}{G}$$

e = Elektronenladung; m = Elektronenmasse; h = Plancksche Konstante; c = Lichtgeschwindigkeit

Wenn eine Probe einem äußeren Magnetfeld der Stärke H ausgesetzt wird, so ergibt sich die magnetische Induktion B in der Probe aus H und einem Beitrag $4\pi I$, der von der Probe selbst herrührt:

$$B = H + 4\pi I \quad (25)$$

I stellt hierbei die Magnetisierung dar.

Das Verhältnis B/H (magnetische Permeabilität) ist dann wie folgt definiert:

$$\frac{B}{H} = 1 + 4\pi \left(\frac{I}{H} \right) = 1 + 4\pi\chi \quad (26)$$

χ repräsentiert hierbei die magnetische Suszeptibilität ($\chi \equiv \chi_v$). Die magnetische Suszeptibilität eines Stoffes wird in der Regel nicht bezüglich seines Volumens, sondern bezüglich seines Molekulargewichtes angegeben. Die sogenannte Molsuszeptibilität ist dann wie folgt definiert:

$$\chi_{mol} = \frac{\chi M}{\rho} \quad (27)$$

M entspricht dem Molekulargewicht [g / mol] und ρ der Dichte [g / cm³] der betreffenden Verbindung. Die auf Kraftwirkungen beruhenden Meßmethoden zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität finden bereits breite Anwendung. Zu nennen seien hier die klassischen Methoden nach *Gouy* [64], *Quincke* [65, 66] und *Faraday - Curie* [67 - 70]. Bei diesen wird mit einer Waage die Kraft gemessen, mit der die zu untersuchende Probe in ein Magnetfeld hineingezogen (bzw. herausgedrückt) wird. Weiter seien die Induktionsmethoden nach *Broersma* [71] und *Foner* [72] erwähnt. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein SQUID - Magnetometer [73, 74] verwendet (vgl. Kapitel 5).

4.2 Magnetische Eigenschaften der Materie

Die magnetischen Eigenschaften der Materie lassen sich aufgrund der Temperatur- und Magnetfeldstärkeabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ in verschiedene Gruppen einteilen.

χ ist weder von der Temperatur noch von der Magnetfeldstärke abhängig

Diamagnetismus: Der Diamagnetismus ist eine allgemeine Eigenschaft der Materie. Er tritt bei allen Stoffen in Erscheinung, bei denen sich die magnetischen Felder der permanenten atomaren Kreisströme innerhalb jedes Atoms gegenseitig aufheben (Elektronenpaarung). Zusätzliche atomare Ringströme werden durch Induktion beim Einschalten des Magnetfeldes hervorgerufen. Die Richtung des induzierten Magnetfeldes ist der Stromrichtung in der Spule

entgegengesetzt (Lenzsche Regel). Der Wert für χ ist daher negativ ($\chi < 0$). In inhomogenen Magnetfeldern erfahren diamagnetische Stoffe Kräfte in Richtung abnehmender Feldstärke.

χ ist temperaturabhängig und nahezu unabhängig von der Magnetfeldstärke

Paramagnetismus: Die permanenten magnetischen Momente (ungepaarte Elektronen) erfahren im Magnetfeld eine Ausrichtung derart, daß ihre Richtung mit der Richtung des felderzeugenden Spulenstroms übereinstimmt. Diese Ausrichtung erzeugt eine zusätzliche magnetische Induktion parallel zum angelegten Magnetfeld; der Wert für die Suszeptibilität χ ist daher positiv ($\chi > 0$). Paramagnetische Stoffe erfahren in inhomogenen Magnetfeldern Kräfte in Richtung wachsender Feldstärke. Häufig kann die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität durch das Curie - Gesetz beschrieben werden:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (28)$$

C = Curie - Konstante; T = absolute Temperatur

Paramagnetisches Verhalten ist, wie eingangs erwähnt, auf ungepaarte Elektronen zurückzuführen. Bei Lanthanidverbindungen kann oftmals die Anzahl der ungepaarten 4 f - Elektronen aus der gemessenen magnetischen Suszeptibilität über das im folgenden skizzierte Verfahren ermittelt werden. Experimentell wird das sogenannte effektive magnetische Moment μ_{eff} bzw. magnetische Moment μ bestimmt:

$$\mu_{\text{eff}}(\text{exp}) = \frac{\mu}{\mu_B} = 2,828 \sqrt{\chi_{\text{mol}} T} \quad (29)$$

Ist der Russell - Saunders - Term $^{2S+1}L_J$ für den Grundzustand des entsprechenden Lanthanidions bekannt, so kann μ_{eff} unter Verwendung der Quantenzahlen S, L und J mit der Hundschen Formel

$$\mu_{\text{eff}}(\text{theo}) = g\sqrt{J(J+1)} \quad (30)$$

bei bekanntem Landéfaktor g

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (31)$$

berechnet werden.

χ ist temperatur - und feldstärkeabhängig

Dies ist immer dann der Fall, wenn die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten dominierend ist. Diese Wechselwirkung hat unterhalb einer Ordnungstemperatur eine spontane Ausrichtung aller Momente entweder parallel zueinander (Ferromagnetismus) oder antiparallel zueinander (Ferri- und Antiferromagnetismus) zur Folge. Kompliziertere Spinstrukturen seien hier unerwähnt.

Ferromagnetismus: Unterhalb einer bestimmten Temperatur T_C , der ferromagnetischen Curie - Temperatur, sind alle permanenten magnetischen Momente weitgehend parallel ausgerichtet. Oberhalb von T_C folgt die Suszeptibilität der Beziehung

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (32)$$

T = absolute Temperatur; Θ = paramagnetische Curie - Temperatur

und zeigt paramagnetisches Verhalten. Eisen, Cobalt und Nickel sind klassische Beispiele für ferromagnetische Stoffe.

Ferrimagnetismus: Die permanenten magnetischen Suszeptibilitäten sind paarweise entgegengesetzt ausgerichtet und von verschiedener Größe. Es verbleibt eine resultierende spontane Magnetisierung. Einige Beispiele für ferrimagnetische Stoffe sind: Ferrite (MFe_2O_4 , $M = Fe^{2+}, Ni^{2+}$ etc.), Lanthanid - Granate ($Ln_3M_5O_{12}$ mit $M = Fe^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}$ etc.) sowie Lanthanid - Perowskite ($LnMO_3$, $M =$ dreiwertige Metallkationen). Die starke Temperatur - und Feldstärkeabhängigkeit ähnelt der des Ferromagnetismus.

Antiferromagnetismus: Die permanenten magnetischen Momente unterliegen unterhalb einer bestimmten Temperatur T_N , der antiferromagnetischen Néel - Temperatur, einer antiparallelen Ausrichtung. MnO und MnF_2 sind Beispiele für antiferromagnetische Stoffe. Oberhalb von T_N gehorcht die Suszeptibilität der folgenden Beziehung:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (33)$$

T = absolute Temperatur; Θ = paramagnetische Néel - Temperatur

Sie zeigt paramagnetisches Verhalten. Unterhalb von T_N sinkt der Wert für χ mit fallender Temperatur.

4.3 Interpretation der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen mit Hilfe des Angular - Overlap - Modells (AOM)

4.3.1 Einleitung

Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität läßt sich im einfachsten Falle durch das *Curiesche Gesetz* (28) beschreiben. Wäre dieses Gesetz streng gültig, so müßte das effektive magnetische Moment μ_{eff} jedoch temperaturunabhängig sein. Im allgemeinen Fall ist μ_{eff} aber temperaturabhängig, d. h. das Curiesche Gesetz ist nur eine Näherung für das temperaturabhängige magnetische Verhalten von Stoffen. Ist man aber an exakten Ausdrücken der Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität interessiert, so muß die elektronische Struktur des Grundzustands bekannt sein. Das bedeutet, daß Zustandsfunktionen mit zugehörigen Zustandsenergien und Entartungsgraden berechnet werden müssen. Dieses Problem kann mit Hilfe der Schrödinger - Gleichung

$$\mathbf{H} \Psi = E \Psi \quad (34)$$

gelöst werden. In Gleichung (34) steht \mathbf{H} für einen dem speziellen Problem angepaßten Hamilton - Operator, ψ für die Zustandsfunktionen und E für die Zustandsenergien. In Lanthanoidionen sind mit Ausnahme von Lu^{3+} alle Schalen bis auf die 4 f - Unterschale vollständig mit Elektronen besetzt. Man kann sie daher als Systeme auffassen, die sich jeweils aus einem Atomkern mit der effektiven Kernladung $+Z \cdot e$ und aus N 4 f - Elektronen zusammensetzen. Der Hamiltonoperator eines Lanthanoidions, das sich im Kristallfeld befindet, kann wie folgt geschrieben werden:

$$\mathbf{H} = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_i^N \frac{Z \cdot e^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i^N \xi(r_i) s_i \cdot l_i + V_{\text{AOM}} \quad (35)$$

Die einzelnen Terme des Hamiltonoperators repräsentieren, von links nach rechts gelesen, die folgenden Energiegrößen:

1. die kinetische Energie des i - ten 4 f - Elektrons,
2. die potentielle Energie des i - ten 4 f - Elektrons im Rumpffeld des Zentralions, wobei r_i der Kernabstand des i - ten 4 f - Elektrons ist,
3. die Energie der Coulomb - Wechselwirkung zwischen i - tem und j - tem 4 f - Elektron,
4. die Spin - Bahn - Kopplungsenergie des i - ten 4 f - Elektrons,
5. das Kristallfeldpotential.

Die Lösung der Schrödinger - Gleichung (Gl. (34)) mit dem Hamiltonoperator \mathbf{H} ergibt die Zustandsenergien und -funktionen, die für die Berechnung der magnetischen Suszeptibilität benötigt werden. Den Magnetfeldeinfluß auf die Zustandsenergien kann man dadurch berücksichtigen, daß man den Magnetfeldoperator \mathbf{H}_M im Rahmen einer Störungsrechnung als Störoperator verwendet. Für \mathbf{H}_M gilt die folgende Beziehung:

$$\mathbf{H}_M = \boldsymbol{\mu} \vec{H} = \mu_B \vec{H} \cdot (\mathbf{l} + 2\mathbf{s}) \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \vec{H} &= \text{Magnetfeldstärke} \\ \boldsymbol{\mu} &= \text{Operator für das magnetische Moment} \\ \mu_B &= \text{Bohrsches Magneton} \\ \mathbf{l} &= \text{Bahndrehimpulsoperator} \\ \mathbf{s} &= \text{Spinoperator} \end{aligned}$$

Allgemein kann für die Energie eines beliebigen Zustandes (Index i) eine Potenzreihe als Funktion von H ($|\vec{H}| = H$) angesetzt werden:

$$E_i = E_i^{(0)} + H E_i^{(1)} + H^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (37)$$

Meist sind die Glieder zweiten und höheren Grades von H vernachlässigbar. Für die Suszeptibilität erhält man dann:

$$\chi_{\text{mol}} = N_L \sum \frac{E_i^{(1)}}{kT} \quad (38)$$

und mit

$$E_i^{(1)} = -\boldsymbol{\mu}_B \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{m}_J \quad (39)$$

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{N_L \cdot \mu_B^2 \cdot g^2 \cdot J(J+1)}{3kT} \quad (40)$$

In diesem Fall ist die berechnete Suszeptibilität unabhängig von der Feldstärke, jedoch abhängig von der Temperatur. Bei sehr starken Magnetfeldern aber ist eine Feldstärkeabhängigkeit zu beobachten. Dieser kann durch Berücksichtigung der Glieder zweiten und höheren Grades von H in Gleichung (37) Rechnung getragen werden. Im Falle von Systemen mit geringer Multiplettaufspaltung ist die Wechselwirkung zwischen dem Grundzustand und den nächsthöheren Zuständen in die Berechnungen mit einzubeziehen. In Gleichung (37) kann das Glied zweiten Grades von H nicht mehr ohne weiteres vernachlässigt werden. Unter der Voraussetzung, daß Austauschwechselwirkungen zwischen den magnetischen Ionen zu vernachlässigen sind, wird nun die Suszeptibilität durch Bildung eines statistischen Mittelwerts über alle besetzten Zustände unter Zugrundelegung der Boltzmann - Verteilung erhalten. Für ein magnetisch isotropes System gilt:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{I}{H} = N_L \frac{\sum_i \left[\frac{(E_i^{(1)})^2}{kT} - 2E_i^{(2)} \right] \cdot e^{-\frac{E_i^{(0)}}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i^{(0)}}{kT}}} \quad (41)$$

- I = Magnetisierung
 N_L = Loschmidtsche Zahl
 $E_i^{(0)}$ = Zustandsenergie ohne Magnetfeld
 $E_i^{(1)}$ = Koeffizient der Zeeman - Energie 1. Ordnung
 $E_i^{(2)}$ = Koeffizient der Zeeman - Energie 2. Ordnung

Zusätzlich zum temperaturabhängigen Paramagnetismus tritt ein temperaturunabhängiger Beitrag auf. Die Werte der Koeffizienten werden aus einer Störungsrechnung erhalten. Im allgemeinen wird die Entartung eines Zustandes i durch Magnetfelder aufgehoben.

4.3.2 Das Angular - Overlap - Modell (AOM)

Die traditionelle Kristallfeldtheorie [75] ist eine rein elektrostatische Theorie. Im Rahmen der Kristallfeldtheorie bleiben kovalente Bindungsanteile zwischen Zentralion und Ligand daher unberücksichtigt. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Zentralion - Ligand - Wechselwirkung global betrachtet wird, d. h. alle Liganden werden zu einem elektrischen Feld zusammengefaßt. Der Einfluß niedersymmetrischer Felder kann daher nur unter Zuhilfenahme vieler Parameter beschrieben werden. Mit Hilfe des Angular - Overlap - Modells können diese Nachteile überwunden werden.

Das Angular - Overlap - Modell wurde von *Yamatera*, [76, 77] *McClure*, [78] *Schäffer* [79, 80] und *Jørgensen* [80] entwickelt. Es handelt sich um ein semi - empirisches Molekül-orbitalmodell, das auf den folgenden Annahmen basiert:

Die Energieänderung $\Delta E_j(l)$, die ein bestimmtes Zentralion - l - Orbital ($l = s, p, d, \dots$) durch Wechselwirkungen mit den Orbitalen eines Liganden j erfährt, ist durch die Gleichung

$$\Delta E_j(l) = F_j^2(l, \sigma) e_j(\sigma) + F_j^2(l, \pi_x) e_j(\pi_x) + F_j^2(l, \pi_y) e_j(\pi_y) + \dots \quad (42)$$

gegeben. $F_j(l, \lambda)$ steht für den winkelabhängigen Anteil (hierauf ist der Name AOM begründet) am maximalen Überlappungsintegral $S_j(l, \lambda)_{\text{max}}$ von dem Zentralion - l - Orbital bezüglich einer λ - Bindung zum Liganden j ($\lambda = \sigma, \pi, \delta, \dots$) bei gegebenem Abstand. Bei den Größen $e_j(\lambda)$ handelt es sich um empirische Parameter, die die Energieänderung $\Delta E_j(l, \lambda)$ für den Grenzfall maximaler Überlappung angeben.

Unter der Voraussetzung, daß keine gegenseitige Beeinflussung der Liganden vorliegt, setzt sich der Gesamteinfluß aller Liganden additiv aus den einzelnen Zentralion - Ligand - Wechselwirkungen zusammen:

$$\Delta E(l) = \sum_{j,\lambda} \Delta E_j(l,\lambda) \quad (43)$$

Die wesentlichen Vorteile des AOM liegen also darin begründet, daß sich die Gesamtwechselwirkung erstens als Summe einzelner, unabhängiger Zentralion - Ligand - Wechselwirkungen betrachten läßt und zweitens, daß die Wechselwirkungen mit einem bestimmten Liganden j in σ , π , δ , ... Anteile zerlegt werden können.

4.3.3 Rechenprogramme

4.3.3.1 Das Rechenprogramm *SURGEV*

Die Berechnungen der Kristallfeldniveaus einschließlich der magnetischen Suszeptibilitätswerte wurden mit dem Programmsystem *SURGEV* von *Urland* [81] durchgeführt. Eine detaillierte Auflistung der Startwerte für die Rechnungen der untersuchten Systeme, wie z. B. die Elektron - Elektron - Wechselwirkungsparameter, die Parameter für die Spin - Bahn - Kopplung und der AOM - Parameter e_σ und e_π für die einzelnen Liganden sind in den entsprechenden Abschnitten (vgl. Tabellen 26 - 30, 32) wiedergegeben.

4.3.3.2 Das Rechenprogramm *SPIRAL*

Die mit dem Rechenprogramm *SURGEV* erhaltenen Suszeptibilitätswerte wurden mit den gemessenen Daten mit Hilfe von Anpassungsrechnungen verglichen. Ähnlich wie bei der Verfahrensweise in der Röntgenstrukturanalyse, bei der die Güte der Strukturbestimmung anhand der Übereinstimmung beobachteter und berechneter Strukturfaktoren angegeben wird, dienten bei den durchgeführten magnetischen Untersuchungen experimentell bestimmte Suszeptibilitätsdaten als Vorgaben für den Vergleich mit berechneten Werten, die aus den Ergebnissen ligandenfeldtheoretischer Untersuchungen erhalten wurden. Für die Anpassungsrechnungen an beobachtete Meßdaten ist ein Programm entwickelt worden, das auf dem Spiral - Algorithmus von *Jones* [82] basiert. Die AOM - Parameter e_σ und e_π fungieren hierbei als sogenannte „Fitparameter“. Die Güte der Übereinstimmung wird durch einen Faktor R charakterisiert, dessen Definition im folgenden angegeben ist: [83]

$$R = \sqrt{\frac{w_0}{n}} \cdot 100 \% \quad (44)$$

$$w_0 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{(\chi_{\text{ber}}(i) - \chi_{\text{beob}}(i))}{\chi_{\text{beob}}(i)} \right]^2 \quad (45)$$

- n = Zahl der gemessenen Suszeptibilitätsdaten
 χ_{ber} = berechnete Suszeptibilitätswerte
 χ_{beob} = beobachtete Suszeptibilitätswerte

Hierbei stellt w_0 einen Ausgangswert dar, der aus einem ersten Vergleich der beobachteten mit den berechneten Daten resultiert. Im Rahmen der Anpassung werden bei dem Spiral - Algorithmus die Werte w_0 durch w_n ersetzt. Sobald Werte w_n auffindbar sind, für die $w_n \leq w_0$ gilt, wird die Anpassungsrechnung beendet und der zugehörige Gütefaktor ermittelt.

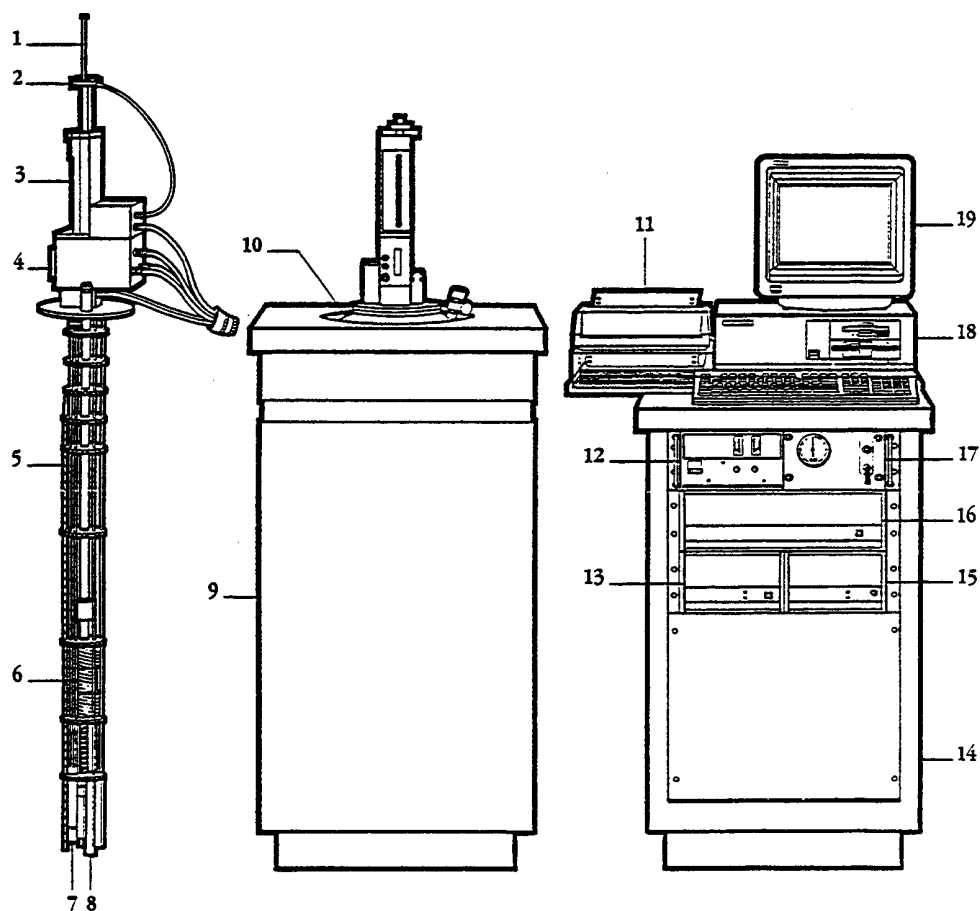
4.3.3.3 Das Korrekturprogramm *Dansy*

Bei der Messung mit dem SQUID - Magnetometer wird das magnetische Moment μ einer Probe erfaßt. Die Rohdaten werden in Einheiten von emu (electromagnetic unit) ausgegeben; es gilt: $\text{emu} = \text{cm}^3 \text{ Oe}$. Die Berechnung korrigierter Suszeptibilitätsdaten χ_g , χ_{mol} sowie des magnetischen Moments μ in Einheiten des nichtrationalen CGS - EMU - Systems (s. Tabelle 3) erfolgte mit Hilfe des Programms *Dansy* [84]. Dieses Programm ermöglicht eine diamagnetische Korrektur des Leerköchers in Form einer allgemeingültigen, empirisch ermittelten Korrekturfunktion. Außerdem werden die diamagnetischen Beiträge, von allen die Verbindung aufbauenden Ionen, durch tabellierte Werte nach *Selwood* korrigiert [85].

5 Das SQUID – Magnetometer

5.1 Gerätebeschreibung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen der magnetischen Suszeptibilität an Pulvern wurden mit einem SQUID - Magnetometer (Superconducting Quantum Interferenz Device; Gerät: MPMS5, Firma Quantum Design, San Diego) durchgeführt, dessen Aufbau in Abbildung 1 wiedergegeben ist:



- | | | |
|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 1. Probenstab | 8. Kapsel mit SQUID-Sensor | 14. Konsolenkorpus |
| 2. Probendrehvorrichtung | 9. Korpus für den Dewar | 15. Stromverteilungseinheit |
| 3. Schleusenkammer mit Probe | 10. Dewar | 16. MPMS 1822 |
| 4. Schrittmotor | 11. HP-Thinkjet-Drucker | Kontrolleinheit |
| 5. Sensor für den Heliumfüllstand | 12. Stromversorgung für den | 17. Gas/Magnet-Kontrolleinheit |
| 6. Solenoid | Magneten | 18. HP-Vectra-Computer |
| 7. Impedanzheizung zur Steuerung | 13. MPMS 1802 | 19. HP-Monitor |
| des Heliumflusses | Temperaturkontrollregler | |

Abbildung 1: Systemkomponenten des SQUID - Magnetometers

Die wichtigsten Baugruppen des SQUID - Magnetometers werden im folgenden kurz vorgestellt. Danach erfolgt eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise.

Der Meßstand in Abbildung 1 kann in zwei Systemeinheiten unterteilt werden:

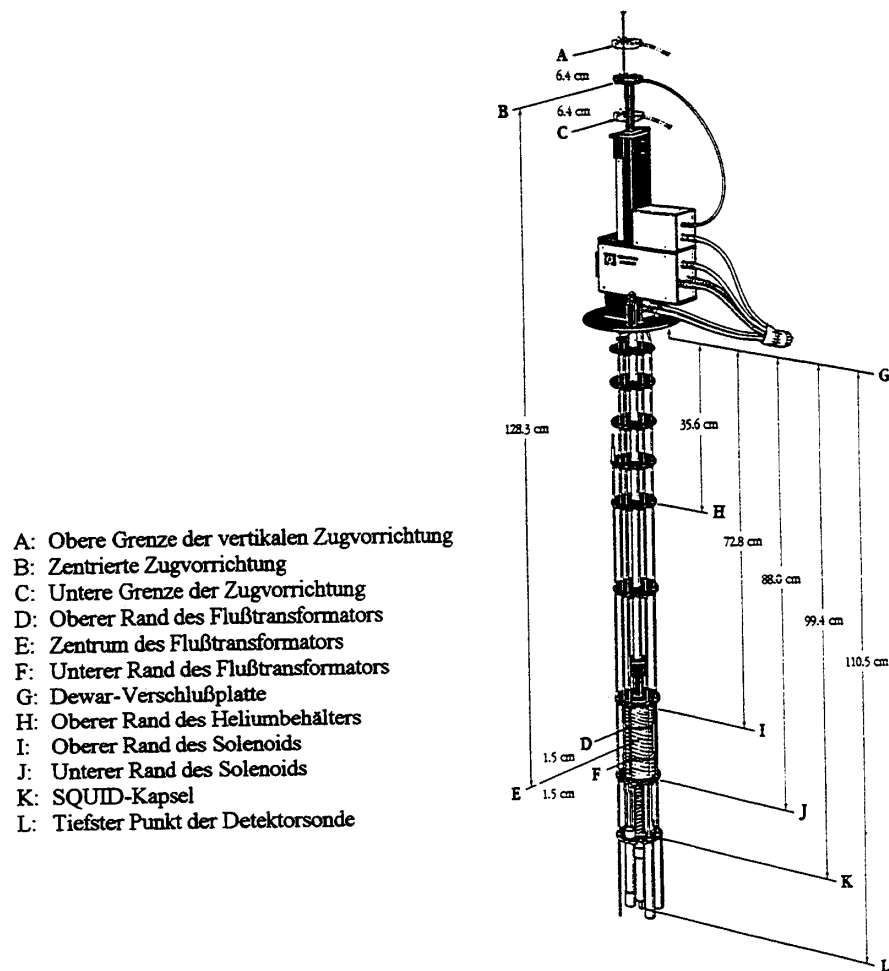
5.1.1 Kontroll - und Steuereinheit:

- a) HP - Vectra - Computer mit installiertem MPMS - Control - System - Software - Paket. Sämtliche Operationen werden über diese Zentraleinheit eingegeben und überwacht.
- b) Elektronisches Steuergerät MPMS 1822. Dieses Element ist für die Steuerung des supraleitenden 5,5 - Tesla - Magneten und die optimale Anpassung (Tuning) des SQUID - Sensors verantwortlich. Nach jedem erneuten Einkühlvorgang findet eine Kalibrierung des Sensors statt; die Steuerung erfolgt zentral über diese Baueinheit. Folgende Funktionen verlaufen ebenfalls über dieses Systemelement: Datensammlung, Datenweiterverarbeitung, Schrittmotorsteuerung des Probenhalters, Relais - und Ventilüberwachung sowie die Verwaltung von Temperaturprogrammen und Schaltprozeduren.
- c) Elektronisches Steuergerät MPMS 1802. Diese Systemkomponente besteht aus einer hochempfindlichen Temperatur - Meßbrücke mit zahlreichen temperatursensitiven Widerständen und ist verantwortlich für die Kontrolle verschiedener Temperatursensoren.
- d) Vakuumpumpe
- e) Gaskontrollsysteme
- f) Transformator für die Stromversorgung des Magneten (Solenoids).

5.1.2 Meßeinheit:

- a) Helium - Dewar mit einem Fassungsvermögen von 55 l flüssigem Helium. Je nach Meßverfahren liegt der Verbrauch zwischen 7 und 10 Liter pro Tag.
- b) MPMS - Detektorsonde mit integriertem Temperatur - Kontrollmodul, supraleitendem Niobmagneten und SQUID - Sensor.
- c) Schrittmotor mit Mechanik für den Probentransport.
- d) Probenstab aus Bimetall.

Die MPMS - Detektorsonde (Abbildung 2) ist fest in den Helium - Dewar installiert und taucht bei voller Heliumfüllung bis zur Höhe H in Helium ein. Das Helium hält die supraleitenden Niob-Bestandteile (Solenoid, Flußtransformator, Isolationstransformator und SQUID - Sensor) auf einer Betriebstemperatur von 4,2 K (Sprungtemperatur des verwendeten Niobs: 9,2 K). Der Probenraum befindet sich im Inneren des Solenoiden in der Achse der Detektorsonde und ist vom Dewarraum vollständig isoliert.



- A: Obere Grenze der vertikalen Zugvorrichtung
- B: Zentrierte Zugvorrichtung
- C: Untere Grenze der Zugvorrichtung
- D: Oberer Rand des Flußtransformators
- E: Zentrum des Flußtransformators
- F: Unterer Rand des Flußtransformators
- G: Dewar-Verschlußplatte
- H: Oberer Rand des Heliumbehälters
- I: Oberer Rand des Solenoids
- J: Unterer Rand des Solenoids
- K: SQUID-Kapsel
- L: Tiefster Punkt der Detektorsonde

Abbildung 2: MPMS - Detektorsonde

Der Bereich der Detektorsonde, in welchem der Meßvorgang stattfindet, befindet sich im Solenoiden (vgl. auch Abbildung 3). Die Sensorwicklung (Flußtransformator) ist dabei im Zentrum des Solenoids lokalisiert. Am Ort der Meßpunktaufnahme entsteht dadurch ein nahezu vollständig homogenes Magnetfeld. Neben Schaltelementen besteht der Flußtransformator im wesentlichen aus einer Detektorspule mit einem supraleitenden Draht aus Niob und vier entgegengesetzt gerichteten Wicklungen.

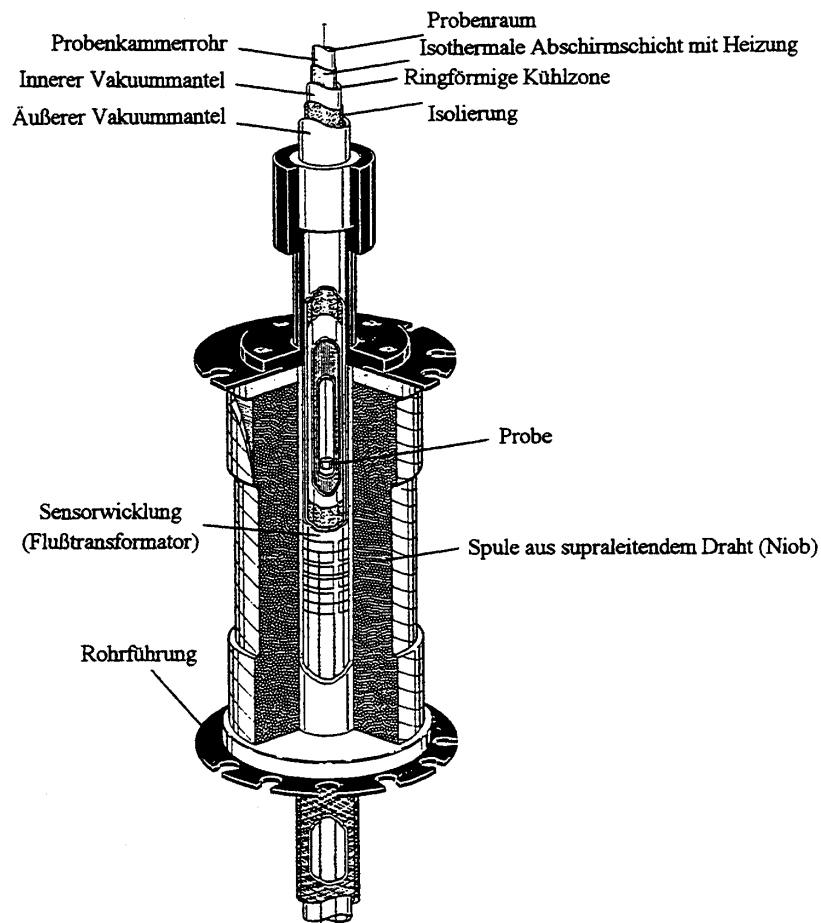


Abbildung 3: Schematische Darstellung der supraleitenden Magnetspule (Solenoid)

Ein mittels Impedanzheizung steuerbares Heliumventil sorgt für einen dosierten Heliumstrom in der Probenkammer (Abbildung 4). Eine weitere Gasheizung und eine Probenkammerheizung ermöglichen die Einstellung von Temperaturen zwischen 4,2 K und 400 K mit einer Genauigkeit von 0,01 K im Probenraum. Die gute Wärmeübertragungskapazität des Heliums ermöglicht einen raschen Wärmeübergang vom Gasstrom auf die Probe. Wird die Einstellung von Arbeitstemperaturen unter 4,2 K gewünscht, so muß zunächst das Helium - Reservoir bei geöffneter Impedanz gefüllt werden. Die minimale Betriebstemperatur von 1,7 K kann durch Abpumpen des flüssigen Heliums aus dem Reservoir mit Hilfe der Vakuumpumpe erreicht werden.

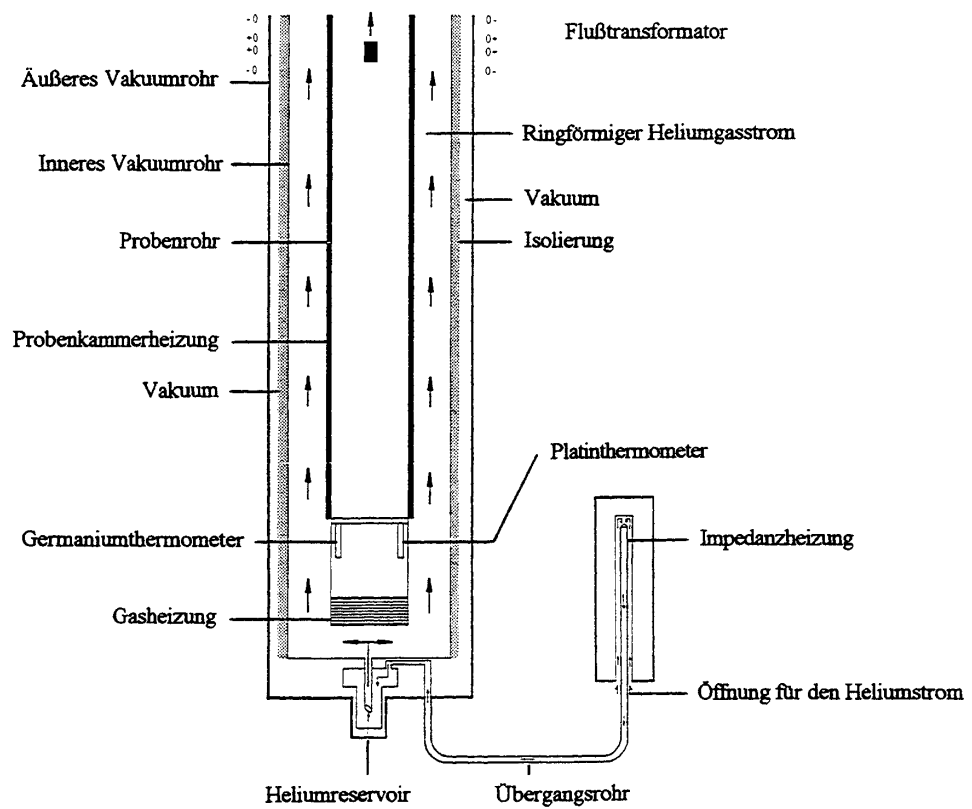


Abbildung 4: Heliumversorgung des Probenraumes

5.2 Meßtechnik

5.2.1 Probenvorbereitung und Funktionsprinzip der Signalaufnahme

Die polykristallinen Proben der zu untersuchenden Substanzen wurden unter Argonatmosphäre in einer „glove - box“ folgendermaßen präpariert: Je nach zu untersuchendem System wurden Substanzmengen zwischen 8,00 und 25,00 mg exakt in Gelatine-kapseln (5 mm Durchmesser, 15 mm Höhe) eingewogen. Die pulverisierten Proben wurden mit exakt ausgewogener konventioneller Haushaltswatte (ca. 8 mg) in der Kapsel fixiert. Die Gelatine-kapseln wurden zwischen Baumwollfäden in einem konventionellen Führungs-röhrchen aus Kunststoff eingespannt. Um einen Luftkontakt zu vermeiden, wurden die so vorbereiteten Proben in argongefüllten Duranglastransportgefäßen sofort nach der Präparation in das Magnetometer überführt. Dazu wurden die Führungs-röhrchen mit *tesafilm*[®] am unteren Ende des Probenstabs befestigt und durch eine evakuierte und mehrfach mit Helium gespülte Schleuse in den Probenraum des Magnetometers eingebracht, wo eine anschließende Justierung durchgeführt wurde (s.u.).

Die Rohdatenausgabe erfolgt in Einheiten von emu („electromagnetic unit“). Diese Rohdaten sind bezüglich der Matrix, die aus Führungsrohr, Baumwollfaden, Gelatine-kapsel und Watte besteht, zu korrigieren. Das Moment der jeweiligen Matrix wurde durch „Leermessungen“ als Funktion von Temperatur und Magnetfeldstärke bestimmt und in Form von Korrekturfunktionen erfaßt. Die Aufarbeitung der Rohdaten erfolgte mit dem Programm *Dansy* (vgl. Kapitel 4.3.3.3).

Die Arretierung der Kapsel in dem Führungs-röhrchen erfolgt derart, daß die Probe nach Einführung des Probenstabes in die Detektorsonde in der Mitte der Detektorspulen lokalisiert ist (Abbildung 5). Die Feinjustierung der Probe im Flußtransformator wird dadurch erreicht, daß der Probenstab je nach Stärke des magnetischen Momentes der Probe mehrere Male durch die Detektorspulen gezogen wird. Die abgegriffene Spannung wird in Abhängigkeit vom Ort im Probenraum gemessen. Die Probe ist in den Detektorspulen ideal positioniert, wenn sich das Maximum der detektierten Spannung im Ordinatenursprung befindet. Treten Dejustierungen ein, so kann die Differenz zur Idealposition bestimmt und durch Änderung der Probenposition mittels Schrittmotorsteuerung korrigiert werden. Die Wiederholung des Meßvorgangs und anschließende Nachjustierung gewährleistet eine exakte Positionierung der Probe in den Spulen.

Die Detektorspulen (Flußtransformator) werden zum Zeitpunkt der Meßpunktaufnahme von einem homogenen äußeren Magnetfeld durchsetzt. Das angelegte Magnetfeld induziert im Flußtransformator einen Abschirmstrom, der entsprechend der Lenzschen Regel so gerichtet ist, daß er das ursächliche Feld zu kompensieren trachtet. Das durch den Solenoid erzeugte Magnetfeld hat weiterhin eine Magnetisierung der Probe zur Folge. Das Feld der Probe ist entweder parallel (paramagnetische Probe) oder antiparallel (diamagnetische Probe) zum äußeren Feld gerichtet. Im sensiblen Bereich des Flußtransformators werden infolge des Störfeldes der Probe durch das Eindringen von magnetischem Fluß in einem bestimmten Bereich der Spule zusätzliche Abschirmströme induziert, die je nach Richtung des Störfeldes den ursprünglichen Induktionsstrom verstärken oder abschwächen. Da der Gesamtfluß in der supraleitenden Schleife konstant bleiben muß, treten in anderen Regionen der Spule entsprechende Flußvariationen auf.

Die Kombination von zwei entgegengesetzt gewickelten Detektorspulen (Abbildung 5) erlaubt mit dem Flußtransformator die Bestimmung des Magnetfeldgradienten. Insofern wird die beschriebene Anordnung auch als Gradiometer bezeichnet.

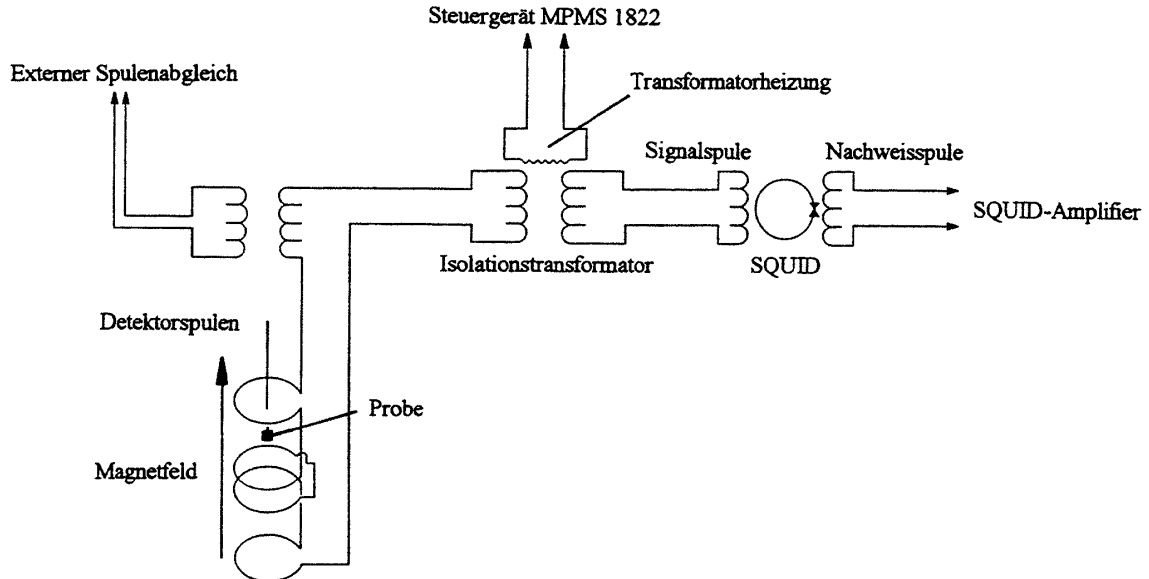


Abbildung 5: Schematischer Aufbau der supraleitenden Detektorspulen, Sensoren und Signalübertragungselemente im SQUID - Magnetometer

5.2.2 Funktionsweise des SQUID - Sensors

Der Isolationstransformator ermöglicht eine Trennung zwischen den abgegriffenen Spannungssignalen in den Detektorspulen und dem Stromkreislauf im eigentlichen SQUID - System. Nach jedem Meßvorgang erfolgt durch Temperaturerhöhung oberhalb der kritischen Temperatur T_c des Supraleiters ein erneuter Nullabgleich. Die gemessene Spannung ist ein Maß für die Feldänderung in dem Flußtransformator und wird auf die Signalspule des SQUID - Sensors übertragen. Der Sensor ist aus einem supraleitenden Ring mit einem Bereich schwacher Kopplung („weak link“), der durch zwei parallele *Josephson* - Kontakte (Isolierschicht aus z. B. Al_2O_3 oder normalleitendem NbO) realisiert ist, aufgebaut [86]:

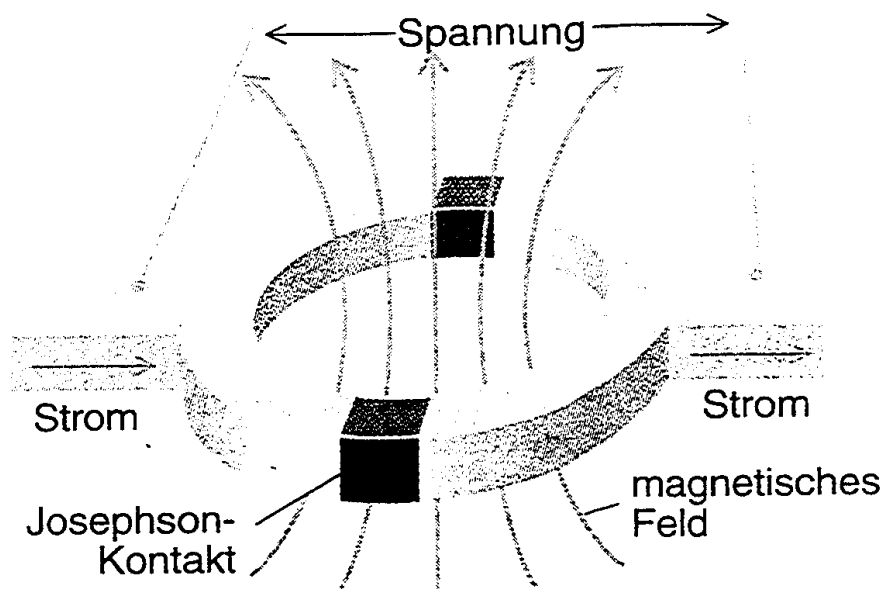


Abbildung 6: Schematischer Aufbau des SQUID - Sensors

Die ersten Experimente zur Flußquantisierung wurden bereits 1961 von zwei Arbeitsgruppen durchgeführt. Sowohl *Doll* und *Näbauer* [87] als auch *Deaver* und *Fairbank* [88] zeigten, daß in Supraleitern Dauerströme nur in diskreten Zuständen vorliegen können. Die Vermutung von *London* [89], daß der magnetische Fluß durch einen supraleitenden Ring nur in Vielfachen eines Flußquants (Fluxoids) Φ_0 mit $\Phi_0 = h / q \approx 2 \cdot 10^{-11} \text{ T} \cdot \text{cm}^2$ auftritt (Flußquantisierung), konnte experimentell bestätigt werden. Es wurde die Beziehung $q = 2e$ gefunden, wodurch die Existenz von Cooper - Paaren bestätigt wurde. Bereits 1962 wurde

von *Josephson* [90] im Rahmen einer theoretischen Arbeit vorausgesagt, daß alle Cooper - Paare in einem Supraleiter durch gemeinsame Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 beschreibbar sind, die in die sogenannte „verbotene Zone“ des nicht supraleitenden Kontaktes eintreten können:

$$\frac{\delta\Psi_1}{\delta t} = -\frac{i}{\hbar} E_1 \Psi_1 \quad (\text{Supraleiter I}) \quad (46)$$

$$\frac{\delta\Psi_2}{\delta t} = -\frac{i}{\hbar} E_2 \Psi_2 \quad (\text{Supraleiter II}) \quad (47)$$

Wählt man den Bereich der schwachen Kopplung hinreichend klein (z. B. Punktkontakt), so besteht die Möglichkeit einer Interferenz der zum Suprastrom zugehörigen Wellenfunktionen, die über eine Kopplungskonstante K miteinander verknüpft sind:

$$\frac{\delta\Psi_1}{\delta t} = -\frac{i}{\hbar} (E_1 \Psi_1 + K \Psi_2) \quad (48)$$

$$\frac{\delta\Psi_2}{\delta t} = -\frac{i}{\hbar} (E_2 \Psi_2 + K \Psi_1) \quad (49)$$

Dieser Strom erzeugt infolge der gemeinsamen Wellenfunktionen aller Cooper - Paare im Supraleiter ein gequanteltes Magnetfeld. Wird der magnetische Fluß durch den Ring kontinuierlich erhöht (z. B. durch den Einfluß eines äußeren Magnetfeldes, das einen Abschirmstrom in den Supraleitern hervorruft), so verändert dieses die Phasenbeziehung zwischen den Supraleitern. Die Phasendifferenz $\delta\phi$ zwischen dem Supraleiter I und dem Supraleiter II beeinflusst nach *Josephson* den Suprastrom durch den Kontakt gemäß:

$$I_s = I_{s,\max} \sin(\phi_2 - \phi_1) \quad (50)$$

$$\begin{aligned} I_{s,\max} &= \text{maximaler Josephson – Gleichstrom} \\ \phi_1, \phi_2 &= \text{Phasen der beiden durch die Isolierschicht getrennten Supraleiter} \end{aligned}$$

Die in dem Kontakt interferierenden Wellenfunktionen überlagern sich dahingehend, daß Intensitätsmaxima und -minima auftreten. Diese Überlagerung erzeugt ein Interferenzmuster, das dem beim beleuchteten Doppelspalt beobachteten Muster entspricht (Abbildung 7) [91, 92]. Von diesem analog zur Optik auftretenden Phänomen rührt der Name „SQUID“ (Superconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice) her. Anders als beim Doppelspalt schwingt im supraleitenden Ring jedoch nicht die Lichtintensität, sondern der Strom bei angelegtem Magnetfeld. Nach Abbildung 7 ist der Suprastrom bei der Feldstärke $H = 0$ Oe, d. h. bei

fehlendem Abschirmstrom, maximal. Wenn ein ganzzahliges Vielfaches des Flußquants durch den Kontakt tritt, ist der Suprastrom minimal:

$$I_s = I_{s,\max} \sin \left[\varphi_2 - \varphi_1 + 2 \pi \frac{\Phi_a}{\Phi_0} \right] \quad (51)$$

Φ_a = Magnetischer Fluß, der durch die Fläche des Josephson – Kontaktes eindringt

Φ_0 = elementares Flußquant

Also gibt die Schwingungsperiode gerade ein Flußquant an. Die besondere Bauweise des SQUID - Ringes gewährleistet, daß die kritische Feldstärke H_c deutlich gegenüber der eines Supraleiters ohne „weak link“ vermindert ist. In diesem Zusammenhang spricht man auch von einer Sensibilisierung des Supraleiters, da bereits sehr kleine Flüsse detektierbar sind. Das magnetische Moment als eigentliche physikalische Meßgröße ergibt sich aus der Summe aller gemessenen Schwingungsperioden.

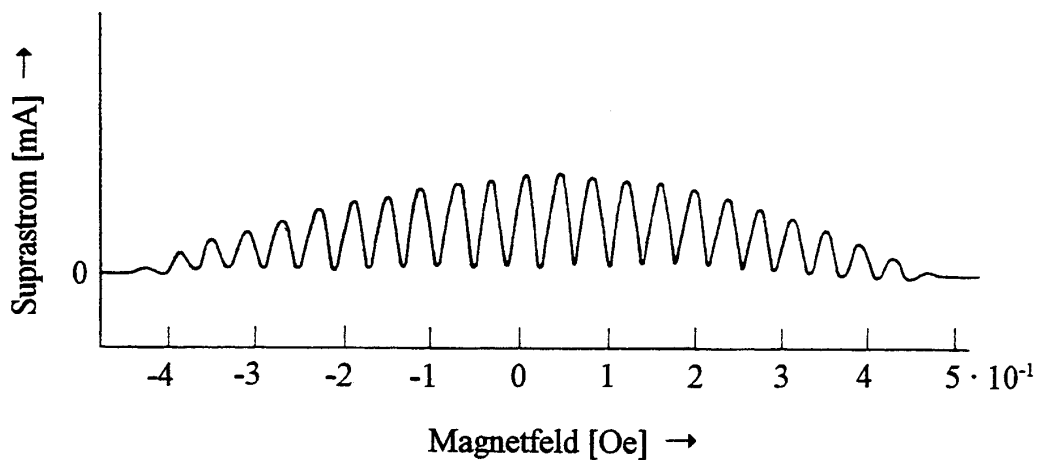


Abbildung 7: *Josephson* - Strom durch einen Doppelkontakt in Abhängigkeit von einem Magnetfeld (Registrierkurve). Der maximale Suprastrom liegt bei etwa 1 mA. Die Nullpunktverschiebung rührt von einem Störfeld her [93].

6 Synthese der komplexen Chloride $A_1LnCl_m(H_2O)_n$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden komplexe Chloride der allgemeinen Zusammensetzung $A_1LnCl_m(H_2O)_n$ durch Umsetzung von $LnCl_3 \cdot xH_2O$ ($Ln = Pr - Lu$) mit $ACl \cdot xH_2O$ ($A = \text{Dimethylammonium } [(CH_3)_2NH_2]^+$; Pyridinium $(C_5H_5NH)^+$) in alkoholischen Lösemitteln dargestellt.

6.1 Ausgangsstoffe

Zur Synthese des Pyridiniumchlorids wurde handelsübliches Pyridin frisch destilliert. Das Destillat wurde mit Wasser verdünnt und mit halbkonzentrierter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt. Beim Einengen dieser Lösung fielen weiße, sehr hygroskopische Kristalle von Pyridiniumchlorid $(C_5H_5NH)Cl$ aus, die aus Ethanol umkristallisiert und mit Aceton gewaschen wurden. Das Produkt wurde unter Argon aufbewahrt. Dimethylammoniumchlorid $[(CH_3)_2NH_2]Cl$ wurde von der Firma *Aldrich Chemie* bezogen und direkt eingesetzt.

Die Lanthanidtrichloridhydrate ($LnCl_3 \cdot xH_2O$, $x = 6 - 7$) wurden entweder durch Auflösen der entsprechenden Oxide in halbkonzentrierter Salzsäure und anschließendem Einengen der Lösungen erhalten, oder es wurden handelsübliche Lanthanidchloridhydrate eingesetzt.

6.2 Darstellung der komplexen Chloride $[(CH_3)_2NH_2][LnCl_4(H_2O)_2]$ ($Ln = Pr, Nd$), $[(CH_3)_2NH_2]_3[SmCl_6]$, $[(CH_3)_2NH_2]_4[LnCl_6]Cl$ und $(C_5H_5NH)_3TmCl_6$

Zur Synthese der komplexen Chloride der Lanthanide mit den jeweiligen organischen Kationen wurde das entsprechende Lanthanidchloridhydrat in einer Lösung aus gleichen Teilen Ethanol und 1 - Butanol vollständig gelöst und anschließend mit einer ethanolischen Lösung des organischen Chlorids versetzt. Diese Lösungen wurden mehrere Stunden bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend erfolgte eine Volumenreduktion mit Hilfe eines Rotationsverdampfers bei Wasserstrahlvakuum bis zur beginnenden Kristallisation. Die eingeeengten Lösungen wurden filtriert und in verschlossenen Glaskolben aufbewahrt. Nach mehreren Tagen fielen Kristalle aus, die sich als hygroskopisch erwiesen und nach kurzer Zeit an der Luft zerflossen.

Basierend auf früheren Arbeiten über komplexe Chloride der Lanthanide mit stickstoffhaltigen organischen Kationen [25 - 27, 29 - 31] wurden in dieser Arbeit zunächst alle Ansätze mit einem Molverhältnis von Dimethylammonium - bzw. Pyridiniumchlorid zu

Lanthanidchloridhydrat von 3:1 hergestellt. Im Laufe der präparativen Untersuchungen schien es sinnvoll, dieses Verhältnis von 1:1 bis 4:1 zu variieren.

Die komplexen Chloride von Praseodym und Neodym mit Dimethylammoniumchlorid kristallisieren bei einem Ansatzverhältnis von 3:1 in der Zusammensetzung $[(CH_3)_2NH_2][LnCl_4(H_2O)_2]$ ($Ln = Pr, Nd$) aus. Bei den komplexen Chloriden der schweren Lanthanide (Eu - Lu) erhält man bei allen Ansatzverhältnissen Kristalle der Zusammensetzung $[(CH_3)_2NH_2]_4[LnCl_6]Cl$ ($Ln = Eu - Lu$). Lediglich im Falle des Samariums hängt das erhaltene Produkt vom stöchiometrischen Verhältnis der eingesetzten Edukte ab. Bei einem Eduktmischungsverhältnis von 3:1 erhält man neben gut ausgebildeten Einkristallen der Zusammensetzung $[(CH_3)_2NH_2]_3[SmCl_6]$ auch noch Kristalle der Zusammensetzung $[(CH_3)_2NH_2]_4[SmCl_6]Cl$. Bei allen übrigen Ansatzvariationen erhält man ebenfalls beide Produkte. Selbst bei einem 1:1 Ansatz finden sich neben $[(CH_3)_2NH_2]_3[SmCl_6]$ immer noch geringe Anteile an $[(CH_3)_2NH_2]_4[SmCl_6]Cl$.

Das komplexe Chlorid von Thulium mit Pyridiniumchlorid kristallisiert bei einem Eduktverhältnis von 3:1 in der Zusammensetzung $(C_5H_5NH)_3[TmCl_6]$ aus.

Im Falle von $[(CH_3)_2NH_2][NdCl_4(H_2O)_2]$ und $[(CH_3)_2NH_2]_4[YbCl_6]Cl$ konnten gut ausgebildete Kristalle erhalten werden (vgl. Abbildungen 8 und 9).

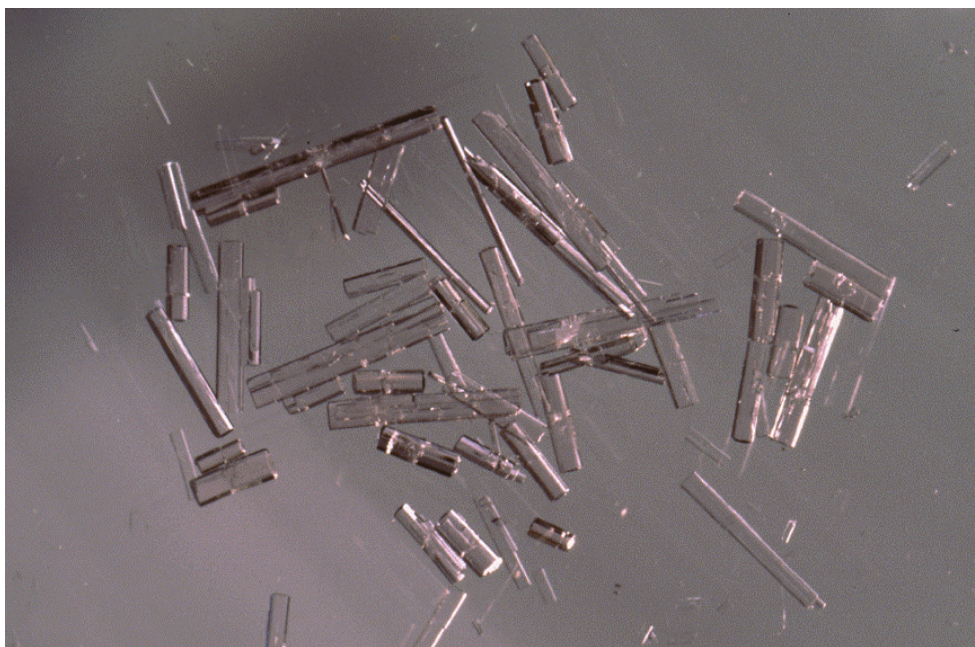


Abbildung 8: Kristalle von $[(CH_3)_2NH_2]_3[NdCl_4(H_2O)_2]$, Maßstab: — = 1 mm

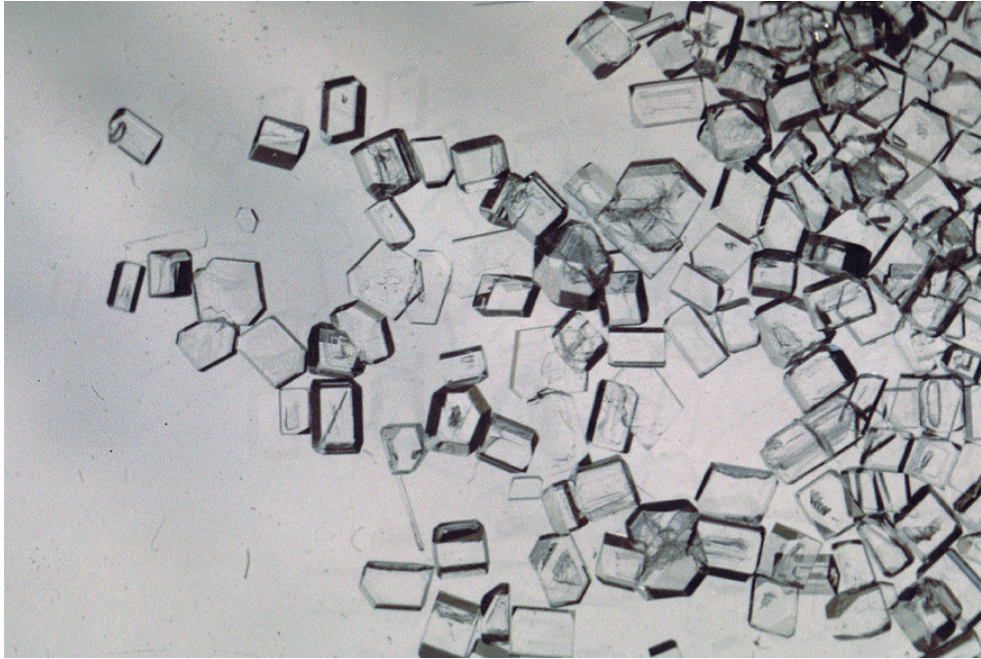


Abbildung 9: Kristalle von $[(CH_3)_2NH_2]_4[YbCl_6]Cl$, Maßstab: $\text{——} = 1 \text{ mm}$

6.3 Analytische Ergebnisse

Die analytischen Untersuchungen zur Bestimmung der Zusammensetzung der dargestellten Verbindungen erfolgten mit Hilfe der in Kapitel 2.3 beschriebenen Methoden. Die Ergebnisse der Analysen sind in den Tabellen 4 bis 6 aufgeführt.

Tabelle 4: Ergebnisse der analytischen Untersuchungen von $[(CH_3)_2NH_2][LnCl_4(H_2O)_2]$ (Ln = Pr, Nd)

Verbindung	Ln	Cl	H ₂ O
$[(CH_3)_2NH_2][PrCl_4(H_2O)_2]$			
gefunden (%)	37,9	39,3	9,6
berechnet (%)	38,6	38,9	9,9
$[(CH_3)_2NH_2][NdCl_4(H_2O)_2]$			
gefunden (%)	37,7	38,7	7,7
berechnet (%)	39,2	38,5	9,8

Tabelle 5: Ergebnisse der analytischen Untersuchungen von $[(CH_3)_2NH_2]_4[LnCl_6]Cl$
(Ln = Eu - Lu)

Verbindung	Ln	Cl
$[(CH_3)_2NH_2]_4[EuCl_6]Cl$		
gefunden (%)	27,2	44,1
berechnet (%)	26,0	42,5
$[(CH_3)_2NH_2]_4[GdCl_6]Cl$		
gefunden (%)	27,0	42,5
berechnet (%)	26,7	42,1
$[(CH_3)_2NH_2]_4[TbCl_6]Cl$		
gefunden (%)	26,8	43,1
berechnet (%)	26,9	42,0
$[(CH_3)_2NH_2]_4[DyCl_6]Cl$		
gefunden (%)	27,6	42,5
berechnet (%)	27,3	41,7
$[(CH_3)_2NH_2]_4[HoCl_6]Cl$		
gefunden (%)	27,2	41,9
berechnet (%)	27,6	41,5
$[(CH_3)_2NH_2]_4[ErCl_6]Cl$		
gefunden (%)	28,4	43,4
berechnet (%)	27,9	41,4
$[(CH_3)_2NH_2]_4[TmCl_6]Cl$		
gefunden (%)	29,8	42,4
berechnet (%)	28,1	41,3
$[(CH_3)_2NH_2]_4[YbCl_6]Cl$		
gefunden (%)	28,6	39,1
berechnet (%)	28,6	41,0
$[(CH_3)_2NH_2]_4[LuCl_6]Cl$		
gefunden (%)	29,4	42,7
berechnet (%)	28,8	40,9

Tabelle 6: Ergebnisse der analytischen Untersuchungen von $(C_5H_5NH)_3[TmCl_6]$

Verbindung	Ln	Cl
$(C_5H_5NH)_3[TmCl_6]$		
gefunden (%)	27,5	35,6
berechnet (%)	27,2	34,2

7 Röntgenographische Untersuchungen

7.1 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Ln = Pr, Nd)

7.1.1 Pulverdiffraktometeraufnahmen

Die von pulverisierten Kristallen der Titelverbindungen angefertigten Diffraktogramme lassen sich aufgrund von Einkristalldaten (vgl. Kapitel 7.1.2) orthorhombisch indizieren. Die identischen Reflexmuster beider Verbindungen weisen auf Isotypie hin. Anhand von 11 Reflexen wurde eine Gitterkonstantenverfeinerung durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 7 enthalten sind. Einzelheiten zur Gitterkonstantenverfeinerung sind in Anhang A tabelliert.

Tabelle 7: Gitterkonstanten für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Ln = Pr, Nd)

Ln	a [pm]	b [pm]	c [pm]
Pr	1797,6(8)	941,9(10)	1235,6(6)
Nd	1794,9(13)	937,6(12)	1235,1(8)

Abbildung 10 zeigt ein gemessenes und ein berechnetes Pulverdiffraktogramm für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. Die Intensität der gebeugten Strahlung ist gegen den Beugungswinkel 2θ aufgetragen.

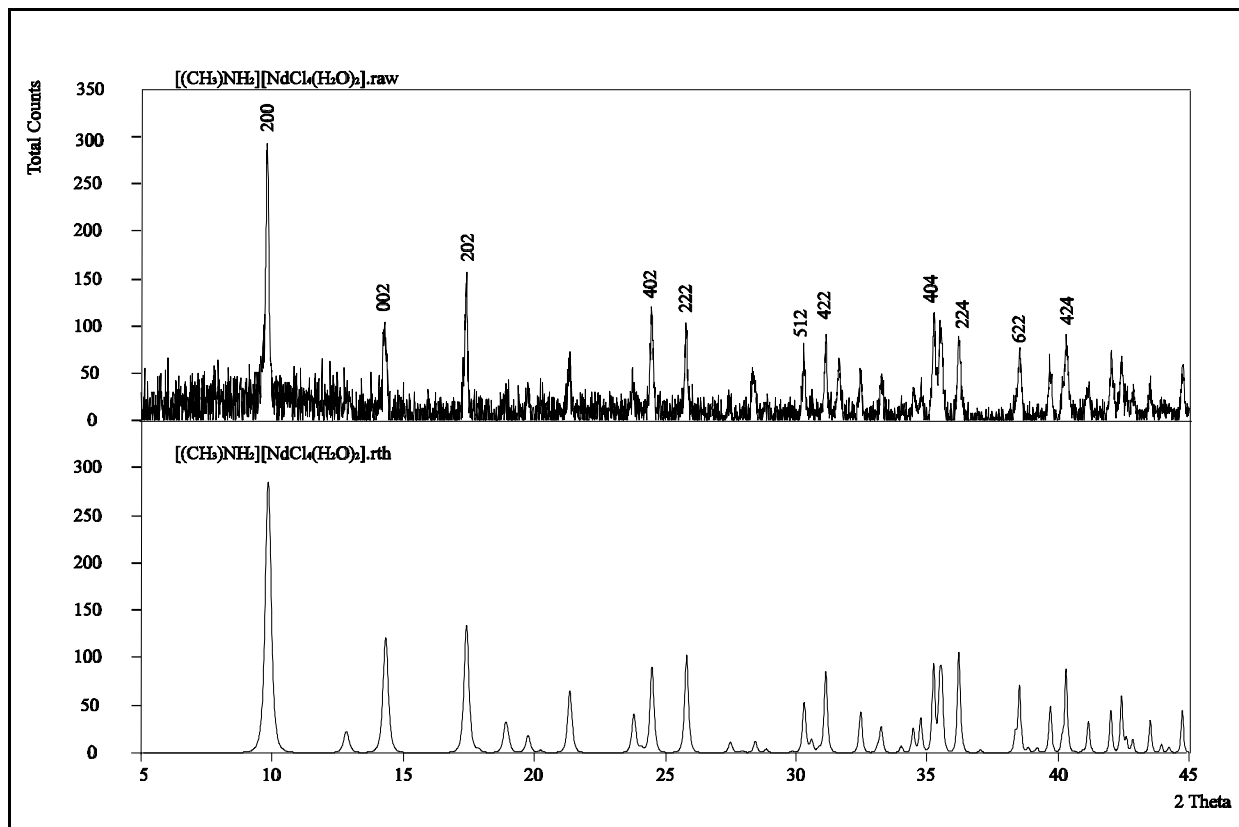


Abbildung 10: Aufgenommenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{CuK}\alpha_1$ - Strahlung)

7.1.2 Kristallstrukturanalyse

Zur Einkristallpräparation wurden die Kristalle von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) aus den Lösungen in trockenes Paraffin überführt. Unter einem Mikroskop mit Polfilter wurden gut ausgebildete Exemplare in Markröhrchen eingebracht und mit Glasfäden fixiert. Die Markröhrchen wurden mit Picein verschlossen. Mit Hilfe von Schwenkaufnahmen wurden geeignete Kristalle für die Messungen der Reflexintensitäten am IPDS ausgewählt und dort vermessen.

Im Falle der Praseodymverbindung wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt, während die Reflexintensitäten der Neodymverbindung einer empirischen Absorptionskorrektur unterzogen wurden. Unter der Voraussetzung, daß beide Verbindungen in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C m c a$ kristallisieren, wurden bei der Praseodymverbindung 11986 gemessene zu 1288 symmetrieunabhängigen Reflexen und bei der Neodymverbindung 10709 gemessene zu 1187 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt, die für die anschließende Strukturrechnung verwendet wurden. Die gewählte Raumgruppe $C m c a$ erwies sich im Laufe der Strukturverfeinerung als richtig. Die internen R - Werte R_{int} , die die Güte der Datensätze beschreiben, betragen 5,09 % (Pr) bzw. 7,10 % (Nd). Die Dateien der Listen beobachteter und berechneter Intensitäten mit ihren Standardabweichungen (Nd: *beckh.fcf*, Pr: *beckm.fcf*) sind auf Diskette gespeichert und im Arbeitskreis von *Professor Dr. W. Urland* (Universität Hannover) hinterlegt. Im Falle der Neodymverbindung wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Die Verfeinerung in der Raumgruppe $C m c a$ führte unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter zu $R1 = 3,16 \%$, $wR2 = 7,94 \%$ (Pr) bzw. zu $R1 = 5,41 \%$, $wR2 = 12,88 \%$ (Nd). Wichtige Informationen zu den Strukturbestimmungen sind in den Tabellen 8 und 9 wiedergegeben. Weitere Details zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D - 76344 Eggenstein - Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern (CSD - Nummern) angefordert werden (CSD - 410 643 (Pr); CSD - 408 664 (Nd)).

Tabelle 8: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
Gitterkonstanten (293 K) [pm]	a = 1796,6(2) b = 940,7(1) c = 1238,4(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	$C m c a$, Z = 8
röntg. Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2,239
Zellvolumen [pm^3]	$2092,97\cdot 10^6$
Kristallabmessungen [mm^3]	0,259 x 0,185 x 0,555
Diffraktometer	STOE - IPDS, Graphitmonochromator
Strahlung [pm]	Mo - K_α ($\lambda = 71,073$)
Meßbereich	$4,6 \leq 2\theta \leq 56,3$
Anzahl gemessener Reflexe	11986
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1288
h, k, l, Bereich	$\pm 23, \pm 11, \pm 16$
R_{int}	5,09 %
Linearer Absorptionskoeffizient μ [cm^{-1}]	53,5
Strukturverfeinerung	volle Matrix an F^2 - Werten, kleinste Fehlerquadrate
Absorptionskorrektur	keine
Anzahl verfeinerter Parameter	51
$R1^{\text{a}}; wR2^{\text{a}}$ (alle Reflexe)	3,16 %; 7,94 %
GooF = S^{a}	1,207
min. / max. $\Delta \rho$ [$\text{e}\cdot\text{pm}^{-3}\cdot 10^{-6}$]	-2,02 / 2,65
Verwendete Programme	SHELXS(86) [58], SHELXL(93) [52], Stoe IPDS Software ^{b)} [94]
CSD - Nummer	CSD 410 643

^{a)} Die Definition ist in Referenz [52] angegeben.

^{b)} Inklusiv Software zur Datenreduktion.

Tabelle 9: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
Gitterkonstanten (293 K) [pm]	a = 1793,5(4) b = 936,6(1) c = 1232,8(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	$C m c a$, Z = 8
röntg. Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2,284
Zellvolumen [pm^3]	$2070,73 \cdot 10^6$
Kristallabmessungen [mm^3]	0,629 x 0,333 x 0,296
Diffraktometer	STOE - IPDS, Graphitmonochromator
Strahlung [pm]	Mo - K_α ($\lambda = 71,073$)
Meßbereich	$4,6 \leq 2\theta \leq 56,0$
Anzahl gemessener Reflexe	10709
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1187
h, k, l, Bereich	$\pm 23, \pm 11, \pm 16$
R_{int}	7,10 %
Linearer Absorptionskoeffizient μ [cm^{-1}]	56,7
Strukturverfeinerung	volle Matrix an F^2 - Werten, kleinste Fehlerquadrate
Absorptionskorrektur	empirisch ^{a)}
Anzahl verfeinerter Parameter	52 ^{b)}
$R1^c$; $wR2^c$ (alle Reflexe)	5,41 %; 12,88 %
GooF = S^c)	1,07
min. / max. $\Delta \rho$ [$\text{e} \cdot \text{pm}^{-3} \cdot 10^{-6}$]	-3,27 / 2,22
Verwendete Programme	SHELXS(86) [58], SHELXL(93) [52], Stoe IPDS Software ^{a)} [94]
CSD - Nummer	CSD 408 664

^{a)} Inklusive Software zur Datenreduktion.

^{b)} Einschließlich des Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 0,0012(2)$.

^{c)} Die Definition ist in Referenz [52] angegeben.

7.1.3 Strukturmodell

7.1.3.1 Strukturparameter

Die Atomanordnung in der Elementarzelle wurde durch Direkte Methoden (Pr, Nd) und sukzessive Differenzfouriersynthesen (Cl, O, N, C) ermittelt und anisotrop verfeinert. Wasserstoffatomlagen konnten nicht ermittelt werden. Eine abschließende Bestimmung der Restelektronendichten lieferte keine Hinweise auf die Besetzung weiterer Lagen. Die endgültigen Atomlagen und die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{äq}}$) sind in Tabelle 10, die Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij}) sind in Anhang B aufgeführt. Tabelle 11 enthält ausgewählte interatomare Bindungsabstände, in Tabelle 12 sind einige Bindungswinkel zusammengestellt.

Tabelle 10: Wyckoff - Symbole, Lageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter $U_{\text{äq}}$ [pm^2] für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Ln = Pr, Nd)

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}^{\text{a)}$
Pr	8d	0,25873 (1)	0	0,5	137 (1)
Cl 1	16g	0,3775 (1)	0,0808 (1)	0,6341 (1)	254 (2)
Cl 2	16g	0,3113 (1)	0,2616 (1)	0,3980 (1)	228 (2)
O 1	16g	0,1659 (2)	0,0776 (3)	0,3606 (2)	365 (7)
N 1	8f	0,5	-0,1853 (5)	0,5785 (4)	325 (10)
C 1	8f	0,5	-0,2007 (8)	0,6981 (5)	424 (15)
C 2	8f	0,5	-0,3227 (10)	0,5185 (6)	511 (20)
Nd	8d	0,24134 (2)	0	0,5	176 (3)
Cl 1	16g	0,1233 (1)	0,0801 (2)	0,6342 (1)	300 (4)
Cl 2	16g	0,1889 (1)	0,2617 (2)	0,3985 (1)	268 (4)
O 1	16g	0,3336 (3)	0,0773 (6)	0,3612 (4)	379 (12)
N 1	8f	0	-0,1836 (10)	0,5791 (8)	375 (20)
C 1	8f	0	-0,1969 (15)	0,6989 (9)	452 (30)
C 2	8f	0	-0,3211 (20)	0,5184 (11)	568 (39)

^{a)} $U_{\text{äq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ [55]

Tabelle 11: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] mit Standardabweichungen in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Ln = Pr, Nd)

	Ln = Pr	Ln = Nd
Ln - Cl 1	280,9 (1)	278,9 (1)
Ln - Cl 1 ^{a)}	280,9 (1)	278,9 (1)
Ln - Cl 2	292,3 (1)	290,8 (2)
Ln - Cl 2 ^{a)}	292,3 (1)	290,8 (2)
Ln - Cl 2 ^{b)}	286,5 (1)	284,9 (2)
Ln - Cl 2 ^{c)}	286,5 (1)	284,9 (2)
Ln - O 1	250,9 (3)	248,7 (5)
Ln - O 1 ^{a)}	250,9 (3)	248,7 (5)
N 1 - C 1	148,8 (8)	148,2 (13)
N 1 - C 2	149,1 (10)	149,0 (18)
N 1 - Cl 1	340,3 (5)	337,7 (7)
N 1 - Cl 1 ^{e)}	340,3 (5)	337,7 (7)
N 1 - Cl 1 ^{a)}	356,9 (5)	357,1 (8)
N 1 - Cl 1 ^{d)}	356,9 (5)	357,1 (8)
N 1 - Cl 2 ^{a)}	347,8 (5)	347,7 (7)
N 1 - Cl 2 ^{d)}	347,8 (5)	347,7 (7)
N 1 - O 1 ^{b)}	459,8 (6)	460,6 (9)
N 1 - O 1 ^{f)}	459,8 (6)	460,6 (9)
Ln - Ln ^{c)}	472,4 (1)	469,3 (2)

Symmetrieoperationen:

^{a)} x, -y, -z+1;

^{b)} -x+1/2, y-1/2, z;

^{c)} -x+1/2, -y+1/2, -z+1;

^{d)} -x+1, -y, -z+1;

^{e)} -x+1, y, z;

^{f)} x+1/2, y-1/2, z

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungswinkel [°] mit Standardabweichungen in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Ln = Pr, Nd)

	Ln = Pr	Ln = Nd
O 1 - Ln - O 1 ^a)	96,67 (15)	96,64 (25)
Cl 1 - Ln - O 1	146,42 (7)	146,55 (13)
Cl 1 - Ln - O 1 ^a)	100,21 (8)	100,07 (13)
Cl 1 ^a) - Ln - O 1	100,21 (8)	100,07 (13)
Cl 1 ^a) - Ln - O 1 ^a)	146,42 (7)	146,55 (13)
Cl 1 ^a) - Ln - Cl 1	81,10 (4)	81,26 (7)
Cl 2 ^b) - Ln - O 1	68,43 (7)	68,51 (12)
Cl 2 ^b) - Ln - O 1 ^a)	77,52 (7)	77,41 (13)
Cl 2 ^b) - Ln - Cl 1	143,73 (2)	143,57 (5)
Cl 2 ^b) - Ln - Cl 1 ^a)	82,01 (3)	82,08 (5)
Cl 2 ^c) - Ln - O 1	77,52 (7)	77,41 (13)
Cl 2 ^c) - Ln - O 1 ^a)	68,43 (7)	68,51 (12)
Cl 2 ^c) - Ln - Cl 1	82,01 (3)	82,08 (5)
Cl 2 ^c) - Ln - Cl 1 ^a)	143,73 (2)	143,57 (5)
Cl 2 ^c) - Ln - Cl 2 ^b)	127,91 (3)	127,88 (6)
Cl 2 - Ln - O 1	70,88 (7)	70,97 (13)
Cl 2 - Ln - O 1 ^a)	139,22 (7)	139,13 (12)
Cl 2 - Ln - Cl 1	77,42 (3)	77,47 (5)
Cl 2 - Ln - Cl 1 ^a)	74,15 (2)	74,09 (5)
Cl 2 - Ln - Cl 2 ^b)	127,60 (3)	127,85 (6)
Cl 2 - Ln - Cl 2 ^c)	70,95 (3)	70,77 (5)
Cl 2 ^a) - Ln - O 1	139,22 (7)	139,13 (12)
Cl 2 ^a) - Ln - O 1 ^a)	70,88 (7)	70,97 (13)
Cl 2 ^a) - Ln - Cl 1	74,15 (2)	74,09 (5)
Cl 2 ^a) - Ln - Cl 1 ^a)	77,42 (3)	77,47 (5)
Cl 2 ^a) - Ln - Cl 2 ^b)	70,95 (3)	70,77 (5)
Cl 2 ^a) - Ln - Cl 2 ^c)	127,60 (3)	127,85 (6)
Cl 2 ^a) - Ln - Cl 2	142,30 (3)	142,25 (6)
Ln - Cl 2 - Ln ^c)	109,05 (5)	109,20 (11)
C 1 - N 1 - C 2	114,33 (56)	115,33 (101)

Symmetrieoperationen: ^a) x, -y, -z+1; ^b) -x+1/2, y-1/2, z; ^c) -x+1/2, -y+1/2, -z+1

7.1.3.2 Strukturbeschreibung

Die komplexen Chloride $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ sind miteinander isotyp. Aus den Verfeinerungsrechnungen resultiert ein Strukturmodell, das nachfolgend am Beispiel der Praseodymverbindung beschrieben wird. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ist in Abbildung 11 dargestellt.

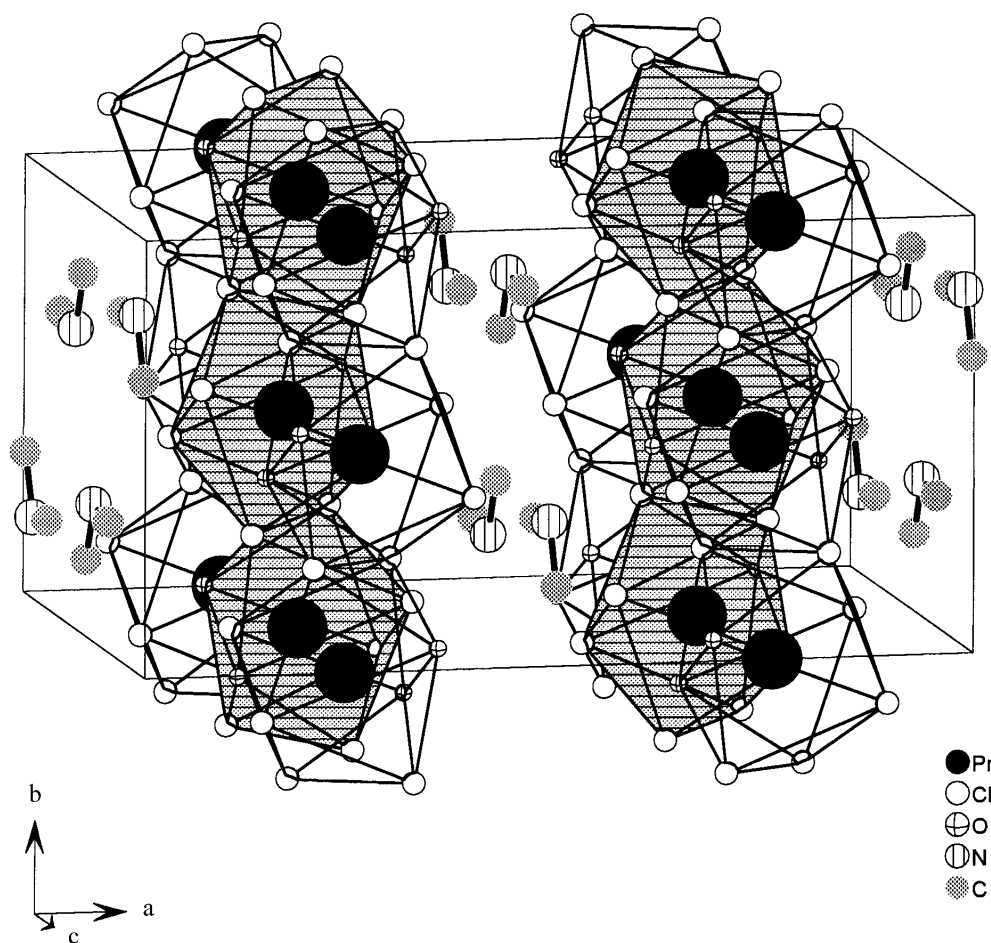


Abbildung 11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$; die Elementarzelle ist eingezeichnet.

Das strukturbestimmende Element der anionischen Teilstruktur ist das verzerrte Trigondodekaeder $[\text{PrCl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$, wobei das Praseodymion (Pr^{3+}) von 6 Chloridionen und zwei Wassermolekülen im Abstand von 280,9(1) - 292,3(1) pm (Cl) bzw. 250,9 pm (H_2O) koordiniert wird. Die für das mit Chloridionen und Wassermolekülen koordinierte Praseodymion auftretende Koordinationszahl von 8 ist nicht sehr häufig, sie findet sich aber auch in den Strukturen von $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) [27] und $\text{RbLaCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [95]. Die Trigondodekaeder sind durch Kantenverknüpfung über vier Chloridionen entlang $[0\ 1\ 0]$ gemäß $[\text{PrCl}_{4/2}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ miteinander zu Ketten verknüpft (vgl. Abbildung 12). Diese Trigondodekaederketten sind nach Art einer primitiven Anordnung gepackt. Die Dimethylammoniumkationen befinden sich zwischen den Strängen in Schichten parallel zu $(1\ 0\ 0)$ (vgl. Abbildung 13). Längs $[1\ 0\ 0]$ wechseln sich somit Schichten von anionischen $[\text{PrCl}_{4/2}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ - Trigondodekaederketten mit Schichten von Dimethylammoniumkationen ab. Abstände, die auf Wasserstoffbrückenbindungen hindeuten [96], wurden nicht gefunden (vgl. Tabelle 11).

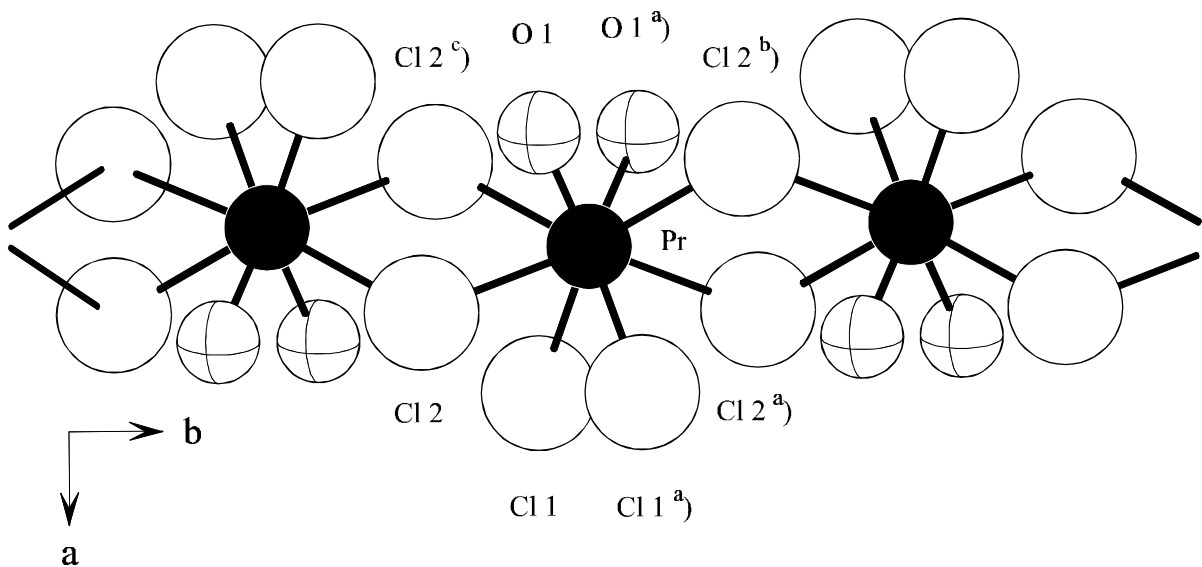


Abbildung 12: Ketten über gemeinsame Kanten verknüpfter $[\text{PrCl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ - Trigondodekaeder gemäß $[\text{PrCl}_{4/2}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ entlang $[0\ 1\ 0]$.

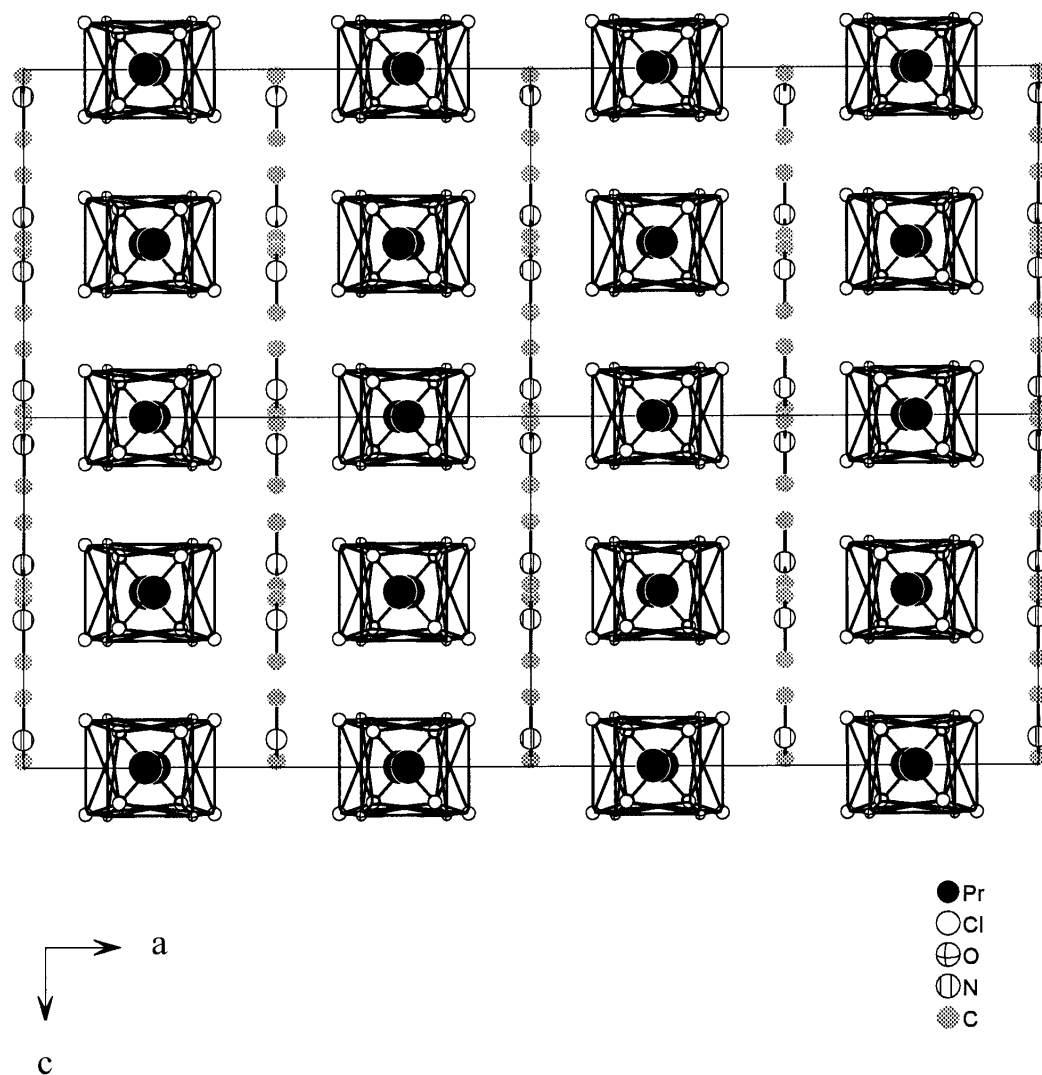


Abbildung 13: Projektion der Kristallstruktur von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ auf (0 1 0).

7.2 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$

7.2.1 Pulverdiffraktometeraufnahmen

Im Falle der komplexen Chloride des Samariums konnten bei allen gewählten Eduktverhältnissen keine reinen Phasen synthetisiert werden. Es entstanden immer Gemenge aus $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{SmCl}_6]\text{Cl}$. Alle von pulverisierten Produkten angefertigten Diffraktogramme zeigen Intensitätslinien beider Verbindungen, was sich für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ aufgrund von Einkristalldaten (vgl. Kapitel 7.2.2) sowie für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{SmCl}_6]\text{Cl}$ aufgrund der Isotypie mit den Verbindungen $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ (Ln = Eu - Lu) (vgl. Kapitel 7.3) ergab.

Abbildung 14 zeigt ein gemessenes und ein für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ bzw. $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{SmCl}_6]\text{Cl}^{\text{a}}$ berechnetes Pulverdiffraktogramm. Die Intensität der gebeugten Strahlung ist gegen den Beugungswinkel 2θ aufgetragen.

a) Zur Berechnung wurden die Gitterkonstanten $a = 1345$ pm, $b = 1039$ pm und $c = 877$ pm zugrunde gelegt, die sich durch Extrapolation der entsprechenden Werte der Tabelle 17 ergaben.

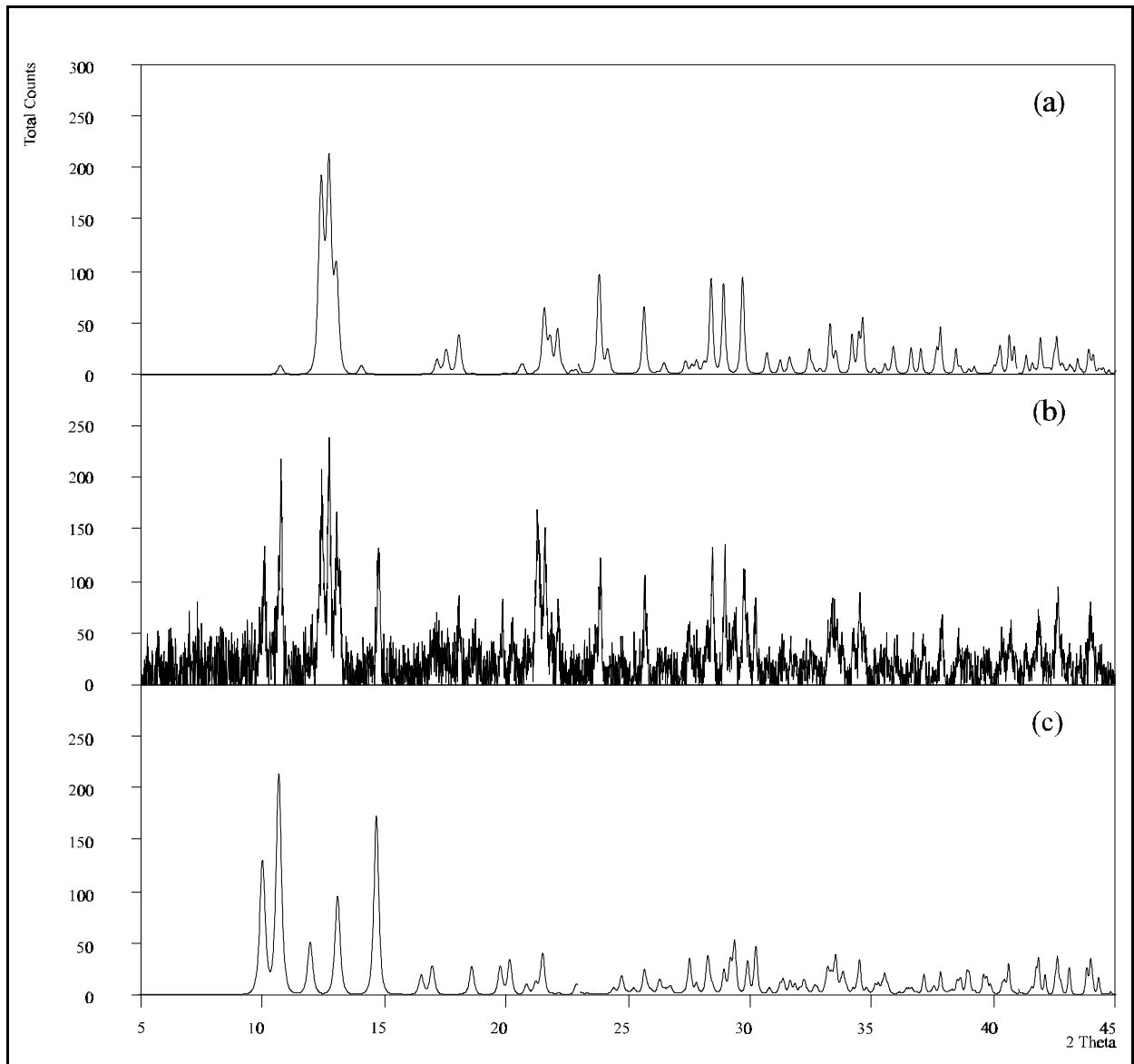


Abbildung 14: Aufgenommenes Pulverdiffraktogramm (b) im Vergleich zu den für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ (a) und für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{SmCl}_6]\text{Cl}$ (c) berechneten Pulverdiffraktogrammen ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ - Strahlung)

7.2.2 Kristallstrukturanalyse

Zur Einkristallpräparation wurden Kristalle aus den Lösungen in trockenes Paraffin überführt. Unter einem Mikroskop mit Polfilter wurden gut ausgebildete Kristalle in Markröhrchen eingebracht und darin mit Glasfäden fixiert. Die Markröhrchen wurden mit Picein verschlossen. Mit Hilfe von Schwenkaufnahmen wurden geeignete Kristalle für die Messungen der Reflexintensitäten am IPDS ausgewählt und dort vermessen. Die unten

durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab für die untersuchten Exemplare die Formel $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$.

Die Reflexintensitäten wurden einer empirische Absorptionskorrektur unterzogen. Unter der Voraussetzung, daß die Verbindung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P 1 2_1/n 1$ kristallisiert, wurden 21234 gemessene Reflexe zu 4615 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt, die für die anschließende Strukturrechnung verwendet wurden. Die gewählte Raumgruppe $P 1 2_1/n 1$ erwies sich im Laufe der Strukturverfeinerung als richtig. Der interne R - Wert R_{int} , der die Konsistenz der Datensätze beschreibt, betrug 6,18 %. Eine Datei (*beckl.fcf*) mit der Liste der beobachteten und berechneten Intensitäten inclusive Standardabweichungen ist auf Diskette gespeichert und im Arbeitskreis von *Prof. Dr. W. Urland* (Universität Hannover) hinterlegt. Eine Extinktionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Verfeinerung in der Raumgruppe $P 1 2_1/n 1$ führte unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter zu $R_1 = 3,86 \%$; $wR_2 = 7,43 \%$. Weitere Informationen zu den Strukturbestimmungen sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$

	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$
Gitterkonstanten (293 K) [pm]	a = 1010,7(1) b = 1420,5(1) $\beta = 92,11(1)^\circ$ c = 1357,7(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Z	$P 1 2_1/n 1$, Z = 4
röntg. Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,627
Zellvolumen [pm^3]	$1947,99\cdot 10^6$
Kristallabmessungen [mm^3]	0,148 x 0,518 x 0,370
Diffraktometer	STOE - IPDS, Graphitmonochromator
Strahlung [pm]	Mo - K_α ($\lambda = 71,073$)
Meßbereich	$4,6 \leq 2\theta \leq 56,5$
Anzahl gemessener Reflexe	21234
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4615
h, k, l, Bereich	$\pm 13, \pm 18, \pm 17$
R_{int}	6,18 %
Linearer Absorptionskoeffizient μ [cm^{-1}]	38,2
Strukturverfeinerung	volle Matrix an F^2 - Werten, kleinste Fehlerquadrate
Absorptionskorrektur	empirisch ^{a)}
Anzahl verfeinerter Parameter	145
$R1^b$); $wR2^b$) (alle Reflexe)	3,86 %; 7,43 %
GooF = S^b)	0,980
min. / max. $\Delta \rho$ [$\text{e}\cdot\text{pm}^{-3}\cdot 10^{-6}$]	-1,15 / 0,70
Verwendete Programme	SHELXS(86) [58], SHELXL(93) [52], Stoe IPDS Software ^{a)} [94]

^{a)} Inklusive Software zur Datenreduktion.

^{b)} Die Definition ist in Referenz [52] angegeben.

7.2.3 Strukturmodell

7.2.3.1 Strukturparameter

Die Atomanordnung in der Elementarzelle wurde durch Direkte Methoden (Sm) und sukzessive Differenzfouriersynthesen (Cl, N, C) ermittelt und anisotrop verfeinert. Wasserstoffatomlagen konnten nicht ermittelt werden. Eine abschließende Bestimmung der Restelektronendichte lieferte keinen Hinweis auf die Besetzung weiterer Lagen. Die endgültigen Atomlagen und die äquivalenten anisotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{äq}}$) sind in Tabelle 14, die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (U_{ij}) sind in Anhang B aufgeführt. Tabelle 15 enthält ausgewählte interatomare Bindungsabstände, in Tabelle 16 sind einige Bindungswinkel zusammengestellt.

Tabelle 14: Wyckoff - Symbole, Lageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter $U_{\text{äq}}$ [pm^2] für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}^{\text{a}}$
Sm	4e	-0,00477 (2)	0,22172 (1)	0,74328 (1)	264 (1)
Cl 1	4e	0,0789 (1)	0,2881 (1)	0,5725 (1)	458 (2)
Cl 2	4e	0,2312 (1)	0,1306 (1)	0,7602 (1)	391 (2)
Cl 3	4e	-0,1155 (1)	0,0656 (1)	0,6624 (1)	486 (3)
Cl 4	4e	-0,0552 (1)	0,1506 (1)	0,9261 (1)	420 (2)
Cl 5	4e	-0,2476 (1)	0,2996 (1)	0,7333 (1)	523 (3)
Cl 6	4e	0,0813 (1)	0,3832 (1)	0,8290 (1)	474 (3)
N 11	4e	-0,1396 (4)	0,3357 (2)	1,0483 (3)	463 (8)
N 21	4e	-0,2795 (4)	-0,0040 (3)	0,8796 (3)	533 (9)
N 31	4e	0,3870 (3)	0,4154 (2)	0,8022 (3)	446 (8)
C 11	4e	-0,0044 (5)	0,3595 (4)	1,0852 (4)	562 (12)
C 12	4e	-0,2067 (5)	0,4123 (3)	0,9911 (4)	527 (11)
C 21	4e	-0,3995 (6)	0,0506 (4)	0,8468 (5)	746 (16)
C 22	4e	-0,2883 (6)	-0,0426 (4)	0,9816 (5)	724 (16)
C 31	4e	0,4033 (5)	0,3904 (4)	0,6967 (4)	578 (12)
C 32	4e	0,4272 (5)	0,3393 (4)	0,8729 (5)	686 (15)

$$^{\text{a}})U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta)] [55]$$

Tabelle 15: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] mit Standardabweichungen in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$

Sm - Cl 1	266,9 (1)	N 21 - C 22	149,5 (7)
Sm - Cl 2	271,6 (1)	N 31 - C 31	149,2 (6)
Sm - Cl 3	270,0 (1)	N 31 - C 32	149,2 (6)
Sm - Cl 4	274,5 (1)	N 21 - Cl 4	320,2 (3)
Sm - Cl 5	269,1 (1)	N 21 - Cl 5	320,0 (4)
Sm - Cl 6	270,1 (1)	N 31 - Cl 3	316,8 (4)
N 11 - C 11	147,7 (6)	N 31 - Cl 6	315,7 (3)
N 11 - C 12	148,7 (6)	N 11 - Cl 2	323,8 (5)
N 21 - C 21	149,4 (7)	N 11 - Cl 4	324,0 (4)

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungswinkel [°] mit Standardabweichungen in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$

Cl 1 - Sm - Cl 2	86,37 (3)	Cl 3 - Sm - Cl 4	88,69 (3)
Cl 1 - Sm - Cl 3	94,40 (4)	Cl 3 - Sm - Cl 5	87,34 (3)
Cl 1 - Sm - Cl 4	172,25 (3)	Cl 3 - Sm - Cl 6	174,25 (3)
Cl 1 - Sm - Cl 5	97,37 (4)	Cl 4 - Sm - Cl 5	89,86 (4)
Cl 1 - Sm - Cl 6	88,11 (4)	Cl 4 - Sm - Cl 6	89,47 (3)
Cl 2 - Sm - Cl 3	89,56 (3)	Cl 5 - Sm - Cl 6	87,2 (3)
Cl 2 - Sm - Cl 4	86,55 (3)	C 11 - N 11 - C 12	114,05 (36)
Cl 2 - Sm - Cl 5	175,31 (3)	C 21 - N 21 - C 22	113,02 (45)
Cl 2 - Sm - Cl 6	95,77 (3)	C 31 - N 31 - C 32	114,07 (40)

7.2.3.2 Strukturbeschreibung

Aus den Verfeinerungsrechnungen resultiert ein Strukturmodell für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ ist in Abbildung 15 dargestellt. Das strukturbestimmende Element der anionischen Teilstruktur ist das verzerrte $[\text{SmCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder (vgl. Abbildung 16) mit $\text{Sm}-\text{Cl}$ -Abständen von 266,9(1) bis 274,5(1) pm. Analog koordinierte Lanthanidionen finden sich auch in der Struktur von $[(\text{CH}_3)\text{NH}_3]_4[\text{YbCl}_6]\text{Cl}$ [28]. Jedes $[\text{SmCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder ist über vier Dimethylammoniumkationen in der ab-Ebene über $\text{Cl}-\text{H}-\text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen [96] mit $\text{Cl}-\text{N}$ -Abständen von 315,7 bis 320,2 pm in der ab-Ebene mit vier weiteren Oktaedern zu $[(\text{CH}_3)\text{NH}_3]_{4/2}[\text{SmCl}_6]^-$ -Schichten verknüpft (vgl. Abbildung 17). Diese Schichten sind nach Art einer hexagonalen Packung entlang $[0\ 0\ 1]$ gestapelt und über zwei weitere Dimethylammoniumkationen durch $\text{Cl}-\text{H}-\text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen [96] im Abstand von 324,0 pm (Cl 4 - N 11) bzw. 323,8 pm (Cl 2 - N 11) miteinander verknüpft, so daß sich insgesamt eine Raumnetzstruktur ergibt (vgl. Abbildung 18).

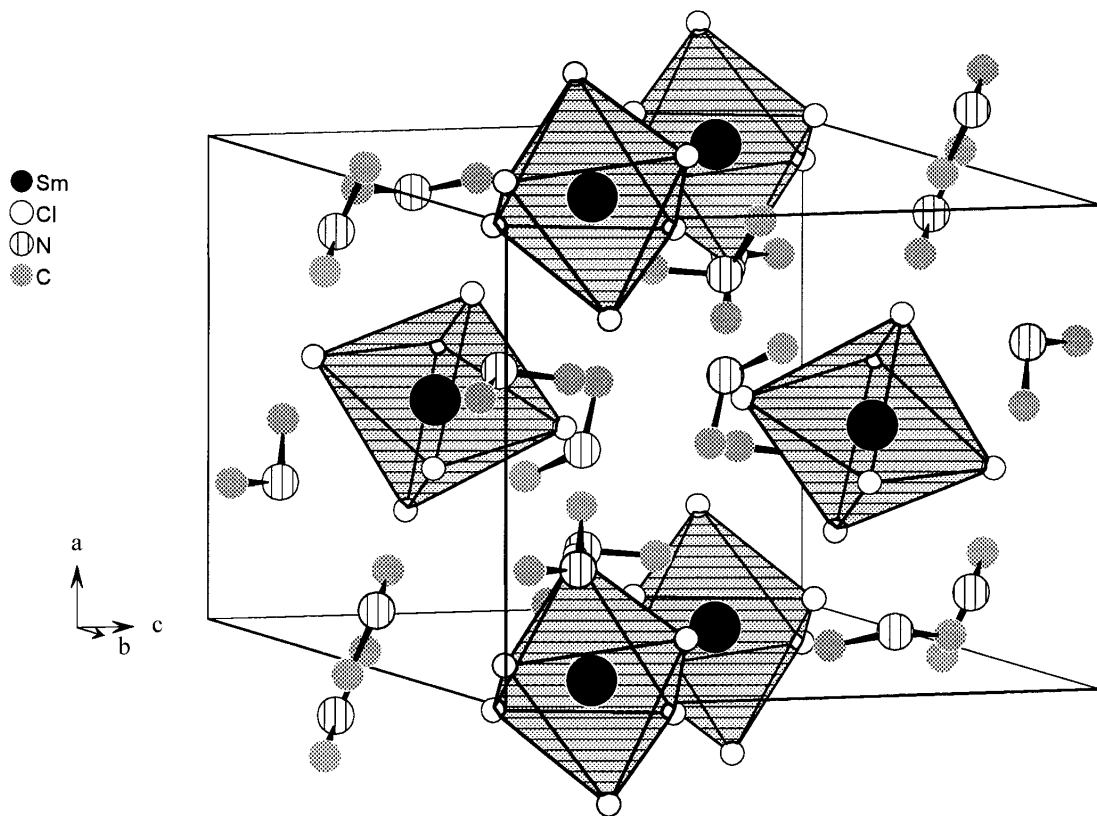


Abbildung 15: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$; die Elementarzelle ist eingezeichnet.

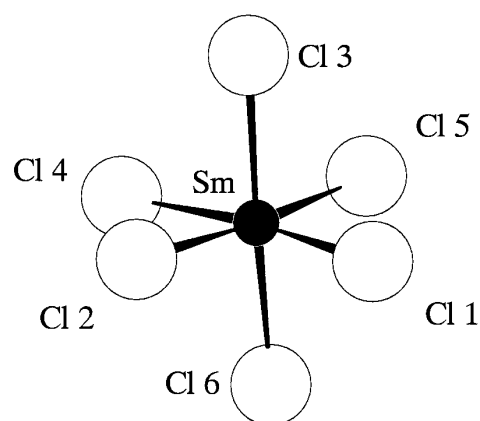


Abbildung 16: Das strukturbestimmende $[\text{SmCl}_6]^{3-}$ - Oktaeder in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$.

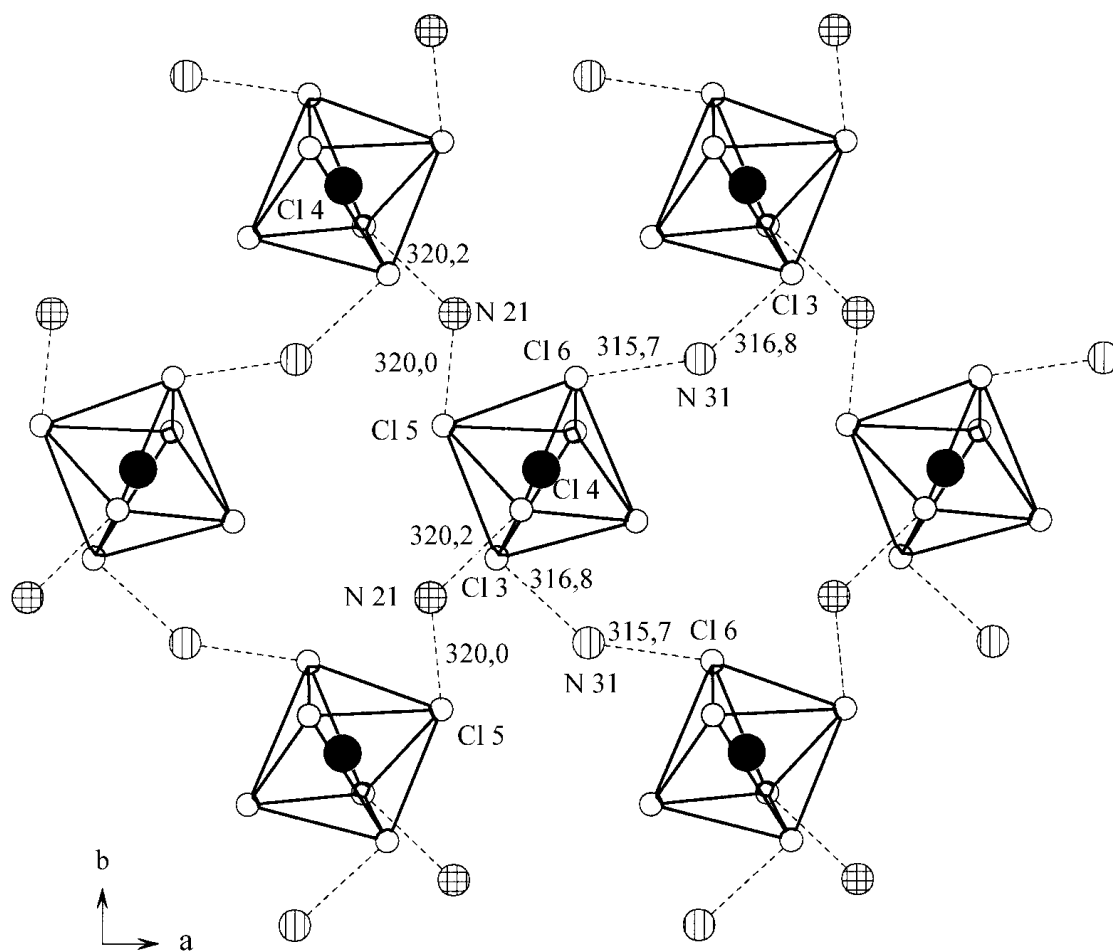


Abbildung 17: Ansicht einer $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{4/2}[\text{SmCl}_6]$ -Schicht von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ in der ab -Ebene. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt eingezeichnet; Abstände sind in [pm] angegeben.

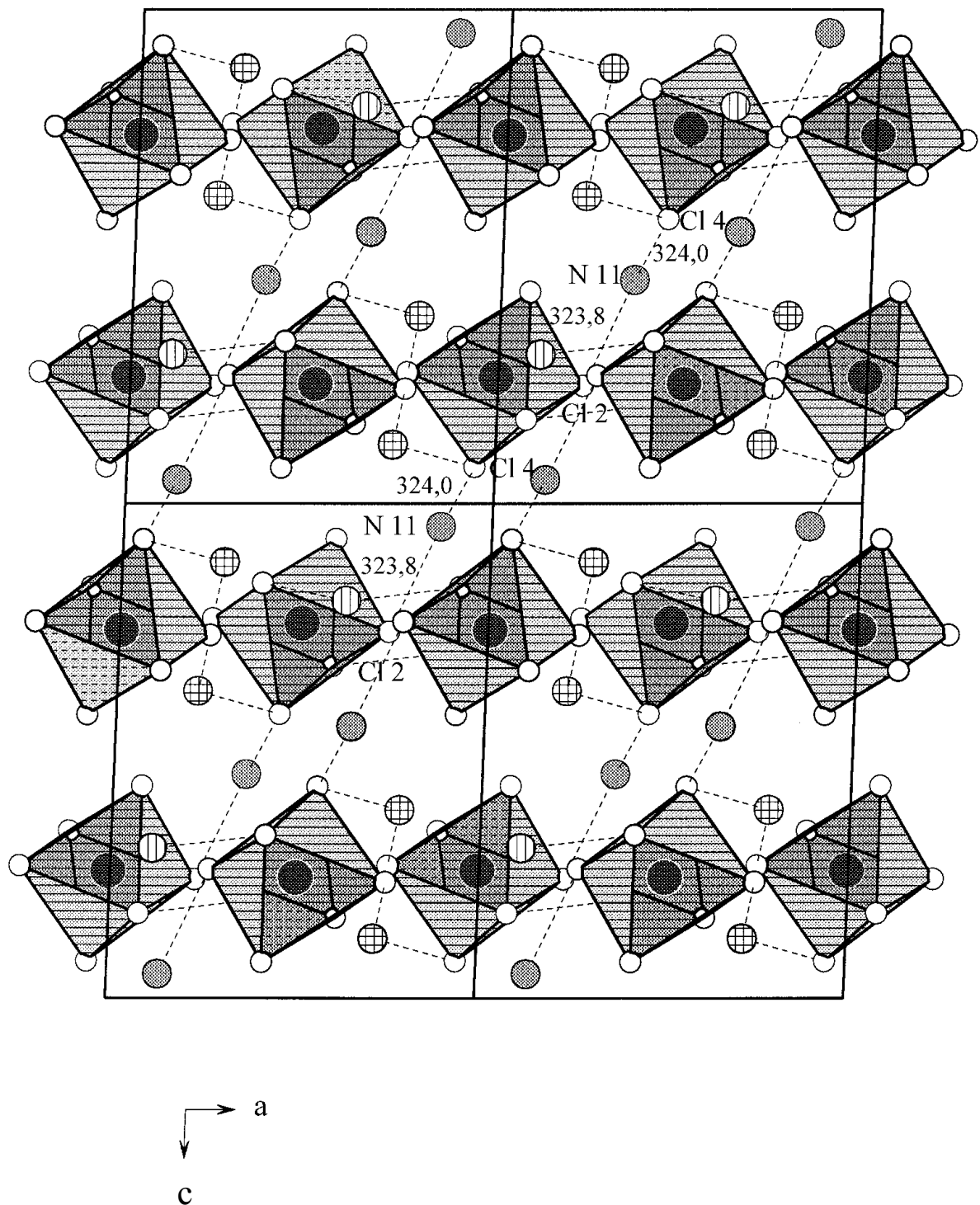


Abbildung 18: Verknüpfung der $[(\text{CH}_3)\text{NH}_3]_{4/2}[\text{SmCl}_6]^-$ - Schichten über Cl—H—N-Wasserstoffbrücken zu einer Raumnetzstruktur. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt eingezeichnet; Abstände sind in [pm] angegeben.

7.3 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ (Ln = Eu - Lu)

7.3.1 Pulverdiffraktometeraufnahmen von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ (Ln = Eu - Lu)

Die von pulverisierten Kristallen der Titelverbindungen angefertigten Diffraktogramme weisen durch ihre identischen Reflexmuster darauf hin, daß alle Verbindungen miteinander isotyp sind. Die Diffraktogramme lassen sich aufgrund von Einkristalldaten (vgl. Kapitel 7.3.3) orthorhombisch indizieren. Anhand von intensitätsstarken Reflexen wurden jeweils Gitterkonstantenverfeinerungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 17 enthalten sind. Einzelheiten zur Auswertung der Pulverdiffraktogramme sind in Anhang A zusammengestellt.

Tabelle 17: Gitterkonstanten für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]$ (Ln = Eu - Lu)

Ln	a [pm]	b [pm]	c [pm]
Eu	1342,5(2)	1038,4(2)	876,7(2)
Gd	1339,9(4)	1037,4(2)	876,4(2)
Tb	1334,3(3)	1036,9(3)	876,3(2)
Dy	1331,2(3)	1035,0(2)	876,6(2)
Ho	1329,6(3)	1034,6(1)	877,3(1)
Er	1326,7(1)	1033,9(1)	877,0(1)
Tm	1323,7(2)	1032,7(2)	876,6(2)
Yb	1321,5(2)	1032,5(1)	876,4(1)
Lu	1320,1(1)	1031,6(1)	876,6(1)

Abbildung 19 zeigt ein gemessenes und ein berechnetes Pulverdiffraktogramm für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$. Die Intensität der gebeugten Strahlung ist gegen den Beugungswinkel 2θ aufgetragen.

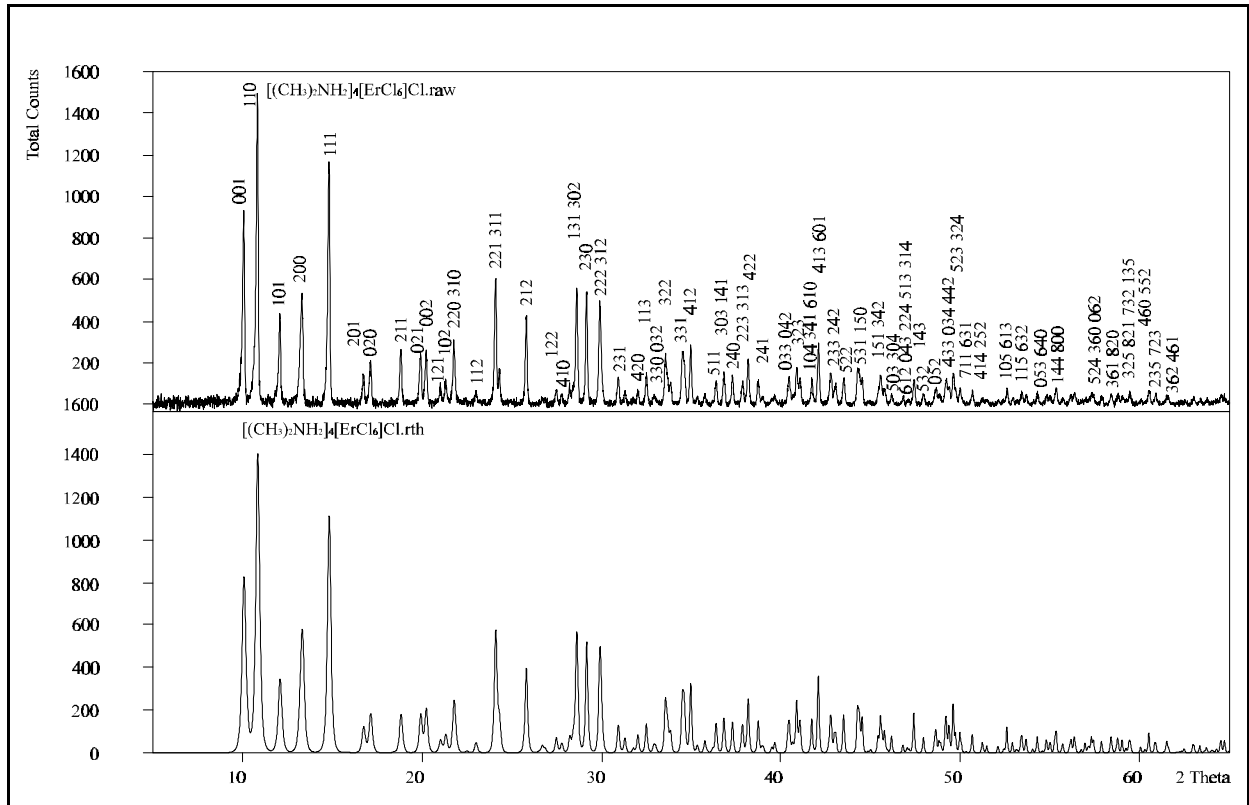


Abbildung 19: Aufgenommenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{CuK}\alpha_1$ - Strahlung)

7.3.2 Präzessionsaufnahmen von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$

Von der Verbindung $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$ wurde ein gut ausgebildeter Kristall für Präzessionsaufnahmen (0kl, 1kl, h0l, h1l) ausgewählt. Aufgrund der Luftempfindlichkeit mußten die Kristalle unter trockenem Paraffin in Markröhrchen eingebracht werden, wodurch eine lichtoptische Vorjustierung trotz gut ausgebildeter Kristallflächen unmöglich wurde. Den Schichtaufnahmen (vgl. Abbildungen 20 - 23) kann entnommen werden, daß die Verbindung orthorhombisch (Laue - Klasse mmm) mit den folgenden Gitterkonstanten kristallisiert:

$$a = 1330(10) \text{ pm} \qquad b = 1030(10) \text{ pm} \qquad c = 880(10) \text{ pm}$$

Aus den seriellen Auslöschungsbedingungen der Reflexlagen lassen sich folgende Symmetrieelemente ableiten:

$$h00: \quad h = 2n \quad \text{Schraubenachse entlang } [100]$$

$$0k0: \quad k = 2n \quad \text{Schraubenachse entlang } [010]$$

Hieraus ergibt sich eindeutig die Raumgruppe $P 2_1 2_1 2$.

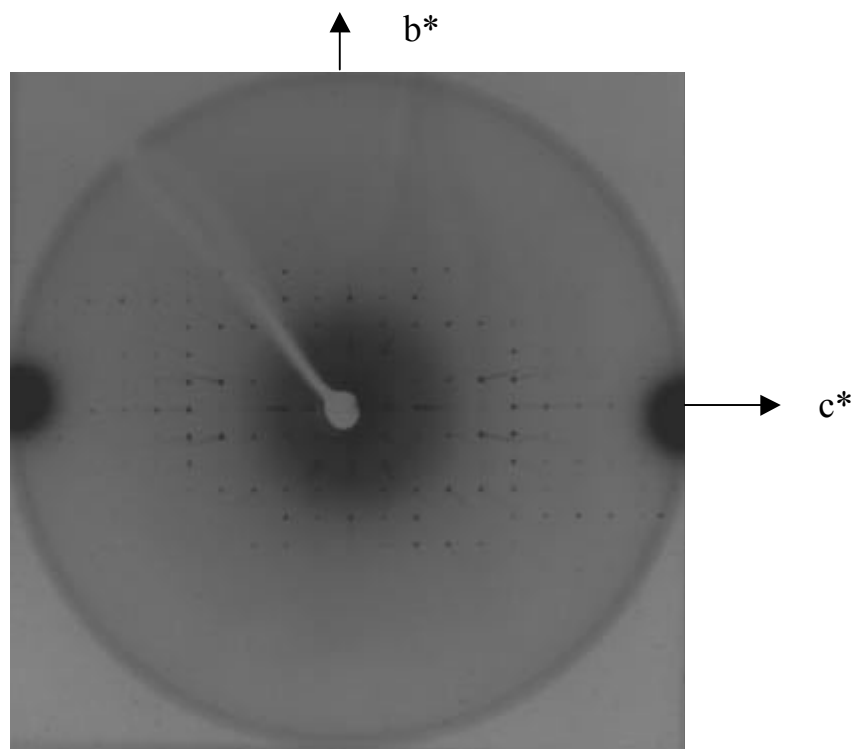


Abbildung 20: Präzessionsaufnahme (0kl - Schicht, Mo - K_α - Strahlung) von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$

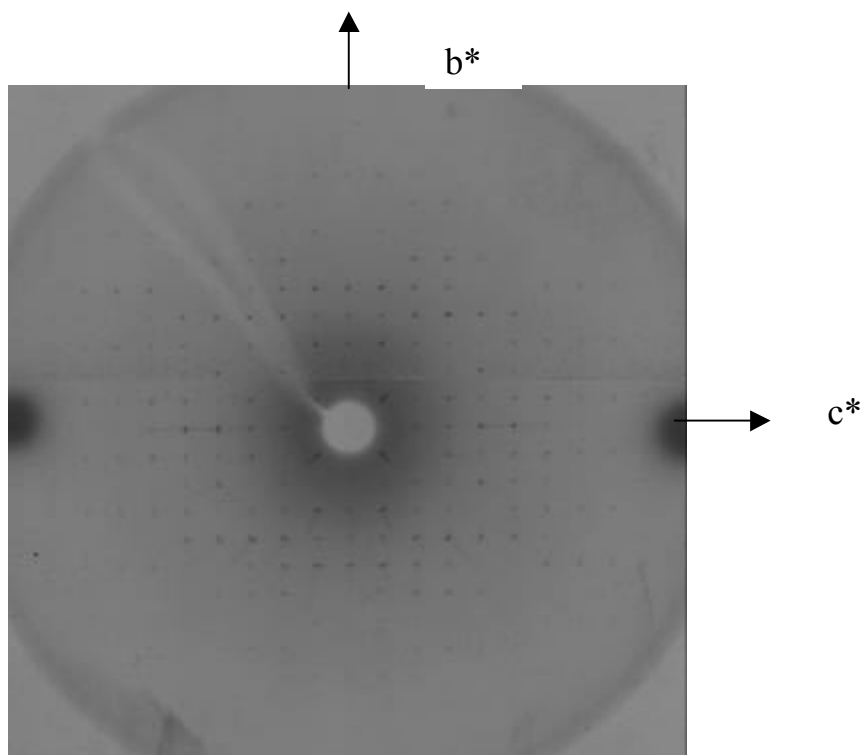


Abbildung 21: Präzessionsaufnahme ($1kl$ - Schicht, Mo - K_α - Strahlung) von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$

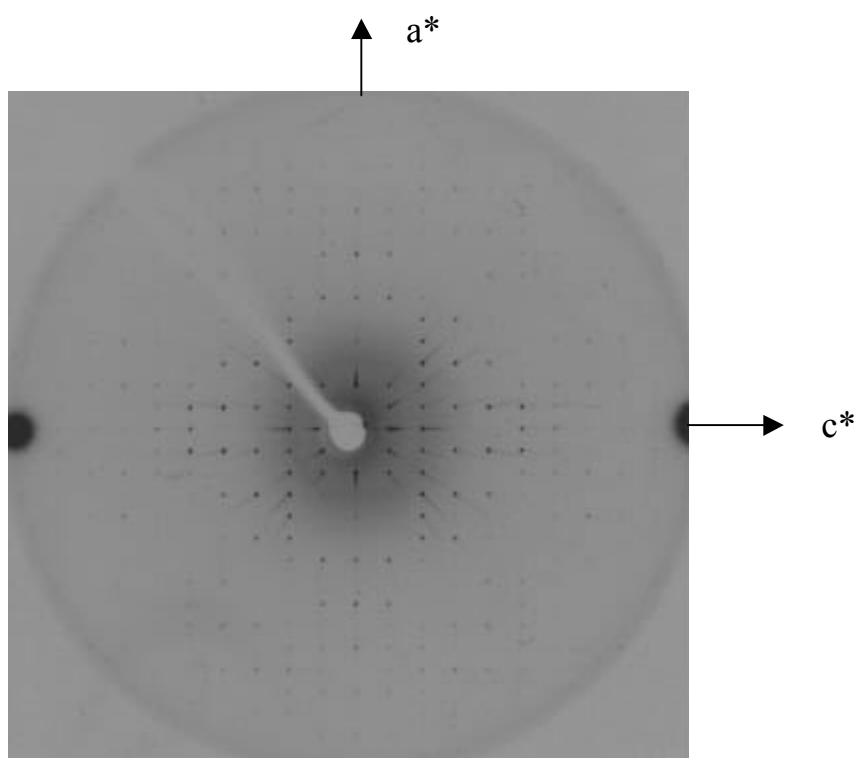


Abbildung 22: Präzessionsaufnahme ($h0l$ - Schicht, Mo - K_α - Strahlung) von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$

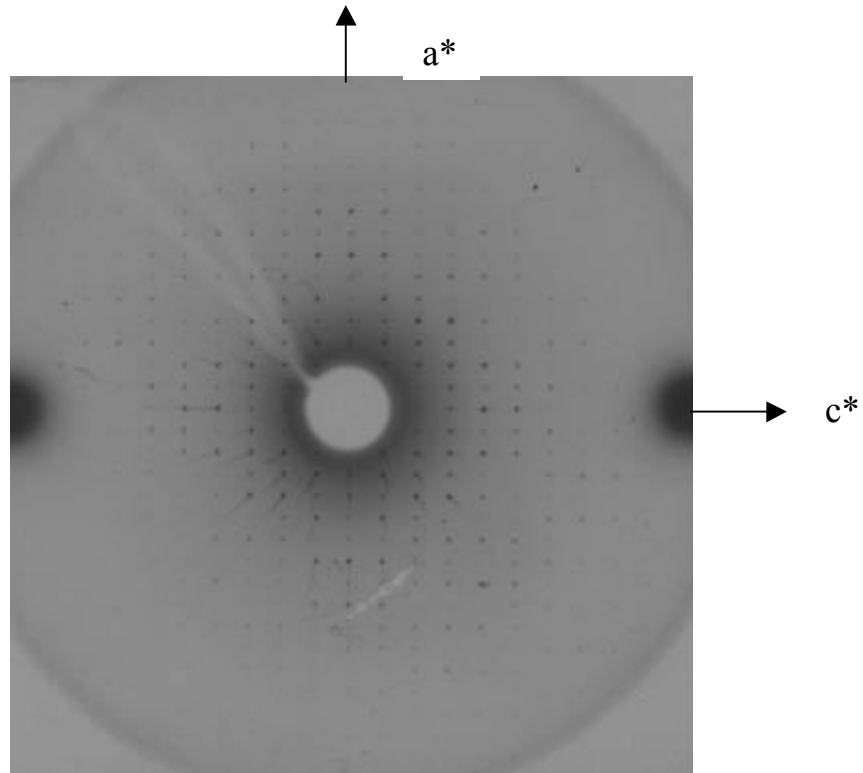


Abbildung 23: Präzessionsaufnahme (hll - Schicht, Mo - K_{α} - Strahlung) von $[(CH_3)_2NH_2]_4[ErCl_6]Cl$

7.3.3 Kristallstrukturanalyse von $[(CH_3)_2NH_2]_4[LnCl_6]Cl$ ($Ln = Eu, Ho, Er, Tm$)

Zur Einkristallpräparation wurden die Kristalle von $[(CH_3)_2NH_2]_4[LnCl_6]Cl$ ($Ln = Eu, Ho - Tm$) aus den Lösungen in trockenes Paraffin überführt. Unter einem Mikroskop mit Polfilter wurden gut ausgebildete Kristalle in Markröhrchen präpariert und mit Glasfäden fixiert. Die Markröhrchen wurden mit Picein verschlossen. Mit Hilfe von Schwenkaufnahmen wurden geeignete Kristalle für die Messungen der Reflexintensitäten am Einkristalldiffraktometer ausgewählt und dort vermessen. Das komplexe Chlorid $[(CH_3)_2NH_2]_4[ErCl_6]Cl$ wurde am Automatischen Vierkreisdiffraktometer vermessen, die übrigen Kristalle am IPDS. Die automatische Orientierungsprozedur bei der Messung des $[(CH_3)_2NH_2]_4[ErCl_6]Cl$ ergab die aufgrund der Präzessionsaufnahmen zu erwartende orthorhombische Elementarzelle. Die Überprüfung der Reflexprofile deutete auf eine gute Kristallqualität hin, Anzeichen einer Verzwilligung waren nicht zu erkennen. Der Datensatz wurde einer empirischen Absorptionskorrektur unterzogen. Für $[(CH_3)_2NH_2]_4[HoCl_6]Cl$ wurde eine numerische Absorptionskorrektur, für $[(CH_3)_2NH_2]_4[LnCl_6]Cl$ ($Ln = Eu, Tm$)

wurden keine Absorptionskorrekturen durchgeführt. Unter der Voraussetzung, daß die zu untersuchenden Verbindungen in der azentrischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2$ kristallisieren, wurden bei der Europiumverbindung 15220 gemessene Reflexe zu 2812 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt (Holmiumverbindung: 12936 zu 2895; Erbiumverbindung: 5067 zu 2379; Thuliumverbindung: 13150 zu 2937), die für die anschließende Strukturrechnung verwendet wurden. Die gewählte Raumgruppe $P 2_1 2_1 2$ erwies sich im Laufe der Strukturverfeinerung als richtig. Die internen R - Werte R_{int} , die die Güte der Datensätze beschreiben, betragen 10,75 % (Eu); 4,29 % (Ho); 5,45 % (Er) und 9,58 % (Tm). Die Dateien (Eu: *becki.fcf*; Ho: *beckg.fcf*; Er: *beckd.fcf*; Tm: *beckf.fcf*) mit Listen beobachteter und berechneter Intensitäten inklusive ihrer Standardabweichungen sind auf Diskette gespeichert und im Arbeitskreis von *Prof. Dr. W. Urland* (Universität Hannover) hinterlegt. Für alle vier Verbindungen wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Die Verfeinerung in der Raumgruppe $P 2_1 2_1 2$ führte unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter zu $R1 = 3,72 \%$, $wR2 = 7,77 \%$ (Eu), $R1 = 2,72 \%$, $wR2 = 5,25 \%$ (Ho), $R1 = 7,06 \%$, $wR2 = 9,23 \%$ (Er) und zu $R1 = 6,66 \%$, $wR2 = 7,28 \%$ (Tm). Weitere Informationen zu den Strukturbestimmungen sind in den Tabellen 18 - 21 wiedergegeben; Details darüber hinaus können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D - 76344 Eggenstein - Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummern (CSD - Nummern) angefordert werden (s. Tab. 19 - 21).

Tabelle 18: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{EuCl}_6]\text{Cl}$

	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{EuCl}_6]\text{Cl}$
Gitterkonstanten (293 K) [pm]	a = 1343,6(1) b = 1038,4(1) c = 877,2(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	$P2_12_12_1$, Z = 2
röntg. Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,498
Zellvolumen [pm^3]	$1223,93\cdot 10^6$
Kristallabmessungen [mm^3]	$0,296 \times 0,296 \times 0,370$
Diffraktometer	STOE - IPDS, Graphitmonochromator
Strahlung [pm]	Mo - K_α ($\lambda = 71,073$)
Meßbereich	$4,6 \leq 2\theta \leq 56,5$
Anzahl gemessener Reflexe	15220
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2812
h, k, l, Bereich	$\pm 17, \pm 13, \pm 10$
R_{int}	10,75 %
Linearer Absorptionskoeffizient μ [cm^{-1}]	33,2
Strukturverfeinerung	volle Matrix an F^2 - Werten, kleinste Fehlerquadrate
Absorptionskorrektur	keine
Anzahl verfeinerter Parameter	93 ^{a)}
$R1^b$); $wR2^b$) (alle Reflexe)	3,72 %; 7,77 %
GooF = S^b)	0,976
min. / max. $\Delta \rho$ [$\text{e}\cdot\text{pm}^{-3}\cdot 10^{-6}$]	-2,19 / 1,36
Verwendete Programme	SHELXS(86) [58], SHELXL(93) [52], Stoe IPDS Software ^{c)} [94]

^{a)} Einschließlich des Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 0,0344(17)$.^{b)} Die Definition ist in Referenz [52] angegeben.^{c)} Inklusive Software zur Datenreduktion.

Tabelle 19: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{HoCl}_6]\text{Cl}$

	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{HoCl}_6]\text{Cl}$
Gitterkonstanten (293 K) [pm]	a = 1329,7(1) b = 1032,2(1) c = 876,4(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	$P2_12_12_1$, Z = 2
röntg. Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,560
Zellvolumen [pm^3]	$1202,97\cdot 10^6$
Kristallabmessungen [mm^3]	0,184 x 0,222 x 0,148
Diffraktometer	STOE - IPDS, Graphitmonochromator
Strahlung [pm]	Mo - K_α ($\lambda = 71,073$)
Meßbereich	$4,6 \leq 2\theta \leq 56,2$
Anzahl gemessener Reflexe	12936
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2895
h, k, l, Bereich	$\pm 17, \pm 13, \pm 11$
R_{int}	4,29 %
Linearer Absorptionskoeffizient μ [cm^{-1}]	40,6
Strukturverfeinerung	volle Matrix an F^2 - Werten, kleinste Fehlerquadrate
Absorptionskorrektur	numerisch [97]
Anzahl verfeinerter Parameter	93 ^{a)}
$R1^b$); $wR2^b$) (alle Reflexe)	2,72 %; 5,25 %
GooF = S^b)	1,052
min. / max. $\Delta \rho$ [$\text{e}\cdot\text{pm}^{-3}\cdot 10^{-6}$]	-0,41 / 0,45
Verwendete Programme	SHELXS(86) [58] SHELXL(93) [52] Stoe IPDS Software ^{c)} [94]
CSD - Nummer	CSD 407 710

^{a)} Einschließlich des Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 0,0123(5)$.^{b)} Die Definition ist in Referenz [52] angegeben.^{c)} Inklusive Software zur Datenreduktion.

Tabelle 20: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$

	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$
Gitterkonstanten (293 K) [pm]	a = 1326,5(1) b = 1033,5(1) c = 876,4(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	$P2_12_12$, Z = 2
röntg. Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,569
Zellvolumen [pm^3]	$1201,58\cdot 10^6$
Kristallabmessungen [mm^3]	0,152 x 0,152 x 0,114
Diffraktometer	SIEMENS - STOE, (AED - 2) Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator
Strahlung [pm]	Mo - K_α ($\lambda = 71,073$)
Abtastverfahren	$\omega - 2\theta$ - scan
Abtastbreite	35 Schritte à $0,03^\circ$
Meßbereich	$4,6 \leq 2\theta \leq 52,1$
Min. / max. Meßzeit pro Schritt [s]	0,5 / 1,0
Standardreflexe	-9 1 0, -9 -1 0, 5 2 -4, -5 2 4
Anzahl gemessener Reflexe	5067
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2379
h, k, l, Bereich	$\pm 16, \pm 12, \pm 10$
R_{int}	5,45 %
Linearer Absorptionskoeffizient μ [cm^{-1}]	42,6
Strukturverfeinerung	volle Matrix an F^2 - Werten, kleinste Fehlerquadrate
Absorptionskorrektur	empirisch
Anzahl verfeinerter Parameter	93 ^{a)}
$R1^b$; $wR2^b$ (alle Reflexe)	7,06 %; 9,23 %
GooF = S^b)	1,029
min. / max. $\Delta \rho$ [$\text{e}\cdot\text{pm}^{-3}\cdot 10^{-6}$]	-1,03 / 2,07
Verwendete Programme	SHELXS(86) [58] SHELXL(93) [52]
CSD - Nummer	CSD 407 712

^{a)} Einschließlich des Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 0,0129(8)$.^{b)} Die Definition ist in Referenz [52] angegeben.

Tabelle 21: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TmCl}_6]\text{Cl}$

	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TmCl}_6]\text{Cl}$
Gitterkonstanten (293 K) [pm]	a = 1325,0(2) b = 1032,5(1) c = 876,1(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	$P2_12_12_1$, Z = 2
röntg. Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,577
Zellvolumen [pm^3]	$1198,58\cdot 10^6$
Kristallabmessungen [mm^3]	0,190 x 0,222 x 0,158
Diffraktometer	STOE - IPDS, Graphitmonochromator
Strahlung [pm]	Mo - $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 71,073$)
Meßbereich	$4,6 \leq 2\theta \leq 56,6$
Anzahl gemessener Reflexe	13150
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2937
h, k, l, Bereich	$\pm 17, \pm 13, \pm 11$
R_{int}	9,58 %
Linearer Absorptionskoeffizient μ [cm^{-1}]	44,7
Strukturverfeinerung	volle Matrix an F^2 - Werten, kleinste Fehlerquadrate
Absorptionskorrektur	keine
Anzahl verfeinerter Parameter	93 ^{a)}
$R1^b$); $wR2^b$) (alle Reflexe)	6,66 %; 7,28 %
GooF = S^b)	0,909
min. / max. $\Delta \rho$ [$\text{e}\cdot\text{pm}^{-3}\cdot 10^{-6}$]	-1,41 / 0,65
Verwendete Programme	SHELXS(86) [58], SHELXL(93) [52], Stoe IPDS Software ^{c)} [94]
CSD - Nummer	CSD 407 711

^{a)} Einschließlich des Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 0,0040(4)$.

^{b)} Die Definition ist in Referenz [52] angegeben.

^{c)} Inklusive Software zur Datenreduktion.

7.3.4 Strukturmodell für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ (Ln = Eu, Ho, Er, Tm)

7.3.4.1 Strukturparameter

Die Atomanordnung in der Elementarzelle wurde durch Direkte Methoden (Eu, Ho, Er, Tm) und sukzessive Differenzfouriersynthesen (Cl, N, C) ermittelt und anisotrop verfeinert. Wasserstoffatomlagen konnten nicht ermittelt werden. Eine abschließende Bestimmung der Restelektronendichte lieferte keinen Hinweis auf die Besetzung weiterer Lagen. Die endgültigen Atomlagen und die äquivalenten anisotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{äq}}$) sind in Tabelle 22, die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (U_{ij}) sind in Anhang B aufgeführt. Tabelle 23 enthält ausgewählte interatomare Bindungsabstände, in Tabelle 24 sind einige Bindungswinkel zusammengestellt.

Tabelle 22: Wyckoff - Symbole, Lageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter $U_{\text{äq}}$ [pm^2] für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ (Ln = Eu, Ho, Er, Tm)

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}^{\text{a)}$
Eu	2a	0	0	0,43257 (4)	338 (1)
Cl 1	4c	0,0924 (1)	0,2290 (1)	0,4384 (1)	535 (3)
Cl 2	4c	-0,1354 (1)	0,0867 (1)	0,6313 (2)	512 (3)
Cl 3	4c	-0,1207 (1)	0,0750 (2)	0,2081 (3)	792 (6)
Cl 4	2b	0	0,5	-0,0039 (5)	1195 (13)
N 11	4c	0,0940 (4)	0,2369 (6)	0,0397 (7)	572 (13)
N 21	4c	-0,3170 (4)	-0,1240 (8)	0,5163 (11)	895 (26)
C 11	4c	0,2035 (6)	0,2599 (11)	0,0541 (15)	927 (28)
C 12	4c	0,0634 (9)	0,1752 (10)	-0,1074 (14)	1048 (36)
C 21	4c	-0,3625 (5)	-0,0882 (8)	0,6596 (12)	778 (22)
C 22	4c	-0,3610 (7)	-0,0635 (9)	0,3804 (13)	896 (26)

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}^a)$
Ho	2a	0	0	0,43031 (2)	296 (1)
Cl 1	4c	-0,0904 (1)	0,2263 (1)	0,4367 (1)	468 (2)
Cl 2	4c	0,1329 (1)	0,0842 (1)	0,6281 (1)	452 (2)
Cl 3	4c	0,1202 (1)	0,0751 (1)	0,2110 (2)	675 (3)
Cl 4	2b	0	0,5	-0,0071 (3)	1104 (8)
N 11	4c	-0,0945 (3)	0,2357 (4)	0,0398 (4)	516 (9)
N 21	4c	-0,3177 (3)	0,1285 (5)	0,5193 (6)	742 (14)
C 11	4c	-0,2055 (4)	0,2562 (6)	0,0543 (8)	825 (17)
C 12	4c	-0,0628 (6)	0,1724 (6)	-0,1062 (7)	963 (22)
C 21	4c	-0,3620 (5)	0,0653 (6)	0,3830 (8)	818 (17)
C 22	4c	-0,3623 (4)	0,0878 (5)	0,6641 (7)	713 (15)
Er	2a	0	0	0,42984 (6)	322 (2)
Cl 1	4c	0,0901 (2)	0,2256 (2)	0,4364 (4)	485 (6)
Cl 2	4c	-0,1324 (2)	0,0839 (2)	0,6277 (3)	466 (6)
Cl 3	4c	-0,1199 (2)	0,0752 (3)	0,2116 (3)	675 (8)
Cl 4	2b	0	0,5	-0,0078 (6)	1138 (19)
N 11	4c	0,0935 (6)	0,2339 (8)	0,0390 (9)	518 (22)
N 21	4c	-0,3178 (6)	-0,1281 (10)	0,5217 (14)	793 (36)
C 11	4c	0,2047 (9)	0,2595 (14)	0,0589 (19)	863 (39)
C 12	4c	0,0620 (11)	0,1699 (12)	-0,1039 (16)	925 (46)
C 21	4c	-0,3613 (10)	-0,0633 (13)	0,3864 (16)	799 (38)
C 22	4c	-0,3608 (8)	-0,0894 (12)	0,6671 (16)	763 (38)

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}^{\text{a}}$
Tm	2a	0	0	0,42964 (4)	327 (1)
Cl 1	4c	-0,0895 (1)	0,2250 (1)	0,4356 (3)	482 (4)
Cl 2	4c	0,1320 (1)	0,0834 (2)	0,6264 (2)	471 (4)
Cl 3	4c	0,1198 (2)	0,0754 (2)	0,2134 (2)	663 (6)
Cl 4	2b	0	0,5	-0,0088 (4)	1105 (13)
N 11	4c	-0,0944 (5)	0,2355 (6)	0,0399 (6)	538 (16)
N 21	4c	-0,3181 (5)	0,1306 (8)	0,5212 (9)	754 (23)
C 11	4c	-0,2053 (7)	0,2587 (10)	0,0547 (13)	821 (27)
C 12	4c	-0,0618 (9)	0,1705 (11)	-0,1052 (11)	981 (35)
C 21	4c	-0,3614 (8)	0,0641 (9)	0,3873 (11)	799 (28)
C 22	4c	-0,3613 (7)	0,0866 (9)	0,6660 (11)	757 (26)

^a) $U_{\text{äq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ [55]

Tabelle 23: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] mit Standardabweichungen in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ (Ln = Eu, Ho, Er, Tm)

	Ln = Eu	Ln = Ho	Ln = Er	Ln = Tm
Ln - Cl 1	268,3 (1)	262,8 (1)	262,1 (2)	260,9 (1)
Ln - Cl 1 ^{a)}	268,3 (1)	262,8 (1)	262,1 (2)	260,9 (1)
Ln - Cl 2	267,6 (1)	262,3 (1)	261,6 (2)	260,2 (2)
Ln - Cl 2 ^{a)}	267,6 (1)	262,3 (1)	261,6 (2)	260,2 (2)
Ln - Cl 3	266,7 (2)	261,7 (1)	260,6 (3)	259,2 (2)
Ln - Cl 3 ^{a)}	266,7 (2)	261,7 (1)	260,6 (3)	259,2 (2)
N 11 - C 11	149,6 (9)	149,6 (7)	150,9 (14)	149,4 (10)
N 11 - C 12	149,8 (11)	149,7 (7)	147,6 (14)	150,1 (10)
N 21 - C 21	144,6 (13)	148,3 (8)	147,9 (17)	147,6 (12)
N 21 - C 22	147,1 (14)	146,3 (7)	145,2 (16)	146,4 (11)
N 11 - Cl 4	303,4 (8)	303,2 (4)	304,5 (9)	303,4 (6)
N 11 ^{b)} - Cl 4	303,4 (8)	303,2 (4)	304,5 (9)	303,4 (6)
N 21 - Cl 2 ^{c)}	333,4 (8)	330,0 (4)	331,9 (10)	329,1 (6)
N 21 ^{d)} - Cl 2	333,4 (8)	330,0 (4)	331,9 (10)	329,1 (6)
N 21 - Cl 1	328,2 (7)	326,8 (4)	327,1 (9)	326,8 (7)
N 21 ^{d)} - Cl 1 ^{d)}	328,2 (7)	326,8 (4)	327,1 (9)	326,8 (7)

Symmetrieoperationen: ^{a)} -x, -y, z;

^{b)} -x, 1-y, z;

^{c)} -0,5+x, 0,5-y, 1-z;

^{d)} 0,5+x 0,5-y 1-z

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungswinkel [°] mit Standardabweichungen in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ (Ln = Eu, Ho, Er, Tm)

	Ln = Eu	Ln = Ho	Ln = Er	Ln = Tm
Cl 1 - Ln - Cl 1 ^{a)}	177,83 (9)	177,56 (5)	177,47 (14)	177,70 (10)
Cl 1 - Ln - Cl 2	90,23 (5)	89,95 (3)	89,81 (8)	89,86 (6)
Cl 1 - Ln - Cl 2 ^{a)}	88,36 (5)	88,43 (3)	88,51 (8)	88,61 (6)
Cl 1 - Ln - Cl 3	92,08 (6)	91,81 (4)	91,67 (9)	91,47 (6)
Cl 1 - Ln - Cl 3 ^{a)}	89,52 (6)	89,99 (4)	90,19 (9)	90,22 (6)
Cl 2 - Ln - Cl 2 ^{a)}	98,68 (7)	97,27 (5)	96,97 (11)	97,02 (8)
Cl 2 - Ln - Cl 3	88,25 (6)	88,63 (4)	88,72 (8)	88,47 (6)
Cl 2 - Ln - Cl 3 ^{a)}	173,05 (6)	174,09 (4)	174,31 (10)	174,51 (7)
Cl 3 - Ln - Cl 3 ^{a)}	84,82 (10)	85,46 (6)	85,59 (14)	86,04 (10)
C 11 - N 11 - C 12	114,25 (76)	114,34 (46)	116,96 (106)	115,34 (76)
C 21 - N 21 - C 22	115,14 (66)	114,26 (41)	115,22 (86)	113,07 (65)
N 11 - C 14 - N 11 ^{b)}	162,1 (72)	164,43 (44)	164,57 (84)	163,89 (67)
Cl 1 - N 21 - Cl 2 ^{c)}	78,23 (76)	79,6 (47)	79,55 (97)	80,13 (75)

Symmetrieoperationen: ^{a)} -x, -y, z; ^{b)} -x, 1-y, z; ^{c)} -0,5+x, 1-y, z

7.3.4.2 Strukturbeschreibung

Die komplexen Chloride $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ (Ln = Eu, Ho - Tm) sind miteinander isotyp. Aus den Verfeinerungsrechnungen resultiert ein Strukturmodell, das nachfolgend am Beispiel der Erbiumverbindung beschrieben wird. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$ ist in Abbildung 24 dargestellt. Das strukturbestimmende Element der anionischen Teilstruktur ist das leicht verzerrte $[\text{ErCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder (vgl. Abbildung 25) mit Er—Cl - Abständen von 260,6(3) - 262,1(2) pm. Solche oktaedrisch koordinierten Lanthanidionen finden sich auch in den Strukturen von $[(\text{CH}_3)\text{NH}_3]_4[\text{YbCl}_6]\text{Cl}$ [28] und $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ (vgl. Abschnitt 7.2). Die $[\text{ErCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder sind über vier Cl—H—N-Wasserstoffbrückenbindungen [96] mit Cl—N - Abständen von 327,1 bzw. 331,9 pm in der ab - Ebene miteinander zu $[(\text{CH}_3)\text{NH}_3]_{4/2}[\text{ErCl}_6]^-$ -Schichten verknüpft (vgl. Abbildung 26). Isolierte Chloridionen, die mit zwei weiteren $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ -Kationen über Cl—H—N-Wasserstoffbrückenbindungen [96] im Abstand von 304,5 pm verknüpft sind, bilden

$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{Cl}^+$ - Kationen aus. Diese sind zu kationischen Schichten angeordnet und alternieren längs $[0\ 0\ 1]$ mit den anionischen Schichten (vgl. Abbildung 27).

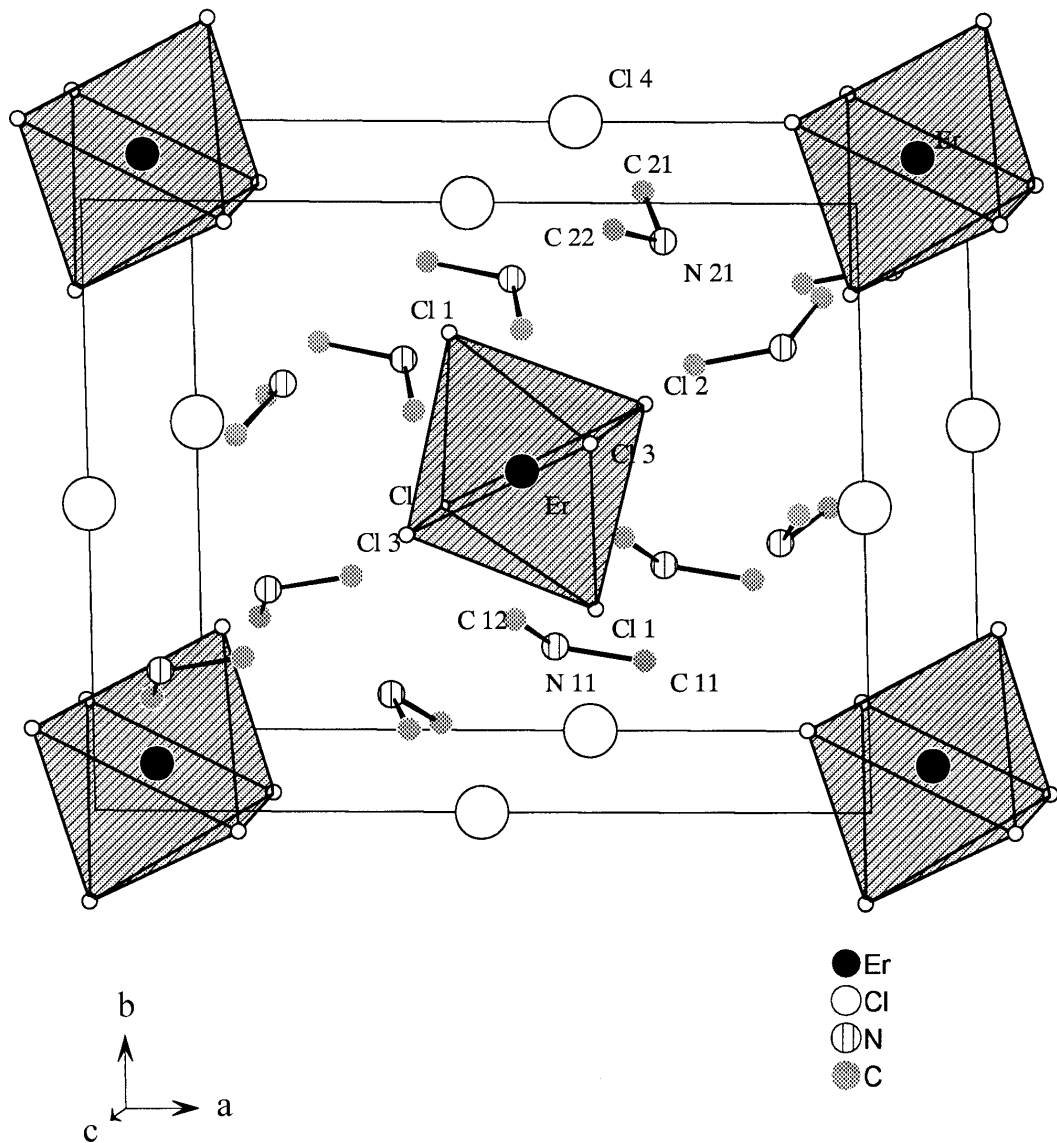


Abbildung 24: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$; die Elementarzelle ist eingezeichnet.

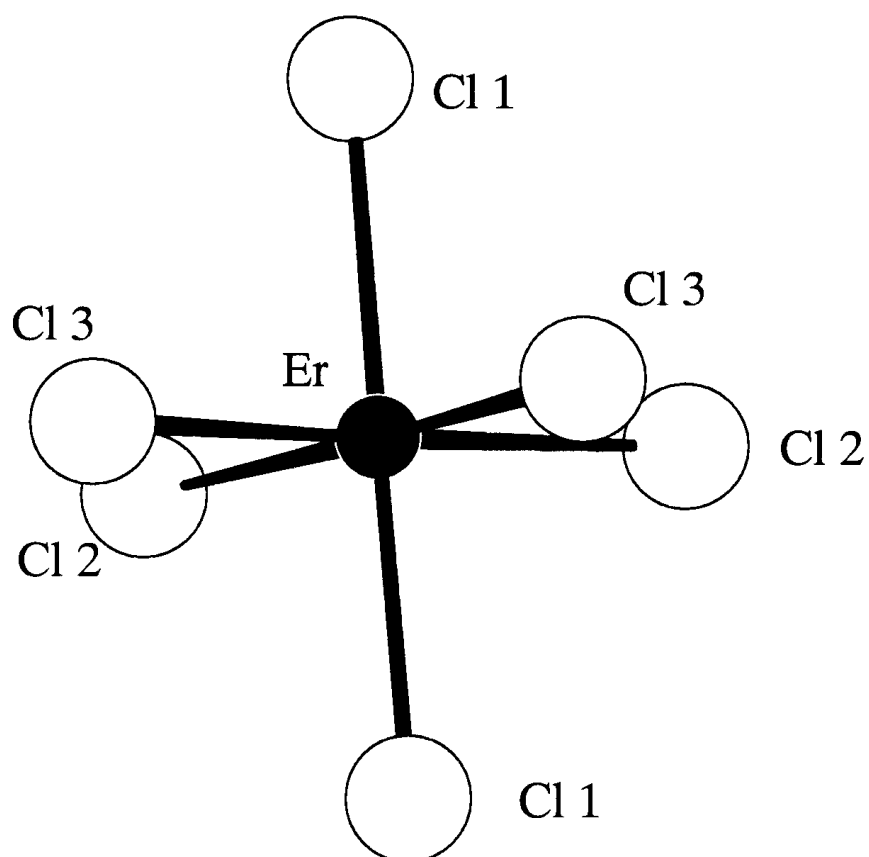


Abbildung 25: Das strukturbestimmende $[\text{ErCl}_6]^{3-}$ - Oktaeder in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$.

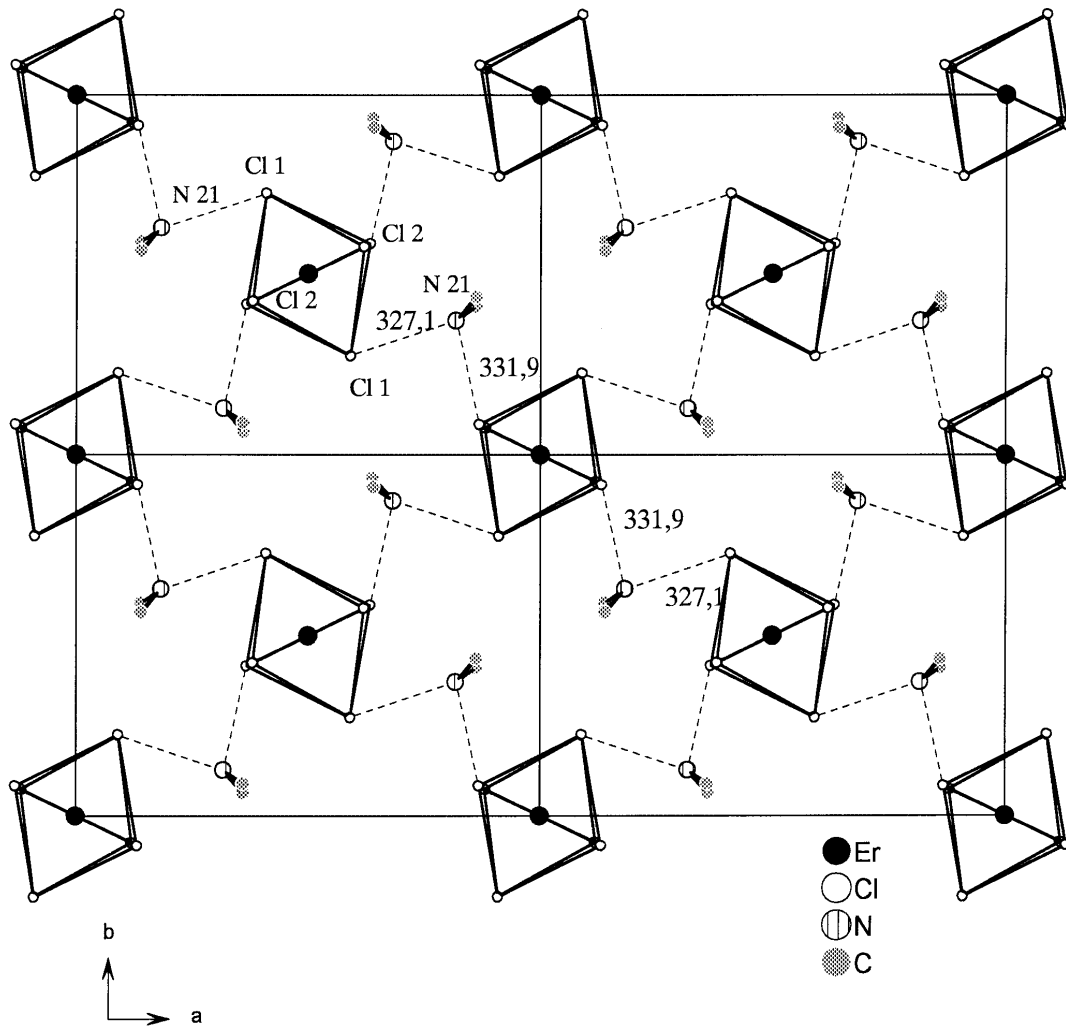


Abbildung 26: Projektion der $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{ErCl}_6]^-$ - Schichten von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$ auf die *ab*-Ebene. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt eingezeichnet; Abstände sind in [pm] angegeben.

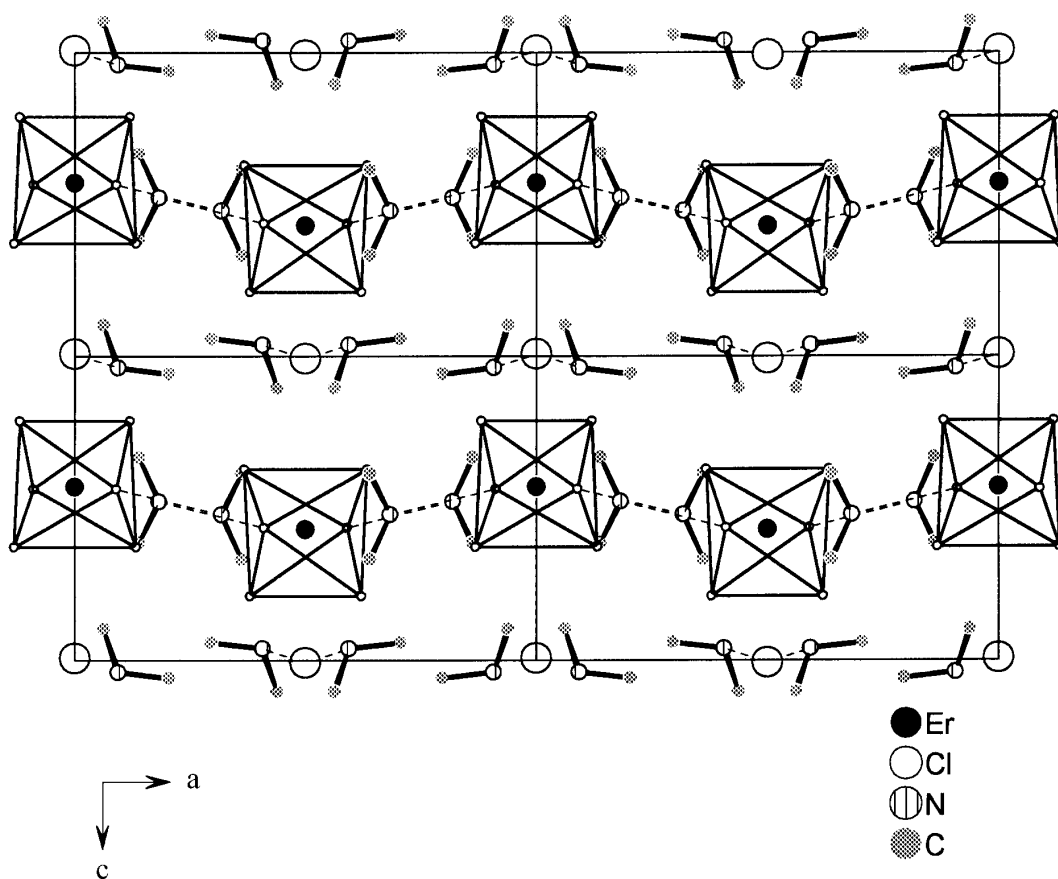


Abbildung 27: Projektion der Kristallstruktur von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$ auf $(0\ 1\ 0)$. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt eingezeichnet.

8 Diskussion der strukturellen Ergebnisse

Bei den erstmals dargestellten Verbindungen $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) ist die anionische Teilstruktur aus $[\text{LnCl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ - Trigondodekaedern aufgebaut, die über Kanten zu $[\text{LnCl}_{4/2}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ - Ketten verknüpft sind. Ketten dieser Art finden sich auch in den Strukturen von $(\text{Pyridinium})\text{LnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) [25], $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{LnCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}$) [98] und $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_8[\text{NdCl}_6][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{Cl}_3$ [29]. Die wasserhaltigen Chloride der Lanthanide Lanthan bis Praseodym $\text{LnCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bilden dagegen kationische dimere kantenverknüpfte Einheiten des Typs $[(\text{H}_2\text{O})_7\text{LnCl}_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_7]^{4+}$ [11 - 14] mit der Koordinationszahl 9 aus. Im Falle von $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ liegen komplexe isolierte Kationen des Typs $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]^+$ mit dodekaedrisch koordiniertem Neodymidion vor [15].

Die erstmals dargestellten komplexen Chloride $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Tm}$) zeichnen sich durch isolierte $[\text{LnCl}_6]^{3-}$ - Oktaeder als bestimmende Baueinheit der anionischen Teilstruktur aus. Solche Oktaeder findet man auch in den Strukturen von $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3\text{LnCl}_6$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Lu}$) [27], $(3\text{-Picolinium})_3\text{NdCl}_6$ [99] und $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{YbCl}_7$ [28].

Die Gitterkonstanten der miteinander isotypen komplexen Chloride $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Lu}$) nehmen mit steigender Ordnungszahl des Lanthanidions ab. Das Molvolumen hängt linear vom Radius des dreiwertigen Lanthanidions [2] ab, was in Abbildung 28 dargestellt ist. Die $\text{Ln} - \text{Cl}$ - Abstände nehmen von der Europium- bis zur Thuliumverbindung erwartungsgemäß ab (vgl. Tabelle 25).

Tabelle 25: $\text{Ln} - \text{Cl}$ - Abstände [pm] in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho} - \text{Tm}$)

Ln	Ln - Cl 1	Ln - Cl 2	Ln - Cl 3
Eu	268,3	267,6	266,7
Ho	262,8	262,3	261,7
Er	262,1	261,6	260,6
Tm	260,9	260,2	259,2

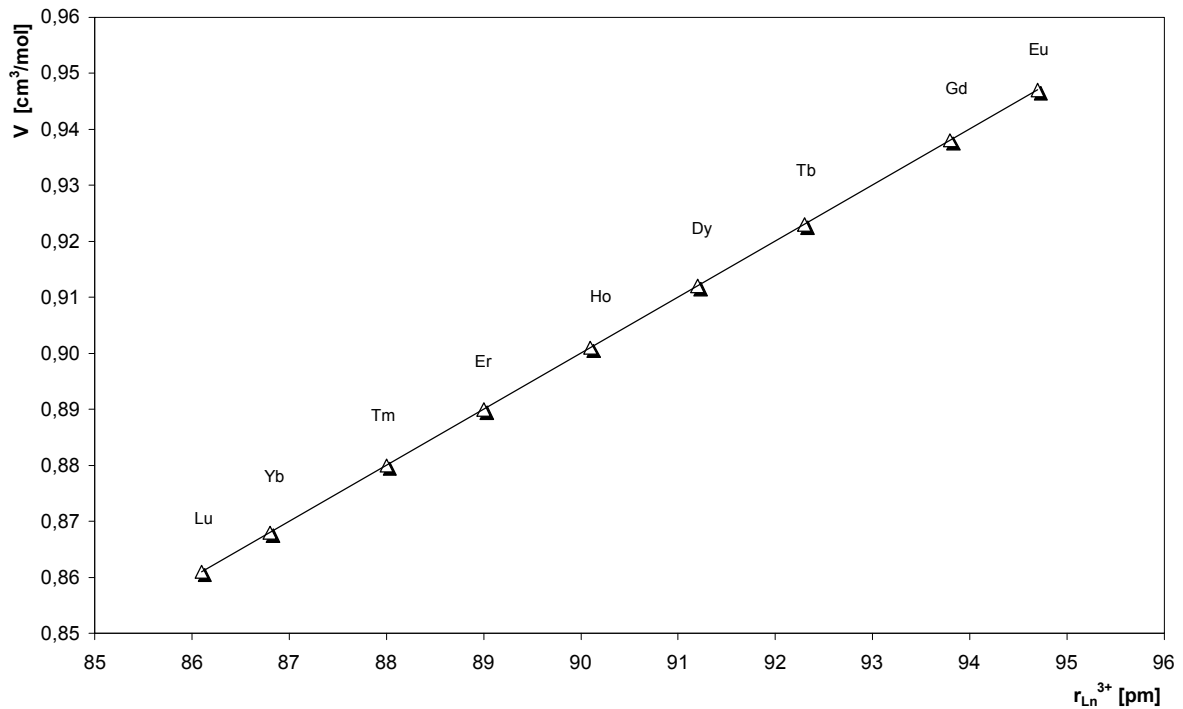


Abbildung 28: Molvolumina V_m von $[(CH_3)_2NH_2]_4[LnCl_6]Cl$ ($Ln = Eu - Lu$) in Abhängigkeit vom Radius des Lanthanidions $r_{Ln^{3+}}$ (KZ = 6)

In der Reihe der hier untersuchten komplexen Chloride der Lanthanide mit Dimethylammonium verringert sich entlang der Reihe der Lanthanide die Koordinationszahl von 8 auf 6. Gleichzeitig nimmt auch die Bereitschaft ab, Wassermoleküle zu koordinieren. Bemerkenswert ist die unterschiedliche Zusammensetzung der Verbindungen $[(CH_3)_2NH_2]_3[SmCl_6]$ und $[(CH_3)_2NH_2]_4[LnCl_6]Cl$ ($Ln = Eu - Lu$), wobei sich beide Strukturtypen durch die gleiche oktaedrische Baueinheit der Anionenteilstruktur auszeichnen. Im Falle von $[(CH_3)_2NH_2]_3[SmCl_6]$ wird durch N—Cl - Wasserstoffbrücken zwischen anionischer und kationischer Teilstruktur eine Raumnetzstruktur aufgebaut. Bei den komplexen Chloriden $[(CH_3)_2NH_2]_4[LnCl_6]Cl$ ($Ln = Eu - Lu$) hingegen wechseln sich anionische $[(CH_3)_2NH_2]_2[LnCl_6]^-$ - Schichten und kationische $[(CH_3)_2NH_2]_2Cl^+$ - Schichten ab.

9 Magnetische Untersuchungen an den komplexen Chloriden

$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Ln = Pr, Nd), $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$
(Ln = Ho, Er, Tm) und $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$

9.1 Vorbemerkungen

Die Lanthanidionen zeigen mit Ausnahme der diamagnetischen Ionen La^{3+} , Ce^{4+} , Yb^{2+} und Lu^{3+} paramagnetisches Verhalten. Ziel dieser Arbeit war es, das magnetische Verhalten der extrem feuchtigkeitsempfindlichen komplexen Chloride $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Ln = Pr, Nd), $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ (Ln = Ho, Er, Tm) und $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$ zu untersuchen. Dazu wurden polykristalline Proben der oben genannten komplexen Chloride im Temperaturbereich von 1,7 bis 300 K bei verschiedenen magnetischen Feldstärken H mit einem SQUID - Magnetometer (Quantum Design, MPMS5) vermessen. Die einzelnen Pulverproben wurden in einer „glove - box“ unter Argonatmosphäre in Gelatinekapseln eingewogen, mit konventioneller Haushaltswatte fixiert und mit einem Baumwollfaden in Kunststoffhalmen befestigt. Die gemessenen magnetischen Rohdaten setzen sich aus Beiträgen des „Leerköchersystems“ (Gelatinekapsel, Haushaltswatte, Kunststoffhalm und Faden) sowie den diamagnetischen und den paramagnetischen Anteilen der Substanz zusammen. Mit dem Programm *Dansy* [84] wurden die Daten zunächst um den Beitrag des „Leerköchersystems“ korrigiert, anschließend erfolgte die diamagnetische Inkrementkorrektur nach *Selwood* [85]. Als Ergebnis liefert *Dansy* die korrigierten Werte für μ , χ_g , χ_{mol} und $1/\chi_{\text{mol}}$ in Einheiten des nichtrationalen CGS - EMU - Systems.

Zur eingehenden Interpretation des magnetischen Verhaltens wurden ligandenfeldtheoretische Rechnungen durchgeführt [100]. Die magnetischen Suszeptibilitäten χ wurden unter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung, der Spin - Bahn - Kopplung und des Kristallfeldes nach dem Angular - Overlap - Modell [32] berechnet. Der Einfluß des Magnetfeldes wurde durch den Magnetfeldoperator $\mu_B \bar{H}(\mathbf{l} + 2\mathbf{s})$ (μ_B = Bohrsches Magneton) beschrieben (s. Kapitel 4.3.1) [100].

Die korrigierten magnetischen Meßwerte χ_{mol} (beob.) und μ (beob.) sowie die berechneten Werte χ_{mol} (ber.) und μ (ber.) in Abhängigkeit von der Temperatur T für die untersuchten Verbindungen sind in Anhang C tabellarisch zusammengestellt.

9.2 Magnetische Messungen und Interpretation

9.2.1 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

Proben des komplexen Chlorids $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ wurden im Temperaturbereich von 1,7 bis 300 K bei magnetischen Feldstärken (H) zwischen 5 und 15 kOe magnetisch vermessen. Eine Feldstärkeabhängigkeit trat über den gesamten Temperaturbereich praktisch nicht auf. Die Praseodymverbindung zeigt im untersuchten Bereich paramagnetisches Verhalten. In Abbildung 29 ist die reziproke magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur für $H = 10$ kOe wiedergegeben.

Für die ligandenfeldtheoretischen Rechnungen wurden alle 91 möglichen Zustände innerhalb des L, S, J, M_J - Quantisierungsschemas für die f^2 - Elektronenkonfiguration des Pr^{3+} - Ions herangezogen. Die Elektronenwechselwirkungsparameter (F_2, F_4, F_6) sowie die Spin - Bahn - Kopplungskonstante (ζ) wurden der Literatur entnommen [101]. Die Angular - Overlap - Parameter für die Wechselwirkung von Pr^{3+} mit Cl^- ($e_\sigma(\text{Cl}^-)$) bzw. H_2O ($e_\sigma(\text{H}_2\text{O})$) wurden abgeschätzt, indem Werte aus früheren Arbeiten [102, 103] nach dem d^{-7} - Gesetz (s. Gl. (52), [104]) auf die mittleren Abstände $\bar{d}_{\text{Pr-Cl}} = 286,6$ pm und $\bar{d}_{\text{Pr-O}} = 250,9$ pm in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ umgerechnet wurden.

$$e_{\sigma_1} \cdot d_1^{-7} = e_{\sigma_2} \cdot d_2^{-7} \quad (52)$$

Das Verhältnis e_σ / e_π wurde für die Chloridliganden entsprechend [102] zu 3,4 gesetzt. Zur Abschätzung des e_π - Parameters für die Wasserliganden ist die Kenntnis der Bindungswinkel am Sauerstoff notwendig [103]. Da bei der Strukturbestimmung keine Wasserstoffatome verfeinert werden konnten, wurde angenommen, daß die Bindungswinkel des H_2O - Liganden den verzerrt tetraedrischen Winkeln in (4 - Picolinium)[$\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_3$] [25] entsprechen. Aus diesem Grund wird zunächst $e_\pi(\text{H}_2\text{O}) = 0$ gesetzt [103]. Die so ermittelten Werte wurden als Startparameter für Anpassungsrechnungen nach dem Spiral - Algorithmus von Jones [82] verwendet. Tabelle 26 enthält die zur Berechnung verwendeten Parameter (F_2, F_4, F_6, ζ) und die durch Anpassung innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ermittelten Angular - Overlap - Parameter sowie den zugrunde gelegten Basissatz.

Abbildung 29 zeigt die gute Übereinstimmung (Gütefaktor s. Gl. (44), $R = 2,56$ %) von gemessenen (Δ) und nach dem Angular - Overlap - Modell berechneten (—) reziproken Suszeptibilitätswerten. Daraus läßt sich schließen, daß magnetische Wechselwirkungen

zwischen den Pr^{3+} - Ionen in der Kette von $[\text{PrCl}_{4/2}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ schwach sind und hier bei den Modellrechnungen unberücksichtigt bleiben können. Bemerkenswert ist, daß der bei der Anpassung erhaltene Wert $e_\pi(\text{H}_2\text{O}) = 0 \text{ cm}^{-1}$ die Annahme eines tetraedrischen Winkels für das koordinierende Sauerstoffatom bestätigt.

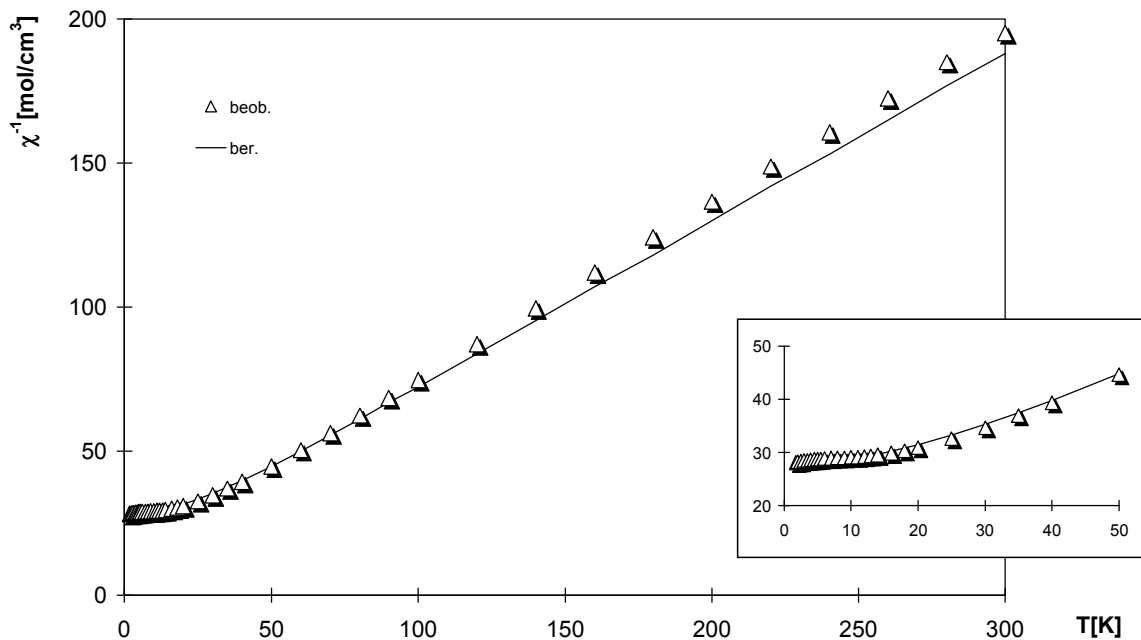


Abbildung 29: Vergleich der beobachteten (Δ) ($H = 10 \text{ kOe}$) und berechneten (—) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

Tabelle 26: Parameter $F_2, F_4, F_6, \zeta, e_\sigma, e_\pi$ [cm^{-1}] und Basissatz für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

F_2	305,4
F_4	51,88
F_6	5,321
ζ	729,5
$e_\sigma(\text{Cl}^-)$	359
$e_\sigma(\text{H}_2\text{O})$	200
$e_\pi(\text{Cl}^-)$	107
$e_\pi(\text{H}_2\text{O})$	0
Basissatz	$^3\text{P}, ^3\text{F}, ^3\text{H}, ^1\text{S}, ^1\text{D}, ^1\text{G}, ^1\text{I}$

9.2.2 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

Polykristalline Proben des komplexen wasserhaltigen Chlorids $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ wurden im Temperaturbereich von 1,7 bis 300 K bei magnetischen Feldstärken (H) zwischen 10 und 30 kOe magnetisch vermessen. Eine Feldstärkeabhängigkeit wurde im Temperaturbereich von 6 bis 300 K nicht beobachtet. Die schwache Abhängigkeit im Tiefsttemperaturbereich ist auf Sättigungseffekte zurückzuführen [105]. $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ zeigt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich paramagnetisches Verhalten. In Abbildung 30 ist die reziproke magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur für $H = 10$ kOe wiedergegeben.

Zu den ligandenfeldtheoretischen Rechnungen wurden alle 364 möglichen Zustände innerhalb des L, S, J, M_J - Quantisierungsschemas für die f^3 - Elektronenkonfiguration des Nd^{3+} - Ions herangezogen. Die Elektronenwechselwirkungsparameter (F_2, F_4, F_6) und die Spin - Bahn - Kopplungskonstante (ζ) wurden der Literatur entnommen [106]. Die Angular - Overlap - Parameter für die Wechselwirkung von Nd^{3+} mit Cl^- ($e_\sigma(\text{Cl}^-)$) bzw. H_2O ($e_\sigma(\text{H}_2\text{O})$) wurden abgeschätzt, indem Werte aus früheren Arbeiten [107, 103] nach dem d^{-7} - Gesetz (vgl. Gl. (52), [104]) auf die mittleren Abstände $\bar{d}_{\text{Nd-Cl}} = 284,7$ pm und $\bar{d}_{\text{Nd-O}} = 249,0$ pm in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ umgerechnet wurden. Entsprechend den Betrachtungen in [107] wurde für die Cl^- - Liganden $e_\sigma / e_\pi = 4$ gesetzt. Zur Abschätzung des e_π - Parameters für die H_2O - Liganden ist die Kenntnis der Bindungswinkel am Sauerstoffatom notwendig [103]. Da bei der Strukturbestimmung keine Wasserstoffatome verfeinert werden konnten, wurde angenommen, daß die Bindungswinkel des H_2O - Liganden den verzerrt tetraedrischen Winkeln in (4 - Picolinium)[$\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_3$] [25] entsprechen. Aus diesem Grund wird $e_\pi(\text{H}_2\text{O}) = 0 \text{ cm}^{-1}$ gesetzt [103]. Tabelle 27 enthält die zur Berechnung verwendeten Parameter sowie den zugrunde gelegten Basissatz. Die gute Übereinstimmung ($R = 5,95 \%$) von gemessenen (Δ) und nach dem Angular - Overlap - Modell berechneten (—) reziproken Suszeptibilitätswerten (vgl. Abbildung 30) läßt schließen, daß magnetische Wechselwirkungen zwischen den Nd^{3+} - Ionen in der Kette von $[\text{NdCl}_{4/2}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ schwach sind und hier bei den Modellrechnungen unberücksichtigt bleiben können.

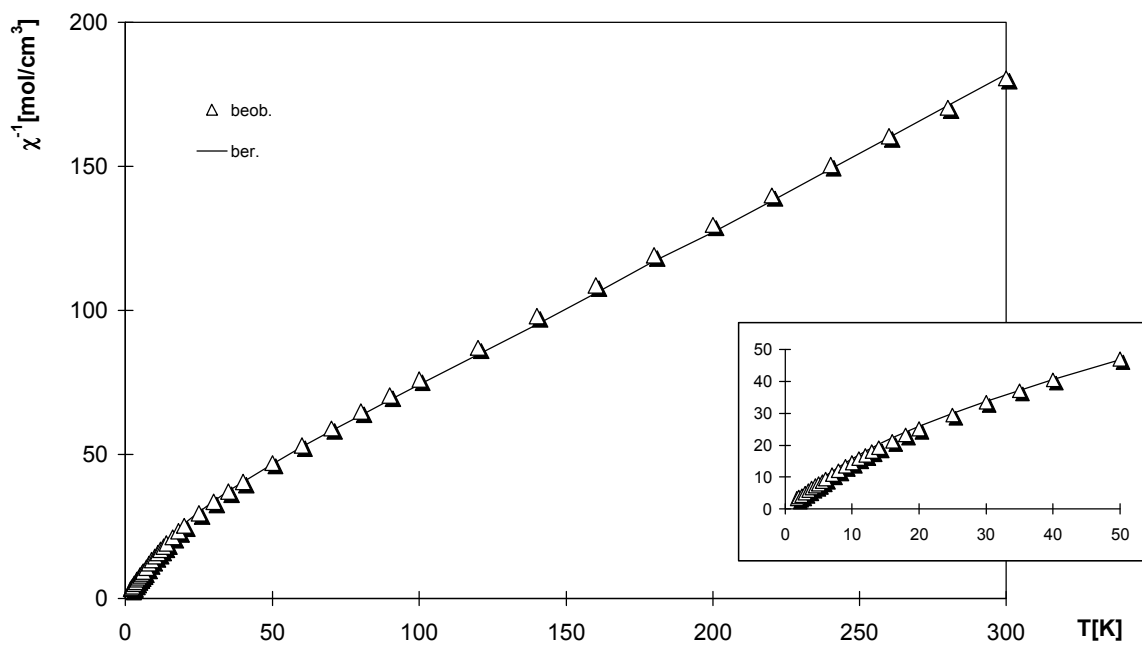


Abbildung 30: Vergleich der beobachteten (Δ) ($H = 10 \text{ kOe}$) und berechneten (—) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2] \cdot [\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

Tabelle 27: Parameter $F_2, F_4, F_6, \zeta, e_\sigma, e_\pi$ [cm^{-1}] und Basissatz für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

F_2	327,495
F_4	48,665
F_6	5,356
ζ	884,58
$e_\sigma(\text{Cl}^-)$	285
$e_\sigma(\text{H}_2\text{O})$	182
$e_\pi(\text{Cl}^-)$	71
$e_\pi(\text{H}_2\text{O})$	0
Basissatz	$^4\text{S}, ^4\text{D}, ^4\text{F}, ^4\text{G}, ^4\text{I}, ^2\text{P}, ^2\text{D}(1), ^2\text{D}(2), ^2\text{F}(1), ^2\text{F}(2), ^2\text{G}(1), ^2\text{G}(2), ^2\text{H}(1), ^2\text{H}(2), ^2\text{I}, ^2\text{K}, ^2\text{L}$

9.2.3 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{HoCl}_6]\text{Cl}$

Die Proben des komplexen Chlorids $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{HoCl}_6]\text{Cl}$ wurden im Temperaturbereich von 1,7 bis 300 K bei magnetischen Feldstärken (H) zwischen 1 und 10 kOe magnetisch vermessen. Eine Feldstärkeabhängigkeit wurde über den gesamten Temperaturbereich nicht beobachtet. Die Holmiumverbindung zeigt über den gemessenen Bereich paramagnetisches Verhalten. In Abbildung 31 ist die reziproke magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur für $H = 1$ kOe wiedergegeben.

Für die ligandenfeldtheoretischen Rechnungen wurden aus rechentechnischen Gründen nur die ersten 65 Zustände des ^5I - Grundterms als Basis verwendet. Die Parameter für die elektronische Wechselwirkung wurden daher gleich Null gesetzt. Für die Spin - Bahn - Kopplungskonstante (ζ) wurde der Wert 2163 cm^{-1} der Literatur entnommen [108]. Die Angular - Overlap - Parameter für die Wechselwirkung von Ho^{3+} mit Cl^- wurden abgeschätzt, indem Werte aus früheren Arbeiten [102] nach dem d^{-7} - Gesetz [104] auf den mittleren Abstand $\bar{d}_{\text{Ho-Cl}} = 262,3 \text{ pm}$ in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{HoCl}_6]\text{Cl}$ umgerechnet wurden. Entsprechend den Betrachtungen in [107] wurde für die Cl^- - Liganden $e_\sigma / e_\pi = 3$ gesetzt. Die so ermittelten Werte wurden als Startparameter für Anpassungsrechnungen nach dem Spiral - Algorithmus von Jones [82] verwendet. Tabelle 28 enthält die zur Berechnung verwendeten Parameter sowie den zugrunde gelegten Basissatz. Abbildung 31 zeigt die gute Übereinstimmung ($R = 3,84 \%$) von gemessenen (Δ) und nach dem Angular - Overlap - Modell berechneten (—) reziproken Suszeptibilitätswerten.

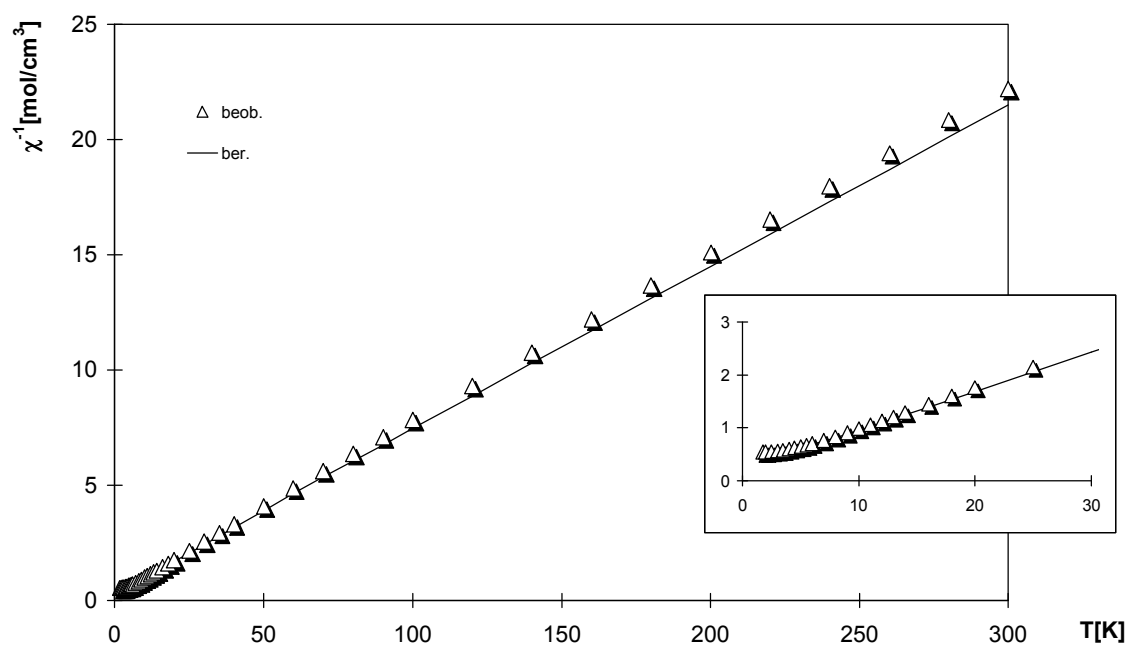


Abbildung 31: Vergleich der beobachteten (Δ) ($H = 1$ kOe) und berechneten (—) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{HoCl}_6]\text{Cl}$

Tabelle 28: Parameter ζ , e_σ , e_π [cm^{-1}] und Basissatz für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{HoCl}_6]\text{Cl}$

ζ	2163
e_σ (Cl^-)	249
e_π (Cl^-)	83
e_σ/e_π	3,0
Basissatz	^5I

9.2.4 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$

Die Proben des komplexen Chlorids $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$ wurden im Temperaturbereich von 1,7 bis 300 K bei magnetischen Feldstärken (H) zwischen 1 und 10 kOe magnetisch vermessen. Eine Feldstärkeabhängigkeit wurde über den gesamten Temperaturbereich nicht beobachtet. Die Erbiumverbindung zeigt über den untersuchten Bereich paramagnetisches Verhalten. In Abbildung 32 ist die reziproke magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur für $H = 1$ kOe wiedergegeben. Zu den ligandenfeldtheoretischen Rechnungen wurden alle 364 möglichen Zustände innerhalb des L, S, J, M_J - Quantisierungsschemas für die f^{11} - Elektronenkonfiguration des Er^{3+} - Ions herangezogen. Die Elektronenwechselwirkungsparameter (F_2, F_4, F_6) sowie die Spin - Bahn - Kopplungskonstante (ζ) wurden der Literatur entnommen [109]. Die Angular - Overlap - Parameter für die Wechselwirkung von Er^{3+} mit Cl^- wurden durch Anpassungsrechnungen nach dem Spiral - Algorithmus von *Jones* [82] ermittelt. Die Startwerte für e_σ und e_π wurden abgeschätzt, indem die erhaltenen Werte für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{HoCl}_6]\text{Cl}$ nach dem d^{-7} - Gesetz [104] auf den mittleren Abstand $\bar{d}_{\text{Er-Cl}} = 261,4$ pm in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$ umgerechnet wurden. Das Verhältnis von e_σ / e_π wurde mitverfeinert. Tabelle 29 enthält die zur Berechnung verwendeten Parameter (F_2, F_4, F_6, ζ) und die durch Anpassung ermittelten Angular - Overlap - Parameter sowie den zugrunde gelegten Basissatz. Abbildung 32 zeigt die gute Übereinstimmung ($R = 0,54\%$) von gemessenen (Δ) und nach dem Angular - Overlap - Modell berechneten (—) reziproken Suszeptibilitätswerten.

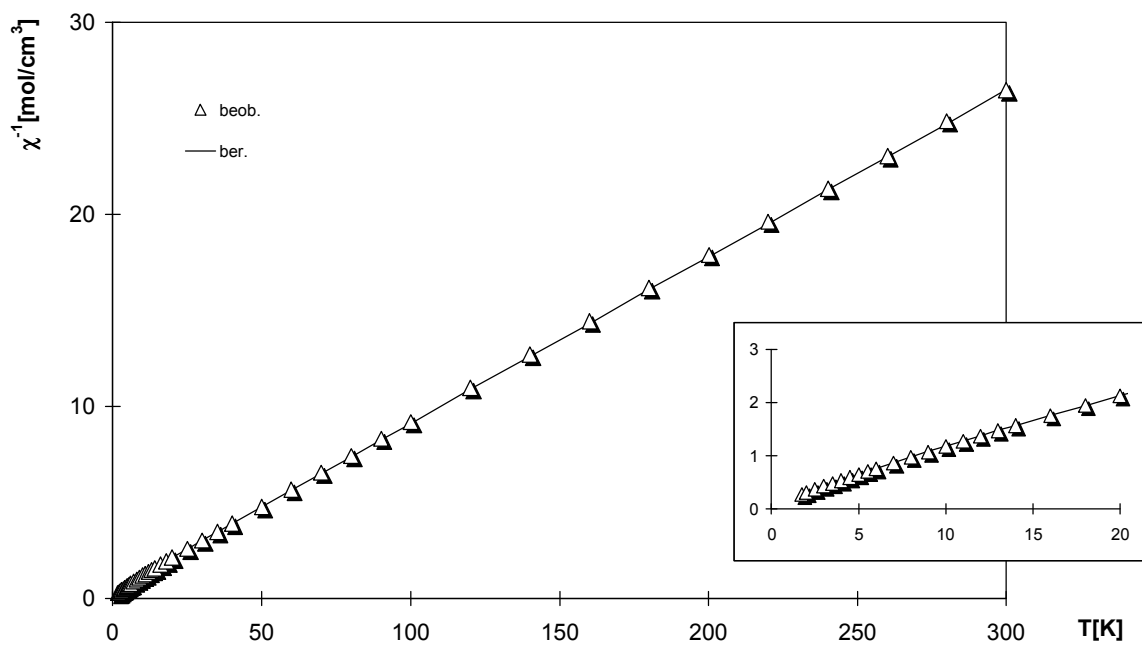


Abbildung 32: Vergleich der beobachteten (Δ) ($H = 1$ kOe) und berechneten (—) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$

Tabelle 29: Parameter $F_2, F_4, F_6, \zeta, e_\sigma, e_\pi$ [cm^{-1}] und Basissatz für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$

F_2	433,200
F_4	67,130
F_6	7,356
ζ	2393,3
$e_\sigma(\text{Cl}^-)$	243
$e_\pi(\text{Cl}^-)$	78
e_σ/e_π	3,1
Basissatz	$^4\text{S}, ^4\text{D}, ^4\text{F}, ^4\text{G}, ^4\text{I}, ^2\text{P}, ^2\text{D}(1), ^2\text{D}(2), ^2\text{F}(1), ^2\text{F}(2), ^2\text{G}(1),$ $^2\text{G}(2), ^2\text{H}(1), ^2\text{H}(2), ^2\text{I}, ^2\text{K}, ^2\text{L}$

9.2.5 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TmCl}_6]\text{Cl}$

Die Proben des komplexen Chlorids $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TmCl}_6]\text{Cl}$ wurden im Temperaturbereich von 1,7 bis 300 K bei magnetischen Feldstärken (H) zwischen 1 und 10 kOe magnetisch vermessen. Eine Feldstärkeabhängigkeit trat über den gesamten Temperaturbereich praktisch nicht auf. Die Thuliumverbindung zeigt über den untersuchten Bereich paramagnetisches Verhalten. In Abbildung 33 ist die reziproke magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur für $H = 1$ kOe wiedergegeben. Zu den ligandenfeldtheoretischen Rechnungen wurden alle 91 möglichen Zustände innerhalb des L, S, J, M_J - Quantisierungsschemas für die f^{12} - Elektronenkonfiguration des Tm^{3+} - Ions herangezogen. Die Elektronenwechselwirkungsparameter (F_2, F_4, F_6) sowie die Spin - Bahn - Kopplungskonstante (ζ) wurden der Literatur entnommen [110]. Die Angular - Overlap - Parameter für die Wechselwirkung von Tm^{3+} mit Cl^- wurden durch Anpassungsrechnungen nach dem Spiral - Algorithmus von *Jones* [82] ermittelt. Die Startwerte für e_σ und e_π wurden abgeschätzt, indem die erhaltenen Werte für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{HoCl}_6]\text{Cl}$ nach dem d^{-7} - Gesetz [104] auf den mittleren Abstand $\bar{d}_{\text{Tm-Cl}} = 260,1$ pm in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TmCl}_6]\text{Cl}$ umgerechnet wurden. Das Verhältnis von e_σ / e_π wurde mitverfeinert. Tabelle 30 enthält die zur Berechnung verwendeten Parameter (F_2, F_4, F_6, ζ) und die durch Anpassung ermittelten Angular - Overlap - Parameter sowie den zugrunde gelegten Basissatz. Abbildung 33 zeigt die gute Übereinstimmung ($R = 1,93$ %) von gemessenen (Δ) und nach dem Angular - Overlap - Modell berechneten ($—$) reziproken Suszeptibilitätswerten.

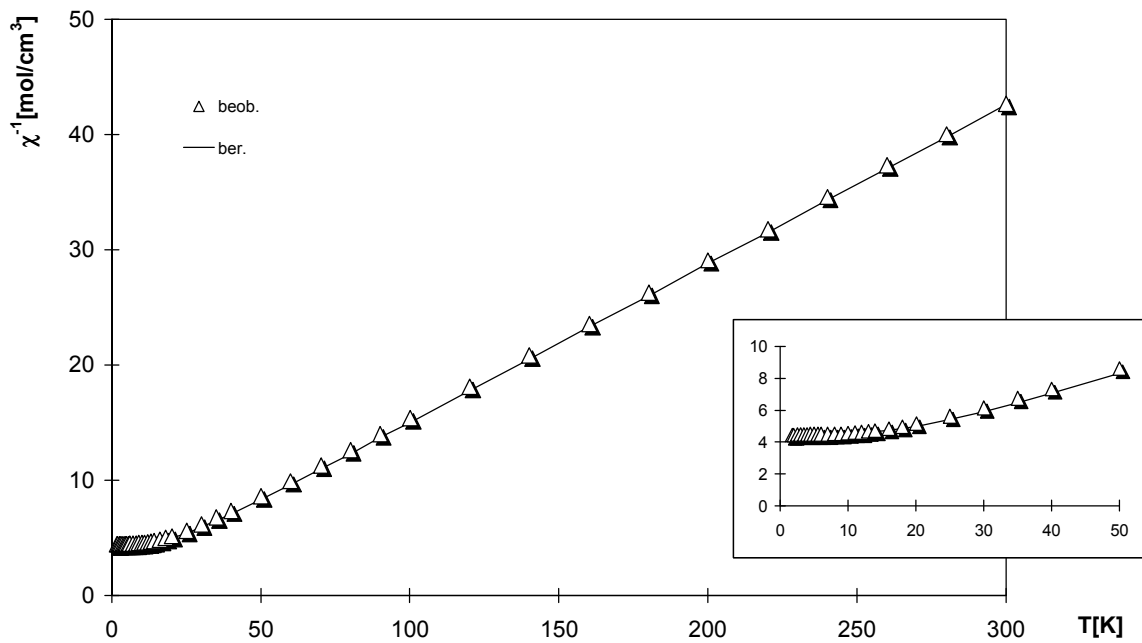


Abbildung 33: Vergleich der beobachteten (Δ) ($H = 1$ kOe) und berechneten (—) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TmCl}_6]\text{Cl}$

Tabelle 30: Parameter $F_2, F_4, F_6, \zeta, e_\sigma, e_\pi$ [cm^{-1}] und Basissatz für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TmCl}_6]\text{Cl}$

F_2	446,70
F_4	70,491
F_6	7,534
ζ	2617
$e_\sigma(\text{Cl}^-)$	208
$e_\pi(\text{Cl}^-)$	74
e_σ/e_π	2,8
Basissatz	$^3\text{P}, ^3\text{F}, ^3\text{H}, ^1\text{S}, ^1\text{D}, ^1\text{G}, ^1\text{I}$

9.2.6 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$

9.2.6.1 Einleitung

Das komplexe Chlorid $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$ wurde erstmals von *Schulze* [27] dargestellt und die Struktur anhand von röntgenographischen Pulverdaten bestimmt. Pulverproben der Verbindung wurden nochmals synthetisiert, röntgenographisch charakterisiert, und magnetisch untersucht.

9.2.6.2 Pulverdiffraktometeraufnahme

Von pulverisierten $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$ Kristallen wurde ein Diffraktogramm angefertigt, dessen Reflexmuster identisch mit dem einer früher erhaltenen Guinierfilmaufnahme [27] ist. Das Diffraktogramm läßt sich aufgrund von Einkristalldaten [27] triklin indizieren. Die Auswertung ist in Anhang A aufgeführt. Anhand von 34 Reflexen wurde eine Gitterkonstantenverfeinerung durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 31 enthalten sind.

Tabelle 31: Gitterkonstanten für $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$

a [pm]	b [pm]	c [pm]	α [°]	β [°]	γ [°]
941,6(1)	1438,7(2)	1751,2(2)	91,0(1)	104,8(1)	95,7(1)

Abbildung 34 zeigt ein gemessenes und ein berechnetes Pulverdiffraktogramm für $(C_5H_5NH)_3[TmCl_6]$. Die Intensität der gebeugten Strahlung ist gegen den Beugungswinkel 2θ aufgetragen.

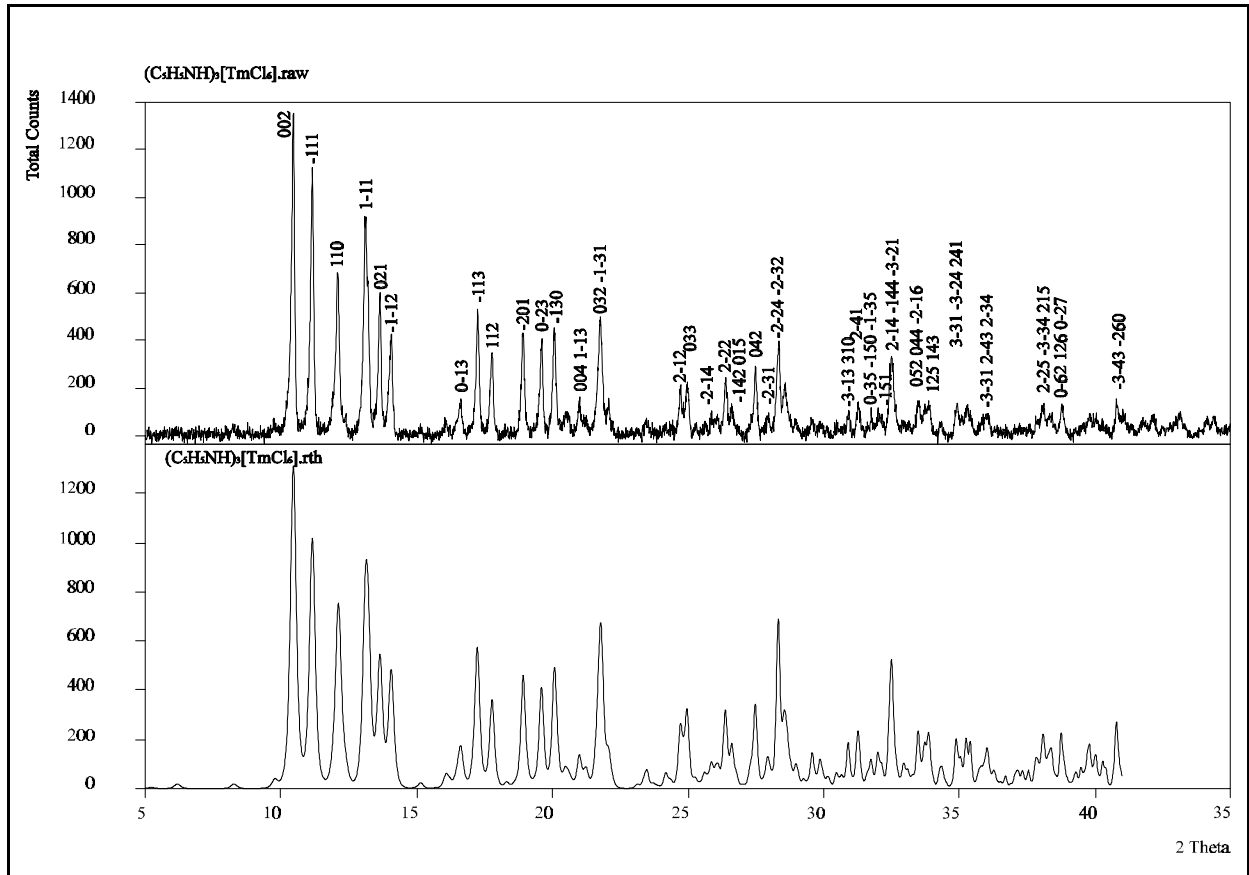


Abbildung 34: Aufgenommenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von $(C_5H_5NH)_3[TmCl_6]$ ($CuK\alpha_1$ - Strahlung)

9.2.6.3 Strukturbeschreibung

Das komplexe Chlorid $(C_5H_5NH)_3[TmCl_6]$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$. Die strukturbestimmenden Elemente der anionischen Teilstruktur sind leicht verzerrte $[TmCl_6]^{3-}$ - Oktaeder auf drei unterschiedlichen kristallographischen Lagen (Tm1, Tm2, Tm3). Das Tm^{3+} - Kation des Tm1 - Oktaeders befindet sich auf der allgemeinen $2i$ - Lage mit Tm - Cl Abständen von 261,2(3) - 264,5(3) pm. Die beiden übrigen Tm^{3+} - Kationen nehmen die speziellen Lagen 1a mit Tm2 - Cl Abständen von 261,2(3) - 262,5(3) pm bzw. 1e mit Tm3 - Cl Abständen von 261,5(3) - 263,7(3) pm ein. Die $[TmCl_6]^{3-}$ - Oktaeder der drei kristallographischen Lagen sind gegeneinander verkippt. Oktaedrisch koordinierte Lanthanid-

kationen finden sich ebenfalls in den Strukturen von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Lu}$) (vgl. Kapitel 7.3.4) und $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ (vgl. Kapitel 7.2.3). Der kationische Teil der Struktur wird durch Pyridiniumringe gebildet.

9.2.6.4 Magnetische Messungen und Interpretation

Die Proben des komplexen Chlorids $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$ wurden im Temperaturbereich von 1,7 bis 300 K bei magnetischen Feldstärken H zwischen 0,1 und 15 kOe magnetisch vermessen. Eine Feldstärkeabhängigkeit trat über den gesamten Temperaturbereich praktisch nicht auf. Die Thuliumverbindung zeigt über den untersuchten Bereich paramagnetisches Verhalten. In Abbildung 35 ist die reziproke magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur für $H = 1$ kOe wiedergegeben. Zu den ligandenfeldtheoretischen Rechnungen wurden alle 91 möglichen Zustände innerhalb des L, S, J, M_J -Quantisierungsschemas für die f^{12} -Elektronenkonfiguration des Tm^{3+} -Ions herangezogen. Die Elektronenwechselwirkungsparameter (F_2, F_4, F_6) und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante (ζ) wurden der Literatur entnommen [110]. Die Rechnungen wurden einzeln für die 3 verschiedenen $[\text{TmCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder durchgeführt. Die Angular-Overlap-Parameter für die Wechselwirkung von Tm^{3+} mit Cl^- wurden durch Anpassungsrechnungen nach dem Spiral-Algorithmus von Jones [82] ermittelt. Die Startwerte für e_σ und e_π wurden abgeschätzt, indem die erhaltenen Werte für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TmCl}_6]\text{Cl}$ nach dem d^{-7} -Gesetz [104] auf den mittleren Abstand $\bar{d}_{\text{Tm1-Cl}} = 262,6$ pm, $\bar{d}_{\text{Tm2-Cl}} = 261,7$ pm und $\bar{d}_{\text{Tm3-Cl}} = 262,6$ pm in $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$ umgerechnet wurden. Das Verhältnis von e_σ / e_π wurde mitverfeinert. Die erhaltenen Angular-Overlap-Parameter wurden entsprechend der Zähligkeit der Thuliumlagen gemittelt. Tabelle 32 enthält die zur Berechnung verwendeten Parameter (F_2, F_4, F_6, ζ) und die durch Anpassung erhaltenen und anschließend gemittelten Angular-Overlap-Parameter sowie den zugrunde gelegten Basissatz. Abbildung 35 zeigt die gute Übereinstimmung ($R = 4,10\%$) von gemessenen (Δ) und nach dem Angular-Overlap-Modell berechneten (—) reziproken Suszeptibilitätswerten.

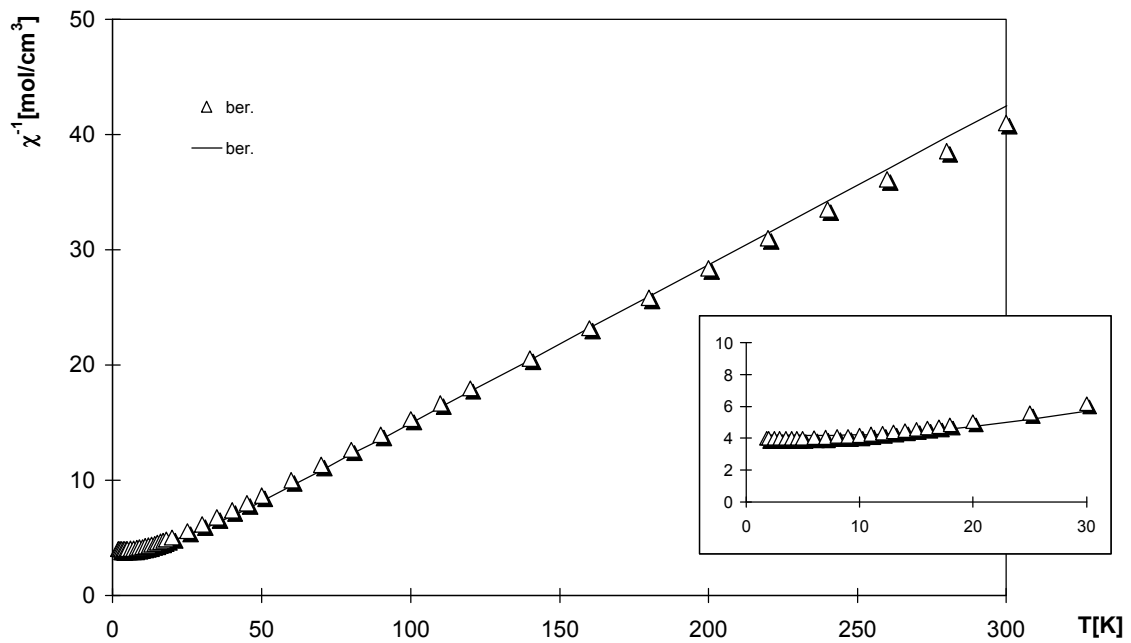


Abbildung 35: Vergleich der beobachteten (Δ) ($H = 1$ kOe) und berechneten (—) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $(C_5H_5NH)_3[TmCl_6]$

Tabelle 32: Parameter $F_2, F_4, F_6, \zeta, e_\sigma, e_\pi$ [cm^{-1}] und Basissatz für $(C_5H_5NH)_3[TmCl_6]$

F_2	446,70
F_4	70,491
F_6	7,534
ζ	2617
e_σ (Cl Γ)	193
e_π (Cl Γ)	80
e_σ/e_π	2,4
Basissatz	$^3P, ^3F, ^3H, ^1S, ^1D, ^1G, ^1I$

10 Diskussion der Ergebnisse aus den magnetischen Untersuchungen

Es wurden magnetische Messungen und ligandenfeldtheoretische Rechnungen [100] unter Anwendung des Angular - Overlap - Modells [32] an den komplexen Chloriden $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) und $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$ durchgeführt. Die durch Anpassungsrechnungen erhaltenen Werte für die Angular - Overlap - Parameter e_σ und e_π sind in Tabelle 33 aufgeführt.

Tabelle 33: Angular - Overlap - Parameter für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Tm}$) und $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$

	$e_\sigma (\text{Cl}^-)$ [cm^{-1}]	$e_\pi (\text{Cl}^-)$ [cm^{-1}]	$e_\sigma (\text{Cl}^-) / e_\pi (\text{Cl}^-)$	$e_\sigma (\text{H}_2\text{O})$ [cm^{-1}]	$e_\pi (\text{H}_2\text{O})$ [cm^{-1}]
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	359	107	3,4	200	0
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	285	71	4,0	182	0
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{HoCl}_6]\text{Cl}$	249	83	3,0		
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$	243	78	3,1		
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TmCl}_6]\text{Cl}$	208	74	2,8		
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$	193	80	2,4		

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Angular - Overlap - Parameter für die Chloridliganden $e_\sigma (\text{Cl}^-)$ der komplexen Chloride der Lanthanide von Praseodym bis Thulium abnehmen, was aufgrund der Lanthanidenkontraktion zu erwarten ist. Aus dem gleichen Grund verringern sich auch die Angular - Overlap - Parameter für die Wasserliganden $e_\sigma (\text{H}_2\text{O})$ von der Praseodym- zur Neodymverbindung. Die Angular - Overlap - Parameter $e_\sigma (\text{Cl}^-)$ liegen in der Größenordnung von denen der Verbindungen $\text{Cs}_2\text{NaMCl}_6$ ($\text{M} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ho}$) [102] und $\text{Cs}_2\text{KTmCl}_6$ [111], nämlich $e_\sigma (\text{Cl}^-) = 455 - 513 \text{ cm}^{-1}$ (Pr), $e_\sigma (\text{Cl}^-) = 391 \text{ cm}^{-1}$ (Nd), $e_\sigma (\text{Cl}^-) = 307 \text{ cm}^{-1}$ (Ho) und $e_\sigma (\text{Cl}^-) = 210 \text{ cm}^{-1}$ (Tm). Die Werte für die Angular - Overlap - Parameter $e_\sigma (\text{H}_2\text{O})$ sind vergleichbar mit denen der Verbindungen $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Pr}, \text{Nd}$) [103], und zwar $e_\sigma (\text{H}_2\text{O}) = 185 - 207 \text{ cm}^{-1}$ (Pr) und $e_\sigma (\text{H}_2\text{O}) = 161 - 175 \text{ cm}^{-1}$ (Nd). Das Verhältnis $e_\sigma (\text{Cl}^-) / e_\pi (\text{Cl}^-)$ variiert zwischen 2,4 und 4,0 (vgl. Tabelle 33), was auch bei den Chloriden $\text{Cs}_2\text{NaMCl}_6$ ($\text{M} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ho}$) [102] und

$\text{Cs}_2\text{KTmCl}_6$ [111] gefunden wird. Das Ergebnis $e_\pi(\text{H}_2\text{O}) = 0$ läßt auf einen tetraedrischen Winkel (sp^3 - Hybridisierung) am Sauerstoffatom des Wasserliganden schließen.

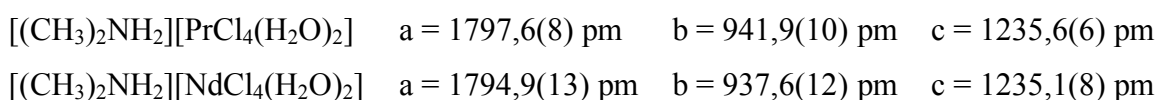
Die erhaltenen $e_\sigma(\text{Cl})$ - Werte für die Verbindungen $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TmCl}_6]\text{Cl}$ und $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$ stehen in Einklang mit dem d^{-7} - Gesetz (vgl. Gl. (52), [104]).

Alle untersuchten komplexen Chloride zeigen eine gute Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Suszeptibilitätswerten, was den Schluß zuläßt, daß die Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Lanthanidionen klein sind und bei den Modellrechnungen unberücksichtigt bleiben können. Die kürzesten Ln — Ln - Abstände in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Ln = Pr, Nd) betragen 472,4(1) pm (Pr) bzw. 469,3(2) pm (Nd). In den Verbindungen $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ (Ln = Ho, Er, Tm) liegen sie bei 849 pm. Aufgrund dieser großen Abstände waren auch nur schwache Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Lanthanidionen zu erwarten.

11 Zusammenfassung

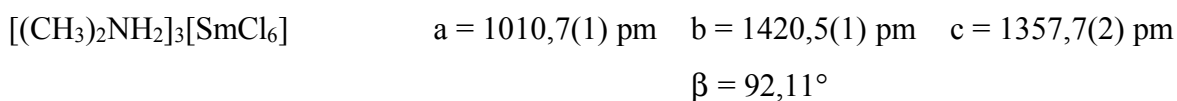
1. Die Umsetzung wasserhaltiger Lanthanidtrichloride mit Dimethylammoniumchlorid in einem Ethanol/Butanol Gemisch führte zu 3 unterschiedlichen Verbindungstypen: $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Ln = Pr, Nd), $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ (Ln = Eu - Lu).

2. Die erstmals dargestellten Verbindungen $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Ln = Pr, Nd) wurden naßchemisch analysiert und röntgenographisch anhand von Pulveraufnahmen charakterisiert. Beide Verbindungen sind isotyp miteinander. Die Kristallstrukturen wurden an Einkristallen bestimmt. Die Strukturrechnungen ($R1 = 3,16\%$, $wR2 = 7,94\%$ (Pr) bzw. $R1 = 5,41\%$, $wR2 = 12,88\%$ (Nd)) ergeben ein Strukturmodell im orthorhombischen Kristallsystem der Raumgruppe $Cmca$, $Z = 8$. Die aus Pulverdiffraktogrammen ermittelten Gitterkonstanten lauten:



Die wesentliche Baueinheit der anionischen Teilstruktur ist das verzerrte $[\text{LnCl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ Trigondodekaeder der längs $[0\ 1\ 0]$ verlaufenden $[\text{LnCl}_{4/2}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ - Ketten.

3. Die erstmals dargestellte Verbindung $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ wurde röntgenographisch anhand von Einkristalluntersuchungen charakterisiert. Die Strukturrechnungen ($R1 = 3,86\%$, $wR2 = 7,43\%$) ergeben ein Strukturmodell im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P12_1/n1$, $Z = 4$. Die Gitterkonstanten aus Einkristallmessungen lauten:



Die Anionenteilstruktur von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$ wird aus verzerrten $[\text{SmCl}_6]^{3-}$ - Oktaedern aufgebaut.

4. Die komplexen Chloride $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ (Ln = Eu - Lu) wurden erstmals dargestellt, naßchemisch analysiert und röntgenographisch anhand von Pulveraufnahmen charakterisiert. Die Verbindungen sind miteinander isotyp. Die Kristallstrukturen wurden an Einkristallen von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ (Ln = Eu, Ho - Tm) bestimmt. Die Strukturrechnungen ($R1 = 3,72\%$, $wR2 = 7,77\%$ (Eu); $R1 = 2,72\%$, $wR2 = 5,25\%$ (Ho); $R1 = 7,06\%$, $wR2 = 9,23\%$ (Er); $R1 = 6,66\%$, $wR2 = 7,28\%$ (Tm)) ergeben ein

Stukturmodell im orthorhombischen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_12_12$, $Z = 2$. Die aus Pulverdiffraktogrammen ermittelten Gitterkonstanten lauten:

$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{EuCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1342,5(2) \text{ pm}$	$b = 1038,4(2) \text{ pm}$	$c = 876,7(2) \text{ pm}$
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{GdCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1339,9(4) \text{ pm}$	$b = 1037,4(2) \text{ pm}$	$c = 876,4(2) \text{ pm}$
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TbCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1334,3(3) \text{ pm}$	$b = 1036,9(3) \text{ pm}$	$c = 876,3(2) \text{ pm}$
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{DyCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1331,2(3) \text{ pm}$	$b = 1035,0(2) \text{ pm}$	$c = 876,6(2) \text{ pm}$
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{HoCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1329,6(3) \text{ pm}$	$b = 1034,6(1) \text{ pm}$	$c = 877,3(1) \text{ pm}$
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1326,7(1) \text{ pm}$	$b = 1033,9(1) \text{ pm}$	$c = 877,0(1) \text{ pm}$
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TmCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1323,7(2) \text{ pm}$	$b = 1032,7(2) \text{ pm}$	$c = 876,6(2) \text{ pm}$
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{YbCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1321,5(2) \text{ pm}$	$b = 1032,5(1) \text{ pm}$	$c = 876,4(1) \text{ pm}$
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LuCl}_6]\text{Cl}$	$a = 1320,1(1) \text{ pm}$	$b = 1031,6(1) \text{ pm}$	$c = 876,6(1) \text{ pm}$

In den Strukturen liegen leicht verzerrte $[\text{LnCl}_6]^{3-}$ - Oktaeder vor.

5. Magnetische Untersuchungen erfolgten an Pulverproben der komplexen Chloride $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Tm}$) und $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$ im Temperaturbereich von 1,7 bis 300 K bei verschiedenen magnetischen Feldstärken mit einem SQUID - Magnetometer (Quantum Design, MPMS5). Die Verbindungen zeigen paramagnetisches Verhalten. Zur eingehenden Interpretation des magnetischen Verhaltens wurden ligandenfeldtheoretische Rechnungen unter Anwendung des Angular - Overlap - Modells durchgeführt. Im folgenden sind die durch Anpassung an die beobachteten Suszeptibilitätswerte erhaltenen Angular - Overlap - Parameter zusammengestellt:

	$e_\sigma(\text{Cl}^-)$	$e_\pi(\text{Cl}^-)$	$e_\sigma(\text{H}_2\text{O})$	$e_\pi(\text{H}_2\text{O})$
	$[\text{cm}^{-1}]$	$[\text{cm}^{-1}]$	$[\text{cm}^{-1}]$	$[\text{cm}^{-1}]$
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	359	107	200	0
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	285	71	182	0
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{HoCl}_6]\text{Cl}$	249	83		
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$	243	78		
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TmCl}_6]\text{Cl}$	208	74		
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$	193	80		

12 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York 1995.
- [2] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.
- [3] W. Klemm, *Magnetochemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936.
- [4] J. H. van Vleck, *The Theorie of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London 1932.
- [5] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 2. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart 1992.
- [6] J. - M. Lehn, *International Conference on f Elements*, Abstract Book, Paris (1997) 52.
- [7] E. Brücher, *International Conference on f Elements*, Abstract Book, Paris (1997) 577.
- [8] H. S. Gandhi, R. W. McCabe, *International Conference on f Elements*, Abstract Book, Paris (1997) 54.
- [9] D. T. Cromer, R. J. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 5282.
- [10] J. L. Ryan, Chr. Klixbüll Jørgensen, *J. Phys. Chem.* **70** (1966) 2845.
- [11] A. Habenschuss, F. H. Spedding, *Cryst. Struct. Comm.* **8** (1979) 511.
- [12] A. Habenschuss, F. H. Spedding, *Cryst. Struct. Comm.* **7** (1978) 535.
- [13] V. V. Bakakin, R. F. Klevstova, L. P. Solov'eva, *Struct. Chem. (UdSSR)* **15** (1974) 723.
- [14] E. J. Peterson, E. I. Onstott, R. B. Von Dreele, *Acta Cryst.* **B35** (1979) 805.
- [15] A. Habenschuss, F. H. Spedding, *Cryst. Struct. Comm.* **9** (1980) 71.
- [16] A. Habenschuss, F. H. Spedding, *Cryst. Struct. Comm.* **9** (1980) 207.
- [17] A. Habenschuss, F. H. Spedding, *Cryst. Struct. Comm.* **9** (1980) 157.
- [18] A. Habenschuss, F. H. Spedding, *Cryst. Struct. Comm.* **9** (1980) 213.
- [19] A. L. Rheingold, W. King, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 1715.
- [20] R. D. Rogers, *Lanthanide Actinide Res.* **2** (1987) 41.
- [21] R. D. Rogers, L. K. Kurihara, *Lanthanide Actinide Res.* **1** (1986) 295.
- [22] G. Reuter, H. Fink, H. J. Seifert, *Z. anorg. allg. Chem.* **620** (1994) 665.
- [23] H. P. Beck, E. Gladrow, *Z. anorg. allg. Chem.* **453** (1979) 79.
- [24] H. Gunsilius, H. Borrmann, A. Simon, W. Urland, *Z. Naturforsch.* **43b** (1988) 1023.
- [25] D. Mackenstedt, W. Urland, *J. Alloys Compds.* **207/208** (1994) 189.
- [26] P. Runge, M. Schulze, W. Urland, *Z. Naturforsch.* **45b** (1990) 603.
- [27] M. Schulze, W. Urland, *Dissertation* Universität Hannover 1991.

- [28] M. Czjzek, H. Fuess, I. Pabst, *Z. anorg. allg. Chem.* **617** (1992) 105.
- [29] P. Runge, M. Schulze, W. Umland, *Z. anorg. allg. Chem.* **592** (1991) 115.
- [30] D. Mackenstedt, W. Umland, *Z. anorg. allg. Chem.* **619** (1993) 893.
- [31] D. Mackenstedt, W. Umland, *Z. anorg. allg. Chem.* **619** (1993) 1393.
- [32] W. Umland, *Chem. Phys.* **14** (1976) 393.
- [33] A. Montaser, D. W. Golightly, *Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1989.
- [34] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 13. Auflage, Hirzel - Verlag, Stuttgart, 1989.
- [35] E. G. Jäger, K. Schöne, G. Werner, *Fachstudium Chemie, Arbeitsbuch 5, Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1977.
- [36] K. Fischer, *Angew. Chem.* **48** (1935) 394.
- [37] G. Wieland, *Wasserbestimmung durch Karl - Fischer - Titration: Theorie und Praxis*, GIT Verlag GmbH, Darmstadt 1985.
- [38] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 2. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart 1996.
- [39] E. R. Wölfel, *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*, 3. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig 1987.
- [40] H. Krischner, B. Koppelhuber - Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, 5. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig, Wiesbaden 1994.
- [41] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, 11. Auflage, VEB Verlag Technik Berlin 1970.
- [42] M. J. Buerger, *Am. Soc. X - ray Diffr.*, Monograph **1** (1944).
- [43] DIF4, *Software - Paket zur Steuerung des Vierkreisdiffraktometers AED 2*, Firma SIEMENS - STOE, Darmstadt (unveröffentlicht).
- [44] W. Clegg, *Acta Cryst.* **A 37** (1981) 22.
- [45] R. C. Weast (Editor - in - Chief), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 67th Edition, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida 1987, S. A - 73.
- [46] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **46** (1934) 372.
- [47] D. Harker, *J. Chem. Phys.* **4** (1936) 381.
- [48] D. Sayre, *Acta Cryst.* **5** (1952) 60.
- [49] *International Tables for X - ray Crystallography*, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham 1974.

- [50] S. Haussühl, *Kristallstrukturbestimmung*, Physik - Verlag, Weinheim 1979, S. 98.
- [51] P. J. Becker, P. Coppens, *Acta Cryst.* **A30** (1974) 129.
- [52] G. M. Sheldrick, *SHELXL - 93, a program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen, 1993.
- [53] P. Debye, *Ann. Phys.* **43** (1914) 49.
- [54] I. Waller, *Ann. Phys.* **83** (1927) 153.
- [55] R. X. Fischer, E. Tillmanns, *Acta Cryst.* **C 44** (1988) 775.
- [56] International Union of Crystallography, *Acta Cryst.* **B 38** (1982) 699.
- [57] STOE *Powder Diffraction* Software, Version 3.18, 1997.
- [58] G. M. Sheldrick, *SHELXS - 86, a program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, 1997.
- [59] G. Bergerhoff, *Diamond, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen*, Version 1.1, 1996.
- [60] J. B. Goodenough (Ed.: F. A. Cotton), *Magnetism and the Chemical Bond*, Vol. 1 Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1963.
- [61] W. Urland, *Angew. Chem.* **93** (1981) 205.
- [62] W. Urland, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **20** (1981) 210.
- [63] P. Gütlich A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **106** (1994) 2109.
- [64] M. Gouy, *C. R. Acad. Sci. Paris* **109** (1889) 935.
- [65] G. Quincke, *Ann. Phys.* **24** (1885) 347.
- [66] G. Quincke, *Ann. Phys.* **34** (1888) 401.
- [67] M. Faraday, *Pogg. Ann.* **67** (1844) 400.
- [68] M. Faraday, *Pogg. Ann.* **69** (1846) 289.
- [69] M. Faraday, *Pogg. Ann.* **70** (1847) 283.
- [70] M. Faraday, *Pogg. Ann. Erg. Bd.* **3** (1852) 73.
- [71] S. Broersma, *Rev. Sci. Instr.* **20** (1949) 660.
- [72] S. Foner, *Rev. Sci. Instr.* **30** (1959) 548.
- [73] R. L. Fagaly, *Sci. Prog.*, Oxford **71** (1987) 181.
- [74] J. C. Gallop, *SQUIDS, the Josephson Effects and Superconducting Electronics*, Adam Hilger, Bristol, Philadelphia, New York 1991.
- [75] H. Bethe, *Ann. Phys.* **3** (1929) 133.
- [76] H. Yamatera, *Naturwiss.* **44** (1957) 375.

- [77] H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **31** (1958) 95.
- [78] D. S. McClure in S. Kirschner (Editor), *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds*, McMillan, New York 1961.
- [79] C. E. Schäffer, *Structure and Bonding* **5** (1968) 68.
- [80] C. E. Schäffer, Chr. Klixbüll Jørgensen, *Mol. Phys.* **9** (1965) 401.
- [81] W. Urland, *Habilitationschrift*, Universität Gießen 1980.
- [82] A. Jones, *Comp. J.* **13** (1970) 301.
- [83] J. Schmitz, H. Schilder, H. Lueken, *J. Alloys Comp.* **209** (1994) 49.
- [84] A. Heinrich, W. Urland, *Dissertation* Universität Hannover 1993.
- [85] P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1956.
- [86] W. Buckel, *Supraleitung*, 5. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo 1993.
- [87] R. Doll, M. Näbauer, *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 51.
- [88] B. S. Deaver Jr., W. M. Fairbank, *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 43.
- [89] F. London, *Superfluids*, Vol.I, J. Wiley & Sons, New York 1950, S. 152.
- [90] B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1** (1962) 251.
- [91] D. N. Langenberg, D. J. Scalapino, B. N. Taylor, *Proc. IEEE* **54** (1966) 560.
- [92] K. H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1981, S. 453ff und 513 ff.
- [93] R. C. Jaklevic, J. Lambe, J. E. Mercereau, A. H. Silver, *Phys. Rev.* **140A** (1965) 1628.
- [94] STOE, *IPDS Software*, Darmstadt.
- [95] H. Fink, H. Imgrund, H. J. Seifert, G. Thiel, *Thermochim. Acta* **160** (1990) 57.
- [96] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford 1986.
- [97] STOE, X-SHAPE, *Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction*, Rev. 1.01, 1996.
- [98] P. Runge, W. Urland, *Dissertation* Universität Hannover 1990.
- [99] D. Mackenstedt, W. Urland, *Dissertation* Universität Hannover 1994.
- [100] W. Urland, *Chem. Phys. Lett.* **46** (1977) 457.
- [101] J. S. Margolis, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 1367.
- [102] W. Urland, *Chem. Phys. Lett.* **83** (1981) 116.
- [103] W. Urland, *Chem. Phys. Lett.* **62** (1979) 525.

- [104] W. Urland, *Chem. Phys.* **38** (1979) 407.
- [105] K. H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik II*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1970, S. 78 ff.
- [106] J. C. Eisenstein, *Chem. Phys.* **39** (1963) 2134.
- [107] W. Urland, *Chem. Phys. Lett.* **53** (1978) 296.
- [108] M. H. Crozier, W. A. Runciman, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 1392.
- [109] J. C. Eisenstein, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 2128.
- [110] J. B. Gruber, W. F. Krupke, J. M. Poindexter, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 3363.
- [111] W. Urland, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **83** (1979) 1042.

13 Anhang A. Auswertung der Pulverdiffraktogramme zur Gitterkonstantenverfeinerung

13.1 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis $\theta = 27,4^\circ$, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ - Strahlung, orthorhombische Indizierung

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$I_{(\text{beob})}$	$I_{(\text{ber})}$
2	0	0	9,0212	8,9878	100,0	100,0
0	0	2	6,1811	6,1778	44,5	42,6
2	0	2	5,1028	5,0911	51,4	47,3
2	2	0	4,1741	4,1717	26,3	23,2
4	0	2	3,6404	3,6341	55,4	32,0
2	2	2	3,4609	3,4572	35,0	36,7
4	2	2	2,8758	2,8772	32,5	30,5
4	0	4	2,5460	2,5456	31,4	32,6
2	2	4	2,4828	2,4825	99,8	38,6
6	2	2	2,3395	2,3396	22,9	24,8
4	2	4	2,2397	2,2394	28,3	31,0
6	2	4	1,9557	1,9563	33,3	8,4
0	2	6	1,8858	1,8868	20,7	14,5
10	2	0	1,6788	1,6794	36,1	8,2

13.2 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis $\theta = 20,3^\circ$, $\text{CuK}\alpha_1$ - Strahlung, orthorhombische Indizierung

H	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$I_{(\text{beob})}$	$I_{(\text{ber})}$
2	0	0	9,0008	8,9744	100,0	100,0
0	0	2	6,1913	6,1756	34,1	42,4
2	0	2	5,0881	5,0874	50,4	47,2
4	0	2	3,6310	3,6301	40,7	31,4
2	2	2	3,4514	3,4475	36,3	36,0
5	1	2	2,9481	2,9463	29,1	18,4
4	2	2	2,8691	2,8702	30,8	29,9
4	0	4	2,5425	2,5437	37,5	31,5
2	2	4	2,4782	2,4784	30,1	37,2
6	2	2	2,3337	2,3346	25,3	24,3
4	2	4	2,2350	2,2358	27,4	30,2

13.3 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{EuCl}_6]\text{Cl}$

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis $\theta = 24,6^\circ$, $\text{CuK}\alpha_1$ - Strahlung, orthorhombische

Indizierung

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$I_{(\text{beob})}$	$I_{(\text{ber})}$
0	0	1	8,7866	8,7672	69,8	60,8
1	1	0	8,2458	8,2138	100,0	100,0
1	0	1	7,3465	7,3406	27,7	24,0
2	0	0	6,7265	6,7125	43,1	35,6
1	1	1	6,0037	5,9941	64,4	80,8
3	1	0	4,1120	4,1096	31,2	3,2
2	2	0		4,1069		15,2
3	1	1	3,7217	3,7211	58,4	40,1
2	2	1		3,7191		4,6
2	1	2	3,4621	3,4605	42,1	30,5
3	0	2	3,1318	3,1315	54,5	18,8
1	3	1		3,1308		24,3
2	3	0	3,0762	3,0764	55,0	42,2
3	1	2	2,9984	2,9981	59,4	18,6
2	2	2		2,9971		22,7
1	1	3	2,7543	2,7533	21,8	11,1
3	2	2	2,6822	2,6815	31,7	15,7
2	0	3		2,6795		0,3
3	3	1	2,6123	2,6134	24,3	17,6
0	4	0	2,5957	2,5960	24,3	4,6
2	1	3		2,5945		12,4
4	1	2	2,5816	2,5812	32,7	23,9
5	1	1	2,4920	2,4923	20,8	11,2
2	4	0	2,4213	2,4213	21,3	11,1
0	4	2	2,2335	2,2337	20,3	8,4
0	3	3		2,2330		3,6
3	2	3	2,2129	2,2134	23,3	16,8
6	0	1		2,1680		2,8
1	0	4	2,1623	2,1632	23,3	9,9
5	3	0		2,1215		5,0
2	4	2	2,1194	2,1194	37,1	8,9
2	3	3		2,1188		6,4
1	1	4		2,1177		1,2

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$I_{(\text{beob})}$	$I_{(\text{ber})}$
5	2	2	2,0944	2,0950	17,8	12,4
5	3	1	2,0622	2,0620	21,8	11,3
6	2	0		2,0548		12,2
4	4	0	2,0536	2,0534	28,2	5,8
1	5	0		2,0524		2,3
6	2	1		2,0006		7,6
4	4	1		1,9993		3,7
3	4	2	1,9989	1,9986	37,6	2,1
1	5	1		1,9984		8,7
3	3	3		1,9980		0,6
1	2	4		1,9968		5,3
1	4	3	1,9209	1,9209	21,3	13,4
7	1	0	1,8856	1,8860	14,9	3,7
3	5	0		1,8838		3,6
6	2	2		1,8606		9,4
4	4	2		1,8595		1,3
4	3	3	1,8592	1,8591	32,2	6,3
1	5	2		1,8588		5,0
0	3	4		1,8518		1,9

13.4 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{GdCl}_6]\text{Cl}$

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis $\theta = 24,6^\circ$, $\text{CuK}\alpha_1$ - Strahlung, orthorhombische

Indizierung

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$I_{(\text{beob})}$	$I_{(\text{ber})}$
0	0	1	8,7893	8,7635	64,0	61,0
1	1	0	8,2175	8,2028	100,0	100,0
2	0	0	6,7108	6,6993	54,2	35,6
0	1	1		6,6946		9,8
1	1	1	5,9937	5,9887	82,5	80,8
0	2	0	5,1872	5,1871	24,6	12,8
0	2	1	4,4647	4,4638	31,6	12,5
0	0	2	4,3877	4,3817	31,9	16,1
3	1	0	4,1020	4,1022	28,5	3,2
2	2	0		4,1014		15,0
3	1	1	3,7157	3,7153	59,5	39,8
2	2	1		3,7147		4,5
2	0	2	3,6652	3,6670	19,6	10,6
2	1	2	3,4581	3,4574	42,5	30,5
4	0	1		3,1289		0,3
1	3	1	3,1281	3,1278	59,2	24,1
3	0	2		3,1278		18,7
2	3	0	3,0724	3,0728	65,4	42,6
4	1	1		2,9956		5,2
3	1	2	2,9949	2,9946	57,7	18,6
4	2	1		2,6792		7,7
3	2	2		2,6785		15,6
2	0	3	2,6779	2,6777	31,3	0,3
3	3	1	2,6100	2,6102	27,3	17,4
4	1	2	2,5778	2,5777	37,2	23,8
5	1	1		2,4878		11,1
0	4	1	2,4873	2,4869	23,3	1,4
1	4	1		2,4452		4,0
3	0	3	2,4423	2,4447	21,8	7,7
2	4	0	2,4195	2,4186	18,2	11,0
3	1	3		2,3795		7,0
2	2	3	2,3796	2,3794	19,9	3,5
4	2	2	2,3675	2,3677	28,6	20,2

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$I_{(\text{beob})}$	$I_{(\text{ber})}$
2	4	1	2,3312	2,3315	23,5	10,9
6	0	0		2,2331		1,6
5	1	2		2,2325		3,1
0	4	2		2,2319		8,3
0	3	3	2,2305	2,2315	24,7	3,6
3	2	3	2,2104	2,2114	26,6	16,6
6	1	1		2,1184		0,5
5	3	0		2,1182		5,0
2	4	2		2,1175		8,9
2	3	3		2,1172		6,3
1	1	4	2,1172	2,1167	36,3	1,2
4	3	2		2,1090		4,5
5	3	1	2,0594	2,0589	17,6	11,2
4	4	0		2,0507		5,8
1	5	0	2,0501	2,0504	31,6	2,2
2	1	4		2,0416		7,3
6	2	1		1,9971		7,5
4	4	1		1,9968		3,7
1	5	1		1,9965		8,6
3	4	2		1,9965		2,1
3	3	3		1,9962		0,6
1	2	4	1,9962	1,9957	39,7	5,2
6	0	2		1,9896		0,8
6	2	2		1,8577		9,3
4	4	2		1,8574		1,3
4	3	3	1,8568	1,8571	28,4	6,3
1	5	2		1,8571		4,9

13.5 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TbCl}_6]\text{Cl}$

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis $\theta = 24,8^\circ$, $\text{CuK}\alpha_1$ - Strahlung, orthorhombische

Indizierung

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$I_{(\text{beob})}$	$I_{(\text{ber})}$
0	0	1	8,7830	8,7630	65,4	61,2
1	1	0	8,2035	8,1874	100,0	100,0
1	0	1	7,3243	7,3246	27,6	24,1
0	1	1	6,6963	6,6930	55,8	9,8
2	0	0		6,6715		35,4
1	1	1	5,9861	5,9825	75,9	81
0	2	0	5,1893	5,1845	23,4	12,9
2	1	1	4,7236	4,7250	22,9	12,6
0	2	1	4,4604	4,4621	26,2	12,6
0	0	2	4,3794	4,3815	25,5	16,2
2	2	0	4,0929	4,0937	31,7	15,1
3	1	0		4,0875		3,1
2	2	1	3,7102	3,7090	52,4	4,4
3	1	1		3,7043		40
2	1	2	3,4554	3,4532	37,1	30,5
1	3	1	3,1259	3,1258	51,2	24,4
3	0	2		3,1213		18,8
2	3	0	3,0679	3,0689	54,5	42,2
2	2	2		2,9913		22,7
3	1	2	2,9898	2,9888	51,2	18,6
4	1	1		2,9855		5,2
1	1	3	2,7519	2,7512	20,3	11,1
2	0	3		2,6758		0,3
3	2	2	2,6734	2,6741	29,9	15,7
4	2	1		2,6717		7,7
4	1	2	2,5702	2,5712	28,4	23,8
0	4	1		2,4858		1,4
5	1	1	2,4785	2,4788	22,5	11,1
1	4	1		2,4437		4
3	0	3	2,4422	2,4415	18,3	7,8
4	2	2	2,3631	2,3625	25,9	20,3
3	2	3	2,2075	2,2089	23,1	16,8
1	4	2		2,2005		9,6
1	3	3		2,2004		2,1

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$I_{(\text{beob})}$	$I_{(\text{ber})}$
5	3	1	2,0531	2,053461	26,6	11,3
1	5	0		2,049197		2,3
4	4	0		2,046859		5,8
6	2	0	2,0445	2,043753	28,2	12,1
2	1	4		2,040696		7,4
0	3	4		1,850366		1,9
5	2	3	1,8416	1,841688	24,6	11,9
3	5	1		1,837734		5,3

13.6 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{DyCl}_6]\text{Cl}$

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis $\theta = 25,4^\circ$, $\text{CuK}\alpha_1$ - Strahlung, orthorhombische

Indizierung

h	k	l	$d_{(\text{beob.})}$ [pm]	$d_{(\text{ber.})}$ [pm]	$I_{(\text{beob.})}$	$I_{(\text{ber.})}$
0	0	1	8,7737	8,7656	81,2	61,4
1	1	0	8,1832	8,1708	100,0	100,0
1	0	1	7,3290	7,3210	37,9	24,2
2	0	0	6,6708	6,6559	50,8	35,4
1	1	1	5,9807	5,9768	85,2	81,3
0	2	0	5,1865	5,1749	18,4	12,9
2	1	1	4,7256	4,7181	27,4	12,6
0	2	1	4,4571	4,4563	21,1	12,7
0	0	2	4,3857	4,3828	28,3	16,2
3	1	1	3,6991	3,6976	53,5	40,1
2	1	2	3,4513	3,4510	37,8	30,6
1	3	1	3,1200	3,1208	55,7	24,4
3	0	2		3,1182		18,8
2	3	0	3,0642	3,0629	50,7	41,9
2	2	2	2,9876	2,9884	46,4	22,7
3	1	2		2,9856		18,6
2	3	1	2,8895	2,8915	16,8	9,6
1	1	3	2,7510	2,7512	19,1	11,1
2	0	3		2,6754		0,3
3	2	2	2,6702	2,6708	22,9	15,7
3	3	1	2,5999	2,6009	21,4	17,6
2	1	3	2,5899	2,5903	19,1	12,5
4	1	2	2,5676	2,5676	24,9	23,8
5	1	1	2,4732	2,4736	12,8	11,2
3	0	3	2,4415	2,4403	16,6	7,9
1	4	1		2,4396		4,0
2	4	0	2,4119	2,4116	14,3	11,2
4	2	2	2,3588	2,3590	19,3	20,3
0	3	3		2,2297		3,7
0	4	2	2,2285	2,2281	14,0	8,4
5	1	2		2,2224		3,1
3	2	3	2,2072	2,2072	23,2	16,9
1	3	3		2,1990		2,1
1	4	2		2,1976		9,7

h	k	l	$d_{(\text{beob.})}$ [pm]	$d_{(\text{ber.})}$ [pm]	$I_{(\text{beob.})}$	$I_{(\text{ber.})}$
4	1	3	2,1469	2,1479	23,9	15,1
0	1	4		2,1439		8,8
1	1	4		2,1166		1,2
2	3	3	2,1143	2,1142	22,7	6,4
2	4	2		2,1129		8,9
5	3	0		2,1077		5,0
5	2	2	2,0837	2,0830	17,3	12,3
2	0	4		2,0815		0,0
4	4	0		2,0427		5,8
2	1	4	2,0403	2,0406	23,9	7,5
6	2	0		2,0391		12,0
1	2	4		1,9951		5,3
3	3	3		1,9923		0,6
1	5	1		1,9919		8,7
3	4	2	1,9915	1,9912	22,9	2,1
4	4	1		1,9894		3,7
0	5	2		1,8717		6,9
7	1	0	1,8700	1,8704	12,0	3,7
4	3	3		1,8523		6,3
4	4	2		1,8515		1,3
0	3	4	1,8497	1,8498	16,7	1,9
6	2	2		1,8488		9,3
4	1	4		1,8023		1,3
2	5	2	1,8012	1,8018	13,5	5,1

13.7 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{HoCl}_6]\text{Cl}$

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis $\theta = 30,4^\circ$, $\text{CuK}\alpha_1$ - Strahlung, orthorhombische

Indizierung

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$I_{(\text{beob})}$	$I_{(\text{ber})}$
0	0	1	8,7907	8,7729	61,9	60,1
1	1	0	8,1836	8,1653	100,0	100,0
1	0	1	7,3372	7,3225	31,2	25,1
2	0	0	6,6590	6,6478	41,1	36,0
1	1	1	5,9825	5,9770	78,3	79,9
0	2	0	5,1800	5,1731	13,9	12,5
2	1	1	4,7220	4,7160	19,8	13,0
0	2	1	4,4570	4,4561	17,3	12,0
0	0	2	4,3863	4,3864	20,4	15,5
1	2	1	4,2286	4,2251	6,4	4,2
2	2	0	4,0848	4,0826	17,1	14,8
3	1	0		4,0738		2,7
2	2	1		3,7014		3,5
3	1	1	3,6966	3,6949	46,3	38,0
2	1	2	3,4520	3,4515	31,0	29,5
1	2	2	3,2440	3,2445	8,0	5,4
0	3	1	3,2100	3,2096	7,3	3,1
4	1	0	3,1673	3,1646	8,3	5,6
1	3	1	3,1197	3,1200	44,1	23,8
3	0	2		3,1176		18,8
2	3	0	3,0622	3,0613	52,5	42,2
2	2	2	2,9870	2,9885	42,7	22,0
3	1	2		2,9850		17,9
2	3	1	2,8909	2,8904	10,5	9,9
1	1	3	2,7522	2,7531	13,6	10,8
2	0	3		2,6768		0,1
3	2	2	2,6694	2,6702	18,9	15,9
3	3	1	2,6000	2,5995	17,5	15,8
4	1	2	2,5664	2,5664	22,1	24,0
5	1	1	2,4719	2,4711	10,3	9,8
3	0	3		2,4408		8,1
1	4	1	2,4396	2,4389	12,1	4,0
2	4	0	2,4099	2,4105	12,1	10,6
2	2	3		2,3774		4,1
3	1	3	2,3755	2,3756	11,8	7,1

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$I_{(\text{beob})}$	$I_{(\text{ber})}$
4	2	2	2,3577	2,3580	19,4	19,2
2	4	1	2,3249	2,3244	9,5	10,7
0	3	3		2,2304		3,3
0	4	2	2,2281	2,2280	11,7	7,9
3	2	3	2,2073	2,2074	15,3	16,9
6	1	0		2,1668		0,9
3	4	1		2,1648		1,2
1	0	4	2,1638	2,1640	10,3	9,7
4	1	3		2,1477		16,0
0	1	4	2,1465	2,1455	21,9	8,1
2	3	3		2,1146		6,2
2	4	2	2,1129	2,1125	13,7	8,5
5	2	2	2,0806	2,0817	11,4	13,1
5	3	1	2,0470	2,0477	11,5	11,4
1	5	0		2,0446		2,3
2	1	4		2,0418		7,0
4	4	0	2,0397	2,0413	13,9	5,9
3	3	3		1,9923		0,5
1	5	1		1,9913		8,7
3	4	2	1,9907	1,9906	13,0	2,4
1	4	3	1,9172	1,9172	13,8	13,6
5	3	2	1,8980	1,8984	6,5	5,4
0	5	2	1,8711	1,8715	9,0	7,1
4	3	3		1,8521		6,6
4	4	2	1,8508	1,8507	11,9	1,2
0	3	4		1,8507		1,7
5	2	3	1,8377	1,8389	11,5	12,4
3	2	4		1,8375		3,5
6	1	3		1,7410		3,5
1	0	5	1,7394	1,7395	7,8	5,5
7	4	0		1,5309		0,5
4	6	0		1,5307		6,6
5	5	2	1,5304	1,5304	7,3	0,3
7	2	3		1,5223		2,5
2	3	5	1,5220	1,5223	6,2	2,7

13.8 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis $\theta = 30,8^\circ$, $\text{CuK}\alpha_1$ - Strahlung, orthorhombische

Indizierung

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$l_{(\text{beob})}$	$l_{(\text{ber})}$
0	0	1	8,7846	8,7703	63,5	58,7
1	1	0	8,1716	8,1549	100,0	100,0
1	0	1	7,3191	7,3162	30,4	24,8
2	0	0	6,6519	6,6334	35,9	35,7
1	1	1	5,9789	5,9721	80,9	79,4
2	0	1	5,3004	5,2906	10,5	8,5
0	2	0	5,1733	5,1694	13,7	13,0
2	1	1	4,7135	4,7097	18,1	13,0
0	2	1	4,4561	4,4533	16,9	12,6
0	0	2	4,3877	4,3851	18,0	14,7
1	2	1	4,2242	4,2218	6,8	4,3
1	0	2	4,1651	4,1636	8,1	6,1
2	2	0	4,0789	4,0775	20,0	15,1
3	1	0		4,0659		3,5
1	1	2	3,8626	3,8622	4,2	3,5
2	2	1		3,6974		4,4
3	1	1	3,6908	3,6888	41,6	37,3
2	1	2	3,4489	3,4486	29,8	28,4
1	2	2	3,2411	3,2426	4,8	5,2
4	1	0	3,1606	3,1582	7,4	5,0
1	3	1	3,1164	3,1177	38,1	23,9
3	0	2		3,1138		18,3
2	3	0	3,0590	3,0582	37,5	37,0
2	2	2	2,9850	2,9860	33,6	20,4
3	1	2		2,9815		17,2
2	3	1	2,8883	2,8876	9,2	9,2
4	2	0	2,7924	2,7915	4,8	6,0
1	1	3	2,7520	2,7519	9,8	9,6
3	3	0	2,7178	2,7183	3,6	2,6
0	3	2		2,7096		2,0
3	2	2	2,6663	2,6673	16,4	15,9
3	3	1	2,5946	2,5964	17,7	16,0
4	1	2	2,5627	2,5627	19,2	23,1
5	1	1	2,4662	2,4664	7,8	9,9

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$l_{(\text{beob})}$	$l_{(\text{ber})}$
3	0	3		2,4387		8,2
1	4	1	2,4376	2,4371	11,1	3,9
2	4	0	2,4086	2,4083	10,0	10,4
2	2	3		2,3759		3,7
3	1	3	2,3735	2,3736	7,7	6,4
4	2	2	2,3548	2,3549	14,8	18,0
2	4	1	2,3219	2,3224	8,3	10,8
0	3	3		2,2294		3,6
0	4	2	2,2279	2,2267	9,3	7,4
3	2	3	2,2050	2,2056	12,1	16,9
1	0	4		2,1632		9,5
3	4	1	2,1626	2,1626	8,6	1,3
6	1	0		2,1622		0,8
4	1	3		2,1454		15,8
6	0	1	2,1444	2,1440	19,1	2,5
2	3	3		2,1132		6,5
2	4	2	2,1115	2,1109	10,5	8,1
5	2	2	2,0781	2,0785	8,7	12,9
5	3	1		2,0445		11,1
1	5	0	2,0432	2,0431	12,4	2,5
1	5	1	1,9894	1,9898	9,6	8,7
3	4	2		1,9888		2,7
5	0	3		1,9648		3,4
3	0	4	1,9644	1,9644	3,6	2,3
6	1	2		1,9393		2,5
0	4	3	1,9377	1,9364	3,2	0,0
2	2	4		1,9311		0,3
5	1	3		1,9302		0,4
3	1	4		1,9299		1,0
1	4	3	1,9159	1,9161	8,6	13,3
5	3	2	1,8961	1,8958	3,5	5,2
0	5	2	1,8696	1,8703	5,4	6,8

h	k	l	$d_{(beob)}$ [pm]	$d_{(ber)}$ [pm]	$l_{(beob)}$	$l_{(ber)}$
4	3	3		1,8502		6,8
0	3	4	1,8496	1,8499	8,4	1,7
4	4	2		1,8487		1,2
5	2	3	1,8359	1,8366	10,3	12,1
3	2	4		1,8363		3,9
7	1	1	1,8226	1,8235	5,6	6,5
6	3	1		1,8205		1,9
4	1	4		1,8011		1,3
2	5	2	1,7997	1,8001	4,7	5,0
1	0	5		1,7389		5,2
6	1	3	1,7382	1,7384	5,7	3,7
1	1	5		1,7148		3,0
6	3	2	1,7138	1,7131	4,5	4,3
0	5	3	1,6881	1,6882	4,6	5,4
6	4	0		1,6802		0,5
1	4	4		1,6589		4,3
8	0	0	1,6586	1,6584	5,2	2,6
5	2	4		1,6065		4,8
3	6	0	1,6055	1,6055	4,2	0,3
0	6	2		1,6037		1,0
3	6	1		1,5793		0,8
8	2	0	1,5792	1,5791	3,3	4,5
3	2	5		1,5550		1,7
8	2	1	1,5537	1,5541	4,6	2,2
7	3	2		1,5531		1,0
1	3	5		1,5525		1,7
4	6	0		1,5291		6,1
5	5	2	1,5287	1,5287	4,6	0,3
2	3	5		1,5215		2,6
7	2	3	1,5197	1,5200	3,8	2,6
3	6	2		1,5077		0,7
4	6	1	1,5061	1,5064	3,4	3,2

13.9 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TmCl}_6]\text{Cl}$

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis $\theta = 29,3^\circ$, $\text{CuK}\alpha_1$ - Strahlung, orthorhombische

Indizierung

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$I_{(\text{beob})}$	$I_{(\text{ber})}$
0	0	1	8,7780	8,7656	62,1	59,2
1	1	0	8,1540	8,1423	100,0	100,0
1	0	1	7,3196	7,3084	24,8	24,7
2	0	0	6,6272	6,6184	37,3	35,9
1	1	1	5,9704	5,9657	80,6	81,3
2	0	1	5,2787	5,2819	10,4	9,4
0	2	0	5,1643	5,1637	16,0	13,2
2	1	1	4,7061	4,7025	18,0	13,2
0	2	1	4,4480	4,4491	16,7	13,2
0	0	2	4,3837	4,3828	21,1	14,5
1	2	1	4,2185	4,2172	7,6	4,4
1	0	2	4,1633	4,1607	10,0	6,7
2	2	0	4,0727	4,0712	23,9	15,7
3	1	0		4,0574		3,9
2	2	1		3,6923		4,9
3	1	1	3,6834	3,6821	45,6	37,3
2	1	2	3,4454	3,4449	32,2	27,6
1	3	1	3,1129	3,1143	40,1	23,9
3	0	2		3,1095		17,9
2	3	0	3,0551	3,0540	34,3	34,8
2	2	2	2,9800	2,9828	33,7	19,9
3	1	2		2,9774		16,7
2	3	1	2,8845	2,8840	9,1	8,9
1	0	3	2,8533	2,8532	5,4	5,1
4	2	0	2,7879	2,7861	5,6	6,1
1	1	3	2,7500	2,7502	10,2	9,3
3	3	0	2,7131	2,7141	5,2	2,8
0	3	2		2,7072		2,0
3	2	2	2,6630	2,6638	16,8	15,8
3	3	1	2,5904	2,5927	23,1	15,9
2	1	3		2,5877		13,1
4	1	2	2,5587	2,5586	19,3	22,6
2	3	2	2,5043	2,5057	5,8	4,2
1	2	3		2,4973		0,7

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$I_{(\text{beob})}$	$I_{(\text{ber})}$
0	4	1		2,4766		1,5
5	1	1	2,4616	2,4613	10,3	10,0
3	0	3	2,4357	2,4361	12,0	8,5
1	4	1		2,4344		3,9
2	4	0	2,4068	2,4053	9,1	10,4
2	2	3	2,3718	2,3738	6,9	3,7
3	1	3		2,3711		6,3
4	2	2	2,3515	2,3513	13,3	17,5
2	4	1	2,3195	2,3196	10,0	11,0
0	3	3	2,2258	2,2276	9,7	3,7
0	4	2		2,2245		7,2
3	2	3	2,2030	2,2032	15,0	17,0
1	0	4	2,1610	2,1620	9,1	9,3
3	4	1		2,1597		1,4
0	1	4	2,1423	2,1437	20,1	7,8
4	1	3		2,1426		16,4
2	3	3	2,1098	2,1113	10,9	6,7
2	4	2		2,1086		8,0
5	3	0	2,0969	2,0986	8,1	5,2
4	3	2		2,0954		5,0
5	2	2	2,0749	2,0750	10,6	12,8
5	3	1	2,0398	2,0409	20,2	11,4
1	5	0		2,0408		2,6
2	1	4		2,0394		7,3
3	3	3		1,9886		0,5
1	5	1	1,9870	1,9876	12,6	9,0
3	4	2		1,9864		2,9
1	4	3	1,9139	1,9144	9,3	13,4
0	3	4	1,8482	1,8486	9,1	1,8
7	0	1		1,8484		0,2
5	4	0		1,8484		0,1
4	3	3		1,8479		7,0
3	2	4	1,8335	1,8346	11,1	4,2
5	2	3		1,8339		12,2

h	k	l	d _(beob) [pm]	d _(ber) [pm]	l _(beob)	l _(ber)
7	1	1	1,8190	1,8195	7,0	6,5
6	3	1		1,8171		1,9
1	0	5	1,7371	1,7379	6,6	5,1
6	1	3		1,7356		3,9
3	6	1		1,5773		0,8
8	2	0	1,5758	1,5757	5,5	4,5
3	5	3		1,5754		1,3

13.10 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{YbCl}_6]\text{Cl}$

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis $\theta = 29,4^\circ$, $\text{CuK}\alpha_1$ - Strahlung, orthorhombische

Indizierung

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$I_{(\text{beob})}$	$I_{(\text{ber})}$
0	0	1	8,7844	8,7639	59,0	58,2
1	1	0	8,1506	8,1359	100,0	100,0
1	0	1	7,3144	7,3037	28,6	24,3
2	0	0	6,6166	6,6075	38,9	35,5
1	1	1	5,9691	5,9626	82,2	80,4
2	0	1	5,2791	5,2760	10,9	9,6
0	2	0	5,1677	5,1624	13,8	13,5
2	1	1	4,7011	4,6981	18,3	13,0
0	2	1	4,4494	4,4480	18,3	13,4
0	0	2	4,3851	4,3819	17,1	14,3
1	2	1	4,2168	4,2156	5,4	4,5
1	0	2	4,1612	4,1592	8,2	6,6
2	2	0	4,0673	4,0680	21,2	15,8
3	1	0		4,0516		4,3
1	1	2	3,8578	3,8580	4,4	3,5
2	2	1		3,6898		5,4
3	1	1	3,6795	3,6776	43,5	37,5
2	1	2	3,4453	3,4428	29,2	27,8
1	3	0	3,3324	3,3305	4,4	2,8
1	2	2	3,2390	3,2388	5,3	5,2
0	3	1	3,2028	3,2034	4,1	3,3
4	1	0	3,1483	3,1466	6,8	4,5
1	3	1	3,1112	3,1133	39,1	24,3
3	0	2		3,1066		17,9
2	3	0	3,0525	3,0523	40,3	33,2
2	2	2	2,9788	2,9813	34,0	19,5
3	1	2		2,9749	16,6	16,6
2	3	1	2,8824	2,8825	8,3	8,7
1	0	3	2,8519	2,8524	5,5	5,4
4	2	0	2,7832	2,7827	5,7	6,5
1	1	3	2,7499	2,7494	10,7	9,0
3	2	2	2,6614	2,6618	17,4	16
3	3	1	2,5890	2,5908	28,2	16,3
2	1	3		2,5866		13,4

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$I_{(\text{beob})}$	$I_{(\text{ber})}$
4	1	2	2,5563	2,5559	20,6	22,7
2	3	2	2,5056	2,5046	4,5	4,4
5	1	1	2,4578	2,4577	10,7	10,4
3	0	3	2,4343	2,4346	12,3	8,4
1	4	1		2,4337		3,9
2	4	0	2,4043	2,4042	12,3	10,6
2	2	3		2,3728		3,3
3	1	3	2,3696	2,3696	8,0	6
4	2	2	2,3492	2,3490	18,1	17,5
2	4	1	2,3181	2,3186	12,2	11,2
5	0	2	2,2631	2,2632	3,9	3,7
3	4	0		2,2270		3,2
0	4	2	2,2250	2,2240	11,2	7,2
6	0	0		2,2025		1,5
3	2	3	2,2017	2,2020	17,5	17,1
1	0	4	2,1608	2,1615	9,4	9,5
0	1	4		2,1432		8,2
4	1	3	2,1416	2,1409	20,9	16
2	3	3		2,1105		7,0
2	4	2	2,1085	2,1078	12,5	8,1
5	3	0		2,0962		5,3
4	3	2	2,0942	2,0937	10,6	5,1
5	2	2	2,0725	2,0727	11,3	12,8
1	5	0		2,0402		2,7
2	1	4	2,0383	2,0387	20,0	7,6
5	3	1		2,0387		11,3
0	5	1		2,0099		1,2
1	2	4	1,9930	1,9938	6,8	5,5
3	3	3		1,9875		0,5
1	5	1		1,9871		9,0
3	4	2	1,9860	1,9853	12,5	3,0
3	0	4		1,9617		2,6
5	0	3	1,9603	1,9599	6,0	3,6
1	4	3	1,9137	1,9139	11,3	13,5
5	3	2	1,8909	1,8910	5,4	5,2

h	k	l	$d_{(beob)}$ [pm]	$d_{(ber)}$ [pm]	$l_{(beob)}$	$l_{(ber)}$
3	5	0		1,8697		3,6
0	5	2	1,8673	1,8679	7,7	6,7
1	5	2		1,8495		5,0
0	3	4		1,8482		1,9
4	3	3	1,8472	1,8467	11,0	7,1
3	2	4		1,8338		4,3
5	2	3	1,8322	1,8323	15,4	12,2
3	5	1		1,8304		0,5
7	1	1	1,8159	1,8167	9,0	6,7
6	3	1		1,8149		1,9
4	1	4		1,7980		1,6
2	5	2	1,7971	1,7975	6,9	5,1
3	5	2		1,7197		1,0
4	5	1	1,7179	1,7171	3,4	0,6
1	1	5		1,7135		3,0
7	1	2		1,7098		1,0
6	3	2	1,7076	1,7083	6,0	4,3
1	5	3		1,6727		2,1
2	1	5	1,6718	1,6718	4,6	3,1
5	5	0		1,6272		1,5
7	3	1		1,6264		4,0
4	5	2	1,6253	1,6260	5,1	0,2
5	2	4		1,6033		5,1
3	6	0		1,6028		0,2
0	6	2	1,6017	1,6017	6,4	1,1
3	5	3		1,5748		1,2
8	2	0	1,5732	1,5733	6,6	4,5

13.11 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{LuCl}_6]\text{Cl}$ Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis $\theta = 27,5^\circ$, $\text{CuK}\alpha_1$ - Strahlung, orthorhombische

Indizierung

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$I_{(\text{beob})}$	$I_{(\text{ber})}$
0	0	1	8,7902	8,7657	63,3	58,8
1	1	0	8,1485	8,1282	100,0	100,0
1	0	1	7,3172	7,3024	29,5	24,3
0	1	1	6,6798	6,6798	20,9	10,7
2	0	0	6,6096	6,6003	37,6	35,8
1	1	1	5,9683	5,9602	85,3	81,9
2	0	1	5,2770	5,2727	12,5	10,2
0	2	0	5,1613	5,1579	15,3	13,6
2	1	1	4,6983	4,6950	18,6	13,1
0	2	1	4,4488	4,4454	20,1	13,7
0	0	2	4,3869	4,3829	20,4	14,2
1	2	1	4,2167	4,2129	7,5	4,6
1	0	2	4,1637	4,1596	9,9	7,1
2	2	0	4,0647	4,0641	21,3	16,1
3	1	0		4,0474		4,5
1	1	2	3,8632	3,8578	6,2	3,5
2	2	1		3,6871		5,7
3	1	1	3,6764	3,6746	45,1	37,3
2	1	2	3,4435	3,4419	30,8	27,0
1	2	2	3,2398	3,2379	5,9	5,3
0	3	1	3,2021	3,2011	4,5	3,1
4	1	0	3,1477	3,1432	7,8	4,3
1	3	1	3,1098	3,1109	39,7	24,0
3	0	2		3,1053		17,6
2	3	0	3,0501	3,0495	38,7	31,9
2	2	2	2,9785	2,9801	30,3	19,2
3	1	2		2,9735		16,2
2	3	1	2,8809	2,8802	10,0	8,5
1	0	3	2,8521	2,8529	5,5	5,4
4	2	0	2,7802	2,7798	5,9	6,4
1	1	3	2,7517	2,7496	11,3	8,7
3	3	0		2,7094		3,1
0	3	2	2,7079	2,7053	4,6	2,2
3	2	2	2,6606	2,6603	16,2	15,8

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$I_{(\text{beob})}$	$I_{(\text{ber})}$
3	3	1		2,5886		16,1
2	1	3	2,5878	2,5865	29,2	13,5
5	1	0		2,5577		0,2
4	1	2	2,5546	2,5543	23,2	22,2
1	4	0	2,5328	2,5311	3,9	2,2
2	3	2	2,5032	2,5032	3,8	4,5
5	1	1	2,4552	2,4553	9,7	10,3
3	0	3	2,4335	2,4341	13,1	8,6
1	4	1		2,4317		3,9
2	4	0	2,4019	2,4021	10,2	10,5
2	2	3		2,3724		3,4
3	1	3	2,3701	2,3691	8,6	6,0
4	2	2	2,3481	2,3475	16,5	17,0
2	4	1	2,3171	2,3167	11,3	11,2
5	0	2	2,2609	2,2615	5,1	3,7
0	3	3		2,2266		3,9
3	4	0	2,2242	2,2250	10,9	3,0
0	4	2		2,2227		7,1
3	2	3	2,2011	2,2013	16,7	17,0
6	0	0		2,2001		1,5
1	0	4	2,1622	2,1618	7,7	9,3
0	1	4		2,1436		7,9
4	1	3	2,1416	2,1401	17,4	16,4
2	3	3		2,1098		7,1
2	4	2	2,1082	2,1065	10,6	8,0
5	3	0		2,0941		5,3
4	3	2	2,0932	2,0922	9,9	5,2
5	2	2	2,0710	2,0712	11,0	12,6
2	1	4		2,0388		7,6
1	5	0		2,0384		2,7
5	3	1	2,0375	2,0368	17,1	11,5
6	2	0	2,0233	2,0237	9,8	11,0
1	2	4	1,9942	1,9938	5,5	5,5

h	k	l	$d_{(\text{beob})}$ [pm]	$d_{(\text{ber})}$ [pm]	$l_{(\text{beob})}$	$l_{(\text{ber})}$
1	5	1		1,9854		9,2
3	4	2	1,9846	1,9840	12,0	3,1
6	2	1	1,9714	1,9718	7,1	7,3
3	0	4	1,9609	1,9616	5,3	2,7
5	0	3		1,9589		3,6
1	4	3	1,9133	1,9131	10,7	13,4
5	3	2	1,8896	1,8895	4,1	5,1
3	5	0		1,8680		3,7
0	5	2	1,8668	1,8667	8,3	6,6
7	1	0		1,8551		3,5
6	3	0	1,8537	1,8532	5,5	2,2
0	3	4		1,8480		2,0
4	3	3	1,8463	1,8458	10,1	7,3
5	4	0		1,8448		0,1
5	2	3	1,8314	1,8313	12,2	12,3
7	1	1	1,8144	1,8149	7,8	6,7
6	3	1		1,8131		1,9
4	1	4		1,7977		1,8
2	5	2	1,7963	1,7962	5,9	5,1
2	3	4	1,7799	1,7796	3,1	3,7
7	2	0		1,7711		0,4
3	4	3	1,7696	1,7702	2,7	2,7
1	0	5	1,7373	1,7379	4,8	5,1
4	5	1		1,7156		0,6
1	1	5	1,7138	1,7137	3,8	3,1
5	0	4	1,6851	1,6862	5,2	5,5
1	6	1		1,6720		3,1
2	1	5	1,6713	1,6718	5,0	2,0

13.12 (C₅H₅NH)₃[TmCl₆]

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis $\theta = 20,5^\circ$, CuK _{α 1} - Strahlung, trikline Indizierung

h	k	l	d _(beob.) [pm]	d _(ber.) [pm]	I _(beob.)	I _(ber.)
0	0	2	8,4591	8,4556	100,0	100,0
-1	1	1	7,9298	7,9272	84,3	77,5
1	1	0	7,3144	7,3008	53,2	55,3
1	-1	1	6,7464	6,7482	70,6	47,6
0	2	1	6,4861	6,4845	43,2	39,7
-1	-1	2	6,2953	6,2937	31,9	36,1
0	-1	3	5,3259	5,3250	12,2	7,6
-1	1	3	5,1367	5,1407	40,1	42,3
1	1	2	4,9859	4,9845	26,9	27,5
-2	0	1	4,6863	4,6846	33,6	35,0
0	-2	3	4,5248	4,5248	28,9	31,0
-1	3	0	4,4192	4,4180	33,6	36,4
0	0	4		4,2278		1,4
1	-1	3	4,2251	4,2266	12,6	7,7
0	3	2	4,0787	4,0765	36,8	1,1
-1	-3	1		4,0752		32,5
2	-1	2	3,5972	3,5986	15,7	16,8
0	3	3	3,5620	3,5635	16,2	18,8
-2	-1	4	3,4426	3,4412	7,6	6,7
2	-2	2	3,3738	3,3741	17,7	17,5
-1	4	2		3,2630		3,7
0	1	5	3,2603	3,2595	7,3	1,2
0	4	2	3,2416	3,2422	22,2	23,0
-2	-3	1	3,1862	3,1872	7,6	5,5
-2	-2	4		3,1469		48,2
-2	-3	2	3,1457	3,1456	28,7	0,6
-3	-1	3		2,8908		11,9
3	1	0	2,8896	2,8895	8,3	1,7
2	-4	1	2,8570	2,8559	10,1	11,5
0	-3	5		2,8176		1,5
-1	5	0		2,8156		1,7
-1	-3	5	2,8150	2,8148	9,4	4,3
-1	5	1	2,7937	2,7943	9,3	9,5

h	k	l	d _(beob.) [pm]	d _(ber.) [pm]	I _(beob.)	I _(ber.)
2	-1	4	2,7522	2,7524	25,7	14,9
-1	4	4		2,7522		10,4
-3	-2	1		2,7521		2,2
0	5	2		2,6739		11,3
0	4	4	2,6722	2,6726	10,2	1,6
-2	-1	6		2,6716		3,5
1	2	5	2,6445	2,6437	10,6	1,9
1	4	3		2,6437		6,8
3	-3	1		2,5690		8,5
-3	-2	4	2,5665	2,5666	10,7	0,0
2	4	1		2,5642		2,1
-3	-3	1		2,4915		1,3
2	-4	3	2,4900	2,4906	6,8	4,9
2	-3	4		2,4879		2,6
2	-2	5		2,3609		0,5
-3	-3	4	2,3587	2,3584	10,8	7,7
2	1	5		2,3560		1,7
0	-6	2		2,3210		0,1
1	2	6		2,3208		1,9
0	-2	7	2,3197	2,3200	9,6	5,2
-3	-4	3	2,2098	2,2104	11,6	1,0
-2	6	0		2,2090		10,8

14 Anhang B. Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] mit Standardabweichungen

14.1 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] mit Standardabweichungen für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr	103(2)	132(2)	177(2)	-7(1)	0	0
Cl 1	235(4)	243(5)	284(4)	-22(3)	-89(3)	-19(3)
Cl 2	216(4)	175(5)	293(4)	17(3)	86(3)	17(3)
O 1	449(16)	224(16)	423(15)	12(12)	-233(13)	-1(12)
N 1	239(20)	297(27)	439(27)	77(21)	0	0
C 1	228(23)	621(45)	424(35)	168(30)	0	0
C 2	291(32)	527(53)	714(47)	-191(37)	0	0

14.2 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] mit Standardabweichungen für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd	150(3)	171(4)	207(3)	-7(2)	0	0
Cl 1	262(7)	319(10)	320(8)	-27(7)	90(6)	18(7)
Cl 2	257(7)	213(10)	335(8)	15(6)	-86(6)	-12(6)
O 1	454(28)	208(32)	476(29)	11(22)	196(23)	12(21)
N 1	304(40)	257(55)	565(56)	52(41)	0	0
C 1	189(40)	742(91)	426(64)	195(57)	0	0
C 2	314(59)	616(113)	775(93)	-176(72)	0	0

14.3 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] mit Standardabweichungen für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{SmCl}_6]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sm	259(1)	222(1)	314(1)	-15(1)	34(1)	-1(1)
Cl 1	515(6)	484(5)	378(6)	109(4)	72(4)	52(4)
Cl 2	319(4)	397(4)	457(6)	38(4)	29(4)	71(3)
Cl 3	496(6)	324(4)	627(7)	-130(4)	-136(5)	-15(4)
Cl 4	513(5)	398(4)	352(6)	26(4)	69(4)	-77(4)
Cl 5	302(4)	445(5)	824(9)	28(5)	23(5)	76(4)
Cl 6	452(5)	374(5)	603(7)	-183(4)	98(5)	-101(4)
N 11	476(19)	357(16)	559(25)	16(15)	64(16)	-10(15)
N 21	531(22)	506(20)	567(26)	-52(17)	78(18)	-113(17)
N 31	420(18)	351(16)	563(25)	-2(15)	-24(16)	-27(13)
C 11	516(25)	668(28)	497(30)	-40(22)	-61(21)	-5(22)
C 12	571(26)	493(22)	516(30)	78(20)	-2(22)	51(19)
C 21	722(36)	788(35)	709(41)	-133(30)	-209(30)	135(30)
C 22	827(38)	704(32)	631(38)	85(28)	-93(30)	-172(29)
C 31	561(27)	681(29)	489(31)	-154(23)	-39(22)	41(23)
C 32	607(30)	587(28)	851(42)	270(28)	-167(28)	-64(24)

14.4 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] mit Standardabweichungen für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{EuCl}_6]\text{Cl}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu	284(1)	349(2)	382(2)	0	0	7(2)
Cl 1	461(5)	362(5)	783(10)	40(7)	-1(6)	-56(5)
Cl 2	411(5)	557(8)	567(9)	-46(7)	124(5)	54(5)
Cl 3	874(11)	784(12)	717(14)	66(10)	-394(10)	122(9)
Cl 4	1837(37)	853(19)	896(24)	0	0	609(31)
N 11	657(27)	655(31)	403(37)	32(24)	35(21)	-110(25)
N 21	449(25)	822(45)	1415(79)	-286(46)	-81(32)	130(29)
C 11	633(37)	1015(65)	1133(80)	116(63)	7(46)	-72(42)
C 12	1458(84)	799(57)	887(93)	-210(53)	-277(61)	-156(60)
C 21	696(38)	720(47)	919(67)	8(43)	51(38)	-143(36)
C 22	1049(59)	774(52)	865(74)	-75(50)	148(48)	-8(49)

14.5 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] mit Standardabweichungen für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{HoCl}_6]\text{Cl}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ho	269(1)	278(1)	339(1)	0	0	-7(1)
Cl 1	420(5)	290(4)	695(6)	38(5)	-1(5)	44(4)
Cl 2	385(5)	466(5)	505(6)	-44(4)	-120(4)	-49(4)
Cl 3	770(8)	650(7)	606(7)	77(6)	344(7)	-86(6)
Cl 4	1733(25)	755(12)	823(13)	0	0	-586(20)
N 11	669(24)	518(20)	361(21)	24(15)	-21(16)	114(18)
N 21	434(21)	650(26)	1143(42)	238(26)	-31(22)	-132(21)
C 11	663(32)	930(43)	883(44)	128(35)	-21(31)	110(31)
C 21	935(41)	694(33)	826(42)	55(31)	149(33)	-52(32)
C 22	629(30)	625(30)	885(43)	75(28)	92(28)	166(26)
C 12	1403(58)	793(39)	694(44)	-245(33)	234(36)	167(39)

14.6 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] mit Standardabweichungen für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er	305(2)	277(2)	383(3)	0	0	2(4)
Cl 1	431(10)	274(10)	751(16)	27(14)	-12(14)	-59(9)
Cl 2	410(11)	454(13)	533(14)	-29(12)	113(11)	42(10)
Cl 3	771(18)	621(17)	634(19)	75(16)	-302(16)	80(15)
Cl 4	1742(51)	782(29)	889(30)	0	0	557(49)
N 11	660(49)	526(49)	369(51)	65(41)	113(41)	-77(42)
N 21	441(45)	672(65)	1266(105)	-382(67)	11(56)	136(45)
C 11	667(65)	907(92)	1014(106)	171(97)	65(85)	-94(64)
C 12	1534(121)	529(71)	713(94)	-170(70)	-237(85)	-181(76)
C 21	887(84)	724(80)	787(92)	-26(70)	100(75)	56(69)
C 22	584(64)	712(81)	993(107)	-96(80)	111(72)	-109(60)

14.7 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] mit Standardabweichungen für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TmCl}_6]\text{Cl}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tm	292(2)	312(2)	378(2)	0	0	-7(3)
Cl 1	428(9)	314(7)	705(10)	31(10)	7(10)	40(6)
Cl 2	395(10)	491(10)	527(10)	-21(8)	-112(8)	-42(8)
Cl 3	726(14)	658(12)	607(12)	76(10)	302(11)	-90(11)
Cl 4	1742(38)	742(20)	830(18)	0	0	-532(36)
N 11	659(41)	515(35)	439(36)	30(29)	-31(31)	89(30)
N 21	379(39)	752(51)	1131(66)	266(46)	-5(39)	-72(34)
C 11	616(55)	924(68)	923(67)	159(62)	30(57)	120(48)
C 12	1402(92)	849(72)	690(64)	-201(54)	209(58)	183(63)
C 21	1008(75)	690(57)	700(59)	21(45)	81(54)	6(51)
C 22	661(59)	696(58)	914(69)	14(52)	66(53)	146(47)

15 Anhang C. Korrigierte magnetische Meßwerte χ_{mol} (beob.) und μ (beob.) sowie die berechneten Werte χ_{mol} (ber.) und μ (ber.) in Abhängigkeit der Temperatur

15.1 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Molsuszeptibilität χ_{mol} und des magnetischen Moments μ von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ für $H = 10$ kOe

T [K]	χ_{mol} (beob.) [cm^3/mol]	χ_{mol} (ber.) [cm^3/mol]	μ (beob.) [μ_B]	μ (ber.) [μ_B]
1,79	3,556E-02	3,480E-02	0,71	0,71
2,00	3,538E-02	3,480E-02	0,75	0,75
2,50	3,528E-02	3,480E-02	0,84	0,83
3,00	3,510E-02	3,480E-02	0,92	0,91
3,50	3,499E-02	3,480E-02	0,99	0,99
4,00	3,490E-02	3,480E-02	1,06	1,06
4,50	3,483E-02	3,480E-02	1,12	1,12
5,02	3,476E-02	3,480E-02	1,18	1,18
5,50	3,471E-02	3,480E-02	1,24	1,24
6,00	3,466E-02	3,480E-02	1,29	1,29
7,00	3,459E-02	3,470E-02	1,39	1,40
8,00	3,452E-02	3,470E-02	1,49	1,49
9,00	3,446E-02	3,460E-02	1,58	1,58
10,00	3,439E-02	3,450E-02	1,66	1,66
11,00	3,430E-02	3,430E-02	1,74	1,74
12,00	3,418E-02	3,410E-02	1,81	1,81
13,00	3,404E-02	3,390E-02	1,88	1,88
14,00	3,388E-02	3,360E-02	1,95	1,94
16,00	3,346E-02	3,310E-02	2,07	2,06
18,00	3,295E-02	3,240E-02	2,18	2,16
20,00	3,237E-02	3,180E-02	2,28	2,26
25,00	3,067E-02	3,010E-02	2,48	2,45
30,03	2,885E-02	2,830E-02	2,63	2,61
35,02	2,706E-02	2,670E-02	2,75	2,73
40,00	2,542E-02	2,510E-02	2,85	2,84
50,00	2,239E-02	2,230E-02	2,99	2,99
59,98	1,986E-02	2,000E-02	3,09	3,10
70,04	1,778E-02	1,800E-02	3,16	3,18
80,06	1,606E-02	1,640E-02	3,21	3,24
90,06	1,461E-02	1,500E-02	3,24	3,29
100,04	1,341E-02	1,380E-02	3,28	3,33
120,03	1,148E-02	1,190E-02	3,32	3,39
140,08	1,004E-02	1,050E-02	3,35	3,43
160,09	8,932E-03	9,360E-03	3,38	3,46
180,10	8,048E-03	8,440E-03	3,41	3,49
200,10	7,319E-03	7,690E-03	3,42	3,51
220,10	6,726E-03	7,060E-03	3,44	3,53
240,10	6,222E-03	6,520E-03	3,46	3,54
260,10	5,797E-03	6,060E-03	3,47	3,55
280,08	5,406E-03	5,660E-03	3,48	3,56
300,06	5,122E-03	5,310E-03	3,51	3,57

15.2 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Molsuszeptibilität χ_{mol} und des magnetischen Moments μ von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{NdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ für $H = 10 \text{ kOe}$

T [K]	χ_{mol} (beob.) [cm^3/mol]	χ_{mol} (ber.) [cm^3/mol]	μ (beob.) [μ_{B}]	μ (ber.) [μ_{B}]
1,79	3,087E-01	2,910E-01	2,10	2,04
2,00	2,698E-01	2,620E-01	2,08	2,05
2,50	2,393E-01	2,120E-01	2,19	2,06
3,00	2,013E-01	1,790E-01	2,20	2,07
3,50	1,742E-01	1,560E-01	2,21	2,09
4,00	1,547E-01	1,380E-01	2,22	2,10
4,50	1,390E-01	1,240E-01	2,24	2,11
5,02	1,261E-01	1,130E-01	2,25	2,13
5,51	1,158E-01	1,040E-01	2,26	2,14
6,01	1,070E-01	9,660E-02	2,27	2,15
7,00	9,350E-02	8,490E-02	2,29	2,18
8,00	8,317E-02	7,610E-02	2,31	2,21
9,01	7,500E-02	6,910E-02	2,33	2,23
10,00	6,869E-02	6,370E-02	2,34	2,26
11,00	6,344E-02	5,920E-02	2,36	2,28
12,00	5,907E-02	5,540E-02	2,38	2,31
13,00	5,539E-02	5,230E-02	2,40	2,33
14,00	5,220E-02	4,950E-02	2,42	2,36
16,00	4,704E-02	4,500E-02	2,45	2,40
18,00	4,301E-02	4,150E-02	2,49	2,45
20,00	3,976E-02	3,870E-02	2,52	2,49
25,02	3,384E-02	3,340E-02	2,60	2,59
30,02	2,987E-02	2,970E-02	2,68	2,67
35,02	2,693E-02	2,690E-02	2,75	2,74
40,00	2,473E-02	2,470E-02	2,81	2,81
50,00	2,128E-02	2,140E-02	2,92	2,93
59,99	1,884E-02	1,900E-02	3,01	3,02
70,05	1,693E-02	1,720E-02	3,08	3,10
80,06	1,543E-02	1,570E-02	3,14	3,17
90,05	1,420E-02	1,450E-02	3,20	3,23
100,03	1,316E-02	1,350E-02	3,25	3,29
120,06	1,149E-02	1,180E-02	3,32	3,37
140,09	1,022E-02	1,050E-02	3,38	3,43
160,09	9,203E-03	9,450E-03	3,43	3,48
180,11	8,396E-03	8,580E-03	3,48	3,52
200,10	7,708E-03	7,850E-03	3,51	3,54
220,10	7,146E-03	7,230E-03	3,55	3,57
240,10	6,650E-03	6,700E-03	3,57	3,59
260,09	6,233E-03	6,250E-03	3,60	3,60
280,09	5,869E-03	5,850E-03	3,63	3,62
300,05	5,536E-03	5,500E-03	3,65	3,63

15.3 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Molsuszeptibilität χ_{mol} und des magnetischen Moments μ von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{HoCl}_6]\text{Cl}$ für $H = 1 \text{ kOe}$

T [K]	χ_{mol} (beob.) [cm^3/mol]	χ_{mol} (ber.) [cm^3/mol]	μ (beob.) [m_B]	μ (ber.) [m_B]
1,74	1,843E+00	1,750E+00	5,07	4,93
2,00	1,834E+00	1,740E+00	5,42	5,28
2,50	1,812E+00	1,730E+00	6,02	5,89
3,00	1,780E+00	1,720E+00	6,53	6,42
3,50	1,737E+00	1,680E+00	6,97	6,87
4,00	1,684E+00	1,650E+00	7,34	7,26
4,49	1,622E+00	1,600E+00	7,63	7,58
5,03	1,556E+00	1,540E+00	7,91	7,88
5,51	1,495E+00	1,490E+00	8,12	8,10
6,00	1,432E+00	1,440E+00	8,29	8,30
7,00	1,310E+00	1,330E+00	8,57	8,62
8,00	1,202E+00	1,220E+00	8,77	8,85
9,00	1,106E+00	1,130E+00	8,92	9,03
10,02	1,020E+00	1,050E+00	9,04	9,17
11,00	9,481E-01	9,780E-01	9,13	9,28
12,00	8,838E-01	9,140E-01	9,21	9,37
13,00	8,278E-01	8,570E-01	9,28	9,44
14,00	7,777E-01	8,070E-01	9,33	9,51
16,00	6,933E-01	7,210E-01	9,42	9,61
18,00	6,254E-01	6,510E-01	9,49	9,68
20,00	5,695E-01	5,940E-01	9,54	9,74
25,01	4,649E-01	4,860E-01	9,64	9,86
30,03	3,932E-01	4,110E-01	9,72	9,94
35,02	3,408E-01	3,570E-01	9,77	10,00
40,00	3,022E-01	3,150E-01	9,83	10,04
50,00	2,449E-01	2,560E-01	9,90	10,12
60,00	2,065E-01	2,160E-01	9,95	10,18
70,05	1,785E-01	1,870E-01	10,00	10,24
80,07	1,575E-01	1,650E-01	10,04	10,28
90,05	1,411E-01	1,480E-01	10,08	10,32
100,03	1,278E-01	1,340E-01	10,11	10,35
120,06	1,075E-01	1,130E-01	10,16	10,41
140,08	9,299E-02	9,740E-02	10,21	10,44
160,11	8,204E-02	8,570E-02	10,25	10,47
180,10	7,323E-02	7,650E-02	10,27	10,50
200,11	6,629E-02	6,900E-02	10,30	10,51
220,10	6,045E-02	6,290E-02	10,32	10,52
240,09	5,565E-02	5,780E-02	10,34	10,54
260,10	5,152E-02	5,340E-02	10,35	10,54
280,08	4,797E-02	4,970E-02	10,37	10,55
300,05	4,506E-02	4,640E-02	10,40	10,56

15.4 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Molsuszeptibilität χ_{mol} und des magnetischen Moments μ von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{ErCl}_6]\text{Cl}$ für $H = 1 \text{ kOe}$

T [K]	χ_{mol} (beob.) [cm^3/mol]	χ_{mol} (ber.) [cm^3/mol]	μ (beob.) [m_B]	μ (ber.) [m_B]
1,74	3,592E+00	3,630E+00	7,07	7,11
2,00	3,244E+00	3,250E+00	7,20	7,21
2,50	2,705E+00	2,730E+00	7,36	7,38
3,00	2,348E+00	2,350E+00	7,51	7,52
3,50	2,082E+00	2,070E+00	7,64	7,62
4,01	1,867E+00	1,850E+00	7,74	7,71
4,49	1,691E+00	1,690E+00	7,79	7,78
5,00	1,544E+00	1,540E+00	7,86	7,84
5,51	1,424E+00	1,420E+00	7,92	7,90
5,99	1,325E+00	1,320E+00	7,97	7,94
7,00	1,159E+00	1,150E+00	8,05	8,03
8,01	1,031E+00	1,020E+00	8,13	8,10
9,00	9,314E-01	9,260E-01	8,19	8,17
10,00	8,508E-01	8,460E-01	8,25	8,23
11,00	7,838E-01	7,800E-01	8,30	8,28
12,00	7,272E-01	7,240E-01	8,35	8,34
13,00	6,795E-01	6,760E-01	8,41	8,39
14,00	6,378E-01	6,350E-01	8,45	8,43
16,01	5,690E-01	5,670E-01	8,54	8,52
18,00	5,151E-01	5,140E-01	8,61	8,60
20,00	4,711E-01	4,710E-01	8,68	8,68
25,02	3,888E-01	3,890E-01	8,82	8,82
30,03	3,318E-01	3,320E-01	8,93	8,93
35,02	2,896E-01	2,900E-01	9,01	9,02
40,00	2,578E-01	2,580E-01	9,08	9,08
50,00	2,098E-01	2,100E-01	9,16	9,17
59,99	1,770E-01	1,780E-01	9,22	9,24
70,05	1,528E-01	1,540E-01	9,25	9,28
80,06	1,348E-01	1,360E-01	9,29	9,32
90,06	1,203E-01	1,210E-01	9,31	9,35
100,06	1,088E-01	1,100E-01	9,33	9,37
120,06	9,127E-02	9,220E-02	9,36	9,41
140,09	7,872E-02	7,940E-02	9,39	9,43
160,10	6,931E-02	6,980E-02	9,42	9,46
180,10	6,183E-02	6,230E-02	9,44	9,47
200,10	5,589E-02	5,620E-02	9,46	9,48
220,10	5,096E-02	5,120E-02	9,47	9,49
240,10	4,688E-02	4,700E-02	9,49	9,50
260,09	4,339E-02	4,350E-02	9,50	9,51
280,09	4,024E-02	4,040E-02	9,49	9,51
300,06	3,778E-02	3,780E-02	9,52	9,52

15.5 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Molsuszeptibilität χ_{mol} und des magnetischen Moments μ von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{TmCl}_6]\text{Cl}$ für $H = 1 \text{ kOe}$

T [K]	χ_{mol} (beob.) [cm^3/mol]	χ_{mol} (ber.) [cm^3/mol]	μ (beob.) [m_B]	μ (ber.) [m_B]
1,74	2,255E-01	2,210E-01	1,77	1,75
2,00	2,251E-01	2,210E-01	1,90	1,88
2,50	2,246E-01	2,210E-01	2,12	2,10
3,00	2,241E-01	2,210E-01	2,32	2,30
3,50	2,238E-01	2,210E-01	2,50	2,49
4,00	2,237E-01	2,210E-01	2,68	2,66
4,49	2,235E-01	2,210E-01	2,83	2,82
5,00	2,233E-01	2,210E-01	2,99	2,97
5,50	2,231E-01	2,210E-01	3,13	3,12
5,99	2,229E-01	2,210E-01	3,27	3,25
7,00	2,226E-01	2,210E-01	3,53	3,52
8,00	2,220E-01	2,210E-01	3,77	3,76
9,00	2,213E-01	2,210E-01	3,99	3,98
9,99	2,201E-01	2,200E-01	4,19	4,19
11,00	2,186E-01	2,190E-01	4,39	4,39
12,00	2,169E-01	2,180E-01	4,56	4,58
13,00	2,149E-01	2,170E-01	4,73	4,75
14,00	2,126E-01	2,150E-01	4,88	4,91
16,00	2,072E-01	2,110E-01	5,15	5,20
18,00	2,012E-01	2,060E-01	5,38	5,45
20,03	1,947E-01	2,000E-01	5,59	5,67
25,02	1,782E-01	1,850E-01	5,97	6,08
30,03	1,626E-01	1,690E-01	6,25	6,37
35,02	1,485E-01	1,550E-01	6,45	6,58
40,00	1,365E-01	1,420E-01	6,61	6,73
50,01	1,163E-01	1,200E-01	6,82	6,94
59,98	1,008E-01	1,040E-01	6,95	7,06
70,05	8,877E-02	9,110E-02	7,05	7,15
80,06	7,923E-02	8,110E-02	7,12	7,21
90,05	7,146E-02	7,310E-02	7,17	7,25
100,03	6,511E-02	6,640E-02	7,22	7,29
120,07	5,521E-02	5,620E-02	7,28	7,35
140,08	4,800E-02	4,870E-02	7,33	7,39
160,11	4,246E-02	4,290E-02	7,37	7,42
180,10	3,807E-02	3,840E-02	7,41	7,44
200,09	3,440E-02	3,470E-02	7,42	7,46
220,11	3,147E-02	3,170E-02	7,44	7,47
240,11	2,892E-02	2,910E-02	7,45	7,48
260,08	2,679E-02	2,700E-02	7,47	7,49
280,08	2,497E-02	2,510E-02	7,48	7,50
300,05	2,344E-02	2,350E-02	7,50	7,51

15.6 Temperaturabhängigkeit der gemittelten magnetischen Molsuszeptibilität χ_{mol} und des magnetischen Moments μ von $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{TmCl}_6]$ für $H = 1 \text{ kOe}$

T [K]	χ_{mol} (beob.) [cm^3/mol]	χ_{mol} (ber.) [cm^3/mol]	μ (beob.) [m_B]	μ (ber.) [m_B]
1,81	2,500E-01	2,385E-01	1,90	1,86
2,00	2,497E-01	2,385E-01	2,00	1,95
2,50	2,492E-01	2,385E-01	2,23	2,19
3,00	2,501E-01	2,385E-01	2,45	2,39
3,50	2,497E-01	2,385E-01	2,64	2,59
4,00	2,494E-01	2,385E-01	2,83	2,76
4,51	2,492E-01	2,385E-01	3,00	2,93
5,00	2,487E-01	2,385E-01	3,15	3,09
6,01	2,475E-01	2,385E-01	3,45	3,39
7,00	2,460E-01	2,385E-01	3,71	3,66
8,00	2,440E-01	2,385E-01	3,95	3,91
9,00	2,414E-01	2,380E-01	4,17	4,14
10,00	2,383E-01	2,370E-01	4,37	4,35
11,00	2,349E-01	2,360E-01	4,55	4,56
12,01	2,311E-01	2,340E-01	4,71	4,74
13,00	2,273E-01	2,320E-01	4,86	4,92
14,00	2,233E-01	2,300E-01	5,00	5,08
15,00	2,193E-01	2,280E-01	5,13	5,23
16,00	2,151E-01	2,250E-01	5,25	5,36
17,00	2,109E-01	2,220E-01	5,36	5,49
18,00	2,068E-01	2,185E-01	5,46	5,61
20,02	1,985E-01	2,115E-01	5,64	5,82
25,02	1,792E-01	1,930E-01	5,99	6,21
30,03	1,623E-01	1,750E-01	6,24	6,49
35,02	1,477E-01	1,590E-01	6,43	6,67
40,00	1,356E-01	1,450E-01	6,59	6,81
45,01	1,248E-01	1,325E-01	6,70	6,92
50,00	1,154E-01	1,225E-01	6,79	6,99
59,96	1,001E-01	1,055E-01	6,93	7,11
70,04	8,845E-02	9,210E-02	7,04	7,18
80,03	7,911E-02	8,185E-02	7,12	7,24
90,03	7,156E-02	7,360E-02	7,18	7,28
99,99	6,535E-02	6,690E-02	7,23	7,32
110,07	6,010E-02	6,125E-02	7,27	7,34
120,10	5,565E-02	5,650E-02	7,31	7,37
140,13	4,859E-02	4,890E-02	7,38	7,40
160,12	4,309E-02	4,310E-02	7,43	7,43
180,12	3,873E-02	3,853E-02	7,47	7,45
200,11	3,520E-02	3,485E-02	7,51	7,47
220,10	3,228E-02	3,175E-02	7,54	7,48
240,08	2,982E-02	2,925E-02	7,57	7,49
260,08	2,770E-02	2,705E-02	7,59	7,50
280,10	2,591E-02	2,515E-02	7,62	7,51
300,11	2,440E-02	2,350E-02	7,65	7,51

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Annette Becker geb. Skaradzinski
Anschrift	Auf dem Hollen 14 D-30165 Hannover
Telefon	0049-511-3 50 51 20
Geburtsdatum	07.01.1964
Geburtsort	Gehrden
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	geschieden

Schulbesuch

1970-1972	Grundschule in Leveste
1972-1974	Grundschule in Gehrden
1974-1976	Orientierungsstufe in Gehrden
1976-1983	Gymnasium Gehrden
26.04.1983	Abschluss: Abitur

Berufsausbildung

1983-1985	Berufsfachschule für Chemisch-Technische Assistenten in Hannover
12.07.1985	Abschluss: staatlich geprüfte CTA

Studium

10/1985-06/1994	Studium Chemie-Diplom an der Universität Hannover
11/1993	Diplom Hauptprüfung
01.08.1994	Beginn der Dissertation
10/1994-01/1995	Wissenschaftliche Hilfskraft
Seit dem 01.02.1995	Wissenschaftliche Mitarbeiterin.
Tag der Promotion	02.06.1999

Hiermit versichere ich an Eides Statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und alle verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Hannover, im März 1999