

# Synthese, Kristallstrukturen und magnetische Eigenschaften von Carboxylaten des Gadoliniums

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Hannover zur  
Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Alexander Rohde  
geboren am 06. Juni 1974 in Gehrden

**2005**

Referent: Prof. Dr. Werner Umland

Korreferent: Prof. Dr. Michael Binnewies

Tag der Promotion: 13.12.2005

*Für*

*Jonathan Finn*



---

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2003 bis Oktober 2005 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. WERNER URLAND angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die interessante Aufgabenstellung, seine persönliche Betreuung und seinem Interesse am Fortgang aller Arbeiten im Arbeitskreis.

Herrn Prof. Dr. M. BINNEWIES danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. R. WARTCHOW, der viele der Einkristallsätze aufgenommen hat und stets für Nachfragen zur Verfügung stand.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen (ehemaligen) Kollegen des Arbeitskreises, ohne die es bestimmt nicht ganz so interessant gewesen wäre; besonders bei FRANK SOETEBIER, STEPHAN HATSCHER, DANIELA JOHN und DAGMAR GRÜNE.

Auch den Mitgliedern der anderen Arbeitskreise im Institut für Anorganische Chemie sei hiermit gedankt. Hier seien besonders BORIS UFER und WIBKE FRIEDHOFF erwähnt, mit denen ich auch schon während meines Studiums einiges erleben durfte.

Für die Unterstützung der präparativen Arbeiten bin ich STEPHEN WITTE, BASTIAN SCHIRMER, ULRIKE SCHIMROSCZYK (ich hoffe, dass ich deinen Namen richtig geschrieben habe), CLARISSA BAUMANIS und besonders JULIA STÖTZNER sehr dankbar.

Vielen Dank auch an die Mitglieder des JungChemikerForums Hannover.

Dank gilt auch meinen Eltern und Geschwistern. Hierbei seien besonders mein Vater SIEGFRIED und meine Schwester KATHARINA zu nennen, denen ich auch für die Übernahme des Lektorats danke.

Zum Schluss möchte ich mich aber besonders bei meiner Frau HELEN für eigentlich alles bedanken.

---

---

## Zusammenfassung

Die Carboxylate  $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  und  $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  werden durch Umsetzung von  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  in wässrigen Lösungen der entsprechenden Carbonsäuren erstmals dargestellt.

Die komplexen Carboxylate  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$  werden durch Zugabe der entsprechenden Ammoniumchloride zu einer wässrigen Lösung der jeweiligen Carbonsäure, in der  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  gelöst ist, erstmals synthetisiert.

Zum ersten Mal kann die hydroxidhaltige heterocubanartige Verbindung  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  durch Umsetzung eines Überschusses von  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  in einer wässrigen Trichloressigsäurelösung unter Zusatz von Methylammoniumchlorid dargestellt werden.

Mit Hilfe der Röntgeneinkristallstrukturanalyse werden die Kristallstrukturen dieser Verbindungen gelöst. In allen Verbindungen liegen  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen vor, die über Carboxylatgruppen zu dimeren, tetrameren bzw. kettenförmigen Einheiten verbrückt sind. Es treten zwei verschiedene Verbrückungsmodi auf: zum einen ein bidentaler Verbrückungsmodus ( $\mu_2\text{-carboxylato-}\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{O}$ ), zum anderen ein tridentaler ( $\mu_2\text{O}:\kappa^2\text{O},\text{O}$ ).

Die effektive BOHR-Magnetonenzahl  $\mu_{\text{eff}}$  der meisten der oben genannten Verbindungen wird temperaturabhängig gemessen. Die Interpretation von  $\mu_{\text{eff}}$  erfolgt mit Hilfe theoretischer Modelle, wobei der Austauschparameter  $J_{\text{ex}}$  für das jeweilige Carboxylat bestimmt wird.

---

Es kann gezeigt werden, dass der tridentale Verbrückungsmodus ( $\mu_2 O; \kappa^2 O, O'$ ) zu einer ferromagnetischen, der bidentale ( $\mu_2\text{-carboxylato-}\kappa^1 O: \kappa^1 O'$ ) zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung führt.

Zwischen dem Austauschparameter  $J_{\text{ex}}$  für die antiferromagnetische Wechselwirkung und dem  $\text{Gd}^{3+}\text{-Gd}^{3+}$ -Abstand  $d$  wurde eine  $d^{-15}$ -Abhängigkeit gefunden. Legt man dieses Abstandsverhalten zu Grunde, so kann ein Mechanismus für die antiferromagnetische Wechselwirkung angegeben werden.

**Stichworte:** Gadoliniumcarboxylate, Magnetismus, Kristallstruktur



---

## Abstract

For the first time the carboxylates  $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  and  $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  have been synthesized by reaction of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  in an aqueous solution of the corresponding carboxylic acid.

The complex carboxylates  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ ,  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$  and  $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$  have been obtained for the first time by addition the corresponding ammonium chloride to an aqueous solution of the corresponding carboxylic acid in which  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  was dissolved.

For the first time the hydroxide containing heterocubane-like compound  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  has been prepared by an excess of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  in an aqueous solution of trichloroacetic acid by addition of methylammonium chloride.

The structures were determined using X-ray diffractometry on single crystals. In all compounds  $\text{Gd}^{3+}$ -ions are bridged by carboxylates groups to dimers, tetramers or chains. There are two different bridging modes for the carboxylate groups. One of them is a bidentate ( $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{O}$ ), the other is a tridentate ( $\mu_2\text{O}:\kappa^2\text{O},\text{O}$ ).

The effective BOHR magneton number  $\mu_{\text{eff}}$  of the most compounds given above was measured temperature-dependent. The behaviour of  $\mu_{\text{eff}}$  is interpreted by theoretical models. The exchange parameter  $J_{\text{ex}}$  is determined for each carboxylate.

---

It can be shown that the tridentate bridging mode ( $\mu_2 O'; \kappa^2 O, O'$ ) indicates a ferromagnetic interaction, the bidentate ( $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O: \kappa^1 O'$ ) an antiferromagnetic one.

There is a relation between the exchange parameter  $J_{\text{ex}}$  for antiferromagnetic interaction and the  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$  distance  $d$ . This behaviour can be described with a  $d^{-15}$  dependence. By taking this behaviour into account a mechanism for the antiferromagnetic interaction can be given.

**Keywords:** gadolinium carboxylates, magnetism, crystal structure

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Zur Chemie und Physik der Lanthanide und ihrer Verbindungen . . .	1
1.2	Über Carboxylate und halogensubstituierten Carboxylate der Lanthanide . . . . .	3
1.2.1	Halogensubstituierte Carboxylate des Gadoliniums . . . . .	4
1.3	Ziel der Arbeit . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Röntgenstrukturanalyse</b>	<b>7</b>
2.1	Grundlagen der Röntgenbeugung . . . . .	7
2.2	Röntgenpulverdiffraktometrie . . . . .	8
2.3	Einkristallverfahren . . . . .	8
2.3.1	Einkristalldiffraktometrie mit einem IPDS . . . . .	9
2.4	Rechenverfahren zur Kristallstrukturanalyse . . . . .	9
2.4.1	PATTERSON-Synthese . . . . .	11
2.4.2	Direkte Methoden . . . . .	11
2.4.3	Korrekturen . . . . .	12
2.4.4	Gütefaktoren der Strukturbestimmung . . . . .	15
2.5	Rechenprogramme . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Magnetische Eigenschaften</b>	<b>19</b>
3.1	Grundbegriffe . . . . .	19

3.2	Magnetische Eigenschaften der Materie . . . . .	20
3.2.1	Diamagnetismus . . . . .	21
3.2.2	Paramagnetismus . . . . .	21
3.2.3	Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus . . . . .	22
3.3	Interpretation der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen . . . . .	24
3.3.1	Ligandenfeldeffekte . . . . .	24
3.3.2	Sättigungseffekte . . . . .	25
3.3.3	Kooperative magnetische Effekte . . . . .	25
3.3.3.1	Austauschwechselwirkung in polynuklearen Einheiten	26
3.3.3.1.1	Dinukleare Einheit. . . . .	28
3.3.3.1.2	Tetranukleare Einheit (Tetraeder). . . . .	28
3.3.3.2	Molekularfeldnäherung des HEISENBERG-Modells .	29
3.4	Das Korrekturprogramm DANSY . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Das SQUID-Magnetometer</b>	<b>31</b>
4.1	Messprinzip . . . . .	31
4.2	Probenvorbereitung . . . . .	33
4.3	Justierung und Messung . . . . .	33
4.4	Datenausgabe . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Präparativer Teil</b>	<b>35</b>
5.1	$\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . . . . .	37
5.2	$\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . . . . .	37
5.3	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . . . . .	37
5.4	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . . . . .	38
5.5	$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ . . . . .	38
5.6	$((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	39
5.7	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ . . . . .	39
5.8	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	40
5.9	$((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$ . . . . .	40

5.10	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	41
5.11	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	41
<b>6</b>	<b>Röntgenographische Untersuchungen</b>	<b>43</b>
6.1	Vorbemerkungen . . . . .	43
6.1.1	Nummerierungskonzept in den synthetisierten Verbindungen	43
6.1.2	Verknüpfungsmodi der Carboxylatgruppen in den komplexen Carboxylaten . . . . .	45
6.1.3	Bestimmung der Kristallstrukturen . . . . .	47
6.2	Carboxylate des Gadoliniums . . . . .	48
6.2.1	$\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . . . . .	48
6.2.1.1	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	48
6.2.1.2	Strukturbeschreibung . . . . .	50
6.2.2	$\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . . . . .	53
6.2.2.1	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	53
6.2.2.2	Strukturbeschreibung . . . . .	55
6.3	Komplexe Carboxylate des Gadoliniums . . . . .	58
6.3.1	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . . . . .	58
6.3.1.1	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	58
6.3.1.2	Strukturbeschreibung . . . . .	60
6.3.2	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . . . . .	64
6.3.2.1	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	64
6.3.2.2	Strukturbeschreibung . . . . .	66
6.3.3	$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ . . . . .	70
6.3.3.1	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	70
6.3.3.2	Strukturbeschreibung . . . . .	72
6.3.4	$((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	76
6.3.4.1	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	76
6.3.4.2	Strukturbeschreibung . . . . .	78
6.3.5	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ .	81

6.3.5.1	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	81
6.3.5.2	Strukturbeschreibung . . . . .	83
6.3.6	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	87
6.3.6.1	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	87
6.3.6.2	Strukturbeschreibung . . . . .	89
6.3.7	$((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$ . . . . .	93
6.3.7.1	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	93
6.3.7.2	Strukturbeschreibung . . . . .	95
6.3.8	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	98
6.3.8.1	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	98
6.3.8.2	Strukturbeschreibung . . . . .	100
6.4	Hydroxidhaltige Carboxylate des Gadoliniums . . . . .	104
6.4.1	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	104
6.4.1.1	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	104
6.4.1.2	Strukturbeschreibung . . . . .	106
6.5	Strukturchemische Ergebnisse . . . . .	112
<b>7</b>	<b>Magnetische Untersuchungen</b>	<b>115</b>
7.1	Magnetische Messungen . . . . .	115
7.1.1	Magnetische Suszeptibilitätsmessungen an dimeren und quasi-dimeren Typ I-Verbindungen . . . . .	115
7.1.2	Magnetische Suszeptibilitätsmessungen an quasi-dimeren Typ II-Verbindungen . . . . .	120
7.1.3	Magnetische Suszeptibilitätsmessungen an der tetraedrischen $(\text{Gd}^{3+})_4$ -Verbindung . . . . .	122
7.2	Ergebnisse der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen . . . . .	123
<b>8</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>125</b>
8.1	Zusammenhang zwischen magnetischen und strukturchemischen Ei- genschaften . . . . .	125

8.1.1	Zusammenhang zwischen Art der Wechselwirkung und Verbrückungsmodus . . . . .	125
8.1.2	Zur Abhängigkeit des Austauschparameters $J_{\text{ex}}$ für die antiferromagnetische Wechselwirkung vom $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstand und zum Mechanismus der antiferromagnetischen Wechselwirkung . . . . .	127
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>131</b>
<b>A</b>	<b>Pulverdiffraktogramme</b>	<b>135</b>
A.1	$\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . . . . .	136
A.2	$\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . . . . .	137
A.3	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . . . . .	138
A.4	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . . . . .	139
A.5	$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ . . . . .	140
A.6	$((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	141
A.7	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ . . . . .	142
A.8	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	143
A.9	$((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$ . . . . .	144
A.10	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	145
A.11	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	146
<b>B</b>	<b>Lageparameter, äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter</b>	<b>147</b>
B.1	$\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . . . . .	148
B.2	$\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . . . . .	150
B.3	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . . . . .	152
B.4	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . . . . .	154
B.5	$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ . . . . .	156
B.6	$((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	158
B.7	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ . . . . .	160

B.8	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$	163
B.9	$((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$	166
B.10	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$	169
B.11	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	172
<b>C</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>177</b>
<b>D</b>	<b>Archivierungsnummern</b>	<b>179</b>
<b>E</b>	<b>Publikationen</b>	<b>181</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>187</b>



---

# 1 Einleitung

## 1.1 Zur Chemie und Physik der Lanthanide und ihrer Verbindungen

Im 19. und 20. Jahrhundert wurden die Lanthanide (Ln) entdeckt. Dies sind die 15 Elemente, Lanthan bis Lutetium, die im Periodensystem auf Barium folgen [1]. Die Lanthanide sind für Naturwissenschaftler verschiedenster Fachrichtungen interessant, da diese Elemente periodische und aperiodische physikalische und chemische Eigenschaften haben. Ihre Sonderstellung im Periodensystem beruht auf ihrer Elektronenkonfiguration, da bei voll besetzten äußeren Unterschalen ( $5s^2$ ,  $5p^6$ ,  $6s^2$ ) vom Lanthan ( $[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$ ) bis zum Lutetium ( $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$ ) sukzessive die kernnahen 4f-Orbitale mit Elektronen besetzt werden.

Durch die annähernd gleiche Besetzung der äußeren Elektronenschalen ist das chemisch ähnliche Verhalten aller Lanthanidmetalle bedingt. Für die chemische Bindung spielen die 4f-Elektronen nur eine untergeordnete Rolle. In ihren Verbindungen treten die Lanthanide überwiegend als dreiwertige, seltener als zwei- oder vierwertige Kationen auf. Bei Neodym, Samarium, Europium, Dysprosium, Thulium und Ytterbium tritt die Valenz +2 auf und bei Cer, Praseodym, Neodym, Terbium und Dysprosium findet man die Valenz +4. In wässriger Lösung sind nur  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Ce}^{4+}$  beständig, wobei die anderen von der Valenz +3 abweichenden Wertigkeiten vor allem in Festkörpern anzutreffen sind. Mit zunehmender Ordnungszahl wächst die effektive Kernladung, die einen starken Einfluss auf die kernnahen 4f-

Orbitale hat, wodurch diese trotz steigender Elektronenzahl kontrahieren. Daraus resultiert die Lanthanidenkontraktion - die wohl wichtigste aperiodische Eigenschaft der Lanthanide. Für die Koordinationszahl (KZ) 6 sinken die Ionenradien von  $\text{La}^{3+}$  ( $r = 103,2 \text{ pm}$ ) bis zu  $\text{Lu}^{3+}$  ( $r = 86,1 \text{ pm}$ ) um fast 20 % [2]. Die unterschiedlichen Ionengrößen haben direkten Einfluss auf die Koordinationszahlen und die Koordinationsgeometrie und bestimmen deshalb entscheidend die Strukturchemie der Verbindungen der Lanthanide.

Von großer Bedeutung für die physikalischen Eigenschaften sind die nach außen abgeschirmten 4f-Elektronen. Die optischen Spektren der Lanthanide (f-f-Übergänge) und ihrer Verbindungen weisen selbst im Festkörper eine hohe Linienschärfe auf. Auch das magnetische Verhalten wird von den 4f-Elektronen bestimmt. In den Arbeiten von KLEMM [3] ist der Beginn der Magnetochemie der Lanthanide begründet, die mit der von VAN VLECK [4] entwickelten Theorie des Paramagnetismus z. B. die Valenzen des Lanthanidions in den Verbindungen  $\text{CeS}_2$  und  $\text{CeO}_2$  zu bestimmen gestattet. Die Lanthanidionen weisen mit Ausnahme der diamagnetischen Ionen  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  und  $\text{Lu}^{3+}$  paramagnetisches Verhalten auf. Die magnetischen Suszeptibilitäten der meisten Lanthanidionen folgen näherungsweise dem CURIE-Gesetz, nur die von  $\text{Sm}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  weichen deutlich davon ab. Der Beitrag des temperaturunabhängigen Paramagnetismus (VAN VLECKscher Paramagnetismus) zum gesamten magnetischen Moment ist hierbei 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.

Die Chemie der Lanthanide geht über das Interesse der Grundlagenforschung hinaus, was die mittlerweile vielfältigen technischen Anwendungen zeigen. Hier sollen nur einige wenige davon aufgezählt werden: Als Permanentmagnete mit besonders hoher Koerzitivkraft dienen Nd-Fe-B-haltige Magnete [5] oder  $\text{SmCo}_5$  [6]. Als Feststofflaser, wie z. B. der Nd-YAG-Laser ( $\text{Y}^{3+}$  in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  wird durch  $\text{Nd}^{3+}$

ersetzt), kommen Lanthanidverbindungen zum Einsatz [1]. Weitere Anwendungsgebiete finden sich z.B. in der Photo-Optik [7] und in der Katalysatortechnik für Automobile [8]. Auch in der enantiomerenreinen organischen Synthese finden Lanthanidverbindungen immer mehr Anwendungen [9]. Hervorzuheben ist eine sehr wichtige Anwendung in der Medizin, in der bei der Kernspintomographie (MRI, *magnetic resonance imaging*) gut verträgliche  $\text{Gd}^{3+}$ -haltige Kontrastmittel gegeben werden [10]. Dieses Verfahren kommt immer dann zum Einsatz, wenn eine Abgrenzung verschiedener Gewebearten nicht ohne weiteres möglich ist. Auf diese Art und Weise können genauere Aussagen über die betreffende Körperregion gemacht werden.

## 1.2 Über Carboxylate und halogensubstituierten Carboxylate der Lanthanide

Carboxylate der Lanthanide wurden bereits kurz nach der Entdeckung des jeweiligen Lanthanids synthetisiert [11]. So wurde von CLEVE im Jahre 1874 das erste Formiat [12] und im 1885 das erste Propionat [13] der Lanthanide publiziert. Das erste Acetat der Lanthanide konnte sogar schon im Jahre 1860 von GZUDNOWICZ dargestellt werden [14].

Neben der Kristallstrukturbestimmung wurden auch magnetische Untersuchungen an einigen Carboxylaten vorgenommen. Dabei wurde beobachtet, dass bestimmte Carboxylate antiferromagnetische Eigenschaften zeigen [15–25]. Es wurde aber auch ferromagnetisches Verhalten bei  $\text{Gd}(\text{Sal})_3(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{H}_2\text{Sal}$  = Salicylsäure) [26],  $\text{Gd}_2(\text{OOCFc})_6(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$ ) [27],  $\text{Gd}(\text{H}_2\text{Sal})(\text{HSal})(\text{Sal}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  [28],  $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  [29, 30],  $\text{Gd}_2(\text{Mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6$  ( $\text{H}_2\text{Mal}$  = Malonsäure) [31] und  $\text{Gd}_2(\text{Dps})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\text{H}_2\text{Dps}$  = Diphensäure) [32] gefunden.

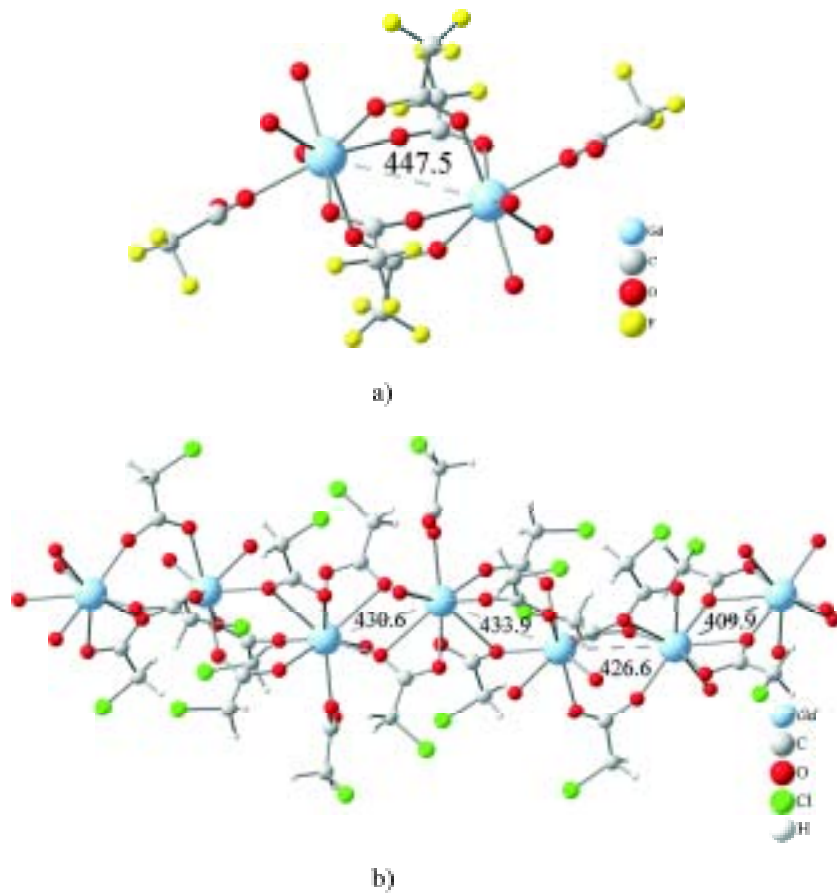
Die ersten halogensubstituierten Carboxylate des Typs  $\text{Ln}(\text{CH}_{3-n}\text{X}_n\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_m \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}$  = Lanthanid;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ;  $n, m = 1-3$ ;  $x = 0-1$ ) bzw.  $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0, 3$ ) sind im Jahre 1954 von HARA *et al.* [33] bzw. von RILLINGS *et al.* [34] im Jahre 1974 dargestellt worden. In den folgenden Jahrzehnten wurden viele Verbindungen dieses Typs dargestellt und charakterisiert [35–39]. In der *Cambridge Structural Database* (CSD) [40] befinden sich derzeit 43 Verbindungen dieses Typs.

Bei den Charakterisierungsmethoden seien neben den Kristallstrukturlösungen besonders thermale [34, 41, 42], spektroskopische [43–45] und magnetische [46–49] Untersuchungen genannt.

Über komplexe Carboxylate von halogensubstituierten Carbonsäuren vom Typ  $A_m[\text{Ln}_n(\text{L})_p(\text{H}_2\text{O})_q] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $A^+$  = stickstoffhaltiges, organisches Kation;  $\text{HL} = \text{CX}_3\text{COOH}, \text{C}_2\text{X}_5\text{COOH}$  mit  $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) gibt es bislang nur wenige Angaben. In der CSD findet man nur einen Eintrag. Hierbei handelt es sich um das komplexe Carboxylat  $((\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{NH}_2)[\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  [39], mit Trichloressigsäure als Carbonsäure und 2,2'-Dipyridylammonium als stickstoffhaltiges, organisches Kation.

### 1.2.1 Halogensubstituierte Carboxylate des Gadoliniums

Halogensubstituierte Carboxylate des Gadoliniums vom Typ  $\text{Gd}(\text{CH}_{3-n}\text{X}_n\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_m \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ;  $n, m = 1-3$ ;  $x = 0-1$ ) sind bislang nicht intensiv untersucht worden. Derzeit befinden sich nur zwei Verbindungen dieses Typs in der CSD. Hierbei handelt es sich um  $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  [38] und  $\text{Gd}_3(\text{CClH}_2\text{COO})_9(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [50]. Bei der ersten Verbindung mit Trifluoressigsäure als Carbonsäure ist die strukturbestimmende Einheit aus einem Dimer der Zusammensetzung  $\text{Gd}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6$  aufgebaut (vgl. Abb. 1.1a). Der  $\text{Gd}^{3+}$ – $\text{Gd}^{3+}$ -Abstand beträgt 447,5 pm. Bei der zweiten Verbindung mit Chloressigsäure als Carbonsäure ist die strukturbestimmende Einheit eine komplizierte Kette mit vier verschiedenen  $\text{Gd}^{3+}$ – $\text{Gd}^{3+}$ -Abständen (409,9 bis 433,9 pm) (vgl. Abb. 1.1b).



**Abbildung 1.1:** a)  $\text{Gd}^{3+}$ -Dimer in  $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ , b) Kettenstruktur von  $\text{Gd}_3(\text{CH}_2\text{ClCOO})_9(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Komplexe Carboxylate von halogensubstituierten Carbonsäuren des Typs  $A_m[\text{Gd}_n(\text{L})_p(\text{H}_2\text{O})_q] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $A^+$  = stickstoffhaltiges, organisches Kation;  $\text{HL} = \text{CX}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{X}_5\text{COOH}$  mit  $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) sind bislang unbekannt.

Bis heute liegen nur sehr wenige magnetische Untersuchungen an halogensubstituierten Carbonsäuren des Gadoliniums vor [49].

### 1.3 Ziel der Arbeit

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den Synthesen, Kristallstrukturen und magnetischen Untersuchungen von Carboxylaten und komplexen Carboxylaten des Gadoliniums. Als Carbonsäuren kommen hierbei Halogenderivate der Essigsäure (Trifluor-, Dichlor-, Trichlor- und Chlordifluoressigsäure) und die Pentafluorpropionsäure zum Einsatz.

Carboxylate sind von Interesse, da sie nicht nur chelatartig, sondern auch verbrückend wirken [51], wobei sich neben Dimeren [39] auch Tetramere [52] oder kettenförmige Verbindungen [39] bilden. An diesen Carboxylaten soll in dieser Arbeit magnetisches Verhalten, wie Ferro- oder Antiferromagnetismus, untersucht werden. Zur theoretischen Beschreibung wird ein Austauschparameter eingeführt, der für die einzelnen Verbindungen ermittelt werden soll. Hierbei können Erkenntnisse über die Art der Wechselwirkung zwischen den  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen gewonnen werden. Die Werte des Austauschparameters sollen dabei in Zusammenhang mit der jeweiligen strukturbestimmenden Baueinheit gebracht werden.

Ziel ist letztendlich, Aussagen, ähnlich den GOODENOUGH–KANAMORI-Regeln [53–56], über das Auftreten von ferro- bzw. antiferromagnetischen Wechselwirkungen bei  $\text{Gd}^{3+}$ -Carboxylaten zu treffen.

---

## 2 Röntgenstrukturanalyse

Die in dieser Arbeit erhaltenen Produkte wurden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Methoden dieser Analysetechnik beruhen auf der Beugung von Röntgenstrahlen an den Atomen der jeweiligen Proben und erlauben so eine Aufklärung des strukturellen Aufbaus. Je nach Güte des erhaltenen Produkts kann die Untersuchung an einer Vielzahl von Kristalliten (Pulvermethoden [57]) oder an einem Einkristall (Einkristallmethoden [58,59]) vorgenommen werden.

### 2.1 Grundlagen der Röntgenbeugung

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. Diese 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, aber als Modell sinnvolle Betrachtungsweise - die Reflexion von Röntgenstrahlen an den Netzebenenscharen ( $hkl$ ) - führt zu einer einfachen mathematischen Beziehung, der BRAGGSchen Gleichung:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.1)$$

$d_{hkl}$	=	Abstand der Netzebenen ( $hkl$ )
$\theta$	=	Einfallswinkel
$n$	=	Beugungsordnung
$\lambda$	=	Wellenlänge der Röntgenstrahlen

Nur wenn Gleichung (2.1) erfüllt ist, tritt positive Interferenz ein und das Beugungsbild kann beobachtet werden.

## 2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die in der vorliegenden Arbeit zur Überprüfung der Reinheit der Produkte angefertigten Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Transmissionsdiffraktometer (Transmissionsdiffraktometer-System STADIP, *Fa. STOE & CIE GmbH*, Darmstadt) angefertigt. Der Aufbau des Gerätes entspricht dem des DEBYE-SCHERRER-Verfahrens [60]. Der monochromatische Röntgenstrahl wird auf den Goniometerkreis fokussiert. In der Mitte des Goniometerkreises befindet sich die Substanz auf einem Flachbrettträger. Bei der Vermessung wird der Primärstrahl mit Hilfe eines Kollimators auf den Durchmesser des Flachbrettträgers 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 *Win X<sup>POW</sup>* [61] (*Fa. STOE & CIE GmbH*, Darmstadt) ausgewertet.

## 2.3 Einkristallverfahren

Zur röntgenographischen Charakterisierung von Einkristallen gibt es verschiedene Methoden, die sich bezüglich der Gerätegeometrie und des Informationsgehaltes



der Ergebnisse stark unterscheiden. Die Kristalle sollten im Allgemeinen eine Kantenlänge zwischen 0,03 mm und 1,00 mm haben und während der Aufnahme eine definierte Orientierung zum Röntgenstrahl einnehmen. Durch Messung der Reflexlagen und -intensitäten eines Einkristalls 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.

### 2.3.1 Einkristalldiffraktometrie mit einem IPDS

Bei dem verwendeten einkreisigen *Imaging-Plate-Diffraction-System* (IPDS, Fa. STOE, Darmstadt) handelt es sich um einen Röntgen-Flächendetektor. Während bei der Eulerwiegengeometrie die Reflexe einzeln in Reflektionsstellung gefahren und vermessen werden, ähnelt die Aufnahmetechnik beim IPDS den Drehkristall-Aufnahmetechniken. Alle im eingestellten  $\omega$ -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 Laserabtastung der vorher aktivierten Farbzentren. Der Rohdatensatz kann dann einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen werden.

## 2.4 Rechenverfahren zur Kristallstrukturanalyse

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

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} = |F_{hkl}| e^{i\phi} = F_{\text{ber}} \quad (2.2)$$

$f_j$	=	Atomfaktor des j-ten Atoms
$hkl$	=	MILLERSche Indizes
$x_j, y_j, z_j$	=	Koordinaten des j-ten Atoms
$\phi$	=	Phasenwinkel
$F_{\text{ber}}$	=	berechneter $F_{hkl}$

Die Intensität der gebeugten Strahlung aber ist gemäß

$$I \sim |F_{\text{hkl}}|^2 \quad (2.3)$$

dem Quadrat des Strukturfaktors proportional. Infolgedessen gibt das Experiment keine Auskunft über die Phasen der gestreuten Wellen (so genanntes „fundamentales Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse“).

Unter Berücksichtigung der periodischen Anordnung der Atome im Kristallgitter lässt sich der Strukturfaktor über eine Elektronendichtefunktion beschreiben:

$$F_{\text{hkl}} = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dx dy dz = F_{\text{beob}} \quad (2.4)$$

$V$	=	Elementarzellenvolumen
$\rho(x, y, z)$	=	Elektronendichte am Ort xyz
$dx dy dz$	=	Volumenelement
$F_{\text{beob}}$	=	beobachteter $F_{\text{hkl}}$

Durch FOURIER-Transformation lässt sich Gleichung (2.4) nach der Elektronendichteverteilung, deren Maxima den gesuchten Atomlagen entsprechen, auflösen [62]:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{\text{hkl}} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.5)$$

Durch Einsetzen der beobachteten  $F_{\text{hkl}}$  als FOURIER-Koeffizienten kann die Elektronendichte an jedem beliebigen Punkt berechnet werden. Da die Reihe der Summanden in Gleichung (2.5) 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 so genannte Abbrucheffekte, die sich in Form zusätzlicher Maxima in der Elektronendichteverteilung bemerkbar machen. Bei Kenntnis erster Atomlagen können weitere Atomlagen durch Differenz-FOURIER-Synthesen bestimmt werden. Als FOURIER-Koeffizienten werden die Differenzen aus gefundenen ( $F_{\text{beob}}$ ) und berechneten ( $F_{\text{ber}}$ )  $F_{\text{hkl}}$  eingesetzt. Auf diese

Weise kann nach und nach die komplette Struktur ermittelt werden.

Für eine FOURIER-Synthese müssten jedoch die  $F_{hkl}$ -Werte mit Phasenwinkeln (s. Gl. (2.2)) zur Verfügung stehen. Das Experiment lässt aber keine Bestimmung der Phasenwinkel zu und daher ist die Lösung von Gleichung (2.5) nicht unmittelbar möglich. Wege zur Lösung dieses Problems sollen im Folgenden aufgezeigt werden.

### 2.4.1 PATTERSON-Synthese

Mit Hilfe einer PATTERSON-Synthese gelingt es, ohne Kenntnis der Phasen der  $F_{hkl}$ -Werte, Aussagen über eine Kristallstruktur zu treffen. Nach PATTERSON [63] und HARKER [64] ist eine FOURIER-Reihe (Gl. (2.5)) definiert, in der die aus der Messung zugänglichen Quadrate der Strukturamplituden  $|F_{hkl}|$  als FOURIER-Koeffizienten eingesetzt werden. Die PATTERSON-Funktion zeigt Maxima an den Endpunkten von Abstandsvektoren zwischen Atomschwerpunkten, aus denen in vielen Fällen die Lagen schwerer Atome bestimmt werden können.

### 2.4.2 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 [65] verwendet, die für eine zentrosymmetrische Struktur die Phasen dreier Reflexe ausreichend hoher Intensität miteinander verknüpft:

$$S_{hkl} = S_{h'k'l'} S_{h-h'k-k'l-l'} \quad (2.6)$$

$$S = \text{Vorzeichen von } F_{hkl}$$

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

### 2.4.3 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  $\theta$  und wird als Polarisationsfaktor  $P$  bezeichnet. Da bereits die Monochromatisierung der Strahlung mit einem Kristall erfolgt, muss auch dessen Polarisierungseffekt berücksichtigt werden.

*LORENZ-Faktor:*

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 LORENZ-Faktors korrigiert, dessen Form von der Art des verwendeten Messverfahrens abhängt.

*Absorption:*

Sowohl der Primär- als auch der gebeugte Röntgenstrahl erfahren 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:

$$I_s = I_0 e^{-\mu \cdot s} \quad (2.7)$$

Der als linearer Absorptionskoeffizient  $\mu$  bezeichnete Abschwächungsfaktor ist bei bekannter chemischer Zusammensetzung für jede Substanz berechenbar und ergibt sich bei bekannter Materialdichte  $\rho$  aus der Summe der Massenabsorptionskoeffizienten  $\mu/\rho$ . Hierbei stellt  $(\mu/\rho)_i$  einen für jede Atomsorte  $i$  spezifischen, wellenlängenabhängigen Wert dar [66]:

$$\mu = \rho \sum_i x_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2.8)$$

$x_i$  = Molenbruch der Atomsorte  $i$

*Extinktion:*

Unter Extinktion versteht man die Schwächung des einfallenden Röntgenstrahls infolge BRAGG'scher 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 [58, 67]. 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 [68], begnügt man sich bei der Strukturverfeinerung häufig mit der Einführung eines empirischen Korrekturfaktors  $\varepsilon$ . Im Programm *SHELXL-97* [69] wird die Korrektur wie folgt vorgenommen:

$$F_{\text{ber}}(\textit{korrigiert}) = \frac{F_{\text{ber}}}{\sqrt{1 + \frac{\varepsilon F_{\text{ber}} \lambda^3}{\sin(2\theta)}}} \quad (2.9)$$

- $\varepsilon$  = Korrekturfaktor
- $\lambda$  = Wellenlänge
- $\theta$  = 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 Strukturformfaktors  $F_{\text{ber}}$  (Gl. (2.2)) berücksichtigt werden. Nach DEBYE [70] und WALLER [71] werden daher die Atomfaktoren  $f$  mit einem Exponentialterm, dem Temperaturfaktor  $T$ , multipliziert. Hierbei wird  $T_{\text{iso}}$  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  $f'$ :

$$f' = fT_{iso} = fe^{-B\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \theta &= \text{Beugungswinkel} \\ \lambda &= \text{Wellenlänge der verwendeten Strahlung} \\ B &= \text{DEBYE-WALLER-Faktor} \end{aligned}$$

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:

$$U_{iso} = \frac{B}{8\pi^2} \quad (2.11)$$

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:

$$T_{aniso} = e^{-2\pi^2(U_{11}h^2a^*a^* + U_{22}k^2b^*b^* + U_{33}l^2c^*c^* + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)} \quad (2.12)$$

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  $U_{\ddot{a}q}$  verwendet, die aus den anisotropen Parametern berechnet werden und im Allgemeinen wie folgt definiert sind [72]:

$$\begin{aligned} U_{\ddot{a}q} = \frac{1}{3} \left[ U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^* \cos \gamma \right. \\ \left. + 2U_{13}aca^*c^* \cos \beta + 2U_{23}bcb^*c^* \cos \alpha \right] \quad (2.13) \end{aligned}$$

Typische Werte von  $U_{ij}$  liegen bei Raumtemperatur in anorganischen Festkörperstrukturen bei 50 bis 200 pm<sup>2</sup> für schwere Atome bzw. bei 1000 bis 2000 pm<sup>2</sup> für leichte Atome.

#### 2.4.4 Gütefaktoren der Strukturbestimmung

Die Übereinstimmung beobachteter und berechneter Strukturfaktoren ist ein Maß für die Güte einer Strukturbestimmung. Neben den Standardabweichungen, die möglichst klein sein sollten, sind so genannte  $R$ -Werte („residuals“ oder Zuverlässigkeitsfaktoren) definiert [73]. 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 ( $|F_{\text{beob}}|$ ) und berechneten ( $|F_{\text{ber}}|$ ) Strukturamplituden an [58]:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{\text{beob}}| - |F_{\text{ber}}| \right|}{\sum_{hkl} |F_{\text{beob}}|} \quad (2.14)$$

In jüngerer Zeit, insbesondere seit der Einführung des Programmsystems *SHELXL-93* [74] zur Lösung von Kristallstrukturen, hat sich jedoch die Verfeinerung an  $F_{\text{beob}}^2$ -Daten, also den direkt gemessenen Intensitäten, durchgesetzt. 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 Ersetzen der negativen  $F_{\text{beob}}^2$ -Daten durch kleine positive Werte oder Unterdrückung der negativen Reflexe durch Einführung einer  $\sigma$ -Schranke. Ein entsprechender  $R$ -Wert, der die Abweichung von beobachteten und berechneten  $F^2$ -Werten beschreibt, ist durch die Ziffer 2 gekennzeichnet ( $R_2$ ). In der Regel wird jedoch der so genannte gewichtete  $R$ -Wert  $wR_2$  angegeben, bei dem direkt die bei der Verfeinerung minimalisierten

Fehlerquadratsummen eingehen:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_{\text{beob}}^2 - F_{\text{ber}}^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_{\text{beob}}^2)^2}} \quad (2.15)$$

Die Wichtungsfunktion  $w$  ist dabei im Programmsystem *SHELXL-97* wie folgt definiert [58, 64]:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_{\text{beob}}^2) + (aP)^2 + bP} \quad (2.16)$$

mit

$$P = \frac{2F_{\text{ber}}^2 + \text{Max}(0, F_{\text{beob}}^2)}{3} \quad (2.17)$$

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  $wR_2$  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  $wR_2$ -Werte von unter 15 % und  $R_1$ -Werte von unter 5 % erreicht werden.

Ein weiterer Gütefaktor ist der allein auf  $F^2$ -Daten basierende so genannte *Goodness of Fit* (GooF). Bei richtiger Struktur und korrekter Wichtung sollte er Werte um 1 annehmen.

$$\text{GooF} = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_{\text{beob}}^2 - F_{\text{ber}}^2)^2}{n - p}} \quad (2.18)$$

- $n$  = 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 ( $\Delta$ ) zwischen zwei Iterationszyklen sollte gegen Null gehen. Die absolute Differenz wird im Allgemeinen durch die Standardabweichung  $\sigma$  geteilt ( $|\Delta|/\sigma$ ).
- Die Standardabweichung der Atomlagen sollten möglichst klein sein.
- In einer abschließenden Differenzfouriersynthese sollten keine signifikanten Restelextronendichten 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.

## 2.5 Rechenprogramme

Zur röntgenographischen Charakterisierung der hergestellten Produkte werden die folgenden Computerprogramme verwendet:

- Win X<sup>POW</sup> 1.08* [61] Windows<sup>®</sup>-Programmpaket zur Steuerung des Pulverdiffraktometers STADIP (*Fa. STOE & CIE GmbH*, Darmstadt), sowie zur Indizierung und Simulation von Pulverdiffraktogrammen.
- Win GX 1.64* [75] Programmpaket mit MS Windows<sup>®</sup>-Programmen zur Lösung, Verfeinerung und Analyse von röntgenographischen Einkristalldaten.
- SHELXS-97* [76] Programmsystem zur Lösung von Kristallstrukturen mit Hilfe Direkter Methoden und PATTERSON-Synthese.
- SHELXL-97* [69] Programmsystem zur Lösung von Kristallstrukturen mit Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerung, FOURIER- bzw. Differenzfouriersynthesen.
- DIAMOND 3.0c* [77] Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen aus Strukturdaten.
- X-SHAPE 1.01* [78] Programm zur numerischen Absorptionskorrektur.
- X-RED 1.08* [79] Programm zur Erzeugung von Eingabedateien für *X-SHAPE*.
- MULTISCAN* [80] Programm zur semiempirischen Absorptionskorrektur.
- Platon 1.081* [81] Programm zur Analyse von Kristallstrukturen.

---

## 3 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften eines Stoffes stellen ein direktes Abbild seines elektronischen Grundzustandes dar. Das magnetische Verhalten des Stoffes wird dabei durch die magnetische Suszeptibilität charakterisiert. Zur Klärung chemischer Strukturfragen [56, 82], z. B. bei der Bestimmung der Valenz von Elementen in gemischtvalenten Verbindungen [3] sowie bei der Interpretation von Phasenübergängen in Festkörpern [83], erlangen magnetische Suszeptibilitätsmessungen und deren Interpretation zunehmend an Bedeutung.

### 3.1 Grundbegriffe

Die magnetischen Eigenschaften der in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen werden unter Verwendung des nichtrationalen CGS-emu-Systems (*centimètre gramme seconde; electromagnetic unit*) beschrieben [84]. Tabelle 3.1 gibt die wichtigsten magnetischen Größen, ihre Symbole und Einheiten wieder.

Wenn eine Probe einem äußeren Magnetfeld  $\mathbf{H}^{(ir)}$  ausgesetzt wird, so ergibt sich die magnetische Induktion  $\mathbf{B}$  in der Probe aus  $\mathbf{H}^{(ir)}$  und einem Beitrag  $4\pi\mathbf{M}$ , der von der Probe selbst herrührt:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H}^{(ir)} + 4\pi\mathbf{M} \quad (3.1)$$

$\mathbf{M}$  stellt dabei die Magnetisierung dar.

Über das Verhältnis von magnetischer Flussdichte und Feldstärke (magnetische Permeabilität) wird die magnetische Volumensuszeptibilität  $\chi^{(ir)}$  betragsmäßig folgendermaßen definiert:

$$\frac{|\mathbf{B}|}{|\mathbf{H}^{(ir)}|} = 1 + 4\pi \left( \frac{|\mathbf{M}|}{|\mathbf{H}^{(ir)}|} \right) = 1 + 4\pi\chi^{(ir)} \quad (3.2)$$

**Tabelle 3.1:** Magnetische Größen mit ihren CGS-Einheiten

Größe	Symbol	CGS-Einheit
Magnetische Feldstärke	$\mathbf{H}^{(\text{ir})}$	Oe (Oersted)
Magnetische Flussdichte (magnetische Induktion)	$\mathbf{B}$	G (Gauß)
Magnetisierung	$\mathbf{M}$	G
molare Magnetisierung	$M_{\text{m}}$	G cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
magnetisches Dipolmoment	$\mathbf{m}$	G·cm <sup>3</sup>
Volumenssuszeptibilität	$\chi^{(\text{ir})}$	dimensionslos
Molsuszeptibilität	$\chi_{\text{m}}^{(\text{ir})}$	cm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup>
effektive BOHR-Magnetonzahl	$\mu_{\text{eff}}$	dimensionslos

Die magnetische Suszeptibilität eines Stoffes wird in der Regel nicht bezüglich seines Volumens, sondern seiner molekularen Masse angegeben. Die so genannte Molsuszeptibilität ist dann wie folgt definiert:

$$\chi_{\text{m}}^{(\text{ir})} = \frac{\chi^{(\text{ir})} \cdot M}{\rho} \quad (3.3)$$

$M$  entspricht der molekularen Masse [g·mol<sup>-1</sup>] und  $\rho$  der Dichte [g·cm<sup>-3</sup>] der betreffenden Verbindung. Die auf Kraftwirkungen beruhenden Messmethoden zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität fanden breite Anwendung. Zu nennen seien hier die Methoden nach GOUY [85], QUINKE [86, 87] und FARADAY-CURIE [88–91]. 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 [92] und FONER [93] erwähnt. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein SQUID-Magnetometer [94, 95] verwendet.

## 3.2 Magnetische Eigenschaften der Materie

Die magnetischen Eigenschaften der Materie lassen sich aufgrund der Temperatur- und Magnetfeldstärkeabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität  $\chi^{(\text{ir})}$  in verschiedene Gruppen einteilen.

### 3.2.1 Diamagnetismus

$\chi^{(\text{ir})}$  ist weder von der Temperatur noch von der Magnetfeldstärke abhängig.

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  $\chi^{(\text{ir})}$  ist daher negativ ( $\chi^{(\text{ir})} < 0$ ). In inhomogenen Magnetfeldern erfahren diamagnetische Stoffe Kräfte in Richtung abnehmender Feldstärke.

### 3.2.2 Paramagnetismus

$\chi^{(\text{ir})}$  ist temperaturabhängig und nahezu unabhängig von der Magnetfeldstärke.

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

$$\chi^{(\text{ir})} = \frac{C}{T} \tag{3.4}$$

$C$  = CURIE-Konstante  
 $T$  = absolute Temperatur

Paramagnetisches Verhalten kann auf ungepaarte Elektronen zurückgeführt werden. Bei Lanthanidverbindungen kann oftmals die Anzahl der ungepaarten 4f-Elektronen aus der gemessenen magnetischen Suszeptibilität über das im Folgenden beschriebene Verfahren ermittelt werden.

Experimentell wird die so genannte effektive BOHR-Magnetonenzahl  $\mu_{\text{eff}}$  bestimmt:

$$\mu_{\text{eff,exp}} = 2,828 \sqrt{\chi_{\text{m}}^{(\text{ir})} T} \quad (3.5)$$

Ist der RUSSEL-SAUNDERS-Term  $^{2S+1}L_J$  für den Grundzustand des entsprechenden Lanthanidions bekannt, so kann  $\mu_{\text{eff}}$  unter Verwendung der Quantenzahlen  $S$ ,  $L$  und  $J$  mit der HUNDSchen Formel

$$\mu_{\text{eff,theo}} = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (3.6)$$

bei bekanntem LANDÉ-Faktor  $g_J$

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.7)$$

berechnet werden.

### 3.2.3 Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus

$\chi^{(\text{ir})}$  ist temperatur- und feldstärkeabhängig.

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

*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

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_C} \quad (3.8)$$

$\Theta_C$  = paramagnetische CURIE-Temperatur

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

*Ferrimagnetismus:*

Die permanenten magnetischen Momente sind paarweise entgegengesetzt ausgerichtet und von verschiedener Größe. Es verbleibt eine resultierende spontane Magnetisierung. Einige Beispiele für ferrimagnetische Stoffe sind: Ferrite ( $MFe_2O_4$ ,  $M = Fe^{2+}, Ni^{2+}, \text{etc.}$ ), Lanthanid-Eisen-Granate ( $Ln_3Fe_5O_{12}$ ) sowie Lanthanid-Perowskite ( $LnMO_3$ ,  $M = \text{dreiwertige Metallkationen}$ ). 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:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_N} \quad (3.9)$$

$\Theta_N$  = paramagnetische NÉEL-Temperatur

Sie zeigt paramagnetisches Verhalten an. Unterhalb von  $T_N$  sinkt der Wert für  $\chi^{(ir)}$  mit fallender Temperatur.

### 3.3 Interpretation der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen

Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität lässt sich im einfachsten Falle durch das CURIE-Gesetz (vgl. Gleichung (3.4)) beschreiben. Wäre dieses Gesetz streng gültig, so müsste die effektive BOHR-Magnetonzahl  $\mu_{\text{eff}}$  temperaturunabhängig sein. Im allgemeinen Fall ist  $\mu_{\text{eff}}$  aber temperaturabhängig, d. h. das CURIEsche Gesetz ist nur eine Näherung für das temperaturabhängige magnetische Verhalten von paramagnetischen Stoffen. Es gibt mehrere physikalische Phänomene, die die Abweichung von dem CURIEschen Gesetz begründen können. Diese werden im Folgenden kurz angesprochen.

#### 3.3.1 Ligandenfeldeffekte

Die Liganden eines Komplexes beeinflussen den energetischen Grundzustand des Zentralions. Die Symmetrie des Ligandenfeldes führt dabei zu einer Energieaufspaltung, deren Größe durch Art und Anzahl der Liganden, dem Abstand von Liganden zum Zentralteilchen und der Art des Zentralteilchens bestimmt wird. Während der Symmetrieaspekt durch die Kristallfeldtheorie von BETHE [96] vollständig verstanden ist, stellt die Vorhersage der durch das Ligandenfeld bewirkten Energieaufspaltung bei Vorgabe eines bestimmten Metall-Liganden-Systems auch heute noch ein großes Problem dar [97]. In der vorliegenden Arbeit brauchen Einflüsse des Ligandenfeldes nicht berücksichtigt zu werden, da das untersuchte Metallkation  $\text{Gd}^{3+}$  einen kugelsymmetrischen  $S$ -Grundzustand hat. Neben  $\text{Gd}^{3+}$  haben z. B. auch  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  einen elektronischen  $S$ -Grundzustand. Im Falle der Lanthanide mit reinem Spinparamagnetismus wird Gleichung 3.6 (vgl. Kapitel 3.2.2) zu:

$$\mu_{\text{eff,theo}} = g\sqrt{S(S+1)} \quad (3.10)$$

mit  $g = 2$ .



### 3.3.2 Sättigungseffekte

Wenn bei Messungen im Tieftemperaturbereich die Stärke des äußeren Magnetfeldes in der Größenordnung der thermischen Energie liegt, stellt man fest, dass die Suszeptibilitätswerte mit steigendem Feld kleiner werden. In dem einfachen Fall, dass das magnetische Verhalten allein durch das Grundmultiplett bestimmt wird, lässt sich der Verlauf der Magnetisierung durch die BRILLOUIN-Funktion [98] beschreiben:

$$M_m = M_m^\infty \cdot B_J(\alpha) \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} M_m &= \text{Molmagnetisierung} \\ M_m^\infty &= \text{maximal mögliche Molmagnetisierung} \end{aligned}$$

mit

$$B_J(\alpha) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left[ \left( \frac{2J+1}{2J} \right) \alpha \right] - \frac{1}{2J} \coth \left( \frac{\alpha}{2J} \right) \quad (3.12)$$

wobei

$$\alpha = \frac{Jg_J B \mu_B}{k_B T}, \quad \mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} \quad \text{und} \quad M_m^\infty = N_A J g_J \mu_B \quad \text{sind.}$$

$$\begin{aligned} N_A &= \text{AVOGADRO-Konstante} \\ k_B &= \text{BOLZMANN-Konstante} \\ J &= \text{Gesamtdrehimpulsquantenzahl} \\ \mu_B &= \text{BOHR-Magneton} \\ e &= \text{Elementarladung} \\ m_e &= \text{Elektronenmasse} \\ h &= \text{PLANCK Wirkungsquantum} \end{aligned}$$

Um Sättigungseffekte auszuschließen, müssen die magnetischen Messungen bei möglichst niedrigen Feldstärken vorgenommen werden, wobei keine Feldstärkeabhängigkeit beobachtet werden darf.

### 3.3.3 Kooperative magnetische Effekte

Die Wechselwirkungen zwischen zwei paramagnetischen Zentren beruhen sowohl auf magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (MDD) [99] als auch auf Austauschwechselwirkungen [100] elektronischer Natur.

Die MDD-Wechselwirkung wird durch das auf einen Dipol wirkende Magnetfeld eines anderen hervorgerufen. Die Austauschwechselwirkung ist vergleichbar mit der Wechselwirkung zwischen Elektronen in einem Atom (vergleichbar mit der RUSSELL-SAUNDERS-Aufspaltung).

Die Austauschwechselwirkung ist im Allgemeinen stärker als die MDD-Wechselwirkung. Beide Wechselwirkungen sind aber von dem Abstand der interagierenden Zentren abhängig, wobei die Austauschwechselwirkung mit zunehmenden Abstand stärker abnimmt als die MDD-Wechselwirkung. Da zur Parametrisierung der kooperativen magnetischen Effekte keine einheitliche Theorie existiert, ist man auf Modellvorstellungen angewiesen, die in der Regel nur auf spezielle Situationen anwendbar sind. Nachfolgend werden die in der vorliegenden Arbeit verwandten Modelle der Austauschwechselwirkung (Spin-Spin-Austauschkopplung) vorgestellt.

#### 3.3.3.1 Austauschwechselwirkung in polynuklearen Einheiten

Ausgangspunkt stellt hierbei zumeist das HEISENBERG-Modell [101–103] dar, das sich direkt vom HEITLER-LONDON-Modell [104] des  $\text{H}_2$ -Moleküls ableitet. Die Behandlung des betrachteten Problems erfolgt analog: Zunächst wird die Differenz zwischen der Gesamtenergie des Systems und der Energie zweier isolierter H-Atome im Grundzustand definiert. Unter Voraussetzung isotroper Wechselwirkung und der Beschreibung der Elektronenfunktionen als 1s-Funktionen ergeben sich für das Molekül zwei Eigenfunktionen, die sich bezüglich der Vertauschungssymmetrie der Elektronen voneinander unterscheiden. Die Zweielektronenlösungen lassen sich als Produkt von Spinkoordinaten und Bahnkonfigurationen beschreiben, wobei aus der symmetrischen Eigenfunktion ein Singulett ( $S = 0$ ), aus den antisymmetrischen Eigenfunktionen ein Triplett-Zustand ( $S = 1$ ) resultiert. Diese Korrelation von Orbitalsymmetrie und Spinausrichtung ist im HEISENBERG-Modell äquivalent zu einer effektiven Spin-Spin-Kopplung der Orbitale der beiden paramagnetischen Zentren. Die effektive Spin-Spin-Austauschkopplung wird durch den Term  $-2J_{\text{ex},12}\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2$  repräsentiert.  $J_{\text{ex},12}$  steht hierbei für den Austauschparameter zwischen den Teilchen 1 und 2, die der Hälfte der Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand

entspricht.

Der Austauschoperator (HEISENBERG-Operator)  $\hat{H}_{\text{ex}}$  nimmt in seiner allgemeinen Form folgende Gestalt an:

$$\hat{H}_{\text{ex}} = -2 \sum_{i < j} J_{\text{ex},ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \quad (3.13)$$

wobei  $\hat{\mathbf{S}} = \sum \hat{\mathbf{s}}$  gilt und vorausgesetzt wird, dass alle Elektronen dasselbe Wechselwirkungspotential erfahren. Gleichung 3.13 vereinfacht sich zu Gleichung 3.14, wenn alle magnetisch aktiven Zentren äquivalent sind und nur die Wechselwirkung zwischen einer Sorte von Nachbarn berücksichtigt wird:

$$\hat{H}_{\text{ex}} = -2J_{\text{ex}} \sum_{i < j} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \quad (3.14)$$

Im allgemeinen Fall einer polynuklearen Einheit aus  $n$  äquivalenten Zentren ergibt sich für die Molsuszeptibilität [98]:

$$\chi_{\text{m}}^{(\text{ir})} = \frac{N_{\text{A}} \mu_{\text{B}}^2 g^2}{3k_{\text{B}}T} \frac{\sum_{S'} S'(S'+1)(2S'+1)\Omega(S')e^{-\frac{E(S')}{k_{\text{B}}T}}}{n \sum_{S'} (2S'+1)\Omega(S')e^{-\frac{E(S')}{k_{\text{B}}T}}} \quad (3.15)$$

mit

$$E(S') = -\frac{zJ_{\text{ex}}}{n-1} \left[ S'(S'+1) - nS(S+1) \right] \quad \text{und} \quad \Omega(S') = \omega(S') - \omega(S'+1)$$

- $S'$  = Spinzustand der gekoppelten Zustände
- $n$  = Anzahl der in Wechselwirkung stehenden Zentren
- $z$  = Zahl der nächsten Nachbarn eines Zentrums
- $J_{\text{ex}}$  = Austauschparameter (Hälfte der Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand)
- $\Omega(S')$  = Häufigkeit, mit der ein Zustand  $S'$  vorkommt
- $\omega(S')$  = Koeffizient von  $X^{S'}$  in der Entwicklung  $(x^S + x^{S-1} + \dots + x^{-S})^n$

**3.3.3.1.1 Dinukleare Einheit.** Die magnetische Suszeptibilität einer dinuklearen  $\text{Gd}^{3+}$ -Einheit mit  $S_1 = S_2 = 7/2$  lässt sich nach Gleichung 3.15 wie folgt beschreiben:

$$\chi_{\text{m}}^{(\text{ir})} = \frac{N_{\text{A}} \mu_{\text{B}}^2 g^2}{k_{\text{B}} T} \frac{e^{2x} + 5e^{6x} + 14e^{12x} + 30e^{20x} + 55e^{30x} + 91e^{42x} + 140e^{56x}}{1 + 3e^{2x} + 5e^{6x} + 7e^{12x} + 9e^{20x} + 11e^{30x} + 13e^{42x} + 15e^{56x}} \quad (3.16)$$

mit

$$x = \frac{J_{\text{ex}}}{k_{\text{B}} T}$$

Der HEISENBERG-Operator lautet für diesen Fall:

$$\hat{H}_{\text{ex}} = -2J_{\text{ex}} \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 \quad (3.17)$$

Das Vorzeichen von  $J_{\text{ex}}$  gibt hierbei die Art der Wechselwirkung an. Bei  $J_{\text{ex}} > 0$  handelt es sich um eine ferromagnetische, bei  $J_{\text{ex}} < 0$  um eine antiferromagnetische Wechselwirkung.

**3.3.3.1.2 Tetranukleare Einheit (Tetraeder).** Es wird ein Tetraeder aus vier  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen betrachtet. Da jedes Gadoliniumion mit jedem in Wechselwirkung steht, lautet der HEISENBERG-Operator (vgl. Gleichung 3.14):

$$\hat{H}_{\text{ex}} = -2J_{\text{ex}} (\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_3 + \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_4 + \hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}}_3 + \hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}}_4 + \hat{\mathbf{S}}_3 \cdot \hat{\mathbf{S}}_4) \quad (3.18)$$

Aus Gleichung 3.15 ergibt sich für diesen Tetraederfall mit  $S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 7/2$  für die Molsuszeptibilität:

$$\chi_m^{(\text{ir})} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{k_B T} \quad (3.19)$$

$$\cdot \frac{21e^{2x} + 155e^{6x} + 532e^{12x} + 1260e^{20x} + 2365e^{30x}}{16 + 126e^{2x} + 310e^{6x} + 532e^{12x} + 756e^{20x} + 946e^{30x}}$$

$$\cdot \frac{+3731e^{42x} + 5040e^{56x} + 5712e^{72x} + 5985e^{90x} + 5775e^{110x}}{+1066e^{42x} + 1080e^{56x} + 952e^{72x} + 798e^{90x} + 630e^{110x}}$$

$$\cdot \frac{+5060e^{132x} + 3900e^{156x} + 2457e^{182x} + 1015e^{210x}}{+460e^{132x} + 300e^{156x} + 162e^{182x} + 58e^{210x}}$$

mit

$$x = \frac{J_{\text{ex}}}{k_B T}$$

### 3.3.3.2 Molekularfeldnäherung des HEISENBERG-Modells

Bei Verbindungen, bei denen zwischen polynuklearen Einheiten Austauschwechselwirkungen auftreten, muss man sich eines Modelles behelfen, bei dem diese Wechselwirkungen berücksichtigt werden können. Man unterscheidet zwischen einer intramolekularen Wechselwirkung in den polynuklearen Einheiten ( $J_{\text{ex,intra}}$ ) und einer intermolekularen zwischen den polynuklearen Einheiten ( $J_{\text{ex,inter}}$ ). Die intramolekulare Wechselwirkung wird nach Kapitel 3.3.3.1 und dem HEISENBERG-Operator  $\hat{H}_{\text{ex}} = -2J_{\text{ex,intra}} \sum_{i < j} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j$ , die intermolekulare nach der Molekularfeldnäherung [105] theoretisch behandelt. Die magnetische Suszeptibilität ergibt sich dabei zu Gleichung 3.20:

$$(\chi_m^{(\text{ir})})^{-1} = (\chi_m'^{(\text{ir})})^{-1} - \lambda \quad (3.20)$$

mit der Molekularfeldkonstanten:

$$\lambda = \frac{2zJ_{\text{ex,inter}}}{N_A g^2 \mu_B^2} \quad (3.21)$$

wobei  $z$  die Anzahl der Nachbarn und  $J_{\text{ex,inter}}$  der intermolekulare Austauschparameter ist.

Im Falle einer intramolekularen Wechselwirkung in einer dimeren  $\text{Gd}^{3+}\text{-Gd}^{3+}$ -Einheit, die von einer intermolekularen Wechselwirkung zwischen den dimeren Einheiten überlagert wird, ist die Suszeptibilität  $\chi_{\text{m}}^{(\text{ir})}$  in Gleichung 3.20 aufgrund des HEISENBERG-Operators  $\hat{H}_{\text{ex}} = -2J_{\text{ex,intra}}\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$  durch Gleichung 3.22 gegeben:

$$\chi_{\text{m}}^{(\text{ir})} = \frac{N_{\text{A}}\mu_{\text{B}}^2 g^2}{k_{\text{B}}T} \frac{e^{2x} + 5e^{6x} + 14e^{12x} + 30e^{20x} + 55e^{30x} + 91e^{42x} + 140e^{56x}}{1 + 3e^{2x} + 5e^{6x} + 7e^{12x} + 9e^{20x} + 11e^{30x} + 13e^{42x} + 15e^{56x}} \quad (3.22)$$

mit

$$x = \frac{J_{\text{ex,intra}}}{k_{\text{B}}T}$$

Hierbei ist  $J_{\text{ex,intra}}$  der intramolekulare Austauschparameter.

## 3.4 Das Korrekturprogramm DANSY

Bei der Messung mit dem SQUID-Magnetometer wird das magnetische Dipolmoment  $\mathbf{m}$  einer Probe erfasst. Die Rohdatenausgabe erfolgt in Einheiten von *emu* (*electromagnetic unit* =  $\text{cm}^3 \cdot \text{Oe}$ ). Die Berechnung korrigierter Suszeptibilitätsdaten  $\chi_{\text{g}}^{(\text{ir})}$  und  $\chi_{\text{m}}^{(\text{ir})}$  sowie der effektiven BOHR-Magnetonzahl  $\mu_{\text{eff}}$  in Einheiten des nichtrationalen CGS-emu-Systems (vgl. Tabelle 3.1) erfolgt mit dem Programm *DANSY* [106]. Dieses Programm ermöglicht eine diamagnetische Korrektur des Leerköchers durch Anwendung einer allgemein gültigen, empirisch ermittelten Korrekturfunktion. Der diamagnetische Beitrag, der die Verbindung aufbauenden Ionen, wird durch tabellierte Werte nach HABERDITZL [107] berücksichtigt.

---

## 4 Das SQUID-Magnetometer

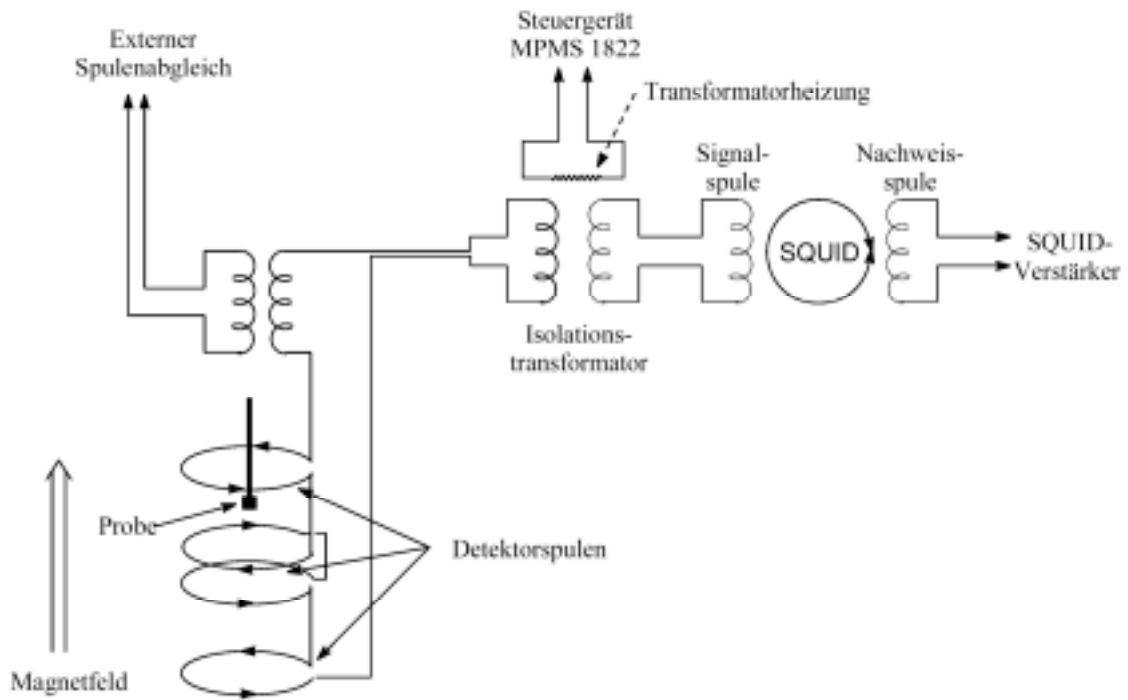
Die magnetischen Messungen der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer (*Superconducting Quantum Interference Device*; Gerät: MPMS 5, *Fa. Quantum Design*, San Diego, USA) im Temperaturintervall von etwa 1,75 K bis 300 K und bei magnetischen Feldstärken ( $H$ ) von 0,5 kOe und 1 kOe vorgenommen.

### 4.1 Messprinzip

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 ursprüngliche Feld kompensiert. Das durch die supraleitende Magnetspule (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 (Abbil-

dung 4.1) erlaubt mit dem Flusstransformator die Bestimmung des Magnetfeldgradienten. Insofern wird die beschriebene Anordnung auch als Gradiometer bezeichnet.



**Abbildung 4.1:** Schematischer Aufbau der supraleitenden Detektorspulen, Sensoren und Signalübertragungselemente im SQUID-Magnetometer.

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 Signal-spule des SQUID-Sensors übertragen. Der Sensor ist aus einem supraleitenden Ring mit einem Bereich schwacher Kopplung („*weak link*“) aufgebaut, der durch zwei parallele JOSEPHSON-Kontakte (Isolierschicht aus z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder normalleitendem NbO) realisiert ist [108] (vgl. Abbildung 4.2).



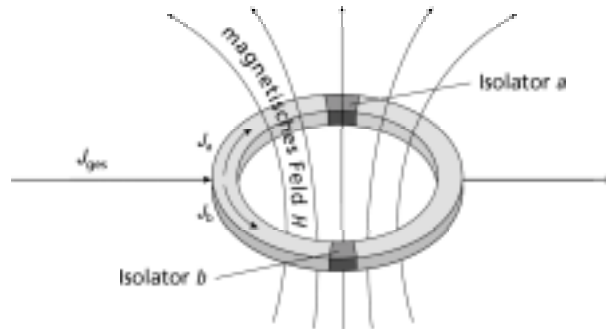


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau des SQUID-Sensors.

## 4.2 Probenvorbereitung

Die Kristalle werden in einem Achatmörser zerrieben. Dieses Pulver wird danach in eine Gelatinekapsel (4 mm Durchmesser, 10 mm Höhe) eingewogen. Die Fixierung des Pulvers kommt durch Anpressen mit einer weiteren kleinen Kapsel zustande. Während der gesamten Präparation ist darauf zu achten, dass die Probe nur mit Aluminium-, Glas-, oder Kunststoffspateln in Kontakt kommt, um die Messung nicht durch Verunreinigungen mit para- oder ferromagnetischen Substanzen zu verfälschen.

Die Fixierung der Kapsel in einem konventionellen Kunststoffhalm erfolgt mit zwei Baumwollfäden. Der Halm wird am unteren Ende des Probenstabes mit Tesafilm<sup>®</sup> befestigt und durch eine mehrmals evakuierte und mit Helium gespülte Schleuse in den Probenraum des Magnetometers eingeführt.

## 4.3 Justierung und Messung

Zur Feinjustierung der Probe in der Mitte des Detektors wird der Probenstab mehrere Male durch die Detektorspule gezogen und die abgegriffene Spannung in Abhängigkeit vom Ort gemessen. Die Probe ist in den Spulen ideal positioniert, wenn

sich das Maximum der detektierten Spannung im Ordinatenursprung befindet. Ist die Probe nicht optimal justiert, kann die Differenz des Maximums zum Ursprung abgeschätzt und mittels Schrittmotor korrigiert werden.

Die Steuerung der Messung erfolgt nach Eingabe einer Messsequenz automatisch über den angeschlossenen Computer (*HP-Vectra-Computer*).

## 4.4 Datenausgabe

Die Ausgabe der Rohdaten erfolgt in Einheiten von *emu* und muss bezüglich der Matrix aus Kunststoffhalm, Baumwollfaden und Gelatine kapsel korrigiert werden. Das Moment der Matrix wird in Form von Leermessungen bestimmt. Die Aufarbeitung dieser Rohdaten erfolgt mit dem Programm *DANSY* [106] (vgl. Kapitel 3.4). Als Ergebnis liefert *DANSY* die korrigierten Werte für  $\mu_{\text{eff}}$ ,  $\chi_{\text{g}}^{(\text{ir})}$ ,  $\chi_{\text{m}}^{(\text{ir})}$  und  $1/\chi_{\text{m}}^{(\text{ir})}$  in Einheiten des nichtrationalen CGS-emu-Systems.

---

## 5 Präparativer Teil

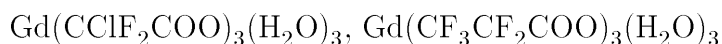
Ziel der präparativen Arbeiten war die einkristalline Darstellung von Gadoliniumcarboxylaten und komplexen Gadoliniumcarboxylaten des Typs  $A_m[Gd_n(L)_p(H_2O)_q]L_r \cdot xS$  ( $A^+$  = stickstoffhaltiges, organisches Kation; HL =  $CX_3COOH$ ,  $CF_3CF_2COOH$  mit X = H, F, Cl; S (Solvens) =  $H_2O$ ,  $CF_3CF_2COOH$ ). Zur Durchführung der Synthesen wurden die in Tabelle 5.1 aufgeführten, handelsüblichen Chemikalien verwendet.

**Tabelle 5.1:** Verwendete Ausgangssubstanzen

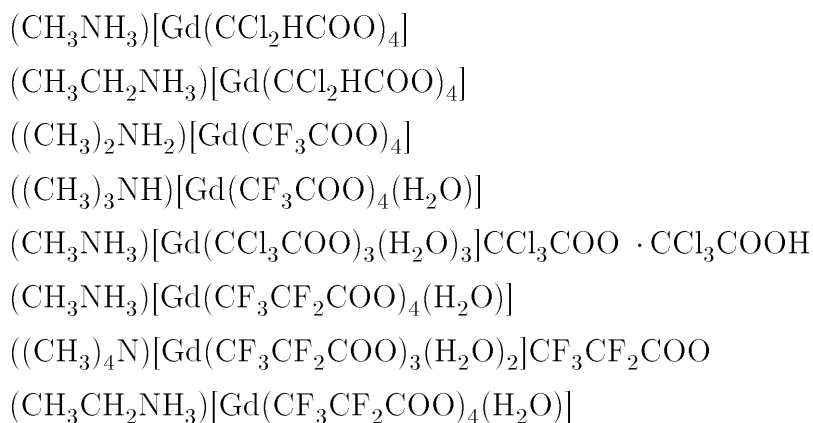
Substanz	Hersteller	Reinheit
Gadoliniums Sesquioxid	<i>STREM Chemicals</i> , Newbury-Port	99,99 %
Difluoressigsäure	<i>Aldrich</i> , Steinheim	98 %
Trifluoressigsäure	<i>Fluka</i> , Steinheim	98 %
Pentafluorpropionsäure	<i>Fluka</i> , Steinheim	97 %
Chloressigsäure	<i>Fluka</i> , Steinheim	99 %
Dichloressigsäure	<i>Fluka</i> , Steinheim	98,5 %
Trichloressigsäure	<i>Riedel-de Haën</i> , Seelze	99,5 %
Chlordifluoressigsäure	<i>Aldrich</i> , Steinheim	98 %
Methylammoniumchlorid	<i>Fluka</i> , Steinheim	98 %
Dimethylammoniumchlorid	<i>Fluka</i> , Steinheim	98 %
Trimethylammoniumchlorid	<i>Fluka</i> , Steinheim	98 %
Tetramethylammoniumchlorid	<i>Aldrich</i> , Steinheim	97 %
Ethylammoniumchlorid	<i>Merck-Schuchardt</i> , Hohenbrunn	98 %

Zur Darstellung der Gadoliniumcarboxylate wurde Gadoliniums Sesquioxid ( $Gd_2O_3$ ) zu einer wässrigen Lösung von Chlordifluoressigsäure ( $CClF_2COOH$ )

bzw. Pentafluorpropionsäure ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOH}$ ) im molaren Verhältnis von 1 : 3 ( $\text{Gd}^{3+}$  : HL) gegeben. Die dabei entstandenen Suspensionen wurden mit Hilfe eines Magnetrührers bei 40 - 80 °C bis zur Auflösung des Feststoffs erhitzt. Aus diesen Lösungen konnten nach mehreren Wochen klare, farblose Kristalle der folgenden Zusammensetzungen erstmals erhalten werden:



Die komplexen Carboxylate wurden durch Umsetzung von in wässriger Lösung von Dichloressigsäure ( $\text{CCl}_2\text{HCOOH}$ ), Trifluoressigsäure ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ), Trichloressigsäure ( $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ) bzw. Pentafluorpropionsäure gelöstem  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  mit Methylammoniumchlorid ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ), Dimethylammoniumchlorid ( $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ ), Trimethylammoniumchlorid ( $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$ ), Tetramethylammoniumchlorid ( $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ ) bzw. Ethylammoniumchlorid ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ ) in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 : 4 ( $\text{Gd}^{3+}$  :  $\text{A}^+$  : HL) dargestellt. Dabei konnten nach mehreren Wochen klare, farblose Kristalle für folgende Verbindungen erstmals erhalten werden:



Ferner konnte folgende hydroxidhaltige Verbindung erstmals synthetisiert werden:



Im Folgenden werden die Synthesen der einzelnen Verbindungen kurz vorgestellt.

## 5.1 $Gd(CClF_2COO)_3(H_2O)_3$

0,18 g  $Gd_2O_3$  (0,99 mmol  $Gd^{3+}$ ) wurden in einer Lösung aus 0,39 g Chlordifluoressigsäure (2,99 mmol) und 3 mL Wasser umgesetzt. Die hierbei entstandene Suspension wurde bei etwa 80 °C solange gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Aus dieser Lösung fiel  $Gd(CClF_2COO)_3(H_2O)_3$  durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur nach wenigen Wochen in Form von klaren, farblosen Kristallen aus. Das Pulverdiffraktogramm des so synthetisierten Carboxylats ist in Anhang A.1 wiedergegeben. Das berechnete Diffraktogramm basiert auf röntgenographischen Einkristalldaten der Verbindung (vgl. Kapitel 6.2.1).

## 5.2 $Gd(CF_3CF_2COO)_3(H_2O)_3$

0,55 g  $Gd_2O_3$  (3,03 mmol  $Gd^{3+}$ ) wurden in einer Lösung aus 1,65 g Pentafluorpropionsäure (10,06 mmol) und 10 mL Wasser umgesetzt. Die hierbei entstandene Suspension wurde bei etwa 40 °C solange gerührt, bis eine klare Lösung entstand. Aus dieser Lösung fiel  $Gd(CF_3CF_2COO)_3(H_2O)_3$  durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur nach wenigen Wochen in Form von klaren, farblosen Kristallen aus. Das Pulverdiffraktogramm des so synthetisierten Carboxylats ist in Anhang A.2 wiedergegeben. Das berechnete Diffraktogramm basiert auf röntgenographischen Einkristalldaten der Verbindung (vgl. Kapitel 6.2.2).

## 5.3 $(CH_3NH_3)[Gd(CCl_2HCOO)_4]$

Zur Synthese wurden 1,09 g  $Gd_2O_3$  (6,01 mmol  $Gd^{3+}$ ) in einer wässrigen Lösung (10 mL  $H_2O$ ) von 3,09 g Dichloressigsäure (23,96 mmol) suspendiert. Die Suspension wurde bei ca. 80 °C bis zur vollständigen Auflösung des Feststoffs gerührt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde diese mit 0,40 g Methylammoniumchlorid (5,92 mmol) versetzt. Aus dieser Lösung fiel  $(CH_3NH_3)[Gd(CCl_2HCOO)_4]$  durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei

Raumtemperatur nach wenigen Wochen in Form von klaren, farblosen Kristallen aus. Das Pulverdiffraktogramm des so synthetisierten Carboxylats ist in Anhang A.3 wiedergegeben. Das berechnete Diffraktogramm basiert auf röntgenographischen Einkristalldaten der Verbindung (vgl. Kapitel 6.3.1).

## 5.4 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$

Zur Synthese wurde 1,08 g  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (5,96 mmol  $\text{Gd}^{3+}$ ) in einer wässrigen Lösung (10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) von 3,09 g Dichloressigsäure (23,96 mmol) suspendiert. Die Suspension wurde bei ca. 80 °C bis zur vollständigen Auflösung des Feststoffs gerührt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde diese mit 0,49 g Ethylammoniumchlorid (6,01 mmol) versetzt. Aus dieser Lösung fiel  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$  durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur nach wenigen Wochen in Form von klaren, farblosen Kristallen aus. Das Pulverdiffraktogramm des so synthetisierten Carboxylats ist in Anhang A.4 wiedergegeben. Das berechnete Diffraktogramm basiert auf röntgenographischen Einkristalldaten der Verbindung (vgl. Kapitel 6.3.2).

## 5.5 $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$

Es wurden 0,58 g  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (3,20 mmol  $\text{Gd}^{3+}$ ) in einer wässrigen Lösung (10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) von 1,37 g Trifluoressigsäure (12,01 mmol) suspendiert und bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Auflösung des Feststoffs gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 0,24 g Dimethylammoniumchlorid (2,94 mmol) versetzt. Aus dieser Lösung fiel  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$  durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur nach wenigen Wochen in Form von klaren, farblosen Kristallen aus. Das Pulverdiffraktogramm des so synthetisierten Carboxylats ist in Anhang A.5 wiedergegeben. Das berechnete Diffraktogramm basiert auf röntgenographischen Einkristalldaten der Verbindung (vgl. Kapitel 6.3.3).

## 5.6 $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$

Zur Synthese wurden 0,54 g  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (2,98 mmol  $\text{Gd}^{3+}$ ) in einer wässrigen Lösung (10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) von 1,35 g Trifluoressigsäure (11,84 mmol) suspendiert. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Auflösung des Feststoffs gerührt. Danach wurde die Lösung mit 0,29 g Trimethylammoniumchlorid (3,03 mmol) versetzt. Aus dieser Lösung fiel  $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$  durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur nach wenigen Wochen in Form von klaren, farblosen Kristallen aus. Das Pulverdiffraktogramm des so synthetisierten Carboxylats ist in Anhang A.6 wiedergegeben. Das berechnete Diffraktogramm basiert auf röntgenographischen Einkristalldaten der Verbindung (vgl. Kapitel 6.3.4).

## 5.7 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$

Es wurden 0,54 g  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (2,98 mmol  $\text{Gd}^{3+}$ ) in einer wässrigen Lösung (10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) von 2,1 g Trichloressigsäure (12,85 mmol) suspendiert und bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Auflösung des Feststoffs gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 0,22 g Methylammoniumchlorid (3,26 mmol) versetzt. Aus dieser Lösung fiel  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$  durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur nach wenigen Wochen in Form von klaren, farblosen Kristallen aus. Das Pulverdiffraktogramm des so synthetisierten Carboxylats ist in Anhang A.7 wiedergegeben. Das berechnete Diffraktogramm basiert auf röntgenographischen Einkristalldaten der Verbindung (vgl. Kapitel 6.3.5).

## 5.8 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$

Zur Synthese wurden 0,54 g  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (2,98 mmol  $\text{Gd}^{3+}$ ) in einer wässrigen Lösung (10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) von 1,98 g Pentafluorpropionsäure (12,07 mmol) suspendiert. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Auflösung des Feststoffs gerührt. Danach wurde die Lösung mit 0,22 g Methylammoniumchlorid (3,26 mmol) versetzt. Aus dieser Lösung fiel  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$  durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur nach wenigen Wochen in Form von klaren, farblosen Kristallen aus. Das Pulverdiffraktogramm des so synthetisierten Carboxylats ist in Anhang A.8 wiedergegeben. Das berechnete Diffraktogramm basiert auf röntgenographischen Einkristalldaten der Verbindung (vgl. Kapitel 6.3.6).

## 5.9 $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$

Zur Synthese wurden 0,54 g  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (2,98 mmol  $\text{Gd}^{3+}$ ) in einer wässrigen Lösung (10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) von 1,96 g Pentafluorpropionsäure (11,95 mmol) suspendiert. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Auflösung des Feststoffs gerührt. Danach wurde die Lösung mit 0,33 g Tetramethylammoniumchlorid (3,01 mmol) versetzt. Aus dieser Lösung fiel  $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$  durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur nach wenigen Wochen in Form von klaren, farblosen Kristallen aus. Das Pulverdiffraktogramm des so synthetisierten Carboxylats ist in Anhang A.9 wiedergegeben. Das berechnete Diffraktogramm basiert auf röntgenographischen Einkristalldaten der Verbindung (vgl. Kapitel 6.3.7).



## 5.10 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$

Es wurden 0,54 g  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (2,98 mmol  $\text{Gd}^{3+}$ ) in einer wässrigen Lösung (10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) von 2,00 g Pentafluorpropionsäure (12,19 mmol) suspendiert und bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Auflösung des Feststoffs gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 0,25 g Ethylammoniumchlorid (3,07 mmol) versetzt. Aus dieser Lösung fiel  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$  durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur nach wenigen Wochen in Form von klaren, farblosen Kristallen aus. Das Pulverdiffraktogramm des so synthetisierten Carboxylats ist in Anhang A.10 wiedergegeben. Das berechnete Diffraktogramm basiert auf röntgenographischen Einkristalldaten der Verbindung (vgl. Kapitel 6.3.8).

## 5.11 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Die Darstellung der oben genannten  $\text{OH}^-$ -haltigen Verbindung muss unter weniger sauren Bedingungen durchgeführt werden. Hierzu wurde das Verhältnis der Edukte untereinander verändert. Ein Überschuss von  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  erwies sich als eine sinnvolle Syntheseänderung. Als beste Methode stellte sich hierbei ein Verhältnis von 2 : 1 : 4 ( $\text{Gd}^{3+} : \text{A}^+ : \text{HL}$ ) heraus.

Zur Synthese wurden 1,00 g  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (5,52 mmol  $\text{Gd}^{3+}$ ) in einer wässrigen Lösung (10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) von 1,95 g Trichloressigsäure (11,93 mmol) suspendiert. Die Suspension wurde bei ca. 50 °C bis zur vollständigen Auflösung des Feststoffs gerührt. Danach wurde die Lösung bis auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 0,2 g Methylammoniumchlorid (2,96 mmol) versetzt. Aus dieser Lösung fiel  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur nach wenigen Wochen in Form von klaren, farblosen Kristallen aus. Das Pulverdiffraktogramm des so synthetisierten Carboxylats ist in Anhang A.11 wiedergegeben. Das berechnete Diffraktogramm basiert auf röntgenographischen Einkristalldaten der Verbindung (vgl. Kapitel 6.4.1).



---

# 6 Röntgenographische Untersuchungen

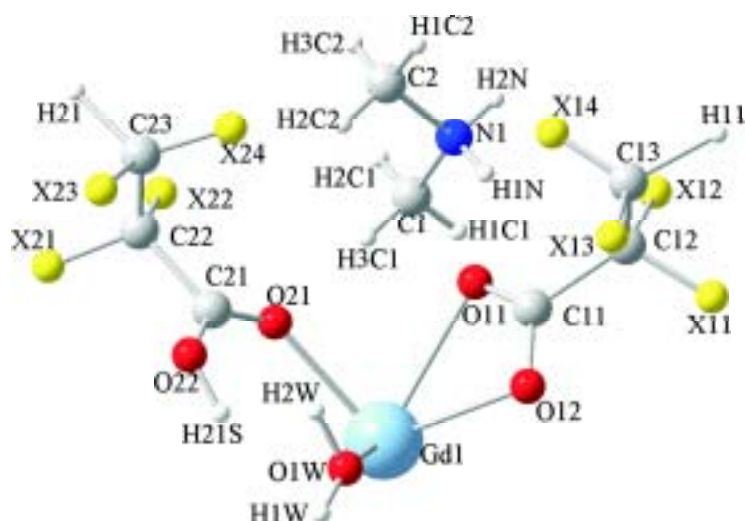
## 6.1 Vorbemerkungen

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Carboxylate sowie acht komplexe Carboxylate und ein hydroxidhaltiges Carboxylat des Gadoliniums dargestellt. Diese Verbindungen werden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

### 6.1.1 Nummerierungskonzept in den synthetisierten Verbindungen

Die in dieser Arbeit verwandte Nummerierung der Atome soll im Folgenden kurz erläutert werden (vgl. Abbildung 6.1).

- Die  $Gd^{3+}$ -Ionen werden aufwärts gezählt.
- Die Carboxylate
  - Die Sauerstoffatome einer Carboxylatgruppe werden von  $On1$  bis  $On2$  mit  $n = 1, 2, \dots$  durchnummeriert (Ausnahme: bei mehr als neun Carboxylatgruppen  $n = 0, 1, \dots$ ).  $n$  gibt dabei die Nummer der zu benennenden Gruppe an.
  - Analog zu den Sauerstoffatomen werden die Kohlenstoffatome benannt, wobei das Kohlenstoffatom, welches an die Sauerstoffatome gebunden ist, immer  $Cn1$  ist.



**Abbildung 6.1:** Nummerierungskonzept der Atome und Ionen in den synthetisierten Verbindungen.

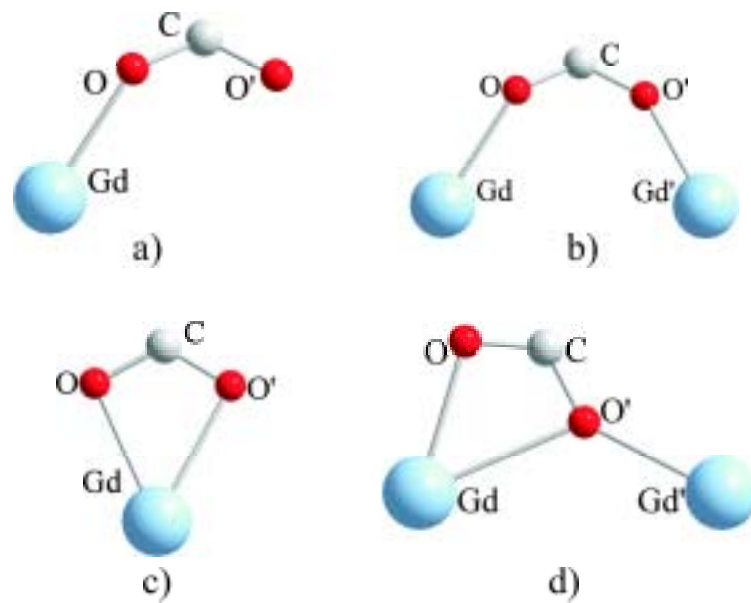
- Die Halogenatome werden mit  $Xn1$ ,  $Xn2$  durchnummeriert.
  - Das Wasserstoffatom an dem Sauerstoffatom der protonierten Carbonsäure wird mit  $Hn1S$  benannt.
  - Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen werden mit  $Hn1$ ,  $Hn2$  durchnummeriert.
- Wassermoleküle
    - Die Sauerstoffatome der Wassermoleküle werden als  $O1W$  (zugehörige Wasserstoffatome werden  $H11W$  bzw.  $H12W$  genannt),  $O2W$  (zugehörige Wasserstoffatome werden  $H21W$  bzw.  $H22W$  genannt), ... bezeichnet.
- Stickstoffhaltige, organische Kationen
    - Die Stickstoffatome werden durchnummeriert ( $n$ ).
    - Die Kohlenstoffatome der jeweiligen Kationen werden ebenfalls durchnummeriert.

- Die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen werden H1N, H2N etc. genannt (bei mehreren Stickstoffatomen H1Nn, H2Nn, ...).
- Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen werden H1Cn, H2Cn genannt.

### 6.1.2 Verknüpfungsmodi der Carboxylatgruppen in den komplexen Carboxylaten

In dieser Arbeit wird nicht die in der Literatur häufig verwendete Haptonomenklatur für die Metallion-Carboxylat-Bindung benutzt, sondern, der IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) folgend, die Kappa-Konvention. In Carboxylaten gibt es vier Verknüpfungsmodi der Carboxylatgruppen [109] (vgl. Abbildung 6.2). Sie können klassifiziert werden als:

- a) **Monodentaler** Verknüpfungsmodus: Das Gadoliniumatom (Gd) ist nur an ein Carboxylatsauerstoffatom (O) koordiniert.
- b) **Bidentaler** ( $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O:\kappa^1 O'$ ) [110] Verknüpfungsmodus: Zwei Gadoliniumatome (Gd und Gd') sind miteinander über einen Carboxylatliganden verbrückt.
- c) **Chelatartiger** Verknüpfungsmodus: Ein Gadoliniumatom (Gd) ist zu jedem der Carboxylatsauerstoffatome (O und O') koordiniert.
- d) **Tridentaler** ( $\mu_2 O';\kappa^2 O, O'$ ) [110] Verknüpfungsmodus: Während ein Gadoliniumatom (Gd) analog Modus c) an beide Carboxylatsauerstoffatome koordiniert, ist das zweite Gadoliniumatom (Gd') nur an ein Carboxylatsauerstoffatom (O') gebunden.



**Abbildung 6.2:** Verknüpfungsmodi der Carboxylatgruppen in komplexen Carboxylaten:  
a) monodentaler, b) bidentaler, c) chelatartiger und d) tridentaler Verknüpfungsmodus.

### 6.1.3 Bestimmung der Kristallstrukturen

Sämtliche Kristallstrukturen wurden anhand von röntgenographischen Einkristalldaten bestimmt. Dazu wurden zunächst Kristalle des jeweiligen Reaktionsproduktes aus der Lösung auf einen Objektträger überführt. Unter einem Mikroskop mit Polarisationsfilter wurde ein gut ausgebildeter, optisch klarer Einkristall auf einen Glasfaden geklebt und auf einem Goniometerkopf befestigt. Die Messungen der Reflexintensitäten wurden anschließend bei Raumtemperatur mit einem IPDS durchgeführt.

Die Strukturbestimmungen erfolgte mit Hilfe von Direkten Methoden (Gd) und sukzessiven Differenzfourieranalysen (C, O, Cl, F und N). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in der Regel unter Vorgabe idealisierter Abstände und Winkel festgelegt. Tests zur Ermittlung weiterer Symmetrieelemente [81] verliefen negativ. Weitere Informationen zu den Strukturbestimmungen sind in den Kapiteln *Einkristallstrukturanalyse* der einzelnen Verbindungen wiedergegeben.

Weitere Details zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der in Anhang D genannten Archivierungsnummer angefordert werden.

## 6.2 Carboxylate des Gadoliniums

### 6.2.1 $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$

#### 6.2.1.1 Einkristallstrukturanalyse

Unter der Voraussetzung, dass die Verbindung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisiert, wurden 23529 gemessene zu 3274 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt und für die anschließende Strukturrechnung verwendet.

Da deutliche Abstandsunterschiede zwischen den Fluor- bzw. Chloratomen und den benachbarten Kohlenstoffatomen auftreten (vgl. Tabelle 6.2), konnten die Halogenatome eindeutig bei der Strukturverfeinerung zugeordnet werden.

Die gewählte zentrosymmetrische Raumgruppe  $P2_1/c$  erwies sich im Laufe der Strukturverfeinerung als richtig. Der interne  $R$ -Wert  $R_{int}$ , der die Güte der Datensätze beschreibt, betrug nach numerischer Absorptionskorrektur 5,03 % [78]. Die Verfeinerung führte unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome zu  $R_1 = 5,30$  % und  $wR_2 = 14,01$  %. Detaillierte Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 6.1 zu finden. Die Atomlagen, äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\bar{a}q}$  bzw. isotropen Auslenkungsparameter  $U_{iso}$  für Wasserstoffatome und anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  sind in Anhang B (Seite 148 - 149) wiedergegeben.



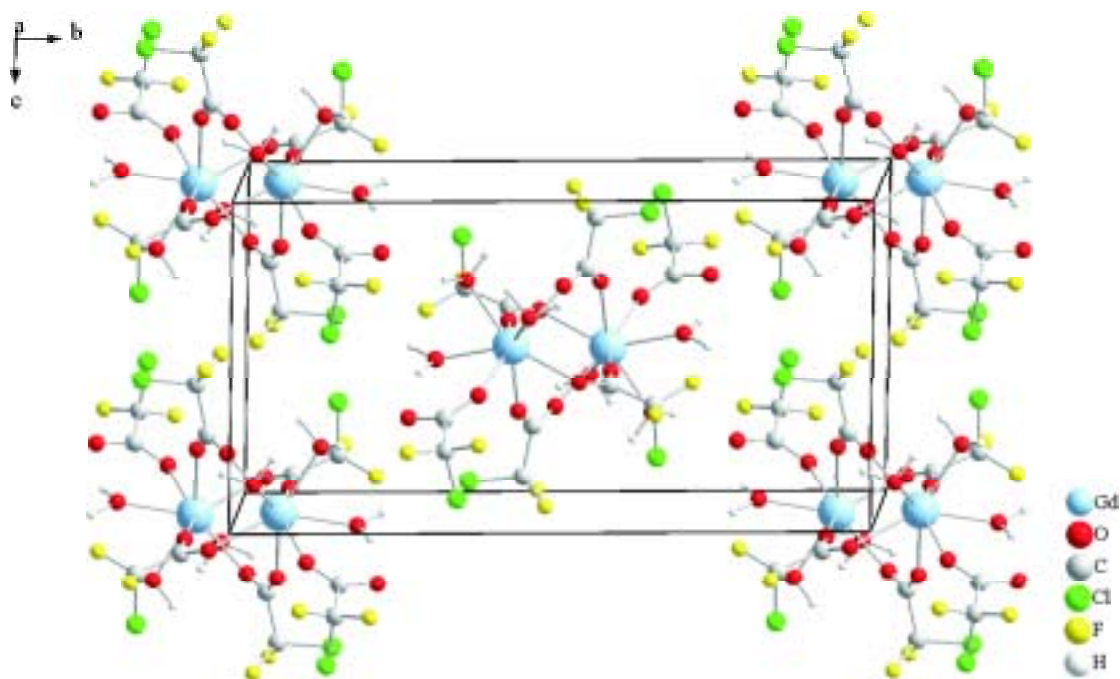
**Tabelle 6.1:** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ .

$\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Formeleinheiten $Z$	$P2_1/c$ (Nr. 14), 4
Gitterparameter (293 K) [pm, °]	a = 927,9(3) b = 1923,8(4) c = 1037,2(4) $\beta = 114,21(4)$
Volumen der Elementarzelle [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1688,7(9)
röntgenographische Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	2,359
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	4,502
F(000)	1132
Kristallabmessungen [ $\text{mm}^3$ ]	$0,74 \times 0,44 \times 0,22$
Wellenlänge	Mo- $K_\alpha$ ( $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ )
Winkelbereich der Datensammlung	$2,12^\circ$ bis $25,96^\circ$
hkl-Bereich	$-11 \leq h \leq 11; -23 \leq k \leq 23; -12 \leq l \leq 12$
Zahl der gemessenen Reflexe	23529
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3274
beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	2743
Interner $R$ -Wert	0,0503
verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [76], SHELXL-97 [69], X-Red [79], X-Shape [78], Win GX [75]
Absorptionskorrektur	numerisch
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	251
GooF <sup>a</sup>	1,085
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0466; wR_2 = 0,1364$
$R$ -Werte (alle Daten) <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0530; wR_2 = 0,1401$
Extinktionskoeffizient $\varepsilon$	0,0074(9)
Restelektronendichten min. / max. $\Delta\rho$ [ $10^{-6} \text{ e}\cdot\text{pm}^{-3}$ ]	-1,368 / 1,759

<sup>a</sup> Definition der Gütefaktoren  $R_1$ ,  $wR_2$  und GooF nach [69].

### 6.2.1.2 Strukturbeschreibung

Aus den Verfeinerungsrechnungen für  $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  resultiert ein Strukturmodell, das nachfolgend beschrieben wird. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 6.3 dargestellt.



**Abbildung 6.3:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet.

Das  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion ist achtfach in Form eines verzerrt zweifach überkappten trigonalen Prismas von Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 6.4); wobei hiervon fünf Sauerstoffatome von Carboxylatgruppen ( $\text{Gd}^{3+}$ -O-Abstände zwischen 234,6 und 245,6 pm) und drei von Wassermolekülen ( $\text{Gd}^{3+}$ -O-Abstände zwischen 240,6 und 245,3 pm) stammen (vgl. Tab. 6.2).

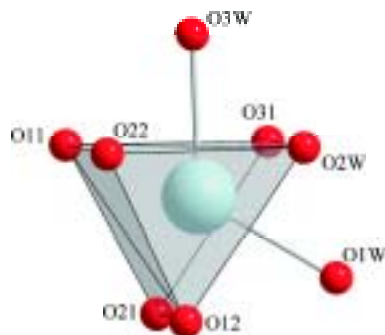
Bei dem strukturbestimmenden Element handelt es sich um dimere Einheiten von  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen (vgl. Abbildung 6.5), die über vier Carboxylatgruppen in einem  $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{O}'$ -Verknüpfungsmodus verbrückt sind ( $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstand

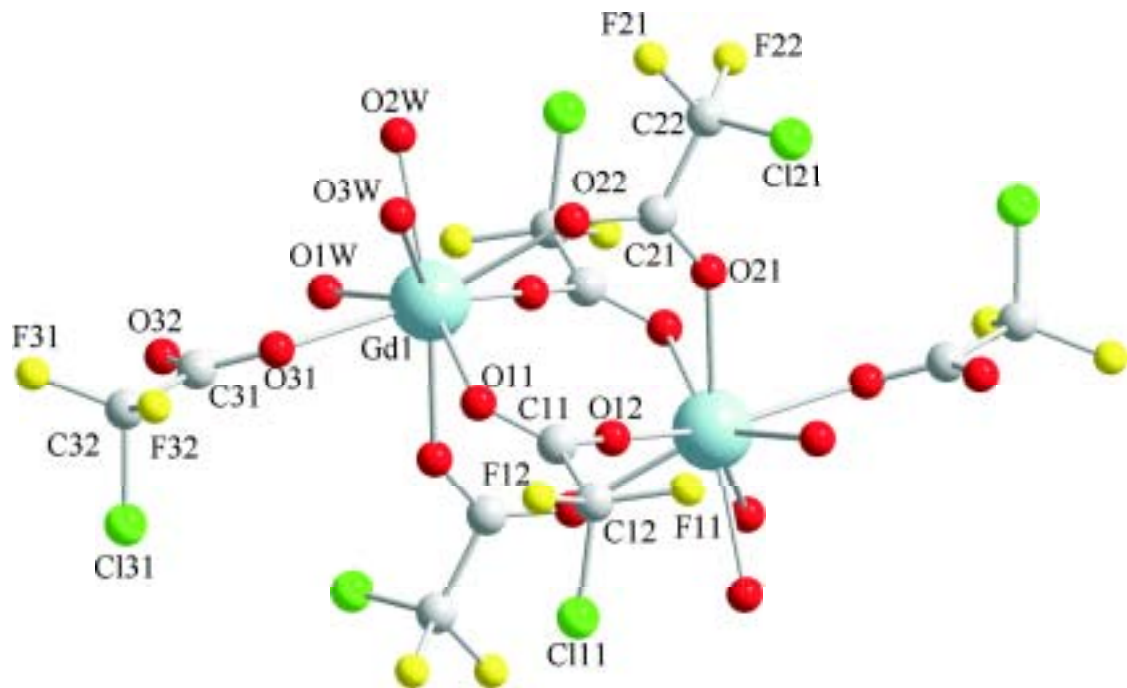
**Tabelle 6.2:** Ausgewählte interatomare Abstände in pm mit Standardabweichungen für  $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ .

Abstand			Abstand		
Gd1	-O11	245,6(6)	C12	-F11	138,1(12)
	-O12	234,6(6)		-F12	132,8(11)
	-O21	237,1(7)		-Cl11	168,9(13)
	-O22	237,9(5)	C22	-F21	132,8(13)
	-O31	236,2(5)		-F22	142,8(11)
	-O1W	241,9(6)		-Cl21	164,5(11)
	-O2W	240,6(7)	C32	-F31	138,7(13)
	-O3W	245,3(6)		-F32	126,8(11)
	-Gd1 <sup>a</sup>	447,6(16)		-Cl31	164,1(15)

Symmetrietransformationen zur Erzeugung der äquivalenten Atome: <sup>a</sup>  $-x+1, -y+1, -z+1$

447,6 pm; vgl. Tabelle 6.2). Eine Carboxylatgruppe wirkt nicht verbrückend, sondern ist monodental am  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion gebunden (Abb. 6.5).

**Abbildung 6.4:** Koordination um  $\text{Gd}^{3+}$  in  $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ .



**Abbildung 6.5:** Dimere Einheit in  $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht wiedergegeben.

## 6.2.2 $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$

### 6.2.2.1 Einkristallstrukturanalyse

Unter der Voraussetzung, dass die Verbindung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert, wurden 14394 gemessene zu 3677 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt und für die anschließende Strukturrechnung verwendet.

An O1W, O2W und O3W konnten keine Wasserstoffatomlagen befriedigend verfeinert werden.

Die gewählte zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{1}$  erwies sich im Laufe der Strukturverfeinerung als richtig. Der interne  $R$ -Wert  $R_{int}$ , der die Güte der Datensätze beschreibt, betrug nach semiempirischer Absorptionskorrektur (multi-scan) 7,20 % [80]. Die Verfeinerung führte unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome zu  $R_1 = 6,48$  % und  $wR_2 = 16,86$  %. Detaillierte Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 6.3 zu finden. Die Atomlagen, äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\bar{a}q}$  und anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  sind in Anhang B (Seite 150 - 151) wiedergegeben.

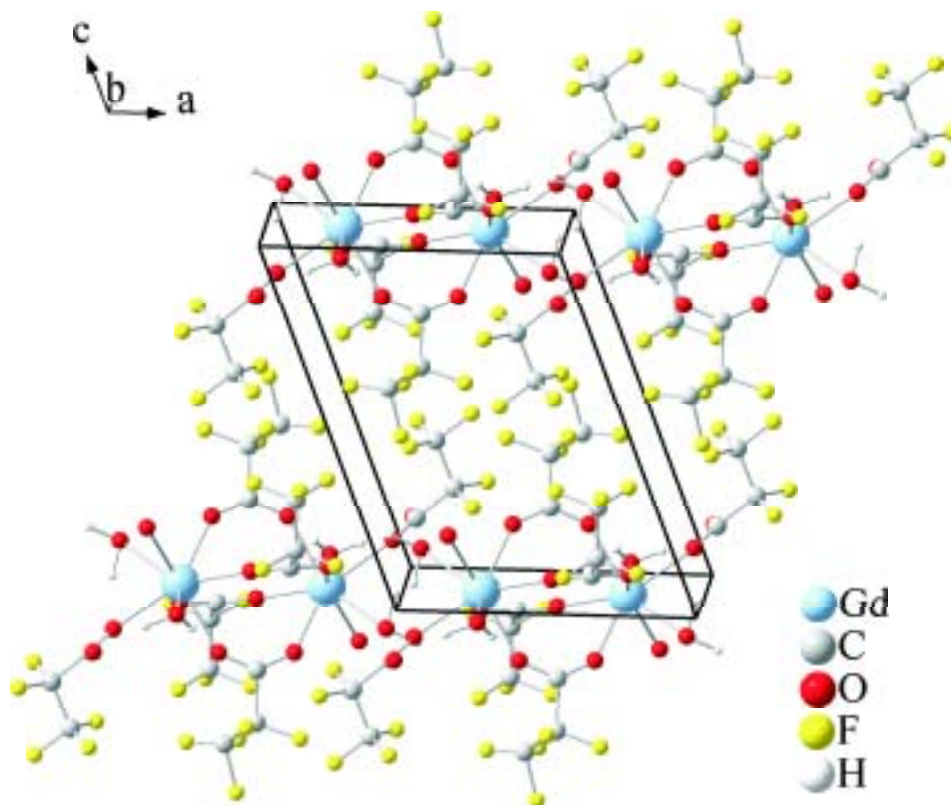
**Tabelle 6.3:** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
 $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ .

$\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe, Formeleinheiten $Z$	$P\bar{1}$ (Nr. 2), 2
Gitterparameter (293 K) [pm, °]	a = 928,5(1) b = 1037,1(1) c = 1147,3(2) $\alpha$ = 90,44(2) $\beta$ = 108,56(1) $\gamma$ = 106,49(1)
Volumen der Elementarzelle [ $10^6$ pm <sup>3</sup> ]	998,4(2)
röntgenographische Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	2,310
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3,499
F(000)	650
Kristallabmessungen [ $\text{mm}^3$ ]	$0,1221 \times 0,259 \times 0,296$
Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71,073$ pm)
Winkelbereich der Datensammlung	2,06° bis 26,14°
hkl-Bereich	$-10 \leq h \leq 11; -12 \leq k \leq 12; -14 \leq l \leq 14$
Zahl der gemessenen Reflexe	14394
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3677
beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	3252
Interner $R$ -Wert	0,0720
verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [76], SHELXL-97 [69], Win GX [75], MULTISCAN [80]
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	307
GooF <sup>a</sup>	1,075
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0575; wR_2 = 0,1617$
$R$ -Werte (alle Daten) <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0648; wR_2 = 0,1686$
Restelektronendichten min. / max. $\Delta\rho$ [ $10^{-6}$ e $\cdot\text{pm}^{-3}$ ]	-1,009 / 3,695

<sup>a</sup> Definition der Gütefaktoren  $R_1$ ,  $wR_2$  und GooF nach [69].

## 6.2.2.2 Strukturbeschreibung

$\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2,  $Z = 2$ ). Abbildung 6.6 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur.



**Abbildung 6.6:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet.

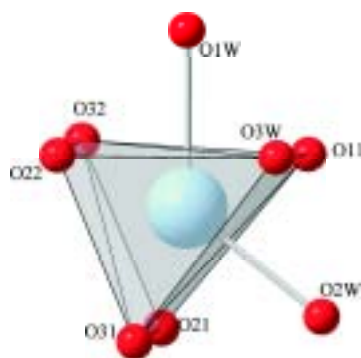
Das Gadoliniumkation ist in Form eines verzerrt zweifach überkappten trigonalen Prismas von acht Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 6.7). Fünf dieser Sauerstoffatome stammen von Carboxylatgruppen, drei von Wassermolekülen. Die Gadolinium–Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 235,3 und 248,6 pm (vgl. Tabelle 6.4). Die  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen sind, wie in Abbildung 6.8 zu sehen, über einen  $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O:\kappa^1 O'$ -Verknüpfungsmodus, an dem vier Carboxylatgruppen beteiligt sind, zu Dimeren verbrückt. Eine weitere Carboxylatgruppe ist monodental

**Tabelle 6.4:** Ausgewählte interatomare Abstände in pm mit Standardabweichungen für  $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ .

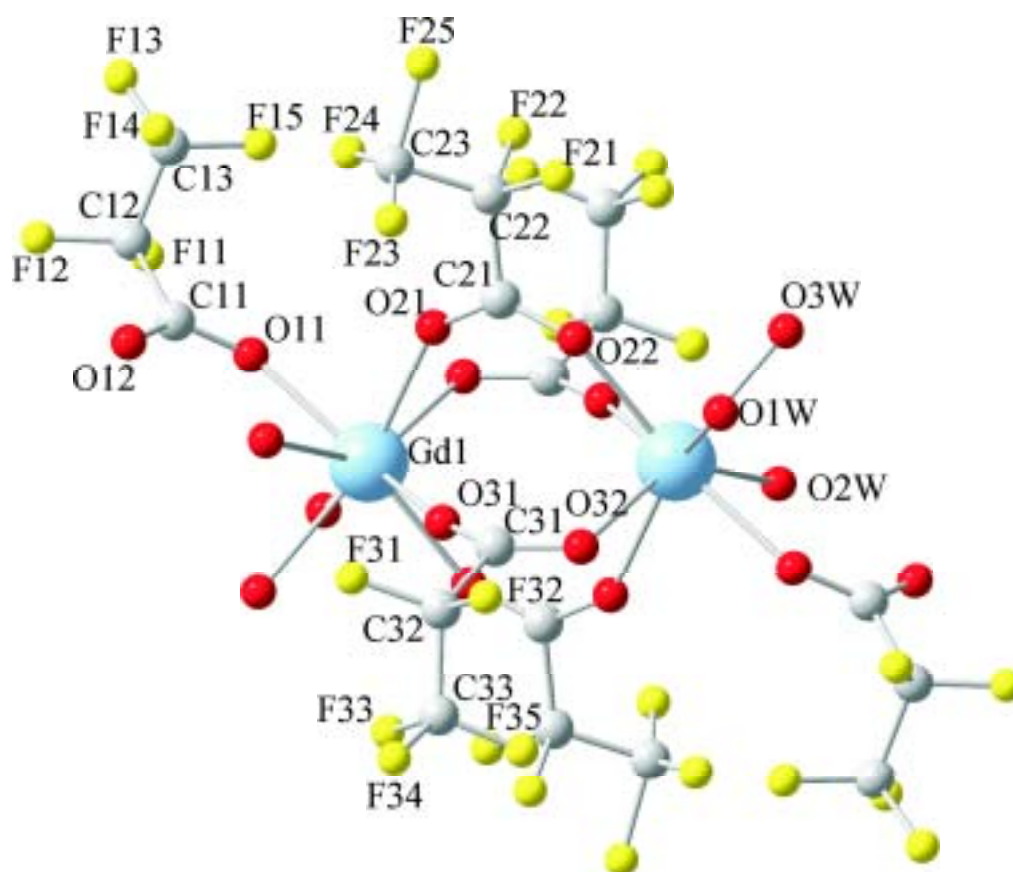
Abstand			Abstand		
Gd1	-O11	235,8(7)	Gd1	-O1W	248,6(8)
	-O21	235,3(7)		-O2W	242,6(8)
	-O22	235,8(7)		-O3W	242,6(8)
	-O31	237,0(9)			
	-O32	244,0(7)		-Gd1 <sup>a</sup>	452,9(4)

Symmetrietransformationen zur Erzeugung der äquivalenten Atome:  $^a-x+1, -y+1, -z$

am  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion gebunden. Der  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstand beträgt 452,9 pm (vgl. Tabelle 6.4).

**Abbildung 6.7:** Koordination um  $\text{Gd}^{3+}$  in  $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ .





**Abbildung 6.8:** Dimere Einheit in  $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht wiedergegeben.

## 6.3 Komplexe Carboxylate des Gadoliniums

### 6.3.1 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$

#### 6.3.1.1 Einkristallstrukturanalyse

Unter der Voraussetzung, dass die Verbindung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert, wurden 14557 gemessene zu 3832 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt und für die anschließende Strukturrechnung verwendet.

Die gewählte zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{1}$  erwies sich im Laufe der Strukturverfeinerung als richtig. Der interne  $R$ -Wert  $R_{int}$ , der die Güte der Datensätze beschreibt, betrug 7,78 %. Die Verfeinerung führte unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome zu  $R_1 = 5,37\%$  und  $wR_2 = 13,29\%$ . Detaillierte Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 6.5 zu finden. Die Atomlagen, äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\text{äq}}$  bzw. isotropen Auslenkungsparameter  $U_{iso}$  für Wasserstoffatome und anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  sind in Anhang B (Seite 152 - 153) wiedergegeben.

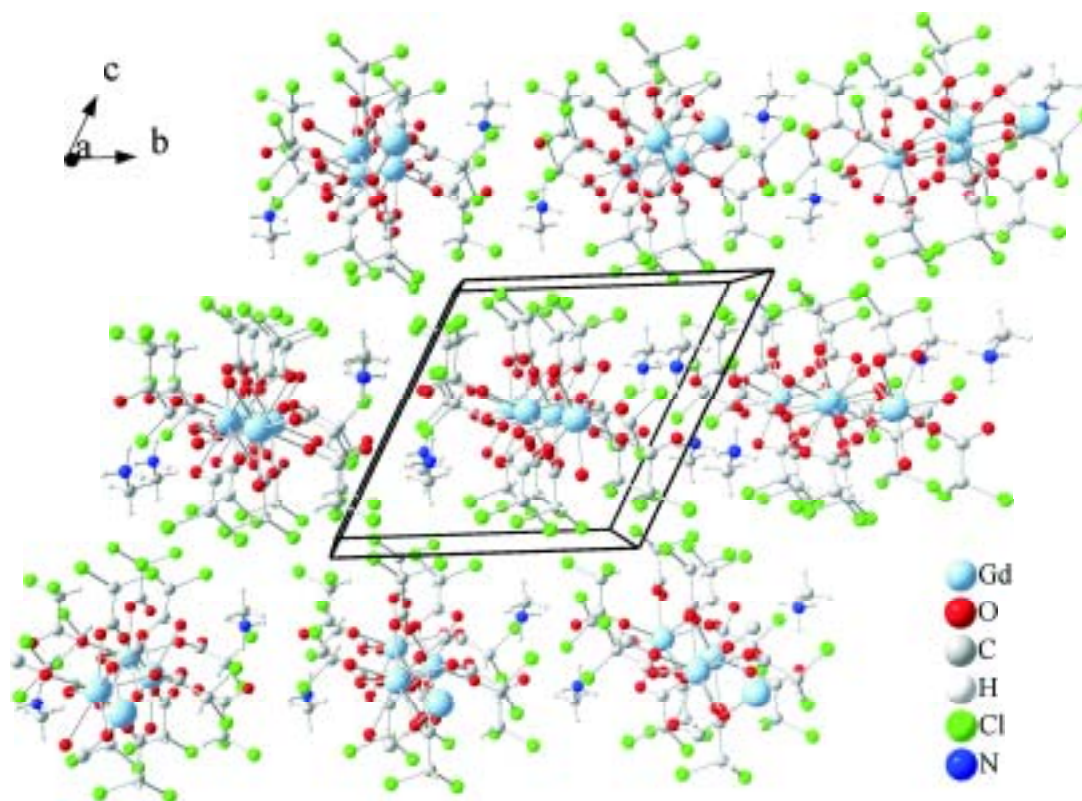
**Tabelle 6.5:** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ .

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$	
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe, Formeleinheiten $Z$	$P\bar{1}$ (Nr. 2), 2
Gitterparameter (293 K) [pm, °]	a = 811,5(3) b = 1228,4(4) c = 1228,9(5) $\alpha$ = 62,43(4) $\beta$ = 87,67(4) $\gamma$ = 84,48(4)
Volumen der Elementarzelle [ $10^6$ pm <sup>3</sup> ]	1080,8(7)
röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	2,154
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	4,092
F(000)	670
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0,1221 × 0,1665 × 0,592
Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda$ = 71,073 pm)
Winkelbereich der Datensammlung	2,52° bis 25,98°
hkl-Bereich	$-9 \leq h \leq 9; -15 \leq k \leq 15; -15 \leq l \leq 15$
Zahl der gemessenen Reflexe	14557
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3832
beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	3253
Interner $R$ -Wert	0,0778
verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [76], SHELXL-97 [69], Win GX [75]
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	253
GooF <sup>a</sup>	1,088
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0437; wR_2 = 0,1113$
$R$ -Werte (alle Daten) <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0537; wR_2 = 0,1329$
Restelektronendichten min. / max. $\Delta\rho$ [ $10^{-6}$ e·pm <sup>-3</sup> ]	-2,300 / 2,764

<sup>a</sup> Definition der Gütefaktoren  $R_1$ ,  $wR_2$  und GooF nach [69].

### 6.3.1.2 Strukturbeschreibung

Für die Verbindung  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$  resultiert aus den Verfeinerungsrechnungen ein Strukturmodell, das nachfolgend beschrieben wird. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$  ist in Abbildung 6.9 dargestellt.



**Abbildung 6.9:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet.

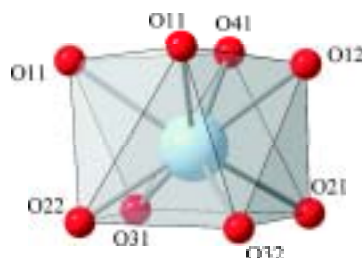
**Tabelle 6.6:** Ausgewählte interatomare Abstände in pm mit Standardabweichungen für  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ .

Abstand			Abstand		
Gd1	-O11	244,9(5)	Gd1	-Gd1 <sup>a</sup>	418,4(6)
	-O11 <sup>a</sup>	253,8(6)		-Gd1 <sup>b</sup>	451,6(7)
	-O12 <sup>a</sup>	251,0(6)			
	-O21	235,0(6)	N1	-O42 <sup>c</sup>	285,2(6)
	-O22	235,7(5)		-O42 <sup>d</sup>	282,8(6)
	-O31	236,0(6)		-O12 <sup>e</sup>	285,2(5)
	-O32	234,4(6)			
	-O41	229,0(5)			

Symmetrietransformationen zur Erzeugung der äquivalenten

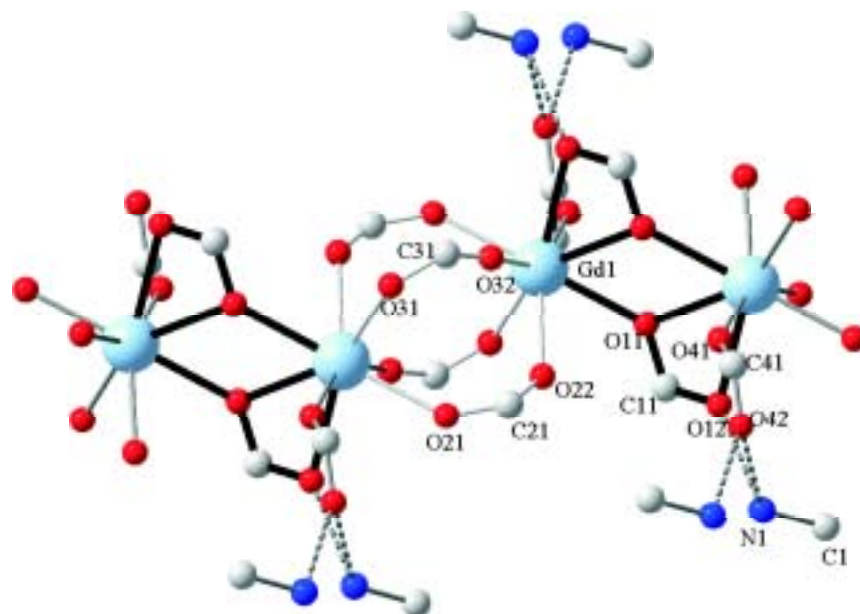
Atome: <sup>a</sup> $-x, -y+1, -z$ ; <sup>b</sup> $-x+1, -y+1, -z+1$ ; <sup>c</sup> $x+1, y-1, z$ ; <sup>d</sup> $-x+1, -y+1, -z+1$ ; <sup>e</sup> $x+1, y, z$

Das  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion wird achtfach von Sauerstoffatomen in Form eines verzerrt quadratischen Antiprismas koordiniert (siehe Abbildung 6.10). Die Gd–O-Abstände variieren von 229,0 bis 253,8 pm (vgl. Tabelle 6.6).

**Abbildung 6.10:** Koordination um  $\text{Gd}^{3+}$  in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ .

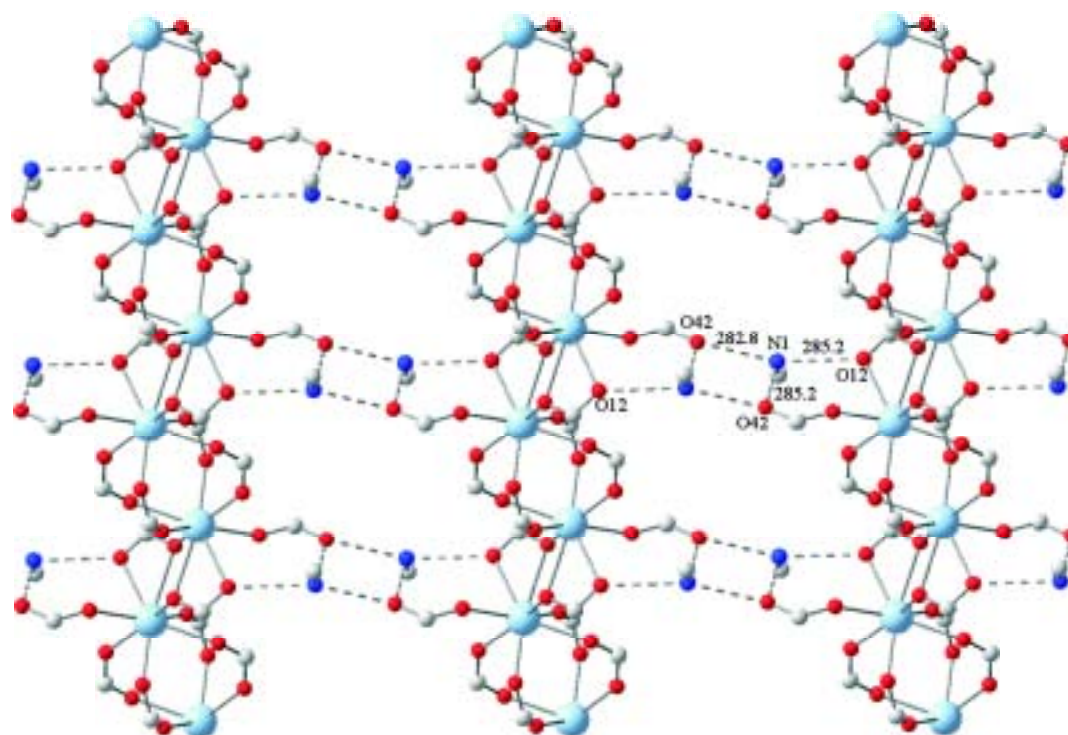
Die Struktur besteht aus Ketten von  $[\text{Gd}(\text{Cl}_2\text{HCCOO})_4]_\infty$ , die entlang  $[100]$  verlaufen (vgl. Abb. 6.9). In den Ketten liegen drei Verknüpfungsmodi der Carboxylatgruppen vor. Eine  $\mu_2 O'; \kappa^2 O, O'$ , eine  $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O: \kappa^1 O'$  und eine monodentale Verknüpfung (vgl. Abb. 6.11). An der  $\mu_2 O'; \kappa^2 O, O'$ -Verknüpfung sind zwei Carboxylatgruppen beteiligt, an der  $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O: \kappa^1 O'$  vier. Die un-

terschiedlichen Verbrückungen sorgen für zwei verschiedene  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstände (418,4 pm und 451,6 pm; Tab. 6.6), so dass man sich die Struktur als eine aus dimeren  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Einheiten aufgebaut vorstellen kann.



**Abbildung 6.11:** Molekulare Struktur von  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ ; nur Gd-Atome, Carboxylatgruppen und Methylammoniumkationen sind abgebildet. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien wiedergegeben. Die dicken Linien zeigen den  $\mu_2\text{O}';\kappa^2\text{O},\text{O}'$ , dünnen den  $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{O}'$ -Verknüpfungsmodus.

Das Methylammoniumkation ist durch Wasserstoffbrückenbindungen an dem nicht koordinierten Sauerstoffatom der monodentalen Carboxylatgruppe und an einem Sauerstoffatom der  $\mu_2\text{O}';\kappa^2\text{O},\text{O}'$ -verknüpfenden Carboxylatgruppe (vgl. Tab. 6.6) gebunden. Hieraus ergibt sich die in Abbildung 6.12 gezeigte über Wasserstoffbrücken gebundene Schichtstruktur.



**Abbildung 6.12:** Ausschnitt aus der über Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten Schichtstruktur von  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . Zur besseren Übersicht sind die  $\text{CCl}_2\text{H}$ -Gruppen und die Wasserstoffatome der Methylammoniumkationen nicht wiedergegeben. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien dargestellt.

### 6.3.2 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$

#### 6.3.2.1 Einkristallstrukturanalyse

Unter der Voraussetzung, dass die Verbindung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert, wurden 15870 gemessene zu 4061 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt und für die anschließende Strukturrechnung verwendet.

Die gewählte zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{1}$  erwies sich im Laufe der Strukturverfeinerung als richtig. Der interne  $R$ -Wert  $R_{int}$ , der die Güte der Datensätze beschreibt, betrug 6,00 %. Die Verfeinerung führte unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome zu  $R_1 = 4,81$  % und  $wR_2 = 12,30$  %. Detaillierte Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 6.7 zu finden. Die Atomlagen, äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\text{äq}}$  bzw. isotropen Auslenkungsparameter  $U_{iso}$  für Wasserstoffatome und anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  sind in Anhang B (Seite 154 - 155) wiedergegeben.



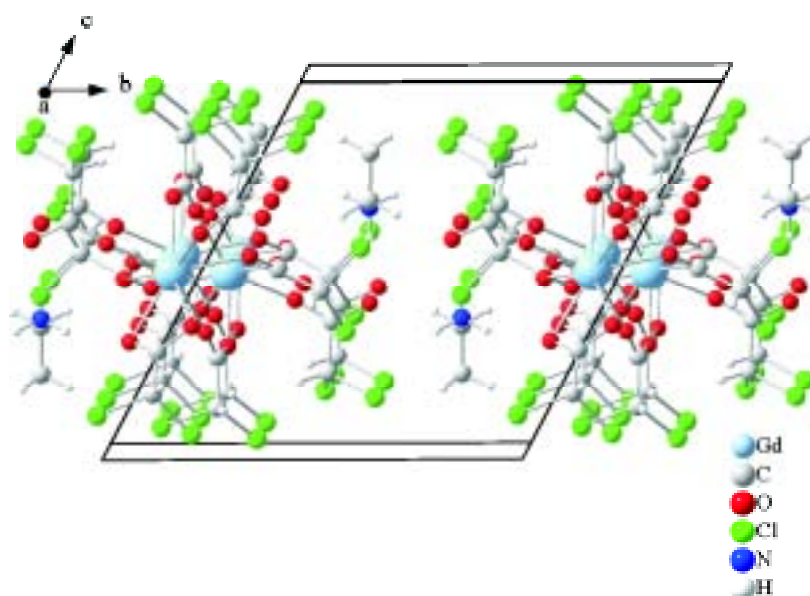
**Tabelle 6.7:** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCL}_2\text{HCOO})_4]$ .

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCL}_2\text{HCOO})_4]$	
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe, Formeleinheiten $Z$	$P\bar{1}$ (Nr. 2), 2
Gitterparameter (293 K) [pm, °]	a = 813,7(3) b = 1246,9(4) c = 1263,9(4) $\alpha$ = 61,67(4) $\beta$ = 87,39(4) $\gamma$ = 84,84(4)
Volumen der Elementarzelle [ $10^6$ pm <sup>3</sup> ]	1124,2(7)
röntgenographische Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	2,112
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3,936
F(000)	686
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	$0,63 \times 0,63 \times 1,11$
Wellenlänge	Mo-K $_{\alpha}$ ( $\lambda = 71,073$ pm)
Winkelbereich der Datensammlung	$3,01^\circ$ bis $25,92^\circ$
hkl-Bereich	$-9 \leq h \leq 9; -15 \leq k \leq 15; -15 \leq l \leq 15$
Zahl der gemessenen Reflexe	15870
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	4061
beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	3930
Interner $R$ -Wert	0,0600
verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [76], SHELXL-97 [69], Win GX [75]
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	266
GooF <sup>a</sup>	1,133
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0466; wR_2 = 0,1162$
$R$ -Werte (alle Daten) <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0481; wR_2 = 0,1230$
Restelektronendichten min. / max. $\Delta\rho$ [ $10^{-6}$ e $\cdot$ pm <sup>-3</sup> ]	-3,656 / 3,584

<sup>a</sup> Definition der Gütefaktoren  $R_1$ ,  $wR_2$  und GooF nach [69].

## 6.3.2.2 Strukturbeschreibung

Für die Verbindung  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$  resultiert aus den Verfeinerungsrechnungen ein Strukturmodell, das nachfolgend beschrieben wird. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$  ist in Abbildung 6.13 dargestellt.



**Abbildung 6.13:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet.

In der Verbindung  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$  wird das  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion achtfach von Sauerstoffatomen in Form eines verzerrt quadratischen Antiprismas koordiniert (siehe Abbildung 6.14). Die Gd–O-Abstände variieren von 229,2 bis 255,6 pm (vgl. Tabelle 6.8).

Die Struktur besteht aus Ketten von  $[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]_\infty$ , die entlang  $[100]$  verlaufen (vgl. Abb. 6.15). In den Ketten liegen drei Verknüpfungsmodi der Carboxylatgruppen vor, und zwar eine  $\mu_2 O^i; \kappa^2 O, O^j$ - (zwei Carboxylatgruppen sind an der Verbrückung beteiligt), eine  $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O: \kappa^1 O^j$ - (vier Carboxylatgrup-

**Tabelle 6.8:** Ausgewählte interatomare Abstände in pm mit Standardabweichungen für  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ .

Abstand			Abstand		
Gd1	-O11	238,2(4)	Gd1	-Gd1 <sup>a</sup>	453,7(7)
	-O12 <sup>a</sup>	234,2(4)		-Gd1 <sup>b</sup>	418,1(6)
	-O21	252,4(4)			
	-O22	255,6(4)	N1	-O21 <sup>c</sup>	289,2(1)
	-O22 <sup>b</sup>	244,3(3)		-O42	282,5(5)
	-O31	235,5(3)		-O42 <sup>c</sup>	283,2(6)
	-O32	234,2(4)			
	-O41	229,2(4)			

Symmetrietransformationen zur Erzeugung der äquivalenten

Atome: <sup>a</sup>-x+2, -y, -z+1; <sup>b</sup>-x+1, -y, -z+1; <sup>c</sup>-x+1, -y+1, -z+1

pen sind an der Verbrückung beteiligt) und eine monodentale Verknüpfung. Die unterschiedlichen Verbrückungen sorgen für zwei verschiedene  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstände (418,1 pm und 453,7 pm; Tab. 6.8), so dass man sich die Struktur aus dimeren  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Einheiten aufgebaut denken kann.

Das Ethylammoniumkation ist durch Wasserstoffbrückenbindungen an dem nicht koordinierten Sauerstoffatom der monodentalen Carboxylatgruppe und an einem Sauerstoffatom der  $\mu_2 O'; \kappa^2 O, O'$ -verknüpfenden Carboxylatgruppe (vgl. Tab. 6.8) gebunden. Hieraus ergibt sich die in Abbildung 6.16 gezeigte, über Wasserstoffbrücken gebundene Schichtstruktur.

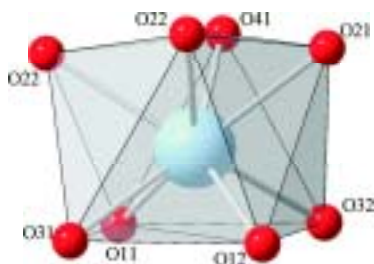


Abbildung 6.14: Koordination um  $Gd^{3+}$  in  $(CH_3CH_2NH_3)[Gd(CCl_2HCOO)_4]$ .

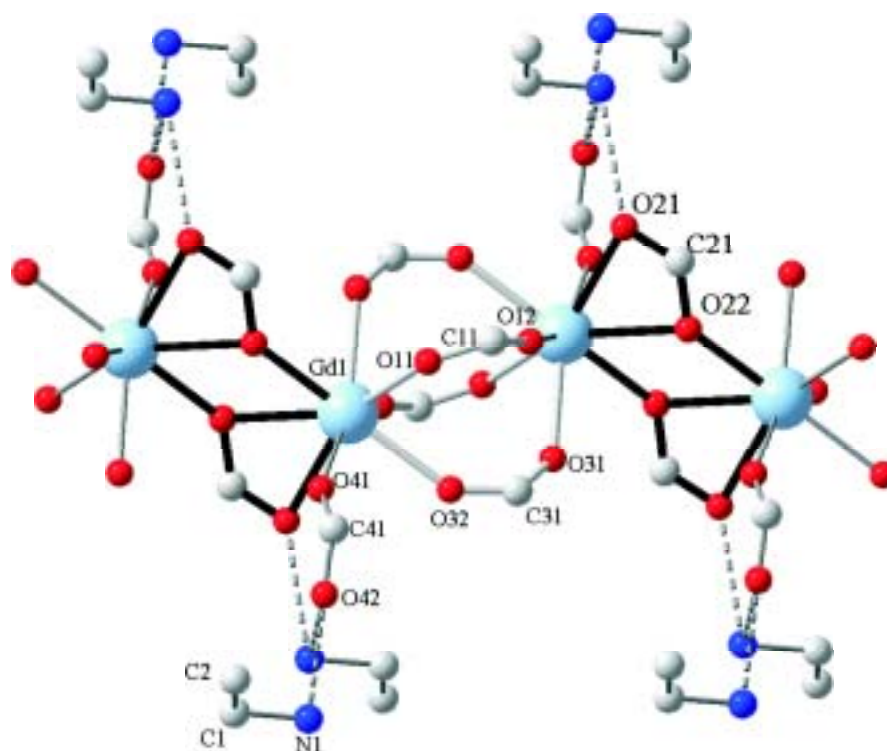
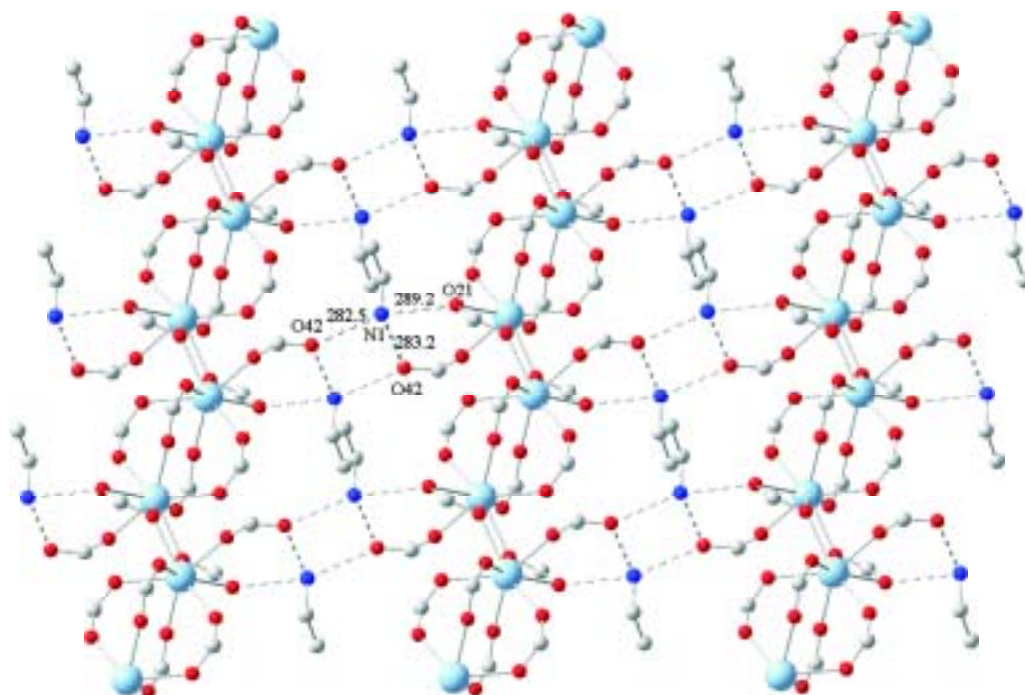


Abbildung 6.15: Molekulare Struktur von  $(CH_3CH_2NH_3)[Gd(CCl_2HCOO)_4]$ ; nur Gd-Atome, Carboxylatgruppen und Methylammoniumkationen sind abgebildet. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien wiedergegeben. Die dicken Linien zeigen den  $\mu_2 O^2:\kappa^2 O, O^2$ , dünnen den  $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O:\kappa^1 O^2$ -Verknüpfungsmodus.



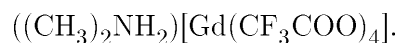
**Abbildung 6.16:** Ausschnitt aus der über Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Schichtstruktur von  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . Zur besseren Übersicht sind die  $\text{CCl}_2\text{H}$ -Gruppen und die Wasserstoffatome der Methylammoniumkationen nicht wiedergegeben. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien dargestellt.

### 6.3.3 $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$

#### 6.3.3.1 Einkristallstrukturanalyse

Unter der Voraussetzung, dass die Verbindung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert, wurden 16348 gemessene zu 4195 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt und für die anschließende Strukturrechnung verwendet.

Die gewählte zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{1}$  erwies sich im Laufe der Strukturverfeinerung als richtig. Der interne  $R$ -Wert  $R_{int}$ , der die Güte der Datensätze beschreibt, betrug nach semiempirischer Absorptionskorrektur (multi-scan) 4,06 % [80]. Die Verfeinerung führte unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome zu  $R_1 = 4,15$  % und  $wR_2 = 10,76$  %. Detaillierte Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 6.9 zu finden. Die Atomlagen, äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\bar{a}q}$  bzw. isotropen Auslenkungsparameter  $U_{iso}$  für Wasserstoffatome und anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  sind in Anhang B (Seite 156 - 157) wiedergegeben.

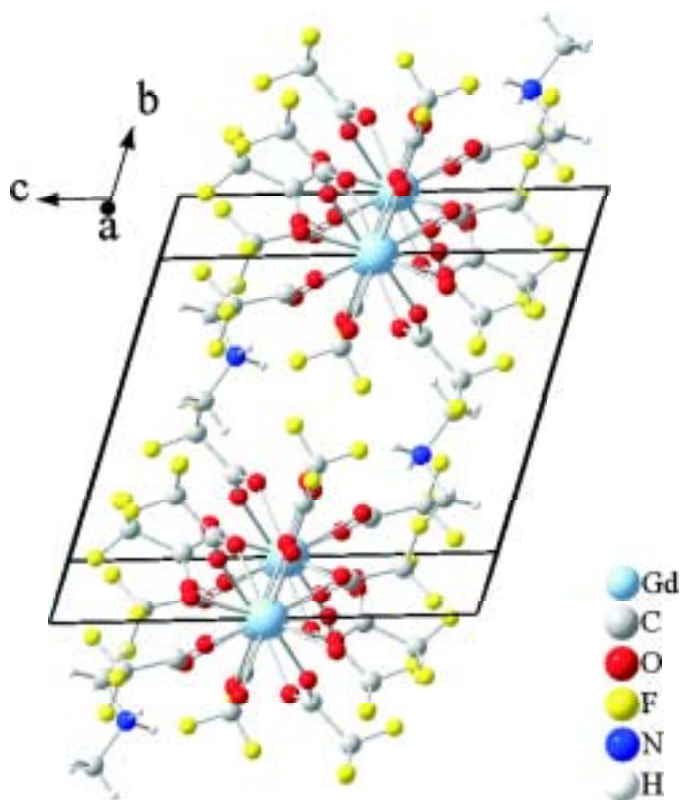
**Tabelle 6.9:** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von

$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$	
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe, Formeleinheiten $Z$	$P\bar{1}$ (Nr. 2), 2
Gitterparameter (293 K) [pm, °]	a = 884,9(2) b = 1024,9(2) c = 1173,1(2) $\alpha$ = 105,77(2) $\beta$ = 99,51(2) $\gamma$ = 107,93(2)
Volumen der Elementarzelle [ $10^6$ pm <sup>3</sup> ]	937,4(3)
röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	2,322
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3,695
F(000)	622
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0,148 × 0,159 × 0,925
Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda$ = 71,073 pm)
Winkelbereich der Datensammlung	2,37° bis 28,22°
hkl-Bereich	-11 ≤ h ≤ 11; -13 ≤ k ≤ 13; -15 ≤ l ≤ 15
Zahl der gemessenen Reflexe	16348
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	4195
beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	3781
Interner $R$ -Wert	0,0406
verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [76], SHELXL-97 [69], Win GX [75], MULTISCAN [80]
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	291
GooF <sup>a</sup>	1,060
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0367$ ; $wR_2 = 0,0986$
$R$ -Werte (alle Daten) <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0415$ ; $wR_2 = 0,1076$
Restelektronendichten min. / max. $\Delta\rho$ [ $10^{-6}$ e·pm <sup>-3</sup> ]	-1,038 / 1,821

<sup>a</sup> Definition der Gütefaktoren  $R_1$ ,  $wR_2$  und GooF nach [69].

### 6.3.3.2 Strukturbeschreibung

$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2,  $Z = 2$ ). Abbildung 6.17 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur.



**Abbildung 6.17:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet.

Das Gadoliniumkation ist in Form eines verzerrt quadratischen Antiprismas von acht Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 6.18). Alle diese Sauerstoffatome stammen von Carboxylatgruppen. Die Gadolinium–Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 236,7 und 248,3 pm (vgl. Tabelle 6.10).

Die  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen sind, wie in Abbildung 6.19 zu sehen, über einen  $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{O}'$ -Verknüpfungsmodus zu Ketten verbunden. An dieser Verbrückung sind

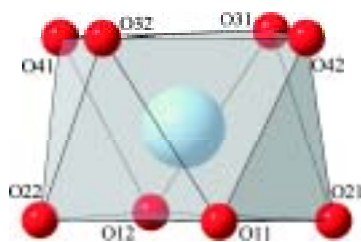


**Tabelle 6.10:** Ausgewählte interatomare Abstände in pm mit Standardabweichungen für  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ .

Abstand			Abstand		
Gd1	-O11	240,1(4)	Gd1	-Gd1 <sup>a</sup>	450,5(2)
	-O12	241,4(4)		-Gd1 <sup>b</sup>	458,9(2)
	-O21	248,3(4)			
	-O22	236,7(4)	N1	-O21	307,5(3)
	-O31	246,8(4)		-O31	297,9(4)
	-O32	236,8(4)			
	-O41	237,1(4)			
	-O42	239,0(4)			

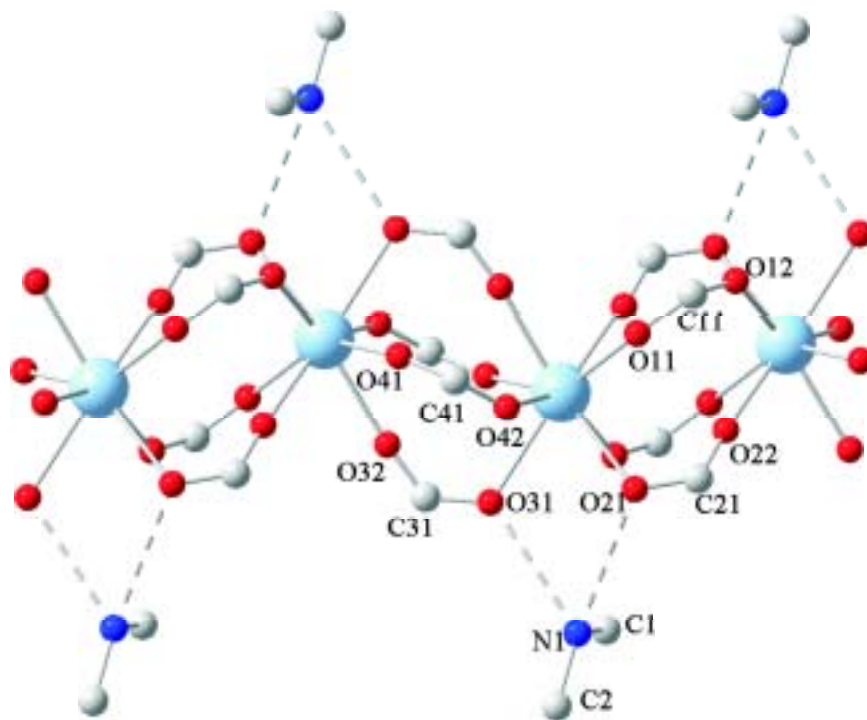
Symmetrietransformationen zur Erzeugung der äquivalenten

Atome: <sup>a</sup> $-x+1, -y, -z+1$ ; <sup>b</sup> $-x, -y, -z+1$

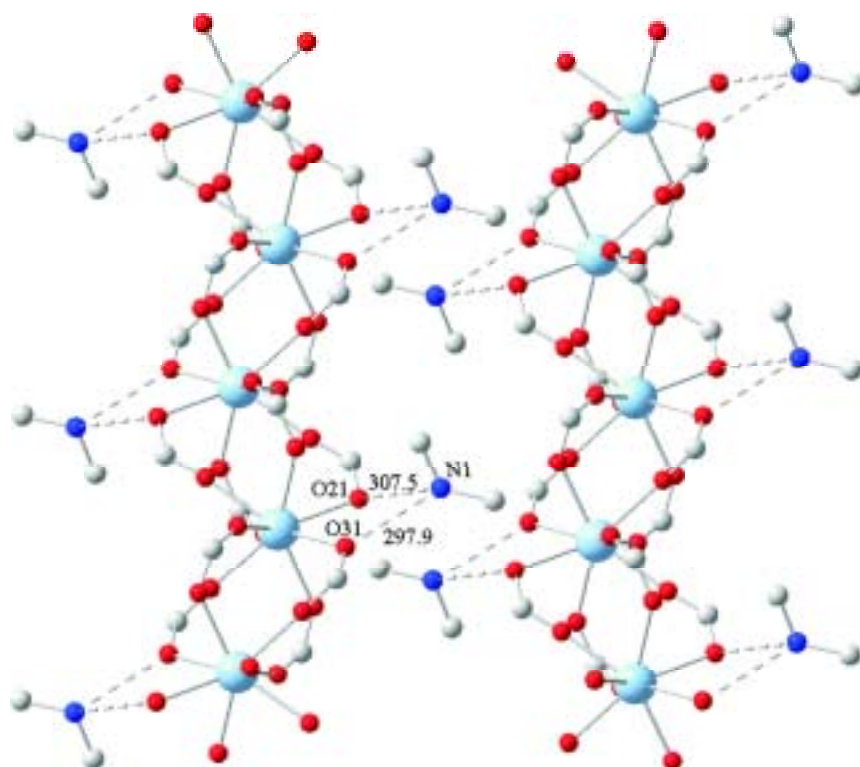
**Abbildung 6.18:** Koordination um  $\text{Gd}^{3+}$  in  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ .

vier Carboxylatgruppen beteiligt. Es treten zwei sehr ähnliche  $\text{Gd}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$ -Abstände auf (450,5 und 458,9 pm; vgl. Tabelle 6.10).

Das Dimethylammoniumkation ist, wie in Abbildung 6.20 zu sehen, durch Wasserstoffbrückenbindungen an zwei Sauerstoffatomen zweier Carboxylatgruppen gebunden (vgl. Tab. 6.10).



**Abbildung 6.19:** Molekulare Struktur von  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ ; nur Gd-Atome, Carboxylatgruppen und Dimethylammoniumkationen sind abgebildet. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien wiedergegeben.



**Abbildung 6.20:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ . Zur besseren Übersicht sind die  $\text{CCH}_2\text{H}$ -Gruppen und die Wasserstoffatome der Dimethylammoniumkationen nicht wiedergegeben. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien dargestellt.

### 6.3.4 $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$

#### 6.3.4.1 Einkristallstrukturanalyse

Unter der Voraussetzung, dass die Verbindung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert, wurden 15413 gemessene zu 3971 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt und für die anschließende Strukturrechnung verwendet.

Die gewählte zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{1}$  erwies sich im Laufe der Strukturverfeinerung als richtig. Der interne  $R$ -Wert  $R_{int}$ , der die Güte der Datensätze beschreibt, betrug nach semiempirischer Absorptionskorrektur (multi-scan) 6,59 % [80]. Die Verfeinerung führte unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome zu  $R_1 = 4,63$  % und  $wR_2 = 11,27$  %. Detaillierte Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 6.11 zu finden. Die Atomlagen, äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\text{äq}}$  bzw. isotropen Auslenkungsparameter  $U_{iso}$  für Wasserstoffatome und anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  sind in Anhang B (Seite 158 - 159) wiedergegeben.

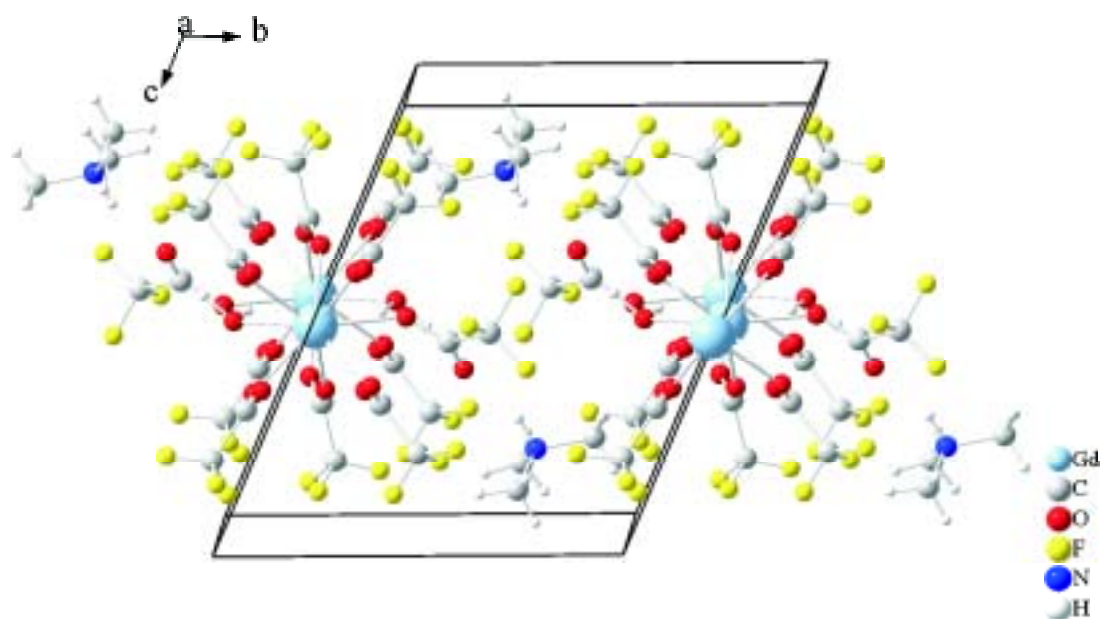
**Tabelle 6.11:** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
 $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .

$((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$	
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe, Formeleinheiten $Z$	$P\bar{1}$ (Nr. 2), 2
Gitterparameter (293 K) [pm, °]	a = 965,1(1) b = 1028,6(1) c = 1271,3(2) $\alpha$ = 111,83(2) $\beta$ = 111,33(2) $\gamma$ = 90,44(2)
Volumen der Elementarzelle [ $10^6$ pm <sup>3</sup> ]	1076,3(2)
röntgenographische Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	2,121
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3,227
F(000)	658
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0,15 × 0,22 × 0,26
Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda$ = 71,073 pm)
Winkelbereich der Datensammlung	2,16° bis 26,09°
hkl-Bereich	$-11 \leq h \leq 11$ ; $-12 \leq k \leq 12$ ; $-15 \leq l \leq 15$
Zahl der gemessenen Reflexe	15413
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3971
beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	3562
Interner $R$ -Wert	0,0659
verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [76], SHELXL-97 [69], Win GX [75], MULTISCAN [80]
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	318
GooF <sup>a</sup>	1,083
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0399$ ; $wR_2 = 0,1036$
$R$ -Werte (alle Daten) <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0463$ ; $wR_2 = 0,1127$
Restelektronendichten min. / max. $\Delta\rho$ [ $10^{-6}$ e·pm <sup>-3</sup> ]	-1,164 / 1,543

<sup>a</sup> Definition der Gütefaktoren  $R_1$ ,  $wR_2$  und GooF nach [69].

### 6.3.4.2 Strukturbeschreibung

Für die Verbindung  $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$  resultiert aus den Verfeinerungsrechnungen ein Strukturmodell, das nachfolgend beschrieben wird. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$  ist in Abbildung 6.21 dargestellt.



**Abbildung 6.21:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet.

Das Gadoliniumkation ist in Form eines verzerrt zweifach überkappten trigonalen Prismas von acht Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 6.22). Sieben dieser Sauerstoffatome stammen von Carboxylatgruppen, eins von einem Wassermolekül. Die Gadolinium–Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 232,6 und 246,8 pm (vgl. Tabelle 6.12).

Das Hauptstrukturmotiv ist eine in Richtung der a-Achse laufende Kette des Typs  $[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ . In dieser Kette treten zwei Verknüpfungsmodi auf: zum

**Tabelle 6.12:** Ausgewählte interatomare Abstände in pm mit Standardabweichungen für  $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .

		Abstand			Abstand
Gd1	-O11	235,7(5)	Gd1	-Gd1 <sup>a</sup>	456,0(5)
	-O12	234,4(5)		-Gd1 <sup>b</sup>	510,5(5)
	-O21	232,6(4)			
	-O22	241,5(5)	N1	-O42	273,6(4)
	-O31	238,0(5)			
	-O32	238,9(4)			
	-O41	242,8(4)			
	-O1W	246,8(5)			

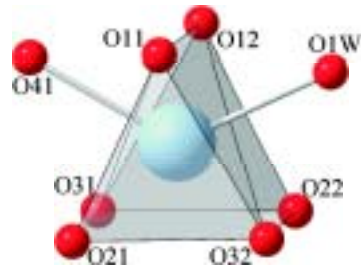
Symmetrietransformationen zur Erzeugung der äquivalenten

Atome: <sup>a</sup>-x+1, -y, -z+1; <sup>b</sup>-x, -y, -z+1

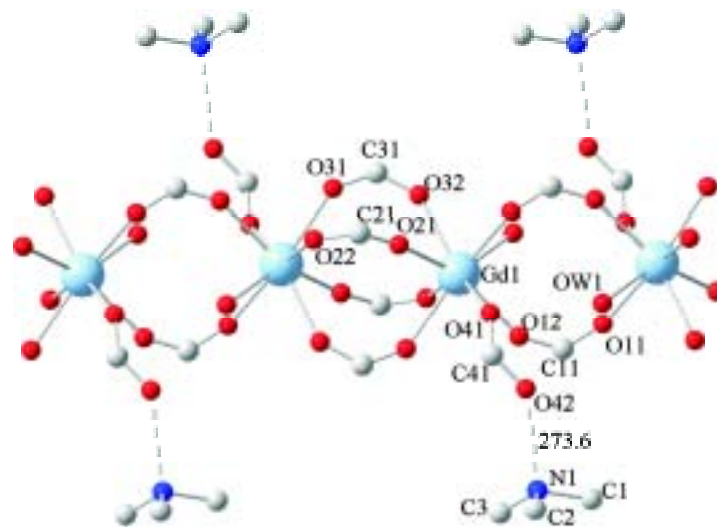
einen der  $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O:\kappa^1 O'$ -Verknüpfungsmodus, zum anderen der monodentale.

Da die  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen einmal über vier und einmal nur über zwei Carboxylatgruppen zu Ketten verbrückt sind, treten zwei verschiedene  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstände auf (vgl. Tab. 6.12). Der eine beträgt 456,0 pm (vier Carboxylatgruppen), der andere 510,5 pm (zwei Carboxylatgruppen). Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 6.23 wiedergegeben.

Das Trimethylammoniumkation ist, wie in Abbildung 6.23 zu sehen, durch eine Wasserstoffbrückenbindung an dem nicht koordinierten Sauerstoffatom der monodentalen Carboxylatgruppe gebunden (vgl. Tab. 6.12).



**Abbildung 6.22:** Koordination um  $\text{Gd}^{3+}$  in  $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .



**Abbildung 6.23:** Molekulare Struktur von  $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ; nur Gd-Atome, Carboxylatgruppen und Trimethylammoniumkationen sind abgebildet. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien wiedergegeben.



### 6.3.5 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO}$ $\cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$

#### 6.3.5.1 Einkristallstrukturanalyse

Unter der Voraussetzung, dass die Verbindung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert, wurden 24750 gemessene zu 6361 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt und für die anschließende Strukturrechnung verwendet.

Die Wasserstoffatomlagen wurden an O1W, O2W, O3W und C1 unter Vorgabe idealisierter Abstände und Winkel festgelegt und isotrop verfeinert. An N1 und O52 konnten keine Wasserstoffatomlagen befriedigend verfeinert werden.

Die gewählte zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{1}$  erwies sich im Laufe der Strukturverfeinerung als richtig. Der interne  $R$ -Wert  $R_{int}$ , der die Güte der Datensätze beschreibt, betrug 6,39 %. Die Verfeinerung führte unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome zu  $R_1 = 6,43$  % und  $wR_2 = 10,13$  %. Detaillierte Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 6.13 zu finden. Die Atomlagen, äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\bar{a}q}$  bzw. isotropen Auslenkungsparameter  $U_{iso}$  für Wasserstoffatome und anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  sind in Anhang B (Seite 160 - 162) wiedergegeben.

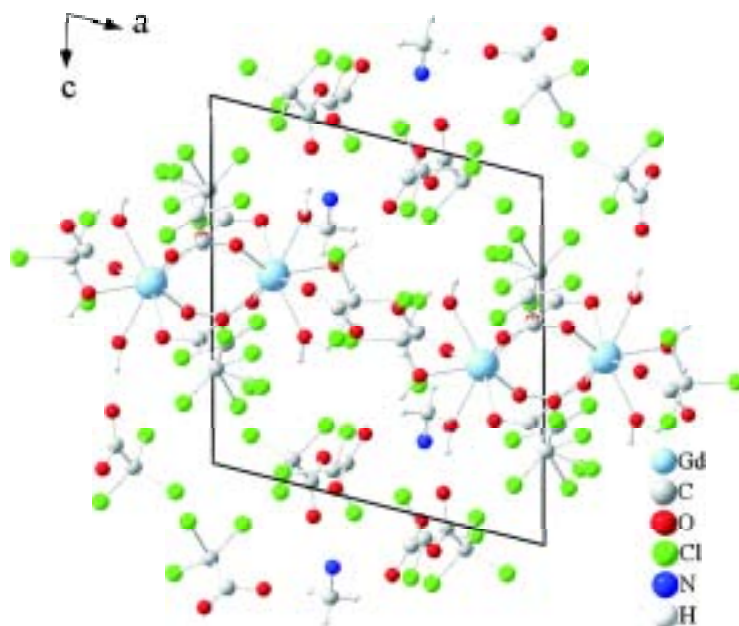
**Tabelle 6.13:** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ .

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$	
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe, Formeleinheiten $Z$	$P\bar{1}$ (Nr. 2), 2
Gitterparameter (293 K) [pm, °]	a = 1167,8(2) b = 1205,9(2) c = 1380,5(2) $\alpha$ = 66,67(2) $\beta$ = 75,99(2) $\gamma$ = 87,91(2)
Volumen der Elementarzelle [ $10^6$ pm <sup>3</sup> ]	1728,2(5)
röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	2,010
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3,129
F(000)	998
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0,07 × 0,22 × 0,42
Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda$ = 71,073 pm)
Winkelbereich der Datensammlung	2,12° bis 26,22°
hkl-Bereich	-14 ≤ h ≤ 14; -14 ≤ k ≤ 14; -17 ≤ l ≤ 16
Zahl der gemessenen Reflexe	24750
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	6361
beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	4645
Interner $R$ -Wert	0,0639
verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [76], SHELXL-97 [69], Win GX [75]
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	414
GooF <sup>a</sup>	0,894
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0423$ ; $wR_2 = 0,0932$
$R$ -Werte (alle Daten) <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0643$ ; $wR_2 = 0,1013$
Restelektronendichten min. / max. $\Delta\rho$ [ $10^{-6}$ e·pm <sup>-3</sup> ]	-1,553 / 1,266

<sup>a</sup> Definition der Gütefaktoren  $R_1$ ,  $wR_2$  und GooF nach [69].

## 6.3.5.2 Strukturbeschreibung

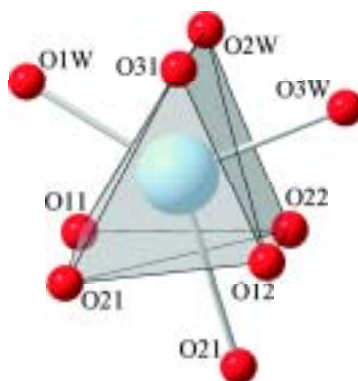
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2,  $Z = 2$ ). Abbildung 6.24 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur.



**Abbildung 6.24:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet.

In dieser Struktur wird das  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion von neun Sauerstoffatomen in Form eines verzerrt dreifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert (vgl. Abb. 6.25). Sechs dieser Sauerstoffatome stammen von Carboxylatgruppen ( $\text{Gd}^{3+}$ -O-Abstand zwischen 233,3 und 290,8 pm; vgl. Tab. 6.14), drei von Wassermolekülen (239,3 bis 248,2 pm; vgl. Tab. 6.14).

Bei dem strukturbestimmenden Element handelt es sich um dimere Einheiten von  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen (vgl. Abbildung 6.26), die sowohl durch einen  $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{O}'$ -, als auch durch einen  $\mu_2\text{O}:\kappa^2\text{O},\text{O}'$ -Verknüpfungsmodus über insgesamt



**Abbildung 6.25:** Koordination um  $\text{Gd}^{3+}$  in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ .

vier Carboxylatgruppen miteinander verbrückt sind ( $\text{Gd}^{3+}$ – $\text{Gd}^{3+}$ -Abstand 420,2 pm; vgl. Tabelle 6.14). Hierbei weisen jeweils zwei Carboxylatgruppen den gleichen Verknüpfungsmodus auf. Eine Carboxylatgruppe wirkt nicht verbrückend, sondern ist monodentat am  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion gebunden (Abb. 6.26).

Die dimeren Einheiten in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$  werden, wie in Abbildung 6.27 gezeigt, über ein Wasserstoffbrückensystem zu einer Kettenstruktur verbunden, an dem zwei weitere Carboxylatgruppen beteiligt sind.

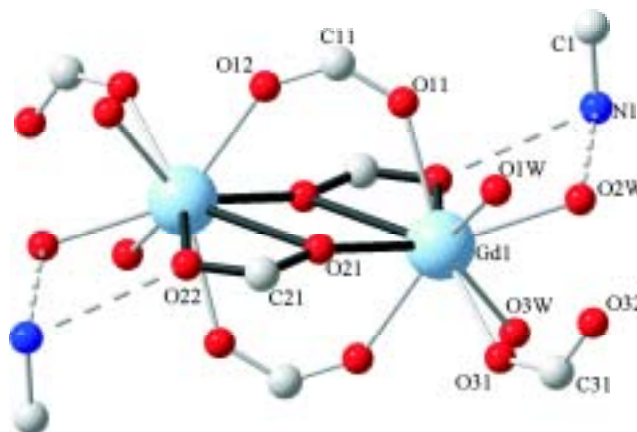
Aufgrund der Ladungsneutralität muss eine der fünf in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$  vorkommenden Carboxylatgruppen protoniert sein. Da ein deutlicher Abstandsunterschied zwischen den O–C–O-Atomen der Carboxylatgruppe fünf besteht (119,0 bzw. 129,6 pm; vgl. Tab. 6.14), müsste diese Carboxylatgruppe protoniert vorliegen.

**Tabelle 6.14:** Ausgewählte interatomare Abstände in pm mit Standardabweichungen für  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ .

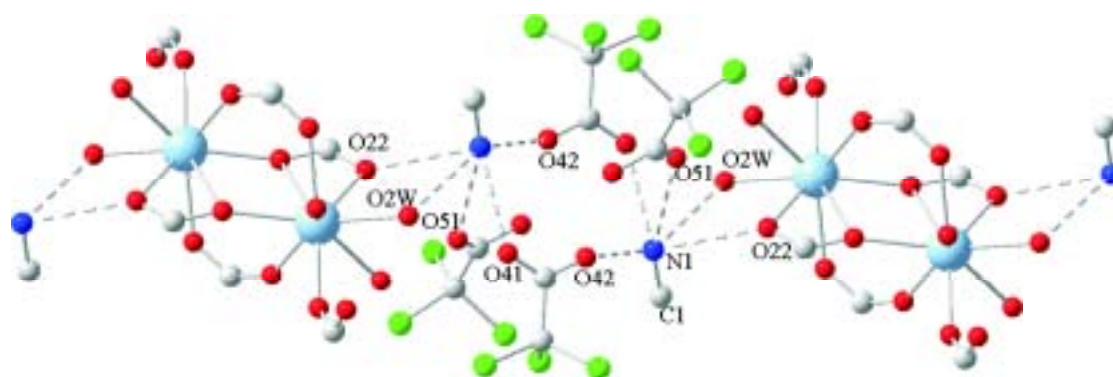
Abstand			Abstand			Abstand		
Gd1	-O11 <sup>a</sup>	238,3(4)	Gd1	-Gd1 <sup>c</sup>	420,2(3)	C11	-O11	124,2(7)
	-O12 <sup>b</sup>	237,2(4)					-O12	123,5(7)
	-O21	290,8(4)	N1	-O22 <sup>d</sup>	294,4(3)	C21	-O21	123,8(8)
	-O21 <sup>c</sup>	239,5(5)		-O41 <sup>e</sup>	294,7(3)		-O22	124,0(7)
	-O22	247,4(4)		-O42	280,0(1)	C31	-O31	123,7(7)
	-O31	233,3(4)					-O32	122,3(7)
	-O2W	239,3(4)	N1	-O51 <sup>f</sup>	306,6(3)	C41	-O41	122,0(9)
	-O1W	243,3(4)		-O2W <sup>d</sup>	311,4(2)		-O42	124,7(9)
	-O3W	248,2(5)				C51	-O51	119,0(8)
							-O52	129,6(9)

Symmetrietransformationen zur Erzeugung der äquivalenten

Atome: <sup>a</sup> $x+1, y, z+1$ ; <sup>b</sup> $-x+1, -y+2, -z+1$ ; <sup>c</sup> $-x+2, -y+2, -z+1$ ; <sup>d</sup> $x, y, z-1$ ; <sup>e</sup> $-x+1, -y+2, -z$ ; <sup>f</sup> $x, y-1, z$



**Abbildung 6.26:** Dimere Einheit in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ ; nur Gd-Atome, Carboxylatgruppen und Methylammoniumkationen sind abgebildet. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien wiedergegeben.



**Abbildung 6.27:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ . Zur besseren Übersicht sind die  $\text{CCl}_2\text{H}$ -Gruppen und die Wasserstoffatome der Methylammoniumkationen nicht wiedergegeben. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien dargestellt.

### 6.3.6 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$

#### 6.3.6.1 Einkristallstrukturanalyse

Unter der Voraussetzung, dass die Verbindung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisiert, wurden 37780 gemessene zu 5072 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt und für die anschließende Strukturrechnung verwendet.

Die gewählte zentrosymmetrische Raumgruppe  $P2_1/c$  erwies sich im Laufe der Strukturverfeinerung als richtig. Der interne  $R$ -Wert  $R_{int}$ , der die Güte der Datensätze beschreibt, betrug nach numerischer Absorptionskorrektur 7,20 % [78]. Die Verfeinerung führte unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome zu  $R_1 = 5,31$  % und  $wR_2 = 12,96$  %. Detaillierte Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 6.15 zu finden. Die Atomlagen, äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\text{äq}}$  bzw. isotropen Auslenkungsparameter  $U_{iso}$  für Wasserstoffatome und anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  sind in Anhang B (Seite 163 - 165) wiedergegeben.

**Tabelle 6.15:** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .

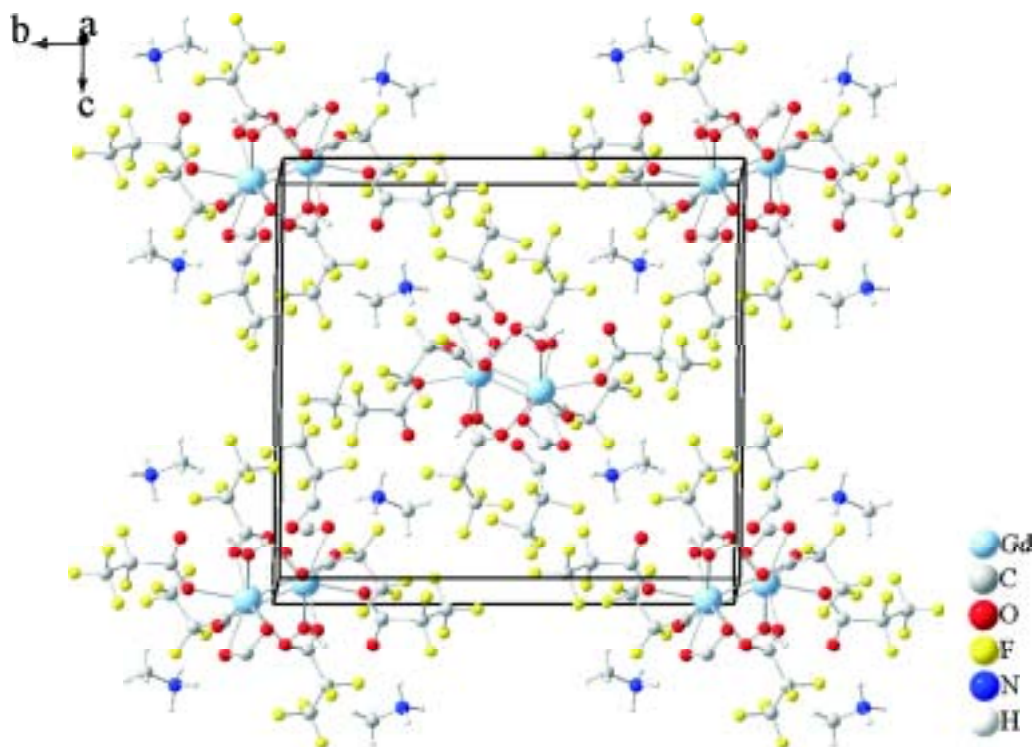
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Formeleinheiten $Z$	$P2_1/c$ (Nr. 14), 4
Gitterparameter (293 K) [pm, °]	$a = 968,1(2)$ $b = 1767,4(3)$ $c = 1715,7(3)$ $\beta = 115,83(2)$
Volumen der Elementarzelle [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	2642,2(8)
röntgenographische Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	2,161
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2,694
F(000)	1636
Kristallabmessungen [ $\text{mm}^3$ ]	$0,30 \times 0,44 \times 0,48$
Wellenlänge	Mo- $K_\alpha$ ( $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ )
Winkelbereich der Datensammlung	$2,30^\circ$ bis $26,16^\circ$
hkl-Bereich	$-11 \leq h \leq 11$ ; $-21 \leq k \leq 21$ ; $-20 \leq l \leq 20$
Zahl der gemessenen Reflexe	37780
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	5072
beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	4132
Interner $R$ -Wert	0,0720
verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [76], SHELXL-97 [69], X-Red [79], X-Shape [78], Win GX [75]
Absorptionskorrektur	numerisch
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	412
GooF <sup>a</sup>	1,068
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0431$ ; $wR_2 = 0,1163$
$R$ -Werte (alle Daten) <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0531$ ; $wR_2 = 0,1296$
Restelektronendichten	$-1,024 / 1,277$
min. / max. $\Delta\rho$ [ $10^{-6} \text{ e}\cdot\text{pm}^{-3}$ ]	

<sup>a</sup> Definition der Gütefaktoren  $R_1$ ,  $wR_2$  und GooF nach [69].



## 6.3.6.2 Strukturbeschreibung

Aus den Verfeinerungsrechnungen für  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$  resultiert ein Strukturmodell, das nachfolgend beschrieben wird. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 6.28 dargestellt.



**Abbildung 6.28:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet.

Das  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$  ist in Form eines verzerrt quadratischen Antiprismas von acht Sauerstoffatomen koordiniert (vgl. Abb. 6.29), wobei sieben Sauerstoffatome von Carboxylatgruppen ( $\text{Gd}^{3+}$ -O-Abstände zwischen 232,2 und 250,3 pm) und eins von einem Wassermolekül ( $\text{Gd}^{3+}$ -O-Abstand 238,5 pm) stammen (vgl. Tab. 6.16). Bei dem strukturbestimmenden Element handelt es sich um dimere Einheiten von  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen (vgl. Abbildung 6.30), die durch einen

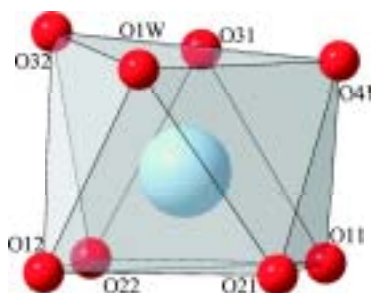
**Tabelle 6.16:** Ausgewählte interatomare Abstände in pm mit Standardabweichungen für  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .

Abstand			Abstand		
Gd1	-O11	243,1(4)	Gd1	-Gd1 <sup>a</sup>	451,6(2)
	-O12 <sup>a</sup>	233,9(4)			
	-O21	232,2(5)	N1	-O11	305,3(3)
	-O22	237,3(4)		-O31	279,8(1)
	-O31	249,2(5)		-O42 <sup>b</sup>	277,1(1)
	-O32	250,3(4)			
	-O41	237,1(4)			
	-O1W	238,5(5)			

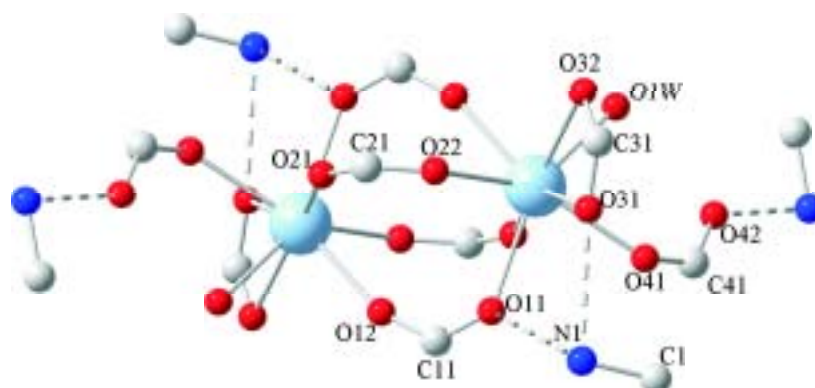
Symmetrietransformationen zur Erzeugung der äquivalenten

Atome:<sup>a</sup>-x+1, -y+1, -z+1; <sup>b</sup>-x, -y- $\frac{1}{2}$ , z- $\frac{1}{2}$ 

$\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O:\kappa^1 O'$ -Verknüpfungsmodus über vier Carboxylatgruppen miteinander verbrückt sind ( $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstand 451,6 pm; vgl. Tabelle 6.16). Zwei weitere Carboxylatgruppen sind in der Struktur vorhanden. Beide wirken nicht verbrückend. Eine ist monodental, die andere chelatartig am  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion gebunden (Abb. 6.30).

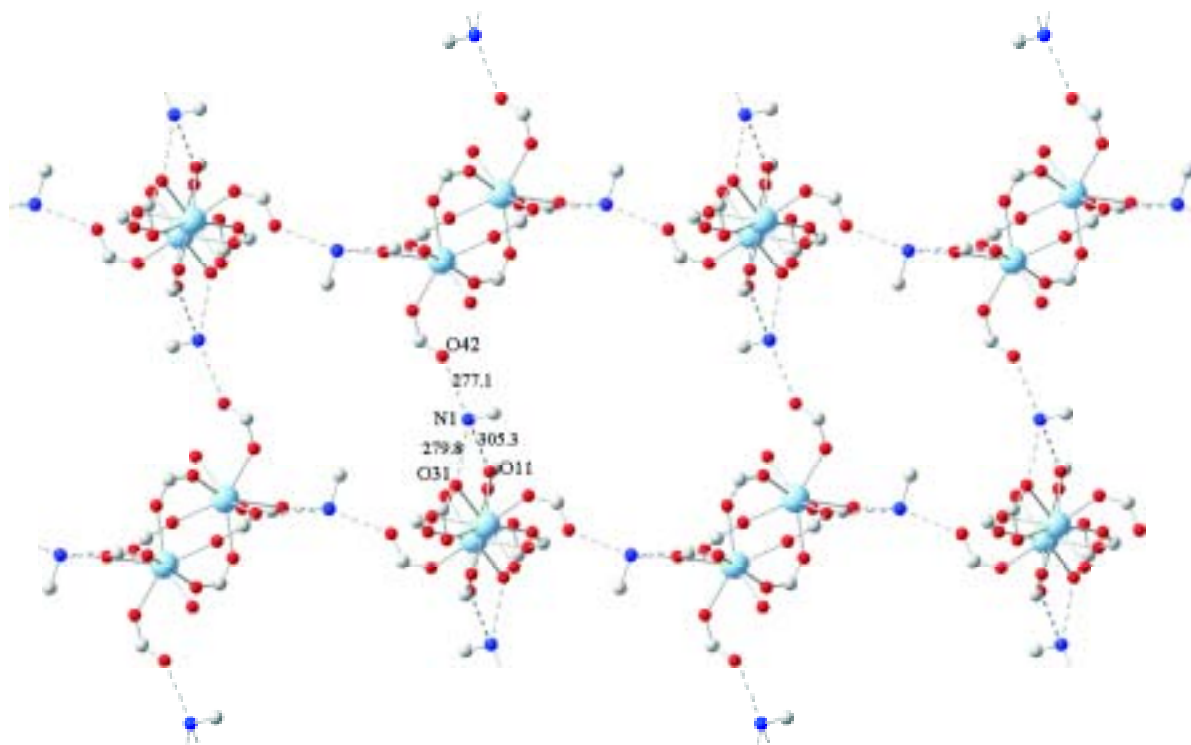
**Abbildung 6.29:** Koordination um  $\text{Gd}^{3+}$  in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .

Das Methylammoniumkation ist über Wasserstoffbrückenbindungen an dem nicht koordinierten Sauerstoffatom der monodentalen und an jeweils einem Sauerstoff-



**Abbildung 6.30:** Dimere Einheit in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht wiedergegeben.

Atom der chelatartigen und einer verbrückenden Carboxylatgruppe gebunden. Hieraus ergibt sich die in Abbildung 6.31 gezeigte über Wasserstoffbrücken gebundene Schichtstruktur.



**Abbildung 6.31:** Ausschnitt aus der über Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Schichtstruktur von  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . Zur besseren Übersicht sind die  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ -Gruppen und die Wasserstoffatome der Methylammoniumkationen nicht wiedergegeben. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien dargestellt.

### 6.3.7 $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$

#### 6.3.7.1 Einkristallstrukturanalyse

Unter der Voraussetzung, dass die Verbindung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisiert, wurden 43215 gemessene zu 5927 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt und für die anschließende Strukturrechnung verwendet.

Die gewählte zentrosymmetrische Raumgruppe  $P2_1/c$  erwies sich im Laufe der Strukturverfeinerung als richtig. Der interne  $R$ -Wert  $R_{int}$ , der die Güte der Datensätze beschreibt, betrug nach numerischer Absorptionskorrektur 5,30 % [78]. Die Verfeinerung führte unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome zu  $R_1 = 7,16$  % und  $wR_2 = 11,72$  %. Detaillierte Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 6.17 zu finden. Die Atomlagen, äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\text{äq}}$  bzw. isotropen Auslenkungsparameter  $U_{iso}$  für Wasserstoffatome und anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  sind in Anhang B (Seite 166 - 168) wiedergegeben.

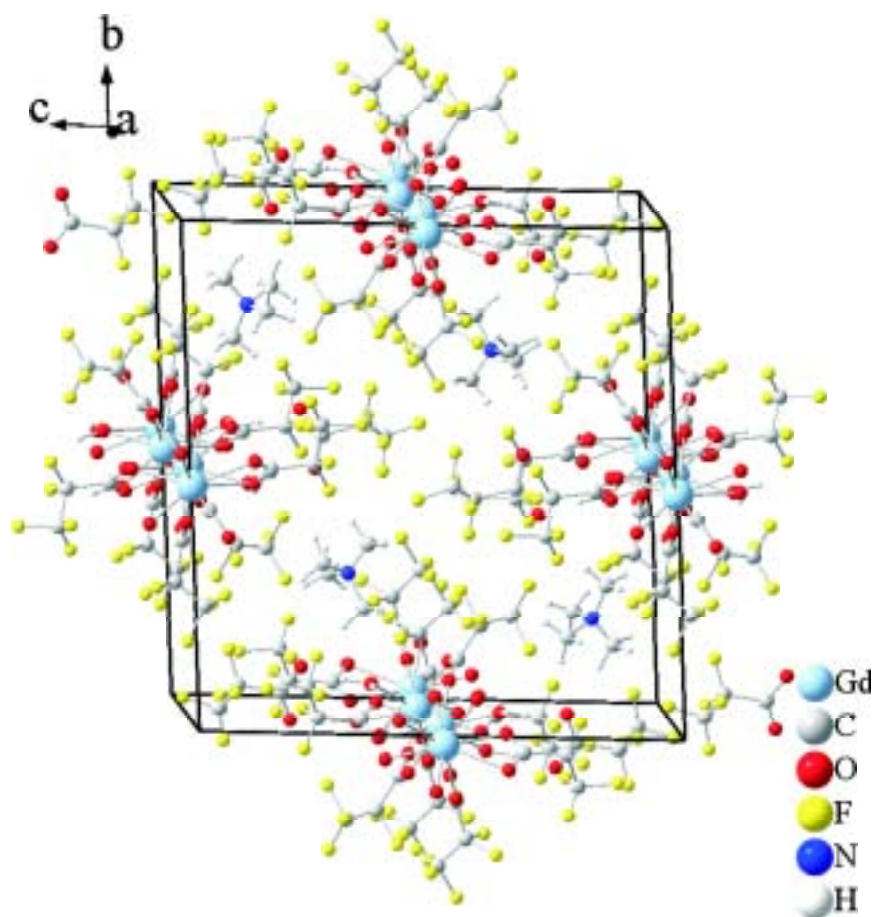
**Tabelle 6.17:** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von

$((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Formeleinheiten $Z$	$P2_1/c$ (Nr. 14), 4
Gitterparameter (293 K) [pm, °]	a = 994,9(2) b = 1847,9(4) c = 1870,8(3) $\beta = 117,77(2)$
Volumen der Elementarzelle [ $10^6$ pm <sup>3</sup> ]	3043(1)
röntgenographische Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	2,007
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2,349
F(000)	1772
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	$0,26 \times 0,44 \times 1,11$
Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71,073$ pm)
Winkelbereich der Datensammlung	2,33° bis 26,17°
hkl-Bereich	$-12 \leq h \leq 12; -22 \leq k \leq 22; -23 \leq l \leq 23$
Zahl der gemessenen Reflexe	43215
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	5927
beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	3704
Interner $R$ -Wert	0,0530
verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [76], SHELXL-97 [69], X-Red [79], X-Shape [78], Win GX [75]
Absorptionskorrektur	numerisch
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	461
GooF <sup>a</sup>	1,019
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0424; wR_2 = 0,1071$
$R$ -Werte (alle Daten) <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0716; wR_2 = 0,1172$
Restelektronendichten	-0,597 / 0,536
min. / max. $\Delta\rho$ [ $10^{-6}$ e $\cdot$ pm <sup>-3</sup> ]	

<sup>a</sup> Definition der Gütefaktoren  $R_1$ ,  $wR_2$  und GooF nach [69].

## 6.3.7.2 Strukturbeschreibung

Aus den Verfeinerungsrechnungen für  $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$  resultiert ein Strukturmodell, das nachfolgend beschrieben wird. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 6.32 dargestellt.



**Abbildung 6.32:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet.

In dieser Struktur wird das  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion achtfach von Sauerstoffatomen in Form eines verzerrt quadratischen Antiprismas koordiniert (vgl. Abb. 6.33). Sechs Sauerstoffatome stammen von Carboxylatgruppen ( $\text{Gd}^{3+}$ -O-Abstände liegen zwischen

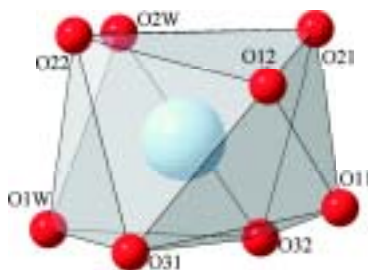
**Tabelle 6.18:** Ausgewählte interatomare Abstände in pm mit Standardabweichungen für  $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$ .

Abstand			Abstand		
Gd1	-O11	253,6(4)	Gd1	-Gd1 <sup>a</sup>	494,0(8)
	-O12	254,6(4)		-Gd1 <sup>b</sup>	503,4(7)
	-O21	238,5(4)			
	-O22	229,6(4)	O1W	-O41 <sup>a</sup>	262,1(4)
	-O31	238,3(5)		-O11 <sup>a</sup>	284,4(8)
	-O32	229,6(5)			
	-O1W	238,9(4)	O2W	-O42 <sup>a</sup>	259,7(1)
	-O2W	237,9(4)		-O12 <sup>b</sup>	288,4(8)

Symmetrietransformationen zur Erzeugung der äquivalenten

Atome: <sup>a</sup> $-x, -y, -z+1$ ; <sup>b</sup> $-x+1, -y, -z+1$

229,6 und 254,6 pm; vgl. Tab. 6.18), zwei von Wassermolekülen ( $\text{Gd}^{3+}$ -O-Abstände 237,9 und 238,9 pm; vgl. Tab. 6.18).



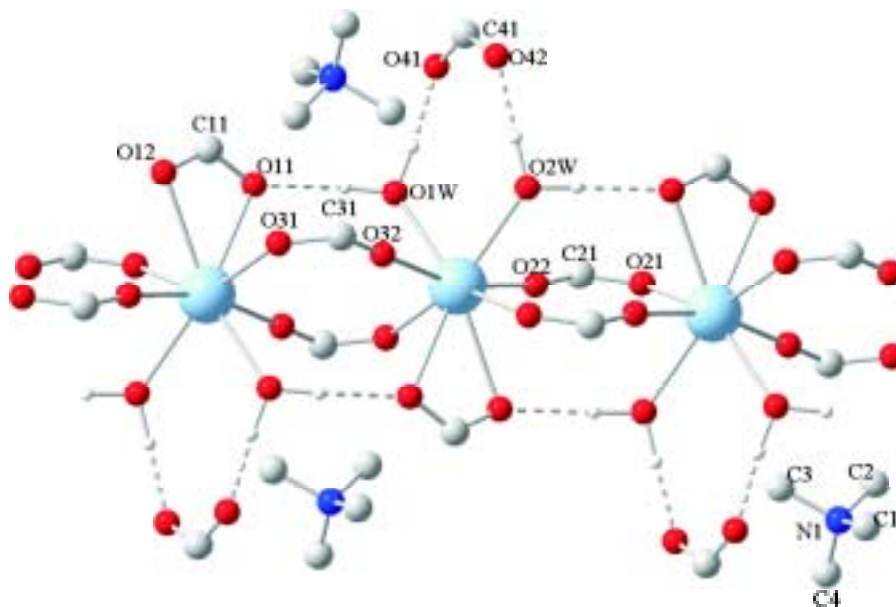
**Abbildung 6.33:** Koordination um  $\text{Gd}^{3+}$  in



Das Hauptstrukturmotiv ist eine in Richtung  $[100]$  laufende Kette des Typs  $[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ . In dieser Kette sind die  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen durch einen  $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O:\kappa^1 O'$ -Verknüpfungsmodus über jeweils zwei Carboxylatgruppen miteinander verbrückt. Aus dieser Verbrückung resultieren zwei nahezu gleiche  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstände (494,0 und 503,4 pm; vgl. Tab. 6.18). Neben diesen über



Carboxylatgruppen gebildeten Verbrückungen sind noch weitere Verbrückungen zwischen den  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen vorhanden. Hierbei handelt es sich um ein über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengesetztes System aus Wassermolekülen und chelatartig gebundenen Carboxylatgruppen (vgl. Abb. 6.34).



**Abbildung 6.34:** Kettenstruktur von  $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$ ; nur Gd-Atome, Carboxylatgruppen, Wassermoleküle und Tetramethylammoniumkationen sind abgebildet.

Eine weitere Carboxylatgruppe ist vorhanden, diese koordiniert jedoch nicht an das Gadoliniumion, sondern ist, wie der Abbildung 6.34 zu entnehmen, über Wasserstoffbrückenbindungen an die am  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion koordinierten Wassermoleküle gebunden (O–O-Abstände 259,7 und 262,1 pm; vgl. Tab. 6.18).

Wie zu erwarten sind keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Stickstoffatom des Tetramethylammoniumkations und einem Sauerstoffatom zu finden.

### 6.3.8 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$

#### 6.3.8.1 Einkristallstrukturanalyse

Unter der Voraussetzung, dass die Verbindung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisiert, wurden 39025 gemessene zu 5435 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt und für die anschließende Strukturrechnung verwendet.

Die gewählte zentrosymmetrische Raumgruppe  $P2_1/c$  erwies sich im Laufe der Strukturverfeinerung als richtig. Der interne  $R$ -Wert  $R_{int}$ , der die Güte der Datensätze beschreibt, betrug nach numerischer Absorptionskorrektur 9,80 % [78]. Die Verfeinerung führte unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome zu  $R_1 = 5,15$  % und  $wR_2 = 12,38$  %. Detaillierte Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 6.19 zu finden. Die Atomlagen, äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\bar{a}q}$  bzw. isotropen Auslenkungsparameter  $U_{iso}$  für Wasserstoffatome und anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  sind in Anhang B (Seite 169 - 171) wiedergegeben.

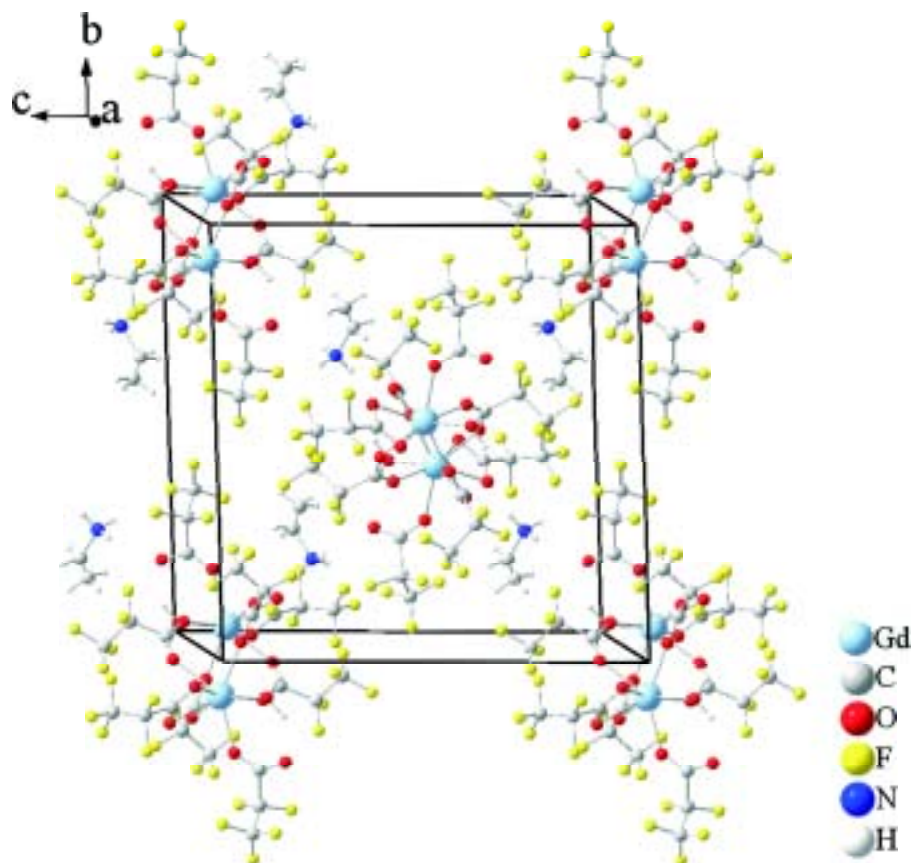
**Tabelle 6.19:** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Formeleinheiten $Z$	$P2_1/c$ (Nr. 14), 4
Gitterparameter (293 K) [pm, °]	$a = 980,6(3)$ $b = 1762,4(3)$ $c = 1757,4(4)$ $\beta = 115,78(3)$
Volumen der Elementarzelle [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	2734(1)
röntgenographische Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	2,121
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2,605
F(000)	1668
Kristallabmessungen [ $\text{mm}^3$ ]	$0,56 \times 0,67 \times 0,74$
Wellenlänge	Mo- $K_\alpha$ ( $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ )
Winkelbereich der Datensammlung	$2,31^\circ$ bis $26,19^\circ$
hkl-Bereich	$-12 \leq h \leq 12$ ; $-21 \leq k \leq 21$ ; $-21 \leq l \leq 21$
Zahl der gemessenen Reflexe	39025
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	5435
beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	4456
Interner $R$ -Wert	0,0980
verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [76], SHELXL-97 [69], X-Red [79], X-Shape [78], Win GX [75]
Absorptionskorrektur	numerisch
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	414
GooF <sup>a</sup>	1,035
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0422$ ; $wR_2 = 0,1156$
$R$ -Werte (alle Daten) <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0515$ ; $wR_2 = 0,1238$
Restelektronendichten	
min. / max. $\Delta\rho$ [ $10^{-6} \text{ e}\cdot\text{pm}^{-3}$ ]	$-1,217 / 1,072$

<sup>a</sup> Definition der Gütefaktoren  $R_1$ ,  $wR_2$  und GooF nach [69].

### 6.3.8.2 Strukturbeschreibung

Aus den Verfeinerungsrechnungen für  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$  resultiert ein Strukturmodell, das nachfolgend beschrieben wird. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 6.35 dargestellt.



**Abbildung 6.35:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet.

Das  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion in  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$  ist in Form eines verzerrt quadratischen Antiprismas von acht Sauerstoffatomen koordiniert (vgl. Abb. 6.36), wobei sieben Sauerstoffatome von Carboxylatgruppen ( $\text{Gd}^{3+}$ -O-Abstände zwischen 232,2 und 250,4 pm) und eins von einem Wassermolekül ( $\text{Gd}^{3+}$ -O-

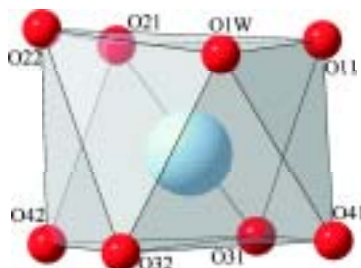
**Tabelle 6.20:** Ausgewählte interatomare Abstände in pm mit Standardabweichungen für  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .

		Abstand			Abstand
Gd1	-O11	235,2(4)	Gd1	-Gd1 <sup>a</sup>	451,8(3)
	-O21	248,7(4)			
	-O22	250,4(4)	N1	-O21 <sup>b</sup>	282,1(2)
	-O31	242,7(4)		-O12	283,5(1)
	-O32	232,2(4)		-O31 <sup>b</sup>	309,1(5)
	-O41	232,7(4)			
	-O42 <sup>a</sup>	237,7(4)			
	-O1W	239,4(4)			

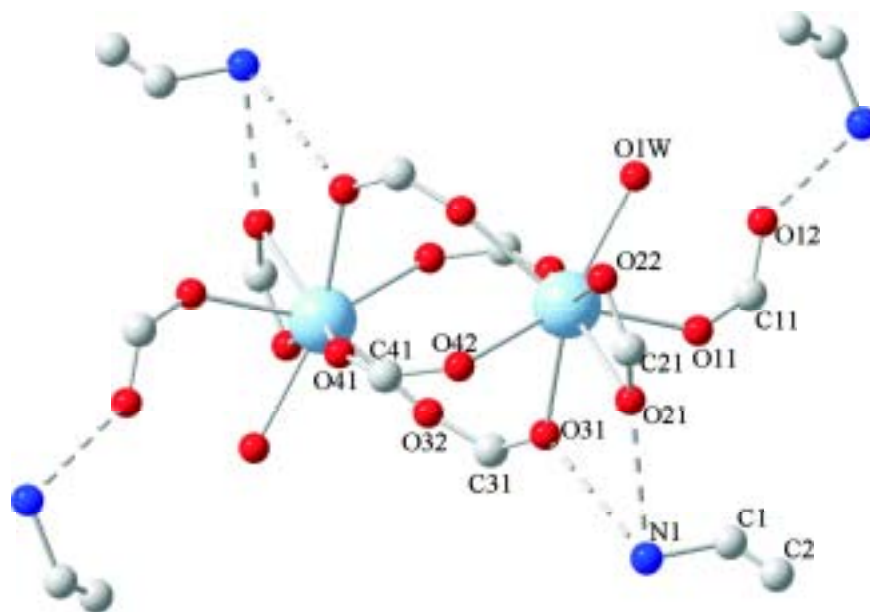
Symmetrietransformationen zur Erzeugung der äquivalenten

$$\text{Atome: } ^a-x, -y+1, -z+1; \quad ^b-x, -y+1\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$$

Abstand 239,4 pm) stammen (vgl. Tab. 6.20). Bei dem strukturbestimmenden Element handelt es sich um dimere Einheiten von  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen (vgl. Abbildung 6.37), die durch einen  $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O:\kappa^1 O'$  Verknüpfungsmodus über vier Carboxylatgruppen verbrückt sind ( $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstand 451,8 pm; vgl. Tabelle 6.20). Zwei weitere Carboxylatgruppen sind in der Struktur vorhanden. Beide wirken nicht verbrückend. Eine ist monodentat, die andere ist chelatartig am  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion gebunden (Abb. 6.37).

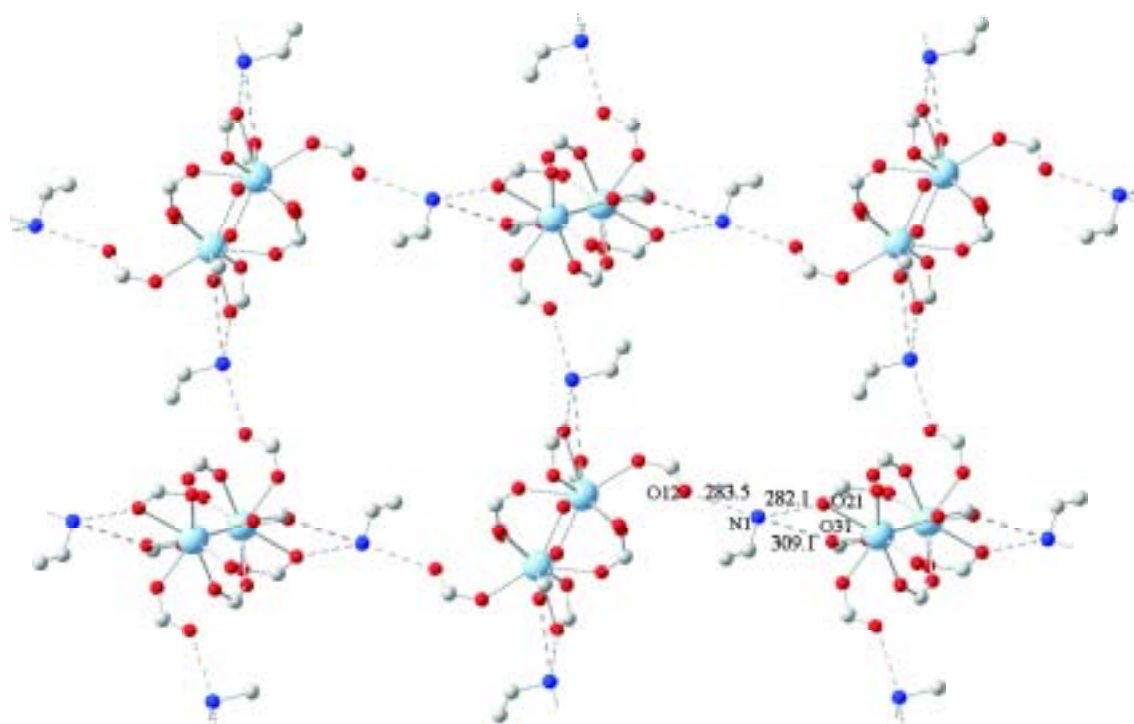
**Abbildung 6.36:** Koordination um  $\text{Gd}^{3+}$  in  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .

Das Ethylammoniumkation ist mit dem nicht koordinierten Sauerstoffatom der



**Abbildung 6.37:** Dimere Einheit in  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome und die  $\text{CF}_3\text{CF}_2$ -Gruppen nicht wiedergegeben.

monodentat und mit jeweils einem Sauerstoffatom der chelatartig und der bidentaten Carboxylatgruppe über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden. Hieraus ergibt sich die in Abbildung 6.38 gezeigte über Wasserstoffbrücken gebundene Schichtstruktur.



**Abbildung 6.38:** Ausschnitt aus der über Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Schichtstruktur von  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . Zur besseren Übersicht sind die  $\text{CF}_3\text{CF}_2$ -Gruppen und die Wasserstoffatome nicht wiedergegeben. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien dargestellt.

## 6.4 Hydroxidhaltige Carboxylate des Gadoliniums

### 6.4.1 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

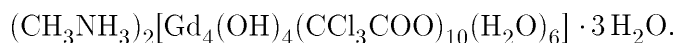
#### 6.4.1.1 Einkristallstrukturanalyse

Unter der Voraussetzung, dass die Verbindung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert, wurden 22263 gemessene zu 11302 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt und für die anschließende Strukturrechnung verwendet.

Für C91 konnten nur die anisotropen Auslenkungsparameter, nicht aber die Lagereparameter frei verfeinert werden. Die Wasserstoffatomlagen an N1, N2, C1 und C2 wurden unter Vorgabe idealisierter Abstände und Winkel festgelegt und isotrop verfeinert. An den Hydroxid- (O1 - O4) und Wassermolekülen (O1W - O9W) konnten keine Wasserstoffatomlagen befriedigend verfeinert werden.

Die gewählte zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{1}$  erwies sich im Laufe der Strukturverfeinerung als richtig. Der interne  $R$ -Wert  $R_{int}$ , der die Güte der Datensätze beschreibt, betrug nach semiempirischer Absorptionskorrektur (multi-scan) 6,94 % [80]. Die Verfeinerung führte unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter zu  $R_1 = 9,89$  % und  $wR_2 = 15,89$  %. Detaillierte Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 6.21 zu finden. Die Atomlagen, äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\text{äq}}$  bzw. isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\text{iso}}$  für Wasserstoffatome und anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  sind in Anhang B (Seite 172 - 174) wiedergegeben.



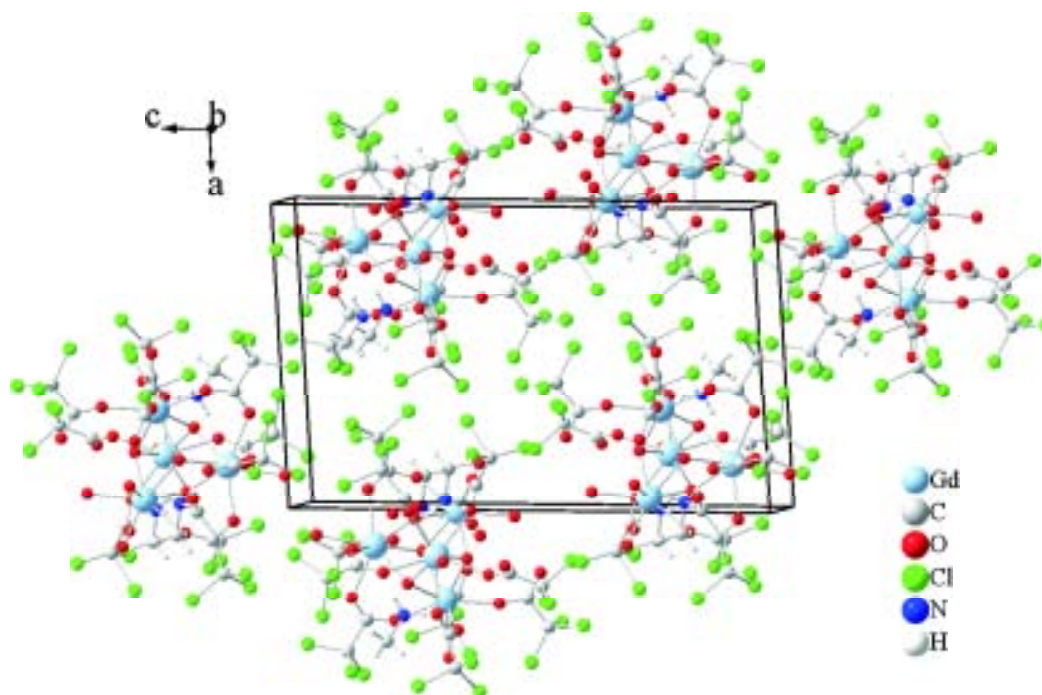
**Tabelle 6.21:** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe, Formeleinheiten $Z$	$P\bar{1}$ (Nr. 2), 2
Gitterparameter (293 K) [pm, °]	a = 1395,8(1) b = 1452,1(1) c = 2035,1(2) $\alpha$ = 89,84(1) $\beta$ = 95,10(1) $\gamma$ = 112,75(1)
Volumen der Elementarzelle [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	3786,5(6)
röntgenographische Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	2,215
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	4,591
F(000)	2376
Kristallabmessungen [ $\text{mm}^3$ ]	0,19 × 0,25 × 0,26
Wellenlänge	Mo-K $_{\alpha}$ ( $\lambda$ = 71,073 pm)
Winkelbereich der Datensammlung	1,72° bis 24,18°
hkl-Bereich	$-15 \leq h \leq 14$ ; $-16 \leq k \leq 16$ ; $-22 \leq l \leq 23$
Zahl der gemessenen Reflexe	22263
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	11302
beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	6952
Interner $R$ -Wert	0,0694
verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [76], SHELXL-97 [69], Win GX [75], MULTISCAN [80]
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	822
GooF <sup>a</sup>	0,885
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0611$ ; $wR_2 = 0,1446$
$R$ -Werte (alle Daten) <sup>a</sup>	$R_1 = 0,0989$ ; $wR_2 = 0,1589$
Restelektronendichten min. / max. $\Delta\rho$ [ $10^{-6} \text{ e}\cdot\text{pm}^{-3}$ ]	-2,468 / 2,172

<sup>a</sup> Definition der Gütefaktoren  $R_1$ ,  $wR_2$  und GooF nach [69].

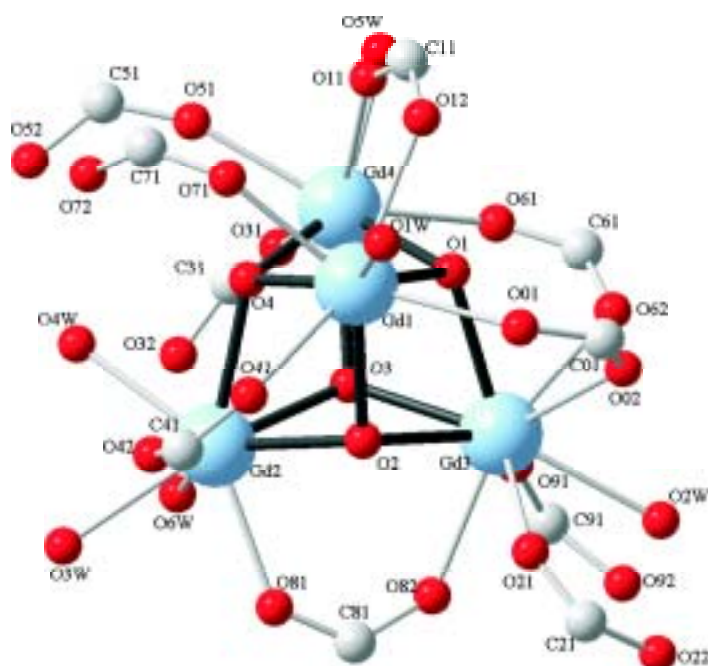
## 6.4.1.2 Strukturbeschreibung

Aus den Verfeinerungsrechnungen für  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  resultiert ein Strukturmodell, das nachfolgend beschrieben wird. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 6.39 dargestellt.

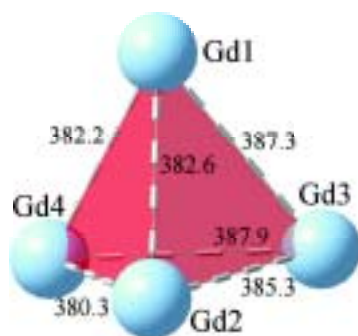


**Abbildung 6.39:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet.

Das charakteristische Strukturmerkmal in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ist, wie in Abbildung 6.40 gezeigt, eine heterocubanartige  $\text{Gd}_4\text{O}_4$ -Einheit, in der die  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen sowohl über Hydroxidionen (O1, O2, O3 und O4) als auch über Carboxylatgruppen ( $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{O}'$ -Verknüpfungsmodus) zu einer tetrameren Einheit verbunden sind. Bei diesem Tetramer handelt es sich, wie in Abbildung 6.41 dargestellt, um ein verzerrtes  $\text{Gd}_4$ -Tetraeder. Die  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstände in diesem Tetraeder liegen zwischen 380,3 und 387,9 pm (vgl. Tabelle 6.22).



**Abbildung 6.40:** Molekulare Struktur von  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; nur Gd-Atome, Carboxylatgruppen und Sauerstoffatome der Hydroxidionen und der koordinierten Wassermoleküle sind abgebildet.



**Abbildung 6.41:**  $\text{Gd}_4$ -Tetraeder in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

**Tabelle 6.22:** Ausgewählte interatomare Abstände in pm mit Standardabweichungen für  
 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Abstand			Abstand		
Gd1	-O1	239,3(8)	Gd4	-O1	240,0(8)
	-O2	238,7(9)		-O3	238,8(9)
	-O4	237,1(8)		-O4	239,3(9)
	-O01	238,8(8)		-O11	236,0(11)
	-O12	240,9(13)		-O31	233,7(10)
	-O41	244,6(11)		-O51	232,2(9)
	-O71	234,3(9)		-O61	240,6(9)
	-O1W	247,0(10)		-O5W	249,3(13)
Gd2	-O2	244,3(8)	Gd1	-Gd2	382,6(1)
	-O3	236,0(9)		-Gd3	387,4(1)
	-O4	237,6(9)		-Gd4	382,2(1)
	-O42	235,0(11)	Gd2	-Gd3	385,3(1)
	-O81	232,8(13)		-Gd4	380,3(1)
	-O3W	244,4(10)	Gd3	-Gd4	387,9(1)
	-O4W	241,8(11)	N1	-O22 <sup>a</sup>	280,0(3)
	-O6W	242,7(12)		-O72	279,4(3)
Gd3	-O1	239,2(9)		-O7W	284,5(3)
	-O2	241,7(8)	N2	-O02	289,4(3)
	-O3	242,9(8)		-O62	282,5(3)
	-O02	250,1(10)		-O2W	284,2(3)
	-O21	243,7(11)			
	-O62	251,7(10)			
	-O82	241,4(13)			
	-O91	240,0(11)			
	-O2W	249,6(9)			

Symmetrietransformationen zur Erzeugung der äquivalenten Atome:<sup>a</sup>x, y+1, z

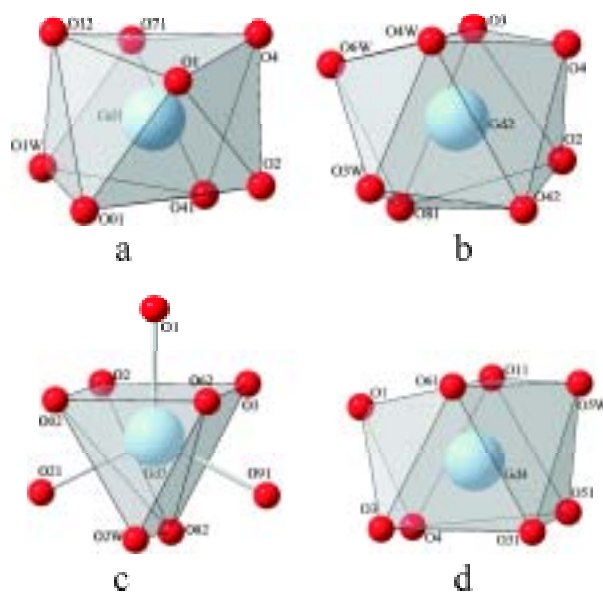
Neben den oben genannten verbrückenden Carboxylatgruppen treten in dieser Struktur noch monodental gebundene Carboxylatgruppen auf. Tabelle 6.23 zeigt einen Überblick über die Art der in dieser Verbindung vorliegenden Carboxylatgruppen.

**Tabelle 6.23:** Überblick über die in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  vorkommenden Carboxylatgruppen und ihre Verbrückungen.

Carboxylatgruppennummer	Verbrückung zwischen
0	Gd1 und Gd3
1	Gd1 und Gd4
2	monodental
3	monodental
4	Gd1 und Gd2
5	monodental
6	Gd2 und Gd4
7	monodental
8	Gd2 und Gd3
9	monodental

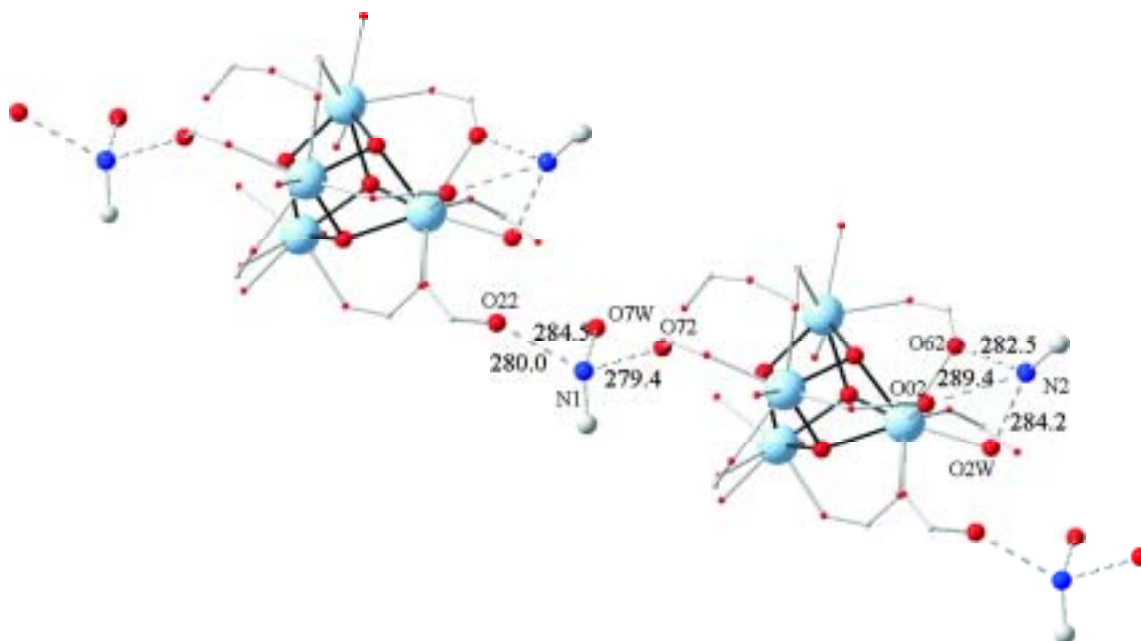
Die  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen sind achtfach von Sauerstoffatomen in Form eines verzerrt quadratischen Antiprismas (Gd1, Gd2 und Gd4), bzw. neunfach in Form eines verzerrt dreifach überkappten trigonalen Prismas (Gd3) koordiniert (siehe Abbildung 6.42). Die Gadolinium–Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 232,2 und 251,7 pm (vgl. Tabelle 6.22). Die Sauerstoffatome bei Gd1, Gd3 und Gd4 stammen jeweils von einem Wassermolekül, drei Hydroxidionen und vier Carboxylationen (bzw. fünf bei Gd3). Bei Gd2 stammen die koordinierten Sauerstoffatome von drei Wassermolekülen, drei Hydroxidionen und zwei Carboxylationen.

Die  $\text{Gd}_4$ -Cluster sind über Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Kette gebunden (vgl. Tab. 6.22). An dieser Kettenbildung ist nur das Stickstoffatom N1 beteiligt, nicht aber das Stickstoffatom N2. Über N1 sind die nicht koordinierten Sauerstoffatome der monodentalen Carboxylatgruppen 2 (O22) und 7 (O72) an der Kettenbildung beteiligt. Desweiteren ist das nicht koordinierte Wassermolekül O7W durch



**Abbildung 6.42:** Koordination um a) Gd1, b) Gd2, c) Gd3 und d) Gd4 in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

eine Wasserstoffbrückenbindung an N1 gebunden. N2 bildet zwar auch Wasserstoffbrückenbindungen zu drei Sauerstoffatomen aus, diese befinden sich allerdings alle an dem gleichen Cluster (O02, O62 und O2W). Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 6.43 wiedergegeben.



**Abbildung 6.43:** Ausschnitt aus der über Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Kettenstruktur von  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Zur besseren Übersicht sind die  $\text{CCl}_3$ -Gruppen und die Wasserstoffatome der Dimethylammoniumkationen nicht dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien wiedergegeben. Alle nicht an den Wasserstoffbrückenbindungen bzw. am  $\text{Gd}_4\text{O}_4$ -Cluster beteiligten Atome sind verkleinert dargestellt.

## 6.5 Strukturchemische Ergebnisse

Wie in den Kapiteln 6.2.1 bis 6.3.8 gezeigt, bestehen die strukturbestimmenden Elemente der Carboxylate aus dimeren oder kettenförmigen  $\text{Gd}^{3+}$ -Einheiten. Die Gadolinium-Ionen sind in diesen Verbindungen über Carboxylatgruppen miteinander verbrückt. Es treten hierbei zwei verschiedene Verbrückungsarten auf (vgl. Kapitel 6.1.2), zum einen die bidentale ( $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O:\kappa^1 O'$ ), zum anderen die tridentale ( $\mu_2 O';\kappa^2 O, O$ ). Die  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstände variieren zwischen 418,1 und 510,5 pm.

Eine Ausnahme bildet die hydroxidhaltige Verbindung  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , die aus einer tetrameren  $\text{Gd}^{3+}$ -Einheit besteht, in denen die  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen neben den Carboxylatgruppen auch durch  $\text{OH}^-$ -Ionen verbrückt sind. Die  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstände liegen hier zwischen 380,3 und 387,9 pm.

Auf Grund der unterschiedlichen strukturbestimmenden Elemente und der Tatsache, dass bei den kettenförmigen Strukturen verschiedene Abstände auftreten, kann man die Verbindungen in fünf unterschiedliche Gruppen einteilen (vgl. Tab. 6.24):

- Gruppe 1: dimere Verbindungen.
- Gruppe 2: kettenförmige Verbindungen mit verschiedenen  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abständen und **gleicher** Verbrückungsart (quasi-dimere Typ I-Verbindungen).
- Gruppe 3: kettenförmige Verbindungen mit verschiedenen  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abständen und **unterschiedlicher** Verbrückungsart (quasi-dimere Typ II-Verbindungen).
- Gruppe 4: kettenförmige Verbindungen mit gleichen (oder sehr ähnlichen)  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abständen.
- Gruppe 5: tetraedrische ( $\text{Gd}^{3+}$ )<sub>4</sub>-Verbindungen mit gleichen oder ähnlichen  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abständen.



In Tabelle 6.24 sind noch einmal die Verbindungen, aufgeteilt nach jeweiliger Baueinheit, mit der jeweiligen Verbrückungsart und dem  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstand wiedergegeben.

**Tabelle 6.24:** Überblick über die vorgestellten Verbindungen, deren strukturbestimmende Elemente, Verbrückungsarten und Gd<sup>3+</sup>-Gd<sup>3+</sup>-Abstände  $d$  [pm].

Verbindung	Verknüpfungsart <sup>a</sup>	$d$ [pm]
<b>dimere Verbindungen</b>		
Gd(CClF <sub>2</sub> COO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	bidental	447,6
Gd(CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> COO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	bidental	453,1
(CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> )[Gd(CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> COO) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)]	bidental	451,6
(CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> )[Gd(CCl <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ][CCl <sub>3</sub> COO · CCl <sub>3</sub> COOH]	bi- und tridental	420,2
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> )[Gd(CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> COO) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)]	bidental	451,8
<b>quasi-dimere Typ I-Verbindung</b>		
((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH)[Gd(CF <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)]	bidental	456,0 510,5
<b>quasi-dimere Typ II-Verbindungen</b>		
(CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> )[Gd(CCl <sub>2</sub> HCOO) <sub>4</sub> ]	bidental tridental	451,6 418,4
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> )[Gd(CCl <sub>2</sub> HCOO) <sub>4</sub> ]	bidental tridental	453,7 418,1
<b>kettenförmige Verbindungen</b>		
((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )[Gd(CF <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> ]	bidental	450,5 458,9
((CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N)[Gd(CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> COO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> COO]	bidental	494,0 503,4
<b>tetraedrische (Gd<sup>3+</sup>)<sub>4</sub> Verbindung</b>		
(CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [Gd <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (CCl <sub>3</sub> COO) <sub>10</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] · 3 H <sub>2</sub> O	bidental <sup>b</sup>	380,3 - 387,9

<sup>a</sup>bidental:  $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O:\kappa^1 O'$ , tridental:  $\mu_2 O';\kappa^2 O, O'$ . <sup>b</sup>die Gd<sup>3+</sup>-Ionen sind auch durch OH<sup>-</sup>-Ionen verbrückt.

---

## 7 Magnetische Untersuchungen

Das magnetische Verhalten der in Kapitel 6 vorgestellten Verbindungen (mit Ausnahme von  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$  und  $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$ ) wurde mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers (vgl. Kapitel 4, Seite 31) untersucht. Vor den magnetischen Untersuchungen wurde die Reinheit der Proben mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (vgl. Anhang A). Es ergaben sich keine Hinweise auf Verunreinigungen. Für die magnetischen Messungen wurden polykristalline Proben der verschiedenen Verbindungen im Temperaturbereich von 1,75 bis 300 K bei magnetischen Feldstärken ( $|\mathbf{H}^{(\text{ir})}| = H^{(\text{ir})}$ ) von 0,5 und 1 kOe vermessen (siehe auch Kapitel 4.2, Seite 33). Da die gemessenen Suszeptibilitätswerte feldstärkeunabhängig sind, können Sättigungseffekte vernachlässigt werden. Daher können die Abweichungen der Suszeptibilitätswerte vom CURIE-Verhalten durch kooperative magnetische Effekte interpretiert werden (vgl. Kapitel 3.3.3, Seite 25).

### 7.1 Magnetische Messungen

#### 7.1.1 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen an dimeren und quasi-dimeren Typ I-Verbindungen

An den Verbindungen  $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  (Kapitel 6.2.1),  $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  (Kapitel 6.2.2),  $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$  (Kapitel 6.3.4),  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$  (Kapitel 6.3.5),  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$  (Kapitel 6.3.6) und

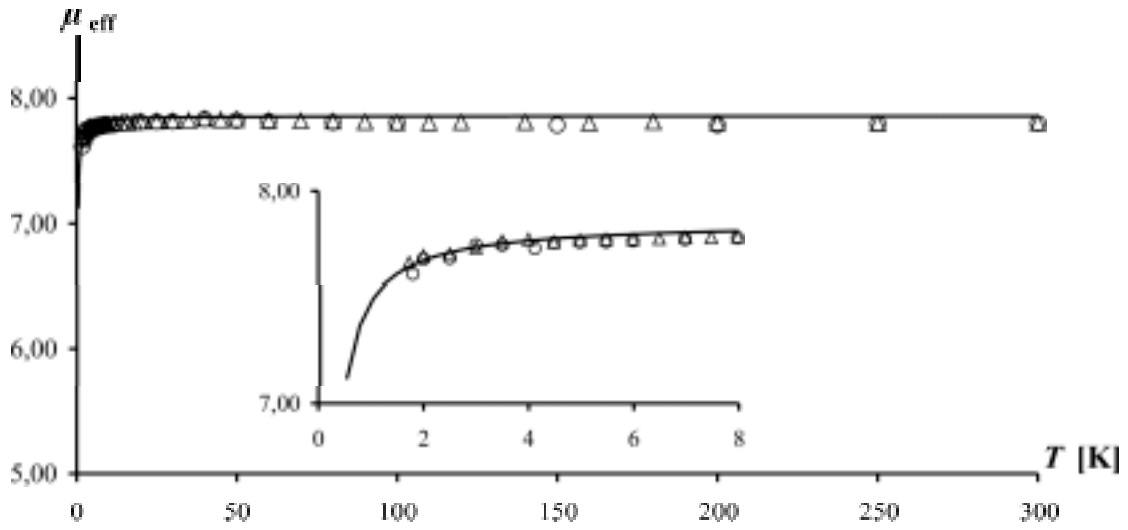
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$  (Kapitel 6.3.8) wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen vorgenommen. Die Messdaten wurden mit Hilfe von Gleichung 3.16 (vgl. Kapitel 3.3.3.1.1, Seite 28) für eine Spin-Spin-Austauschkopplung in einer dinuklearen  $\text{Gd}^{3+}\text{-Gd}^{3+}$ -Einheit interpretiert, was sich aus den Kristallstrukturen (vgl. Kapitel 6.2.1, 6.2.2, 6.3.5, 6.3.6 und 6.3.8) ergibt. Die Verbindung  $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$  (Kapitel 6.3.4) weist zwar eine Kettenstruktur auf, doch auf Grund der stark unterschiedlichen  $\text{Gd}^{3+}\text{-Gd}^{3+}$ -Abstände (456,0 und 510,5 pm; vgl. Tabelle 6.12) kann man sich die Verbindung auch aus dimeren  $\text{Gd}^{3+}\text{-Gd}^{3+}$ -Einheiten aufgebaut denken.

Durch Anpassungsrechnungen erhält man die in Tabelle 7.1 wiedergegebenen Werte für den LANDÉ-Faktor  $g$  und den Austauschparameter  $J_{\text{ex}}$ . Die Abbildungen 7.1 - 7.6 zeigen die gute Übereinstimmung von experimentellen und den mit Hilfe der Gleichungen 3.16 und 3.5 berechneten Werten für die effektive Bohr-Magnetonenzahl  $\mu_{\text{eff}}$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  der untersuchten Verbindungen.

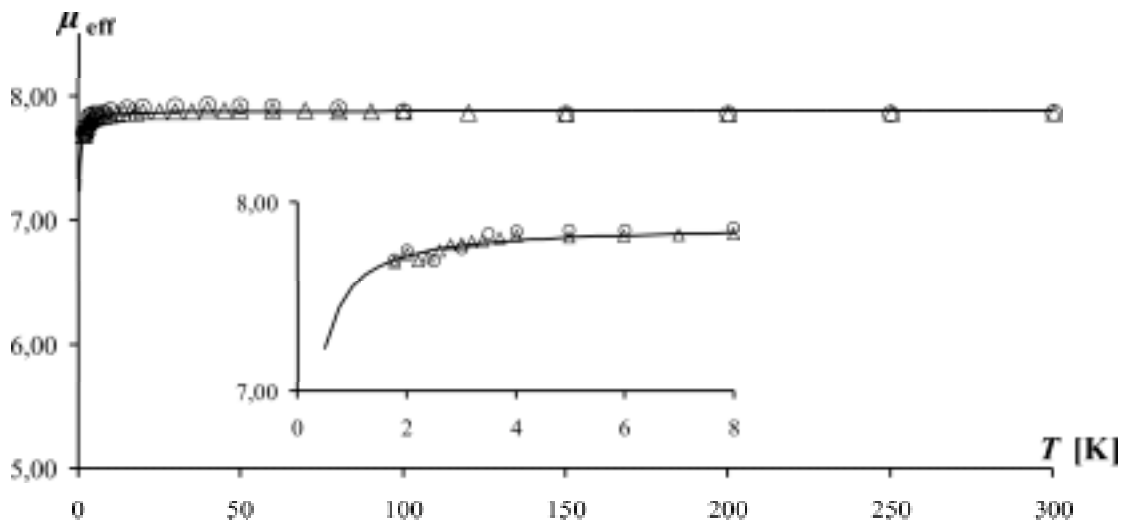
**Tabelle 7.1:** Vergleich des Austauschparameters  $J_{\text{ex}}$  und des LANDÉ-Faktors  $g$ .

Verbindung	$J_{\text{ex}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$g$
$\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	-0,0060	1,99
$\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	-0,0057	1,99
$((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$	-0,0099	1,98
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$	-0,0106	1,98
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$	-0,0059	2
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$	-0,0056	2

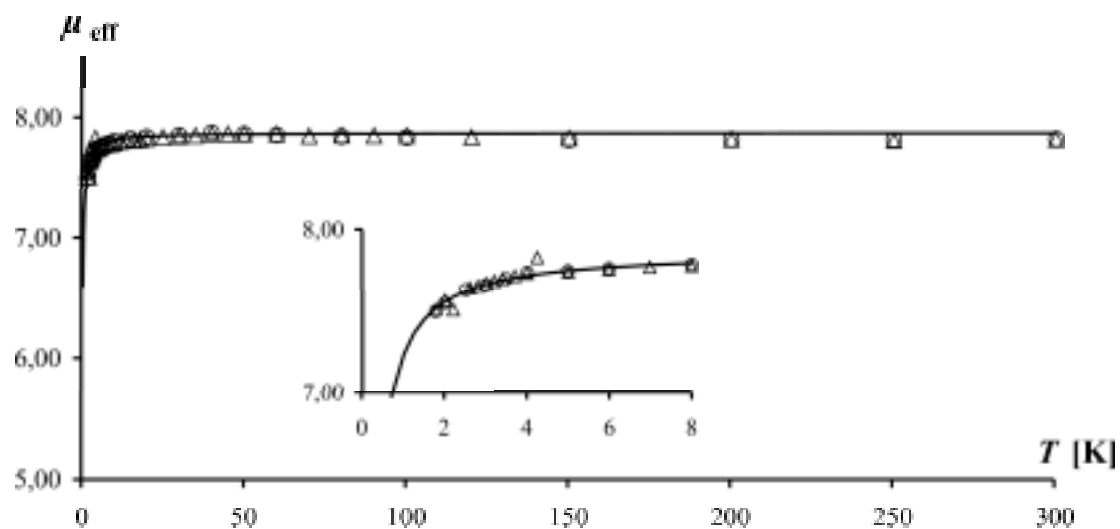
Wie an den Vorzeichen der Austauschparameter zu erkennen ist (vgl. Tabelle 7.1), treten antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen für alle Verbindungen auf. Die Werte des LANDÉ-Faktors  $g$  liegen, wie zu erwarten, um 2 (vgl. Gleichung 3.10, Seite 24).



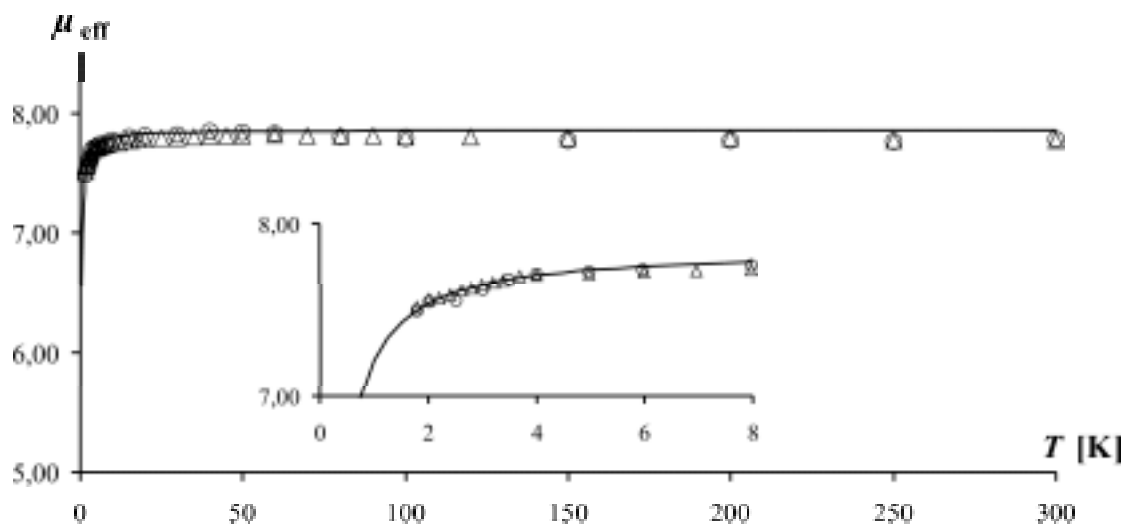
**Abbildung 7.1:** Vergleich der beobachteten ( $H^{(\text{ir})} = 0,5$  ( $\Delta$ ) und 1 ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonenzahl  $\mu_{\text{eff}}$  (—) für  $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ .



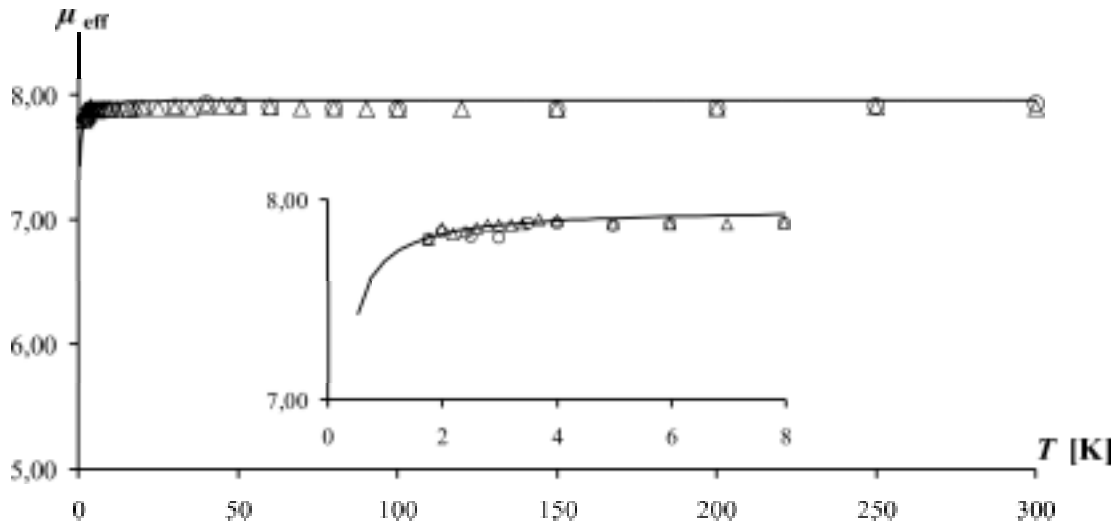
**Abbildung 7.2:** Vergleich der beobachteten ( $H^{(\text{ir})} = 0,5$  ( $\Delta$ ) und 1 ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonenzahl  $\mu_{\text{eff}}$  (—) für  $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ .



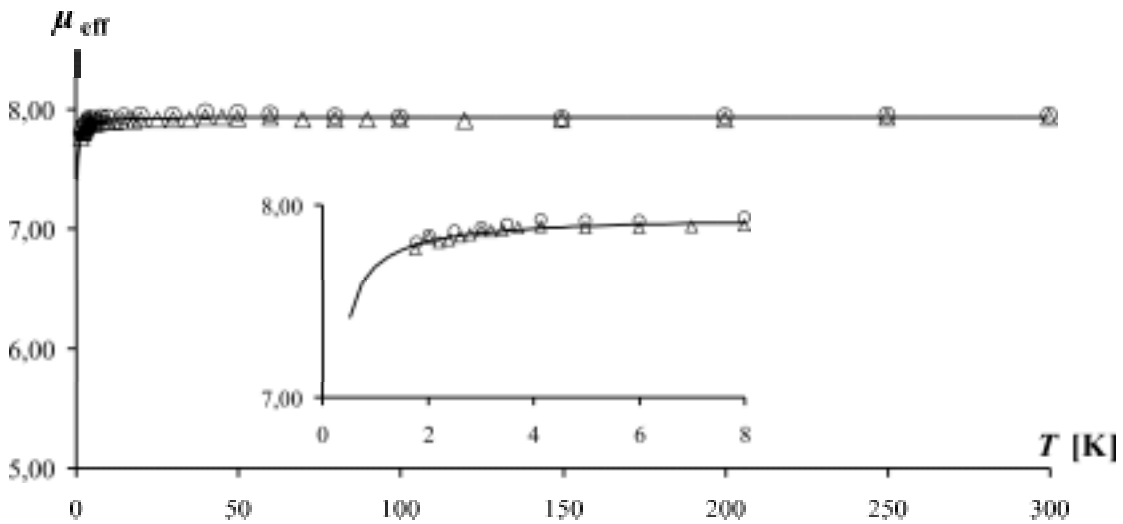
**Abbildung 7.3:** Vergleich der beobachteten ( $H^{(ir)} = 0,5$  ( $\Delta$ ) und  $1$  ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonzahl  $\mu_{\text{eff}}$  (—) für  $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .



**Abbildung 7.4:** Vergleich der beobachteten ( $H^{(ir)} = 0,5$  ( $\Delta$ ) und  $1$  ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonzahl  $\mu_{\text{eff}}$  (—) für  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ .



**Abbildung 7.5:** Vergleich der beobachteten ( $H^{(\text{ir})} = 0,5$  ( $\Delta$ ) und 1 ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonenzahl  $\mu_{\text{eff}}$  (—) für  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .



**Abbildung 7.6:** Vergleich der beobachteten ( $H^{(\text{ir})} = 0,5$  ( $\Delta$ ) und 1 ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonenzahl  $\mu_{\text{eff}}$  (—) für  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .

### 7.1.2 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen an quasi-dimeren Typ II-Verbindungen

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen wurden an den Verbindungen  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$  (Kapitel 6.3.1) und  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$  (Kapitel 6.3.2) vorgenommen. Die Messdaten wurden mit Hilfe von Gleichung 3.20 (vgl. Kapitel 3.3.3.2, Seite 29) für eine intramolekulare Austauschkopplung in einer dinuklearen  $\text{Gd}^{3+}\text{-Gd}^{3+}$ -Einheit, die von einer intermolekularen Austauschkopplung überlagert wird, interpretiert, was sich aus den Kristallstrukturen (vgl. Kapitel 6.3.1 und 6.3.2) ergibt.

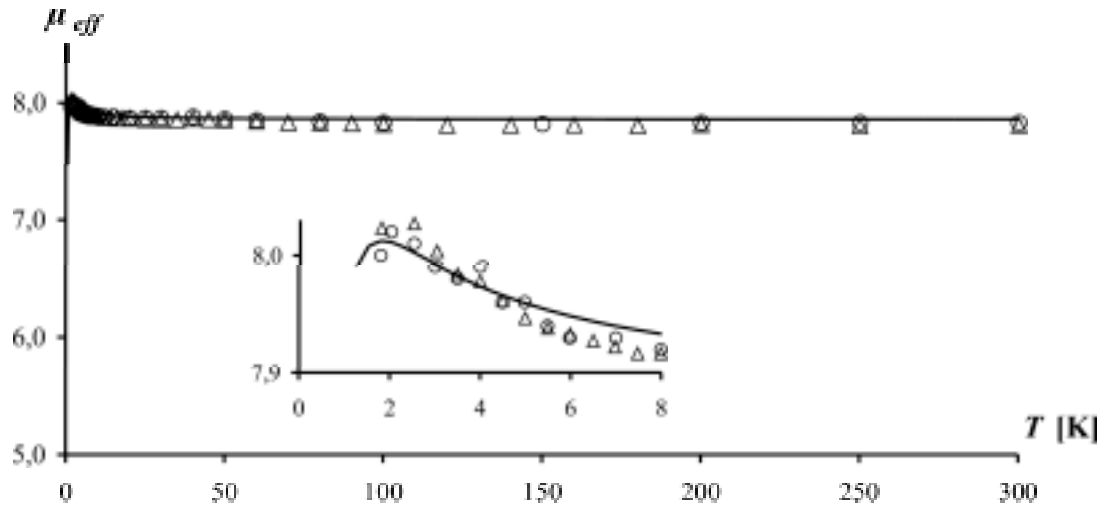
Durch Anpassungsrechnungen erhält man die in Tabelle 7.2 wiedergegebenen Werte für den LANDÉ-Faktor  $g$ , den intramolekularen Austauschparameter  $J_{\text{ex,intra}}$  und den intermolekularen Austauschparameter  $J_{\text{ex,inter}}$ . Die Abbildungen 7.7 und 7.8 zeigen die gute Übereinstimmung von experimentellen und den mit Hilfe der Gleichungen 3.20 und 3.5 berechneten Werten für die effektive Bohr-Magnetonenzahl  $\mu_{\text{eff}}$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  der untersuchten Verbindungen.

**Tabelle 7.2:** Vergleich des intramolekularen Austauschparameters  $J_{\text{ex,intra}}$ , des intermolekularen Austauschparameters  $J_{\text{ex,inter}}$  und des LANDÉ-Faktors  $g$ .

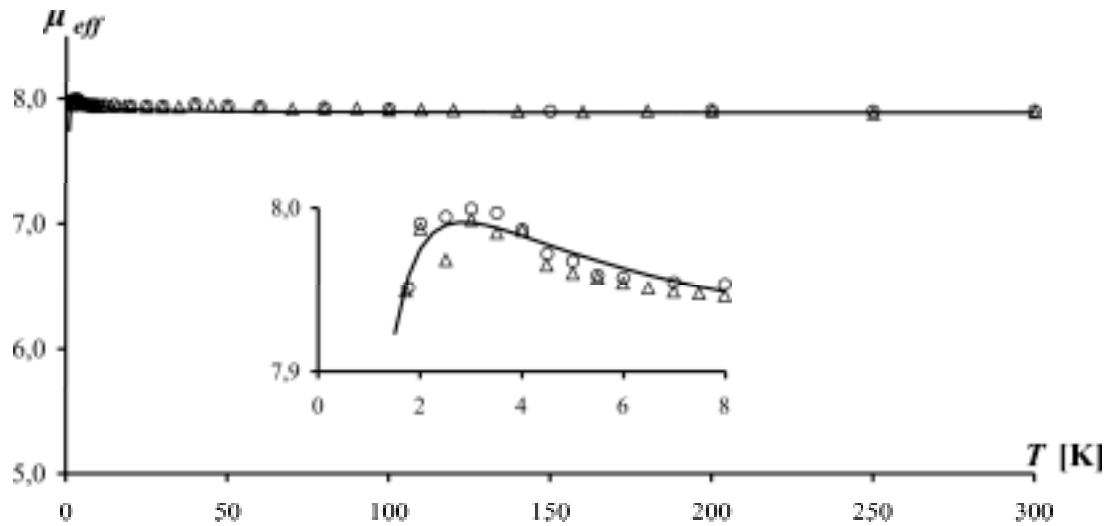
Verbindung	$J_{\text{ex,intra}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$J_{\text{ex,inter}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$g$
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$	+0,029	-0,010	1,99
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$	+0,023	-0,007	1,98

An den Vorzeichen der Austauschparameter (vgl. Tabelle 7.2) ist zu erkennen, dass bei beiden Verbindungen eine ferromagnetische intramolekulare Wechselwirkung vorliegt, die von einer antiferromagnetischen intermolekularen überlagert wird. Die Werte des LANDÉ-Faktors  $g$  liegen, wie zu erwarten, um 2 (vgl. Gleichung 3.10, Seite 24).





**Abbildung 7.7:** Vergleich der beobachteten ( $H^{(\text{ir})} = 0,5$  ( $\Delta$ ) und  $1$  ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonenzahl  $\mu_{\text{eff}}$  (—) für  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ .



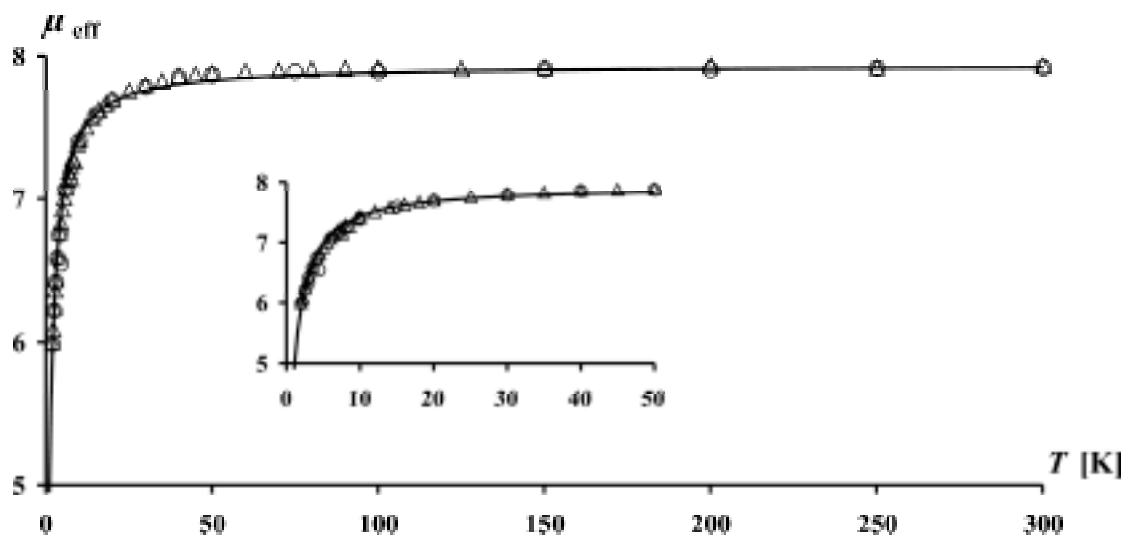
**Abbildung 7.8:** Vergleich der beobachteten ( $H^{(\text{ir})} = 0,5$  ( $\Delta$ ) und  $1$  ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonenzahl  $\mu_{\text{eff}}$  (—) für  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ .

### 7.1.3 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen an der tetraedrischen $(\text{Gd}^{3+})_4$ -Verbindung

An der Verbindung  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (Kapitel 6.4.1) wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen vorgenommen. Die Messdaten wurden mit Hilfe von Gleichung 3.19 (vgl. Kapitel 3.3.3.1.2, Seite 28) für eine Spin-Spin-Austauschkopplung in einer tetraedrischen  $(\text{Gd}^{3+})_4$ -Einheit interpretiert, was sich aus der Kristallstruktur (vgl. Kapitel 6.4.1) ergibt.

Durch Anpassungsrechnungen erhält man  $J_{\text{ex}} = -0,0304 \text{ cm}^{-1}$  und  $g = 2$ . Abbildung 7.9 zeigt die gute Übereinstimmung von experimentellen und den mit Hilfe der Gleichungen 3.19 und 3.5 berechneten Werten für die effektive Bohr-Magnetonenzahl  $\mu_{\text{eff}}$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  der untersuchten Verbindung.

An dem Vorzeichen des Austauschparameters ist zu erkennen, dass eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den vier  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen vorliegt. Der Wert des LANDÉ-Faktors  $g$  liegt, wie zu erwarten, bei 2 (vgl. Gleichung 3.10, Seite 24).



**Abbildung 7.9:** Vergleich der beobachteten ( $H^{(\text{ir})} = 0,5$  ( $\Delta$ ) und  $1$  ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonenzahl  $\mu_{\text{eff}}$  (—) für  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ .

## 7.2 Ergebnisse der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen

Wie in den Kapiteln 7.1.1 bis 7.1.3 gezeigt, können die gemessenen Suszeptibilitätswerte der hier untersuchten Verbindungen gut durch die in Kapitel 3.3.3 eingeführten theoretischen Modelle beschrieben werden. Dabei ist zu sagen, dass wegen der verwendeten theoretischen Modelle (vgl. Kap. 3.3.3.1.1 und 3.3.3.2) nur im Falle der dimeren Verbindungen eine zutreffende Bestimmung des Austauschparameters  $J_{\text{ex}}$  möglich ist, da bei der Interpretation der kettenförmigen Verbindungen der Aufbau aus dimeren Einheiten angenommen wird. Zu erkennen ist, dass der Betrag des Austauschparameters  $|J_{\text{ex}}|$  bei allen Verbindungen in der gleichen Größenordnung liegt. Die Werte ähnlicher Verbindungen liegen auch in diesem Bereich (Tabelle 7.3).

**Tabelle 7.3:** Vergleich der Austauschparameter  $J_{\text{ex}}$  (bzw.  $J_{\text{ex,intra}}$  und  $J_{\text{ex,inter}}$ ) der hier untersuchten und ähnlicher Verbindungen.

Verbindung	$J_{\text{ex}}$ bzw.		Ref.
	$J_{\text{ex,intra}}$	$J_{\text{ex,inter}}$	
	[cm <sup>-1</sup> ]		
Gd(Bz) <sub>3</sub> (DMF) <sup>a</sup>	-0,0485		[20]
Gd(EBz) <sub>3</sub> (DMF)(H <sub>2</sub> O) <sup>b</sup>	-0,034		[20]
(CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [Gd <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (CCl <sub>3</sub> COO) <sub>10</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] · 3 H <sub>2</sub> O	-0,0304		diese Arbeit
(CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> )[Gd(CCl <sub>2</sub> HCOO) <sub>4</sub> ]	+0,029	-0,01	diese Arbeit
Gd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (phen) <sup>c</sup>	-0,0265		[15]
Gd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	+0,025		[29, 30]
Gd <sub>2</sub> (Mal) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>d</sup>	+0,025		[31]
Gd(Sal) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sup>e</sup>	+0,025		[26]
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> )[Gd(CCl <sub>2</sub> HCOO) <sub>4</sub> ]	+0,023	-0,007	diese Arbeit
Gd(CF <sub>2</sub> HCOO) <sub>3</sub> (phen)	-0,016		[23]
Gd(CF <sub>2</sub> HCOO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	-0,012		[30]
(CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> )[Gd(CCl <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]CCl <sub>3</sub> COO · CCl <sub>3</sub> COOH	-0,0106		diese Arbeit
((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH)[Gd(CF <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)]	-0,0104		diese Arbeit
Gd(CF <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	-0,0073		[24]
Gd(CClF <sub>2</sub> COO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	-0,006		diese Arbeit
(CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> )[Gd(CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> COO) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)]	-0,0059		diese Arbeit
Gd(CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> COO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	-0,0057		diese Arbeit
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> )[Gd(CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> COO) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)]	-0,0056		diese Arbeit
Gd(CCl <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (bipy)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> · 2 bipy <sup>f</sup>	-0,004		[25]
Gd(FcCOO) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> OH)(H <sub>2</sub> O) <sup>g</sup>	+0,003		[27]

<sup>a</sup>HBz=Benzoessäure, DMF= Dimethylformamid; <sup>b</sup>HEBz=4-Ethoxybenzoessäure; <sup>c</sup>phen=1,10-Phenanthrolin; <sup>d</sup>H<sub>2</sub>Mal=Malonsäure; <sup>e</sup>H<sub>2</sub>Sal=Salicylsäure; <sup>f</sup>bipy=2,2'-Bipyridin; <sup>g</sup>Fc=(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)

---

## 8 Diskussion der Ergebnisse

### 8.1 Zusammenhang zwischen magnetischen und strukturechemischen Eigenschaften

Auf Grund der verschiedenen Verbrückungsarten der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen und auf Grund der Tatsache, dass sowohl ferro- als auch antiferromagnetische Wechselwirkungen durch magnetische Suszeptibilitätsmessungen beobachtet werden, wird im Folgenden versucht, nähere Zusammenhänge zwischen magnetischen und strukturechemischen Eigenschaften herzustellen.

#### 8.1.1 Zusammenhang zwischen Art der Wechselwirkung und Verbrückungsmodus

Wie in Kapitel 6.5 gezeigt, können die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen auf Grund ihrer strukturbestimmenden Elemente in fünf unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden. Eine genauere Betrachtung der strukturechemischen Ergebnisse und der Tatsache, dass sowohl ferro- als auch antiferromagnetische Wechselwirkungen auftreten, zeigt, dass die Art der magnetischen Wechselwirkung vom Verbrückungsmodus der Carboxylatgruppen abhängt.

So ist in Tabelle 8.1 zu sehen, dass bei einer tridentalen ( $\mu_2 O^{\cdot}; \kappa^2 O, O^{\cdot}$ ) Verbrückung eine ferromagnetische Wechselwirkung vorliegt. Eine antiferromagnetische Wechselwirkung liegt hingegen bei bidental ( $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O: \kappa^1 O^{\cdot}$ ) verbrückten Verbindungen vor. Wenn beide Verbrückungsarten in einem Dimer vorkommen, so dominiert die antiferromagnetische Wechselwirkung [23].

**Tabelle 8.1:** Vergleich der Art der magnetischen Wechselwirkung und des Verbrückungsmodus der hier untersuchten und ähnlicher Verbindungen.

Verbindung	Art der Wechselwirkung <sup>a</sup>	Ref.
<b>tridental verbrückt</b>		
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]^b$	fm	diese Arbeit
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]^b$	fm	diese Arbeit
$\text{Gd}(\text{FcCOO})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	fm	[27]
$\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	fm	[29, 30]
$\text{Gd}_2(\text{Mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6$	fm	[31]
$\text{Gd}_2(\text{Dps})_3(\text{H}_2\text{O})_2^c$	fm	[32]
<b>bi- und tridental verbrückt</b>		
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$	afm	diese Arbeit
$\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{phen})$	afm	[15]
$\text{Gd}(\text{EBz})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$	afm	[20]
$\text{Gd}(\text{Bz})_3(\text{DMF})$	afm	[20]
$\text{Gd}(\text{Crot})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^d$	afm	[21]
$\text{Gd}(\text{Crot})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{bpa}^e$	afm	[22]
$\text{Gd}(\text{Crot})_3(\text{bipy})$	afm	[22]
$\text{Gd}(\text{CF}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})$	afm	[23]
<b>bidental verbrückt</b>		
$((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$	afm	diese Arbeit
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]^b$	afm	diese Arbeit
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]^b$	afm	diese Arbeit
$\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	afm	diese Arbeit
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$	afm	diese Arbeit
$\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	afm	diese Arbeit
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$	afm	diese Arbeit
$\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	afm	[24]
$\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2 \text{bipy}$	afm	[25]
$\text{Gd}(\text{CF}_2\text{HCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	afm	[30]

<sup>a</sup>fm=ferromagnetisch; afm=antiferromagnetisch; <sup>b</sup>in diesen Verbindungen wird, analog zu den rein dimeren Verbindungen, die ferromagnetische Wechselwirkung dem tridentalen Verknüpfungsmodus und die antiferromagnetische dem bidentalen zugeordnet. <sup>c</sup>H<sub>2</sub>Dps=Diphensäure.

<sup>d</sup>HCrot=Crotonsäure. <sup>e</sup>dpa=di(2-pyridyl)amin.

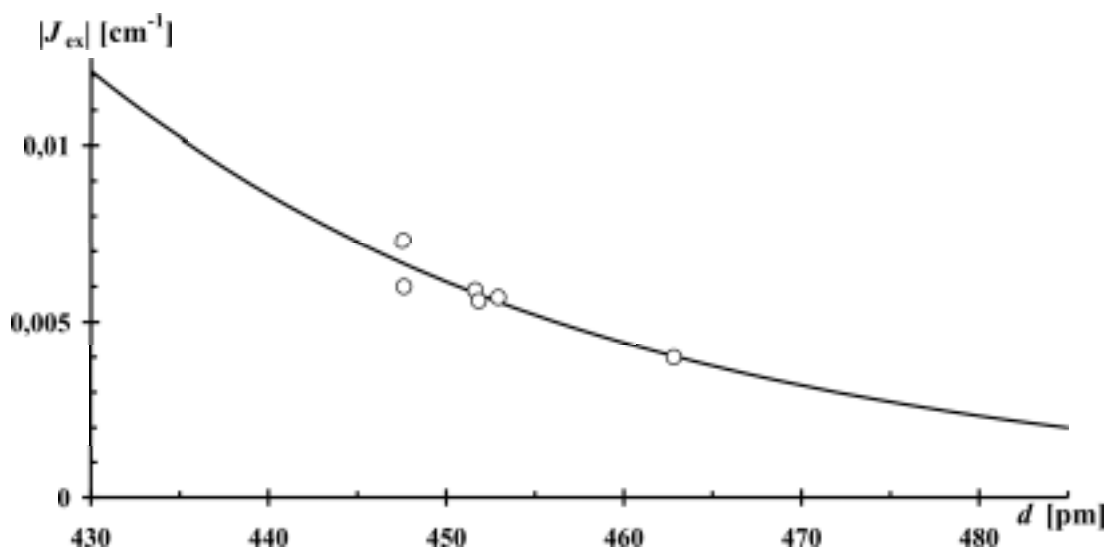
### 8.1.2 Zur Abhängigkeit des Austauschparameters $J_{\text{ex}}$ für die antiferromagnetische Wechselwirkung vom $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstand und zum Mechanismus der antiferromagnetischen Wechselwirkung

Um Aussagen zum Mechanismus der antiferromagnetischen Wechselwirkung zu machen, wird die Abhängigkeit des Austauschparameters  $J_{\text{ex}}$  vom  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstand  $d$  untersucht. Hierzu werden nur die dimeren Carboxylate herangezogen, da nur hier mit dem verwendeten theoretischen Modell eine zutreffende Bestimmung von  $J_{\text{ex}}$  möglich ist (vgl. Kap. 7.2).

In Tabelle 8.2 sind noch einmal die dimeren Verbindungen, der  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstand  $d$  und der Austauschparameter  $J_{\text{ex}}$  dargestellt. Bei der Deutung des Austauschparameters  $J_{\text{ex}}$  zeigt sich, dass bei den antiferromagnetischen dimeren Verbindungen (vgl. Kap. 7.2) eine Abhängigkeit zwischen seiner Größe und dem  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstand  $d$  besteht. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 8.1 graphisch wiedergegeben.

**Tabelle 8.2:** Vergleich der  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstände  $d$  und der Austauschparameter  $J_{\text{ex}}$  der hier untersuchten und ähnlicher dimeren Verbindungen.

Verbindung	$d$ [pm]	$J_{\text{ex}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Ref.
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$	420,2	-0,0106	diese Arbeit
$\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	447,5	-0,0073	[24]
$\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	447,6	-0,006	diese Arbeit
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$	451,6	-0,0059	diese Arbeit
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$	451,8	-0,0056	diese Arbeit
$\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	452,9	-0,0057	diese Arbeit
$\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2 \text{ bipy}$	462,8	-0,004	[25]



**Abbildung 8.1:** Abstandsverhalten des Austauschparameters  $J_{\text{ex}}$  ( $\circ$ ) und Verlauf der  $d^{-15}$ -Abstandsabhängigkeit ( $-$ ) für dimere Verbindungen.

Nicht mit berücksichtigt werden in Abbildung 8.1 die Daten des Carboxylates  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ , da dessen Struktur neben einem bidentalen auch einen tridentalen Verbrückungsmodus aufweist, der zu ferromagnetischer Wechselwirkung führt (vgl. Kapitel 8.1.1). Es sollen hier ausschließlich Carboxylate mit „reiner“ bidentaler Verbrückungsart betrachtet werden.

Wie der Abbildung 8.1 zu entnehmen ist, zeigen die Messwerte des Austauschparameters eine Abhängigkeit vom  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstand von  $d^{-15}$ .

Dieses Abstandsverhalten für den Austauschparameter gestattet, mit Hilfe eines einfachen Modells Aussagen zum Mechanismus der Austauschwechselwirkung zwischen den  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen zu machen. Bei Übergangsmetallionen erhält man mit der Annahme, dass ein p-Orbital eines diamagnetischen Atoms zwischen zwei Übergangsmetallionen senkrecht zur Verbindungssachse steht, eine einfache Beziehung für den antiferromagnetischen Superaustausch. Es ergibt sich die Beziehung  $J_{\text{ex}} \sim e_{\pi}^2$  für ein  $d^5$ - $d^5$ -System [111], wobei  $e_{\pi}$  der Angular-Overlap-Parameter für die  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Übergangsmetallion und verbrückendem Atom bei einem Abstand von  $r$  ist.



## 8.1 Zusammenhang zwischen magnetischen und strukturellen Eigenschaften

Wird dies auf ein halbgefülltes f-Orbital ( $\text{Gd}^{3+}$ ) übertragen, so sollte man auch eine solche Abhängigkeit erwarten. Da für  $e_\pi$  eine  $r^{-7}$  Abstandsabhängigkeit gefunden wird [112, 113], sollte man für den Austauschparameter  $J_{\text{ex}}$  wegen  $r \sim d$  eine Abstandsabhängigkeit von  $d^{-14}$  beobachten. Da dies gut mit den hier gefundenen Abstandsverhalten übereinstimmt, kann ein solcher Mechanismus für die antiferromagnetische Wechselwirkung nahe gelegt werden, wobei der Superaustausch über  $\pi$ -Bindung mit einem Molekül Orbital der verbrückenden Carboxylatgruppe stattfindet.



---

## 9 Zusammenfassung

- Die Carboxylate  $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  und  $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  wurden durch Umsetzung von  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  in wässrigen Lösungen der entsprechenden Carbonsäuren erstmals dargestellt.
  - Die komplexen Carboxylate  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ ,  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$  und  $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$  wurden durch Zugabe der entsprechenden Ammoniumchloride zu einer wässrigen Lösung der jeweiligen Carbonsäure, in der  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  gelöst ist, erstmals synthetisiert.
  - Zum ersten Mal konnte die hydroxidhaltige heterocubanartige Verbindung  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  durch Umsetzung eines Überschusses von  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  in einer wässrigen Trichloressigsäurelösung unter Zusatz von Methylammoniumchlorid dargestellt werden.
2. Mit Hilfe der Röntgeneinkristallstrukturanalyse wurden die Kristallstrukturen dieser Verbindungen gelöst. In allen Verbindungen liegen  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen vor, die über Carboxylatgruppen zu dimeren, tetrameren (tetraedrischen) bzw. kettenförmigen Einheiten verbrückt sind. Es treten zwei verschiedene Ver-

brückungsmodi auf: ein bidentaler ( $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O:\kappa^1 O$ ) und ein tridentaler ( $\mu_2 O:\kappa^2 O, O$ ). Aufgrund dieser Unterschiede kann für die Verbindungen folgende Gruppeneinteilung vorgenommen werden:

- dimere Verbindungen
- quasi-dimere Typ I-Verbindungen (kettenförmige Verbindungen mit verschiedenen  $Gd^{3+}$ - $Gd^{3+}$ -Abständen und gleicher Verbrückungsart)
- quasi-dimere Typ II-Verbindungen (kettenförmige Verbindungen mit verschiedenen  $Gd^{3+}$ - $Gd^{3+}$ -Abständen und unterschiedlicher Verbrückungsart)
- kettenförmige Verbindungen (kettenförmige Verbindungen mit gleichen (oder sehr ähnlichen)  $Gd^{3+}$ - $Gd^{3+}$ -Abständen)
- tetraedrische Verbindungen ( $(Gd^{3+})_4$ -Verbindungen mit gleichen oder ähnlichen  $Gd^{3+}$ - $Gd^{3+}$ -Abständen).

3. Die effektive BOHR-Magnetonenzahl  $\mu_{\text{eff}}$  der meisten der oben genannten Verbindungen wurde temperaturabhängig gemessen. Die Interpretation von  $\mu_{\text{eff}}$  erfolgte mit Hilfe der unten aufgeführten theoretischen Modelle, wobei der Austauschparameter  $J_{\text{ex}}$  für das jeweilige Carboxylat bestimmt wird:

- dimere und quasi-dimere Typ I-Verbindungen werden mit Hilfe einer Spin-Spin-Austauschkopplung in einer dinuklearen  $Gd^{3+}$ - $Gd^{3+}$ -Einheit interpretiert
- quasi-dimere Typ II-Verbindungen werden mit Hilfe einer intramolekularen Austauschkopplung in einer dinuklearen  $Gd^{3+}$ - $Gd^{3+}$ -Einheit, die von einer intermolekularen Austauschkopplung überlagert wird, gedeutet
- tetraedrische Verbindungen werden mit Hilfe einer Spin-Spin-Austauschkopplung in einer tetraedrischen  $(Gd^{3+})_4$ -Einheit interpretiert.

- 
4. Es kann gezeigt werden, dass der tridentale Verbrückungsmodus ( $\mu_2 O : \kappa^2 O, O$ ) zu einer ferromagnetischen, der bidentale ( $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O : \kappa^1 O$ ) zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung führt.
  5. Zwischen dem Austauschparameter  $J_{\text{ex}}$  für die antiferromagnetische Wechselwirkung und dem  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ -Abstand  $d$  wurde eine  $d^{-15}$ -Abhängigkeit gefunden. Legt man dieses Abstandsverhalten zu Grunde, so kann ein Mechanismus für die antiferromagnetische Wechselwirkung angegeben werden.



---

# A Pulverdiffraktogramme

## A.1 $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$

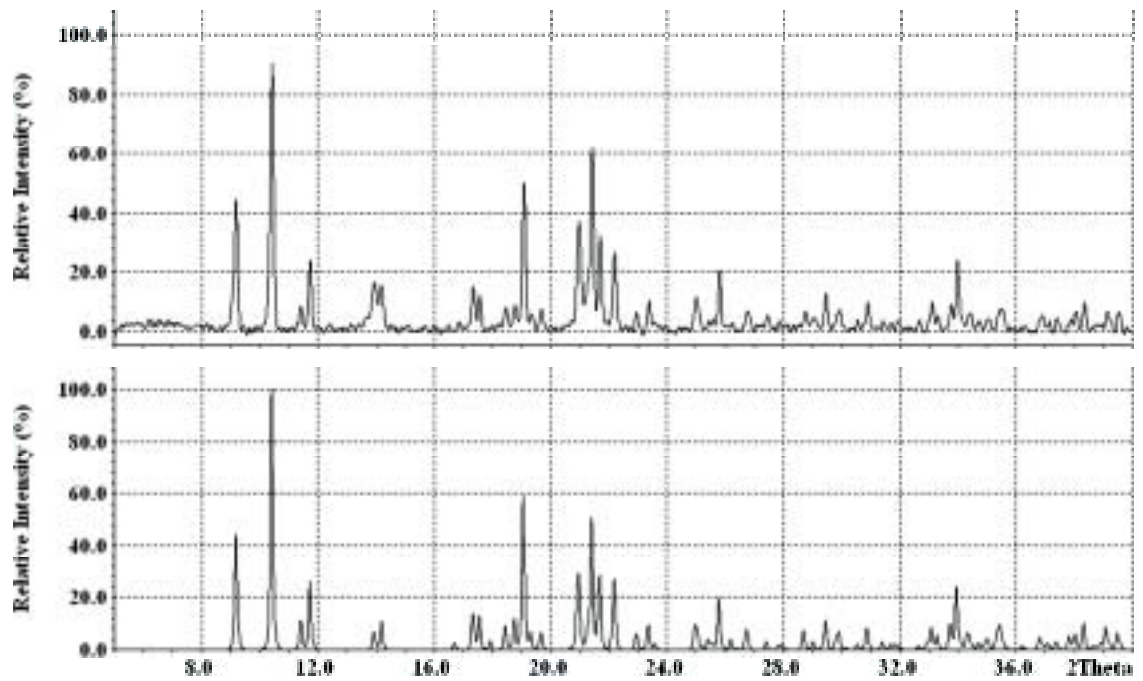


Abbildung A.1: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von  $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ .



## A.2 $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$

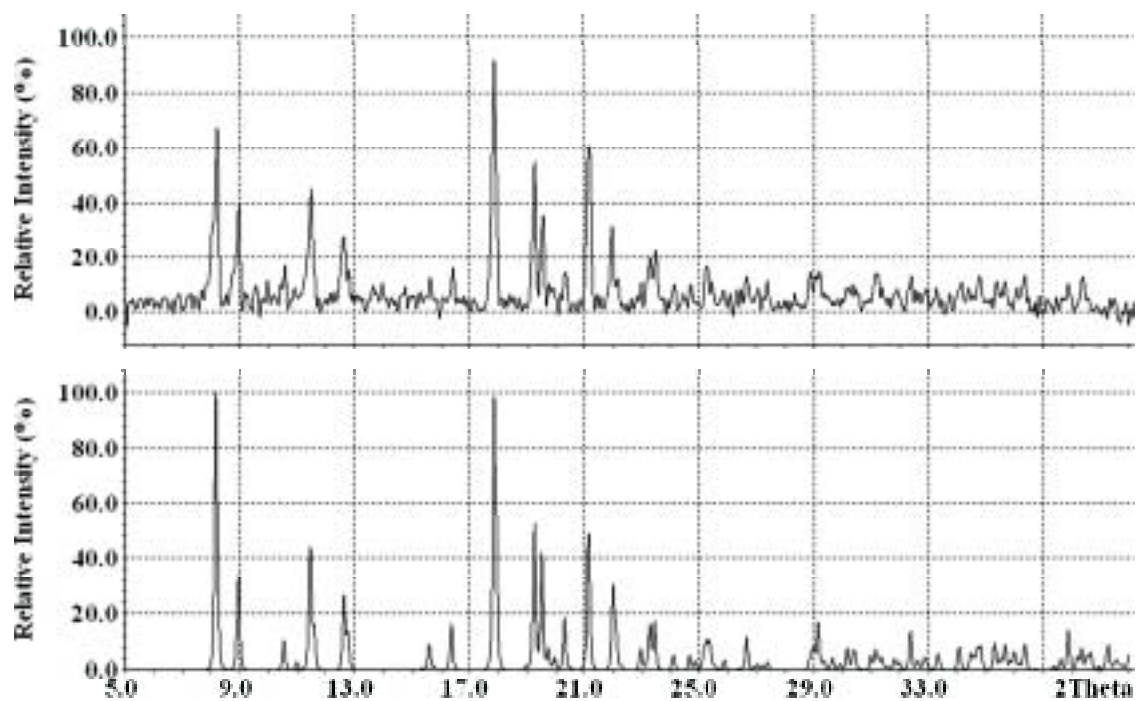


Abbildung A.2: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von  $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ .

### A.3 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$

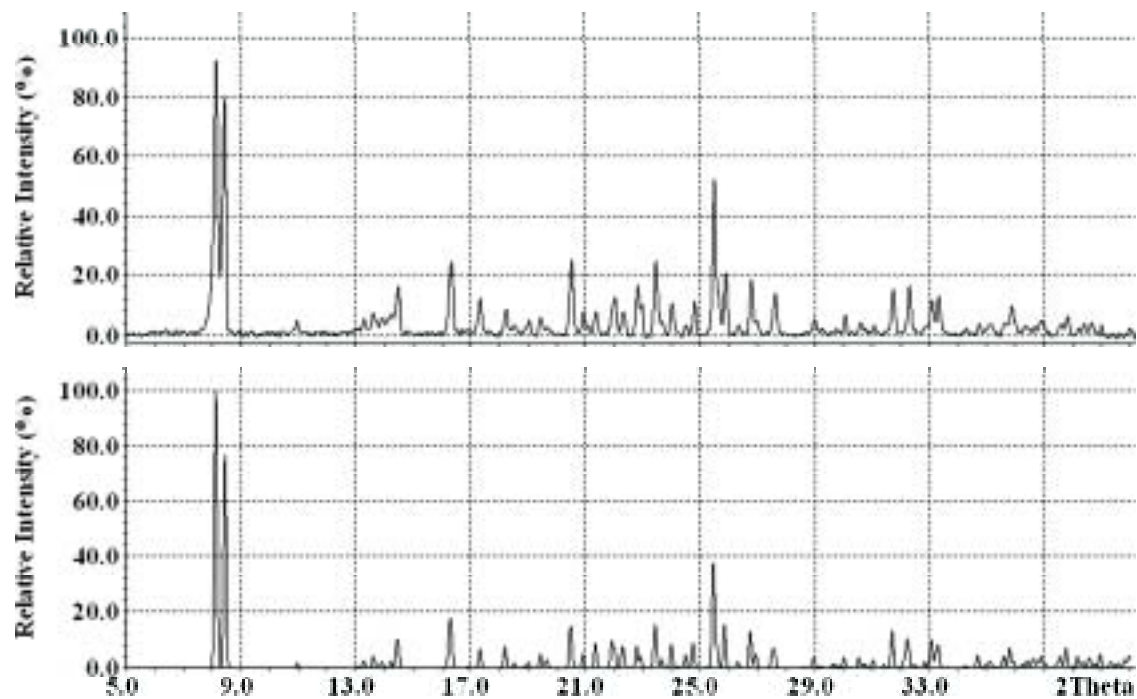


Abbildung A.3: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ .

## A.4 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$

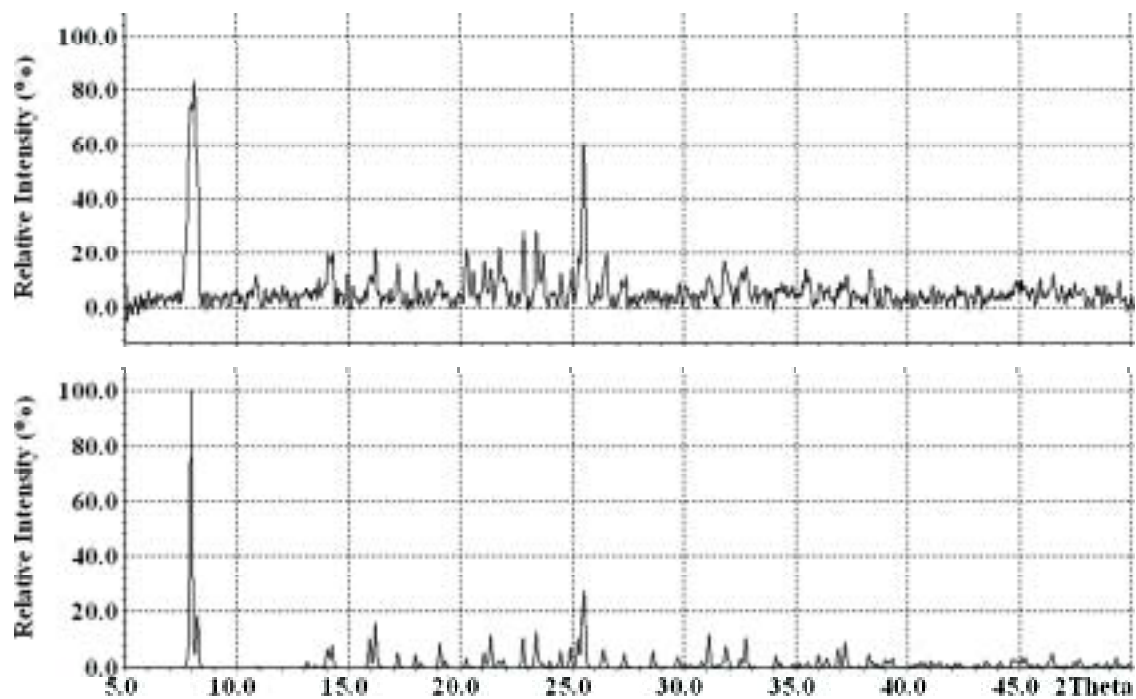


Abbildung A.4: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ .

### A.5 $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$

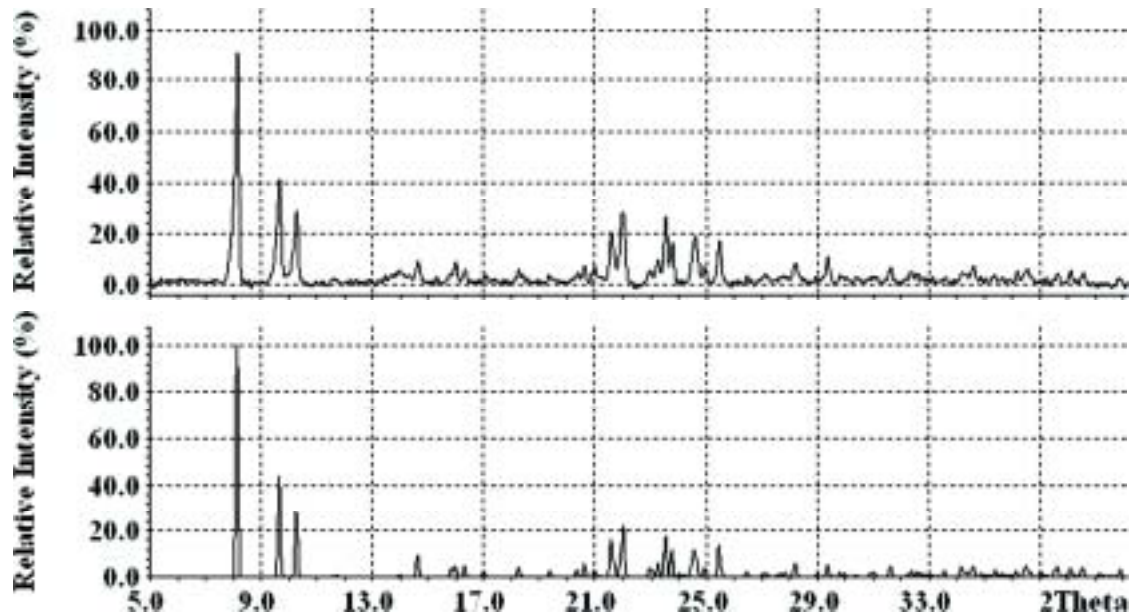


Abbildung A.5: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ .

## A.6 $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$

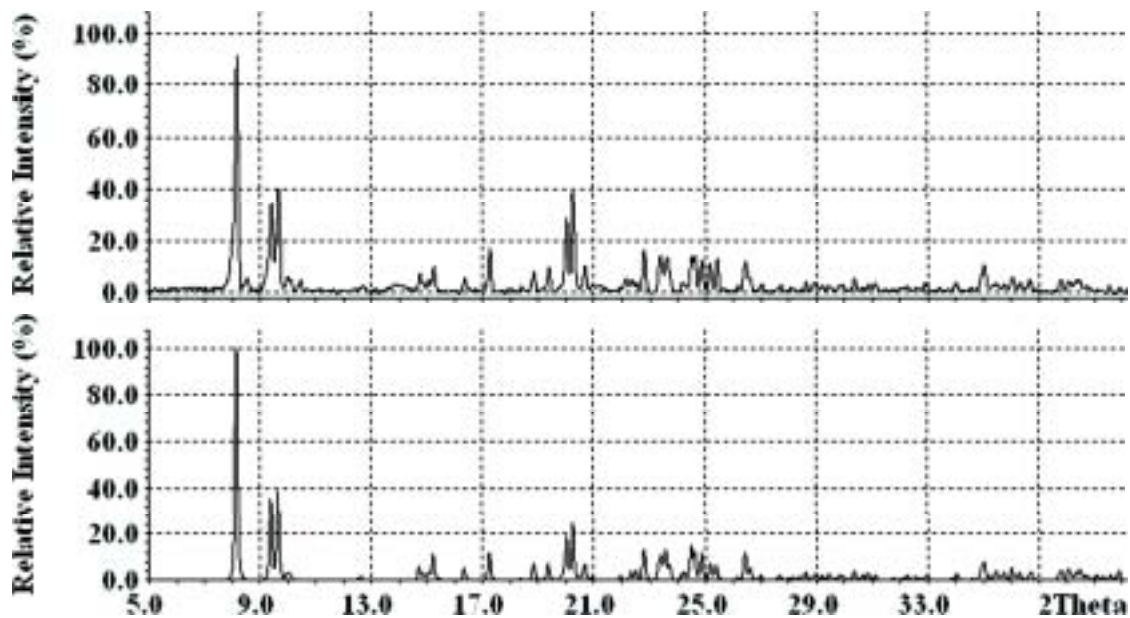


Abbildung A.6: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von  $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .

A.7  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO}$   
 $\cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$

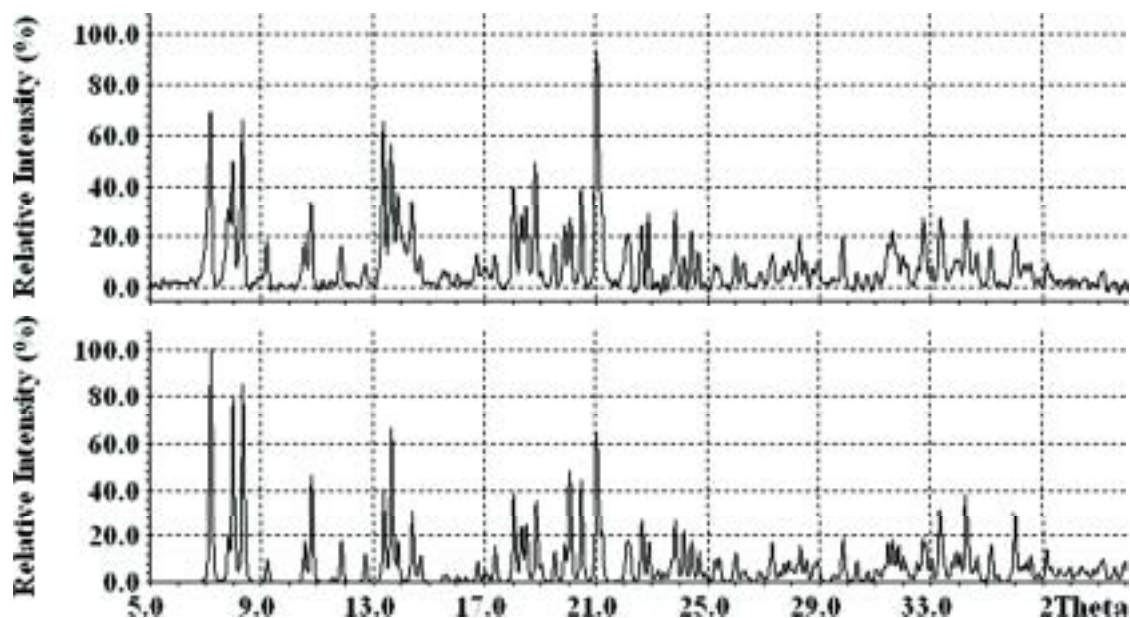


Abbildung A.7: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ .

## A.8 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$

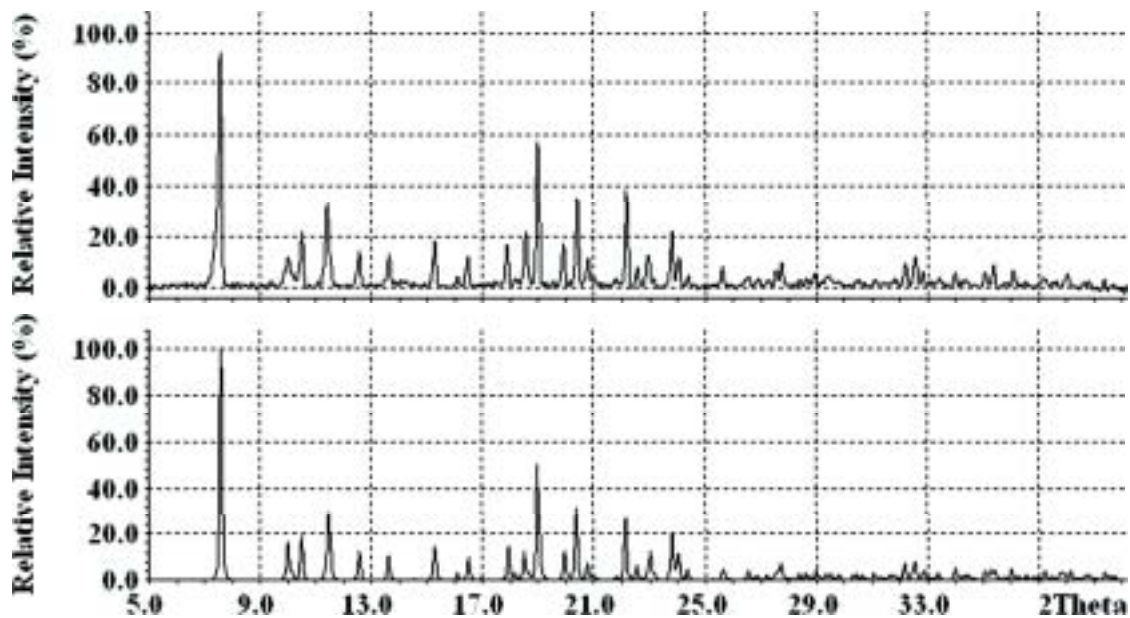


Abbildung A.8: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .

A.9  $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$   
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$

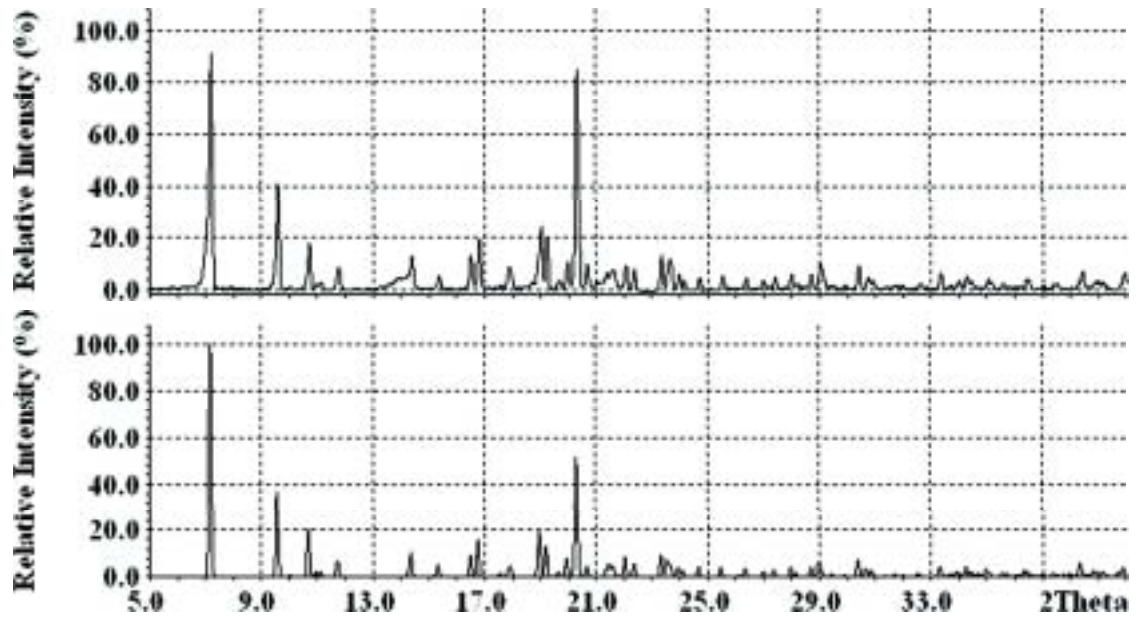


Abbildung A.9: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von  $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$ .



A.10  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$

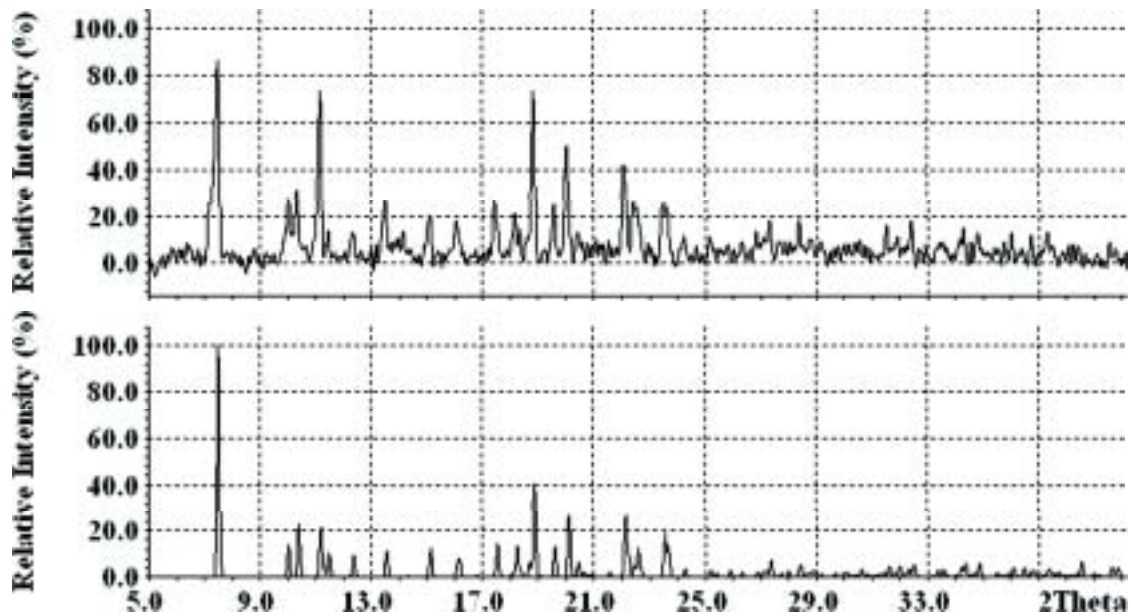


Abbildung A.10: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .

A.11  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6]$   
 $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

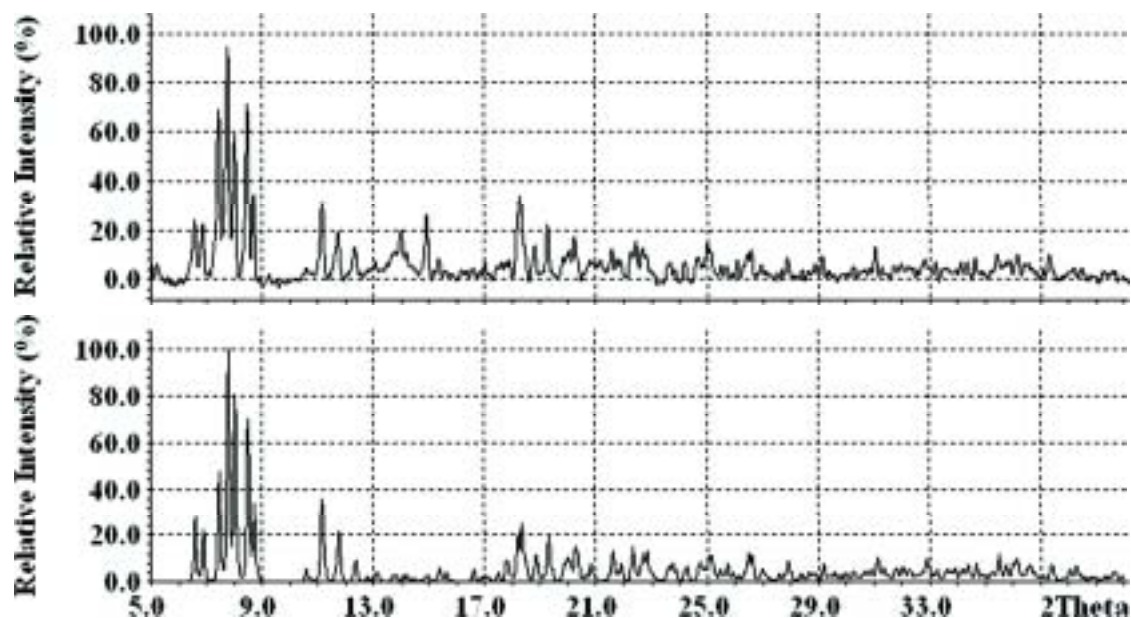


Abbildung A.11: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

---

B Lageparameter, äquivalente  
isotrope und anisotrope  
Auslenkungsparameter

## B.1 Gd(CClF<sub>2</sub>COO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>

**Tabelle B.1:** Wyckoff-Symbole, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\bar{a}q}$ ) (isotrope Auslenkungsparameter für H ( $U_{iso}$ )) [pm<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen für Gd(CClF<sub>2</sub>COO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.

Atom	Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\bar{a}q} / U_{iso}$
Gd1	$4e$	0,2974(1)	0,4296(1)	0,4721(1)	351(2)
O11	$4e$	0,2574(7)	0,5377(3)	0,5790(7)	474(13)
O12	$4e$	0,5243(8)	0,4195(3)	0,4270(8)	593(17)
C11	$4e$	0,3596(10)	0,5835(4)	0,6008(9)	416(17)
C12	$4e$	0,3320(13)	0,6529(5)	0,6576(13)	850(40)
Cl11	$4e$	0,4607(12)	0,6552(4)	0,8291(8)	2210(40)
F11	$4e$	0,3531(18)	0,7125(4)	0,5930(16)	1770(60)
F12	$4e$	0,1956(11)	0,6589(5)	0,6699(17)	1890(70)
O21	$4e$	0,5128(7)	0,4370(3)	0,6967(7)	575(16)
O22	$4e$	0,2672(7)	0,5106(3)	0,2895(6)	492(14)
C21	$4e$	0,6498(9)	0,4562(4)	0,7564(9)	423(17)
C22	$4e$	0,7287(12)	0,4402(6)	0,9185(11)	710(30)
Cl21	$4e$	0,7456(13)	0,3551(4)	0,9348(8)	2140(40)
F21	$4e$	0,8808(10)	0,4569(9)	0,9781(9)	1730(60)
F22	$4e$	0,6629(13)	0,4762(7)	1,0022(8)	1360(40)
O31	$4e$	0,1678(7)	0,3828(3)	0,6067(7)	512(15)
O32	$4e$	0,2302(10)	0,2727(3)	0,6805(9)	770(20)
C31	$4e$	0,1671(11)	0,3305(4)	0,6747(11)	550(20)
C32	$4e$	0,0624(15)	0,3348(5)	0,7570(13)	900(50)
Cl31	$4e$	0,1870(18)	0,3504(10)	0,9204(9)	3820(120)
F31	$4e$	-0,0325(19)	0,2779(5)	0,750(2)	2150(90)
F32	$4e$	-0,0235(18)	0,3887(6)	0,7312(18)	2250(90)
O1W	$4e$	0,3827(9)	0,3100(3)	0,5222(9)	710(20)
O2W	$4e$	0,1762(10)	0,3618(4)	0,2596(9)	750(20)
O3W	$4e$	0,0186(6)	0,4635(3)	0,3538(7)	491(13)
H11W	$4e$	0,305(10)	0,288(4)	0,551(11)	700(30)
H12W	$4e$	0,430(12)	0,271(4)	0,490(12)	900(40)
H21W	$4e$	0,138(15)	0,392(7)	0,175(10)	1300(60)
H22W	$4e$	0,087(9)	0,331(5)	0,245(12)	1000(40)
H31W	$4e$	-0,01(3)	0,432(6)	0,271(10)	1800(100)
H32W	$4e$	-0,01(2)	0,511(3)	0,314(15)	1400(60)

**Tabelle B.2:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  [ $\text{pm}^2$ ] mit Standardabweichungen für  $Gd(CClF_2COO)_3(H_2O)_3$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Gd1	323(3)	251(3)	574(3)	34(1)	283(2)	-5(1)
O11	400(30)	370(30)	730(40)	-60(30)	320(30)	-30(20)
O12	500(40)	600(40)	870(50)	140(30)	470(40)	130(30)
C11	390(40)	340(30)	630(50)	-10(30)	320(40)	20(30)
C12	880(80)	550(60)	1460(110)	-420(70)	830(80)	-220(60)
C111	2740(100)	2150(80)	2000(70)	-1240(60)	1240(70)	-1110(70)
F11	2820(160)	530(40)	3140(180)	-30(70)	2410(150)	-360(70)
F12	1260(70)	1000(60)	4300(200)	-1020(100)	2060(120)	-400(60)
O21	390(30)	610(40)	710(40)	170(30)	210(30)	-70(30)
O22	420(30)	480(30)	670(40)	140(30)	320(30)	20(20)
C21	410(40)	350(40)	570(40)	140(30)	260(40)	80(30)
C22	590(60)	970(80)	660(60)	260(60)	350(50)	90(50)
Cl21	3460(120)	1470(50)	1450(50)	550(40)	950(60)	10(60)
F21	710(60)	3530(180)	670(50)	460(80)	10(40)	-300(80)
F22	1550(80)	2100(120)	670(40)	290(50)	690(50)	870(80)
O31	450(30)	420(30)	810(40)	220(30)	400(30)	40(20)
O32	1010(60)	460(40)	1240(60)	310(40)	850(50)	240(40)
C31	500(50)	440(50)	840(60)	190(40)	410(50)	40(40)
C32	1390(110)	570(60)	1240(100)	560(70)	1050(100)	550(70)
Cl31	4400(190)	6200(300)	1340(60)	850(100)	1650(90)	2900(200)
F31	2870(180)	1010(70)	4200(300)	-100(100)	3100(200)	-470(90)
F32	3260(180)	1410(90)	3900(200)	1590(120)	3280(180)	1550(110)
O1W	870(50)	350(30)	1260(60)	150(30)	790(50)	120(30)
O2W	800(50)	480(40)	920(50)	-280(40)	310(40)	-30(40)
O3W	350(30)	470(30)	690(40)	40(30)	260(30)	-10(20)

## B.2 Gd(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>COO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>

**Tabelle B.3:** Wyckoff-Symbole, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\ddot{a}q}$ ) [pm<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen für Gd(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>COO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.

Atom	Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\ddot{a}q}$
Gd1	$2i$	0,7290(1)	0,6382(1)	-0,0158(1)	404(2)
O11	$2i$	0,9995(8)	0,7323(7)	0,1054(7)	532(17)
O12	$2i$	1,0735(11)	0,9580(8)	0,1441(10)	760(30)
C11	$2i$	1,0918(14)	0,8465(11)	0,1536(10)	540(20)
C12	$2i$	1,2613(16)	0,8455(12)	0,2419(12)	670(30)
C13	$2i$	1,264(3)	0,832(3)	0,3723(18)	1230(80)
F11	$2i$	1,3076(11)	0,7520(10)	0,1996(8)	930(30)
F12	$2i$	1,3709(12)	0,9645(12)	0,2469(14)	1360(50)
F13	$2i$	1,4123(16)	0,8468(17)	0,4468(10)	1460(50)
F14	$2i$	1,212(2)	0,913(2)	0,4142(11)	1940(100)
F15	$2i$	1,178(2)	0,698(2)	0,3682(16)	1860(80)
O21	$2i$	0,6874(10)	0,6291(8)	0,1762(7)	610(20)
O22	$2i$	0,5545(10)	0,4766(7)	-0,1836(7)	587(19)
C21	$2i$	0,5867(14)	0,5912(11)	0,2270(10)	540(20)
C22	$2i$	0,651(2)	0,632(2)	0,3686(14)	1030(60)
C23	$2i$	0,759(3)	0,765(4)	0,414(2)	1460(120)
F21	$2i$	0,5242(15)	0,6134(14)	0,4119(9)	1310(50)
F22	$2i$	0,737(4)	0,535(3)	0,4276(13)	2650(160)
F23	$2i$	0,667(3)	0,829(2)	0,3557(18)	1820(70)
F24	$2i$	0,892(2)	0,764(4)	0,409(2)	3400(200)
F25	$2i$	0,787(3)	0,748(4)	0,5476(15)	3700(200)
O31	$2i$	0,4727(10)	0,6656(8)	-0,0599(8)	640(20)
O32	$2i$	0,7769(9)	0,4317(7)	0,0649(7)	555(17)
C31	$2i$	0,3359(11)	0,6573(9)	-0,0731(12)	570(30)
C32	$2i$	0,2830(15)	0,7848(10)	-0,1343(11)	570(30)
C33	$2i$	0,222(3)	0,7753(17)	-0,2721(15)	940(50)
F31	$2i$	0,4102(11)	0,8977(7)	-0,0939(9)	880(20)
F32	$2i$	0,1678(11)	0,8028(8)	-0,0955(9)	840(20)
F33	$2i$	0,340(2)	0,7672(17)	-0,3140(11)	1530(60)
F34	$2i$	0,185(2)	0,8837(13)	-0,3107(12)	1520(60)
F35	$2i$	0,1000(17)	0,6700(13)	-0,3170(10)	1430(50)
O1W	$2i$	0,8873(10)	0,5537(7)	-0,1197(8)	582(19)
O2W	$2i$	0,7578(10)	0,8712(7)	0,0453(8)	650(20)
O3W	$2i$	0,7572(12)	0,7695(8)	-0,1826(8)	690(20)

**Tabelle B.4:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  [ $\text{pm}^2$ ] mit Standardabweichungen für  $Gd(CF_3CF_2COO)_3(H_2O)_3$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Gd1	355(3)	317(3)	544(3)	66(2)	170(2)	82(2)
O11	330(40)	520(40)	660(40)	50(30)	130(30)	30(30)
O12	590(60)	430(40)	1030(70)	110(40)	70(50)	50(40)
C11	510(70)	490(60)	600(60)	90(40)	210(50)	100(50)
C12	630(80)	460(60)	760(70)	-30(50)	150(60)	30(50)
C13	1170(180)	1800(200)	750(110)	-10(130)	70(110)	750(180)
F11	700(60)	980(60)	1010(60)	-210(50)	50(40)	410(50)
F12	560(60)	1010(70)	2170(130)	480(80)	240(70)	-30(50)
F13	1160(100)	2300(150)	780(60)	-70(70)	-180(60)	870(100)
F14	2100(190)	3400(300)	810(70)	-230(110)	260(90)	1870(190)
F15	1560(140)	2180(190)	1460(120)	920(130)	290(100)	240(130)
O21	600(50)	620(50)	570(40)	40(30)	250(40)	60(40)
O22	510(50)	490(40)	720(50)	-40(30)	230(40)	70(30)
C21	590(70)	470(50)	540(50)	20(40)	180(50)	130(50)
C22	950(130)	1360(160)	570(80)	-140(90)	250(80)	20(110)
C23	660(140)	2300(300)	1130(170)	-690(190)	150(110)	180(160)
F21	1280(100)	1640(110)	840(60)	-120(60)	590(60)	-70(80)
F22	4300(400)	3400(300)	790(80)	260(120)	-10(130)	2900(300)
F23	1780(190)	1840(170)	1560(140)	-410(120)	420(130)	290(140)
F24	880(130)	6600(600)	1840(180)	-1600(300)	290(110)	-100(200)
F25	1560(170)	7700(600)	1050(100)	-2000(200)	-30(100)	600(300)
O31	480(50)	550(40)	870(50)	-110(40)	290(40)	80(30)
O32	500(50)	460(40)	730(50)	160(30)	250(30)	130(30)
C31	210(50)	270(40)	1170(90)	-240(50)	190(50)	60(30)
C32	580(70)	370(50)	780(70)	100(40)	290(50)	110(40)
C33	1190(150)	820(100)	780(90)	270(80)	210(100)	370(100)
F31	830(60)	460(40)	1250(70)	70(40)	360(50)	50(40)
F32	750(60)	740(50)	1410(70)	410(50)	610(50)	490(40)
F33	2130(160)	1950(140)	970(80)	500(80)	920(100)	850(120)
F34	1960(140)	1120(80)	1290(90)	710(70)	130(90)	650(90)
F35	1450(110)	1220(90)	930(70)	60(60)	-280(70)	160(80)
O1W	570(50)	430(40)	780(50)	-10(30)	290(40)	120(30)
O2W	580(50)	440(40)	890(60)	-40(40)	230(40)	100(30)
O3W	920(70)	480(40)	710(50)	160(40)	350(50)	170(40)

## B.3 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)[Gd(CCl<sub>2</sub>HCOO)]<sub>4</sub>

**Tabelle B.5:** Wyckoff-Symbole, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\bar{a}q}$ ) (isotrope Auslenkungsparameter für H ( $U_{iso}$ )) [pm<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen für (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)[Gd(CCl<sub>2</sub>HCOO)]<sub>4</sub>.

Atom	Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\bar{a}q} / U_{iso}$
Gd1	$2i$	0,2298(1)	0,5687(1)	0,4884(1)	238(2)
O11	$2i$	0,0047(7)	0,5451(5)	0,3762(5)	314(12)
O12	$2i$	-0,1026(8)	0,4158(5)	0,3291(5)	409(14)
C11	$2i$	-0,0015(10)	0,4942(7)	0,3064(7)	301(17)
C12	$2i$	0,1121(13)	0,5323(8)	0,1968(7)	410(20)
Cl11	$2i$	0,0269(4)	0,6760(3)	0,0817(2)	637(7)
Cl12	$2i$	0,1408(4)	0,4232(3)	0,1423(3)	737(9)
H12	$2i$	0,2199	0,5438	0,2212	600(30)
O21	$2i$	0,4287(7)	0,6786(5)	0,5195(6)	390(14)
O22	$2i$	0,3072(8)	0,4019(5)	0,4466(6)	408(15)
C21	$2i$	0,5813(11)	0,6841(7)	0,5150(7)	334(19)
C22	$2i$	0,6497(12)	0,8114(8)	0,4537(9)	460(20)
Cl21	$2i$	0,5177(4)	0,9192(2)	0,3310(3)	771(9)
Cl22	$2i$	0,6688(5)	0,8620(3)	0,5648(4)	913(12)
H22	$2i$	0,7597	0,8059	0,42	900(40)
O31	$2i$	0,3565(7)	0,6595(5)	0,2938(5)	372(13)
O32	$2i$	0,3773(8)	0,4132(5)	0,6576(6)	441(15)
C31	$2i$	0,5038(11)	0,6451(7)	0,2697(7)	329(19)
C32	$2i$	0,5602(14)	0,7052(10)	0,1330(8)	540(30)
Cl31	$2i$	0,5450(6)	0,5946(4)	0,0811(4)	1052(14)
Cl32	$2i$	0,4404(5)	0,8418(3)	0,0422(3)	1047(15)
H32	$2i$	0,6761	0,7226	0,1297	800(40)
O41	$2i$	0,0905(8)	0,7609(4)	0,4056(6)	418(15)
O42	$2i$	0,0609(12)	0,9439(6)	0,3999(6)	680(20)
C41	$2i$	0,0842(11)	0,8759(7)	0,3514(8)	365(19)
C42	$2i$	0,0964(13)	0,9314(9)	0,2123(8)	520(30)
Cl41	$2i$	0,1788(5)	1,0769(3)	0,1474(3)	818(10)
Cl42	$2i$	-0,1074(5)	0,9493(4)	0,1542(3)	857(10)
H42	$2i$	0,167	0,8752	0,1905	500(30)
N1	$2i$	0,8976(15)	0,1787(8)	0,3400(8)	720(30)
H1N	$2i$	0,9591	0,116	0,3351	600(30)
H2N	$2i$	0,9486	0,2465	0,3169	1100(60)
H3N	$2i$	0,8622	0,1499	0,4237	700(40)
C1	$2i$	0,7518(18)	0,2085(13)	0,2642(15)	880(40)
H1C1	$2i$	0,7048	0,1339	0,2796	1300(30)
H2C1	$2i$	0,7817	0,2515	0,1793	1300(30)
H3C1	$2i$	0,672	0,2599	0,2835	1300(30)



**Tabelle B.6:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  [ $\text{pm}^2$ ] mit Standardabweichungen für  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Gd1	198(3)	219(2)	347(2)	-176(2)	7(1)	-6(1)
O11	320(30)	350(30)	370(30)	-250(20)	0(20)	-20(20)
O12	480(40)	360(30)	490(30)	-290(30)	70(30)	-70(30)
C11	300(50)	300(40)	330(40)	-170(30)	-40(30)	0(30)
C12	470(60)	490(50)	330(40)	-240(40)	-40(40)	10(40)
Cl11	670(20)	604(15)	439(13)	-90(11)	79(12)	-6(13)
Cl12	890(20)	842(19)	776(19)	-630(17)	335(16)	-182(17)
O21	190(40)	490(30)	650(40)	-380(30)	60(30)	-120(20)
O22	450(40)	310(30)	610(40)	-340(30)	-110(30)	80(30)
C21	420(60)	260(40)	420(40)	-260(30)	-30(40)	50(30)
C22	270(60)	400(50)	740(60)	-270(40)	50(40)	-110(40)
Cl21	650(20)	390(13)	1010(20)	-91(13)	-146(16)	-52(12)
Cl22	1020(30)	646(17)	1420(30)	-750(20)	-300(20)	-88(17)
O31	270(40)	440(30)	410(30)	-210(30)	100(20)	-30(20)
O32	410(40)	390(30)	510(40)	-200(30)	-150(30)	60(30)
C31	420(60)	260(30)	370(40)	-200(30)	-60(40)	10(30)
C32	460(70)	690(60)	360(50)	-180(40)	10(40)	120(50)
Cl31	1250(40)	1450(30)	840(20)	-880(30)	200(20)	-40(30)
Cl32	1000(30)	900(20)	549(17)	174(16)	163(17)	270(20)
O41	360(40)	170(20)	650(40)	-160(20)	0(30)	120(20)
O42	1200(80)	370(30)	550(40)	-290(30)	60(40)	-40(40)
C41	240(50)	400(40)	520(50)	-280(40)	80(40)	10(30)
C42	520(70)	530(50)	510(60)	-270(50)	-30(50)	120(50)
Cl41	790(30)	590(16)	685(18)	40(13)	38(15)	-129(15)
Cl42	780(30)	1130(30)	649(18)	-402(18)	-201(16)	20(20)
N1	1250(100)	380(40)	630(60)	-320(40)	-140(60)	70(50)
C1	610(100)	870(90)	1370(130)	-680(90)	0(80)	-60(70)

## B.4 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)[Gd(CCl<sub>2</sub>HCOO)<sub>4</sub>]

**Tabelle B.7:** Wyckoff-Symbole, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\bar{a}q}$ ) (isotrope Auslenkungsparameter für H ( $U_{iso}$ )) [pm<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen für (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)[Gd(CCl<sub>2</sub>HCOO)<sub>4</sub>].

Atom	Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\bar{a}q} / U_{iso}$
Gd1	2i	0,7298(1)	0,0678(1)	0,4881(1)	192(2)
O11	2i	0,8635(5)	0,1569(3)	0,2972(3)	344(9)
O12	2i	1,1259(6)	0,0870(4)	0,3458(4)	423(10)
C11	2i	1,0121(8)	0,1462(5)	0,2742(4)	298(12)
C12	2i	1,0667(9)	0,2084(6)	0,1411(5)	406(14)
Cl11	2i	0,9464(4)	0,3425(2)	0,0525(2)	849(9)
Cl12	2i	1,0536(4)	0,1004(3)	0,0884(2)	906(9)
H12	2i	1,1821	0,2266	0,1374	4400(18)
O21	2i	0,6030(5)	0,0811(3)	0,6678(3)	337(9)
O22	2i	0,4932(4)	-0,0471(3)	0,6225(3)	255(7)
C21	2i	0,5046(7)	0,0036(5)	0,6886(4)	243(11)
C22	2i	0,3890(8)	-0,0394(5)	0,7993(5)	315(12)
Cl21	2i	0,4753(3)	-0,1817(2)	0,9096(2)	661(6)
Cl22	2i	0,3611(4)	0,0664(2)	0,8549(2)	700(7)
H22	2i	0,2811	-0,0509	0,7763	3700(160)
O31	2i	0,8002(6)	-0,0975(3)	0,4490(4)	413(10)
O32	2i	0,9347(5)	0,1729(4)	0,5151(4)	392(10)
C31	2i	0,9136(7)	-0,1812(4)	0,4880(4)	269(11)
C32	2i	0,8502(8)	-0,3093(5)	0,5440(6)	380(13)
Cl31	2i	0,8318(3)	-0,3513(2)	0,4295(2)	643(5)
Cl32	2i	0,9848(3)	-0,4185(2)	0,6584(2)	724(7)
H32	2i	0,7409	-0,3067	0,5791	390(17)
O41	2i	0,5946(6)	0,2588(3)	0,4071(4)	375(10)
O42	2i	0,5454(7)	0,4404(4)	0,3956(4)	520(13)
C41	2i	0,5807(7)	0,3729(4)	0,3507(5)	312(11)
C42	2i	0,5972(9)	0,4289(5)	0,2141(5)	468(16)
Cl41	2i	0,6788(3)	0,5721(2)	0,1496(2)	795(7)
Cl42	2i	0,3961(4)	0,4437(2)	0,1566(2)	825(7)
H42	2i	0,6688	0,3734	0,1943	500(20)
N1	2i	0,4241(7)	0,6776(4)	0,3510(4)	417(13)
H1N	2i	0,4594	0,7517	0,3199	700(30)
H2N	2i	0,4373	0,6399	0,4301	800(30)
H3N	2i	0,4819	0,6351	0,3202	700(20)
C1	2i	0,2478(11)	0,6867(7)	0,3243(6)	566(18)
H1C1	2i	0,1853	0,7305	0,361	2400(90)
H2C1	2i	0,2099	0,6053	0,3594	1300(40)
C2	2i	0,2146(16)	0,7474(11)	0,1948(8)	850(30)
H1C2	2i	0,3046	0,7224	0,1584	1700(70)
H2C2	2i	0,1035	0,7436	0,1814	600(20)
H3C2	2i	0,2369	0,8299	0,1606	1600(60)

**Tabelle B.8:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  [pm<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen für (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)[Gd(CCl<sub>2</sub>HCOO)<sub>4</sub>].

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Gd1	212(2)	166(2)	232(2)	-124(1)	5(1)	-16(1)
O11	330(30)	410(20)	307(18)	-181(16)	96(15)	-94(16)
O12	490(30)	360(20)	420(20)	-192(17)	-194(18)	122(18)
C11	430(40)	250(20)	240(20)	-138(19)	0(20)	-30(20)
C12	280(40)	510(30)	330(30)	-130(20)	50(20)	30(20)
C111	930(19)	658(13)	423(9)	122(9)	129(10)	219(12)
C112	1260(30)	1060(20)	605(13)	-606(14)	28(13)	166(17)
O21	430(30)	329(19)	359(19)	-242(15)	92(16)	-117(16)
O22	230(20)	322(17)	278(16)	-199(14)	-6(13)	-9(14)
C21	250(30)	280(20)	230(20)	-155(18)	44(18)	-14(19)
C22	340(40)	390(30)	260(20)	-200(20)	40(20)	-60(20)
Cl21	731(15)	542(11)	391(8)	9(7)	151(8)	56(9)
Cl22	1010(20)	688(12)	655(12)	-530(10)	416(12)	-268(12)
O31	510(30)	259(18)	620(30)	-337(18)	-100(20)	95(17)
O32	360(30)	410(20)	560(20)	-338(19)	41(18)	-136(17)
C31	320(30)	210(20)	370(20)	-210(19)	-30(20)	-34(19)
C32	230(40)	370(30)	560(30)	-220(30)	-30(20)	-70(20)
Cl31	681(14)	548(10)	990(14)	-581(10)	-110(10)	-109(8)
Cl32	786(17)	325(8)	848(14)	-84(8)	-276(11)	-20(8)
O41	360(30)	217(18)	540(20)	-179(17)	-19(18)	47(15)
O42	870(40)	290(20)	420(20)	-210(18)	-20(20)	80(20)
C41	280(30)	290(30)	370(30)	-170(20)	-40(20)	70(20)
C42	560(50)	400(30)	410(30)	-190(20)	50(30)	110(30)
Cl41	842(18)	554(11)	578(11)	68(9)	89(10)	-104(10)
Cl42	940(20)	967(16)	582(11)	-376(11)	-269(11)	41(13)
N1	620(40)	280(20)	430(30)	-230(20)	-30(20)	10(20)
C1	640(60)	560(40)	560(40)	-320(30)	60(30)	-120(30)
C2	850(90)	1080(90)	560(50)	-310(50)	-240(50)	-80(60)

## B.5 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)[Gd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>]

**Tabelle B.9:** Wyckoff-Symbole, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\bar{a}q}$ ) (isotrope Auslenkungsparameter für H ( $U_{iso}$ )) [pm<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen für ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)[Gd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>].

Atom	Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\bar{a}q} / U_{iso}$
Gd1	$2i$	0,2672(1)	0,0480(1)	0,4893(1)	346(1)
O11	$2i$	0,4731(5)	0,1454(5)	0,6831(4)	453(9)
O12	$2i$	0,3473(5)	-0,0314(5)	0,3035(4)	458(9)
C11	$2i$	0,5835(7)	0,1151(6)	0,7372(5)	415(11)
C12	$2i$	0,6457(10)	0,1967(9)	0,8779(6)	606(17)
F11	$2i$	0,652(2)	0,1194(10)	0,9375(6)	2470(90)
F12	$2i$	0,7713(15)	0,2952(18)	0,9105(8)	2900(110)
F13	$2i$	0,5527(15)	0,2606(15)	0,9214(6)	1890(60)
O21	$2i$	0,4794(5)	0,2649(4)	0,4777(4)	468(9)
O22	$2i$	0,3512(5)	-0,1472(4)	0,5008(4)	440(8)
C21	$2i$	0,6140(7)	0,2513(6)	0,4885(5)	402(11)
C22	$2i$	0,7581(9)	0,3821(7)	0,4868(8)	575(16)
F21	$2i$	0,8894(9)	0,3620(8)	0,4848(12)	1750(50)
F22	$2i$	0,7865(17)	0,4957(9)	0,5651(16)	2760(100)
F23	$2i$	0,7276(13)	0,4146(18)	0,3958(16)	2670(100)
O31	$2i$	0,1245(5)	0,1357(5)	0,3449(4)	476(9)
O32	$2i$	0,1182(6)	-0,0461(5)	0,6178(4)	515(10)
C31	$2i$	-0,0269(7)	0,0987(6)	0,3239(5)	406(11)
C32	$2i$	-0,1122(9)	0,1160(9)	0,2064(7)	635(19)
F31	$2i$	-0,0352(8)	0,2442(8)	0,1994(7)	1180(30)
F32	$2i$	-0,1132(15)	0,0202(11)	0,1111(5)	1670(40)
F33	$2i$	-0,2624(7)	0,1065(11)	0,1991(8)	1310(30)
O41	$2i$	0,0418(5)	-0,1618(5)	0,3513(4)	514(10)
O42	$2i$	0,2087(6)	0,2422(4)	0,6156(4)	491(9)
C41	$2i$	-0,1034(7)	-0,2473(6)	0,3281(5)	416(11)
C42	$2i$	-0,1584(10)	-0,3756(9)	0,2067(7)	670(20)
F41	$2i$	-0,0536(14)	-0,4369(11)	0,1944(10)	1820(50)
F42	$2i$	-0,1781(19)	-0,3363(9)	0,1150(6)	1950(60)
F43	$2i$	-0,2866(12)	-0,4832(9)	0,1955(8)	1840(50)
N1	$2i$	0,3518(9)	0,3325(9)	0,2488(6)	709(17)
H1N	$2i$	0,4373	0,3729	0,3169	0,085
H2N	$2i$	0,2603	0,2929	0,2708	0,085
C1	$2i$	0,378(2)	0,2183(12)	0,1636(11)	1190(50)
H1C1	$2i$	0,2964	0,1835	0,0861	0,179
H2C1	$2i$	0,3685	0,1396	0,1949	0,179
H3C1	$2i$	0,486	0,2548	0,1524	0,179
C2	$2i$	0,333(2)	0,4503(14)	0,2035(13)	1170(50)
H1C2	$2i$	0,4072	0,4695	0,1534	0,175
H2C2	$2i$	0,3595	0,5373	0,2723	0,175
H3C2	$2i$	0,2218	0,42	0,1555	0,175

**Tabelle B.10:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  [ $\text{pm}^2$ ] mit Standardabweichungen für  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Gd1	323(1)	377(1)	370(1)	161(1)	117(1)	134(1)
O11	420(20)	520(20)	433(19)	145(16)	99(16)	216(18)
O12	450(20)	550(20)	429(19)	197(17)	156(16)	213(19)
C11	420(30)	420(20)	380(20)	130(20)	130(20)	120(20)
C12	650(40)	680(40)	400(30)	110(30)	80(30)	220(40)
F11	5600(300)	1400(70)	440(30)	220(40)	-70(70)	1840(120)
F12	1780(100)	3490(180)	730(50)	-660(80)	250(50)	-1340(110)
F13	2270(110)	2990(140)	570(30)	-10(50)	300(50)	1790(110)
O21	390(20)	480(20)	610(20)	244(18)	183(17)	190(18)
O22	430(20)	401(18)	520(20)	202(16)	124(16)	168(16)
C21	380(30)	360(20)	470(30)	170(20)	130(20)	110(20)
C22	450(30)	460(30)	940(50)	320(30)	330(30)	190(30)
F21	850(50)	980(50)	3810(160)	1200(70)	1160(70)	260(40)
F22	2590(140)	660(40)	3890(190)	-510(70)	2440(150)	-590(60)
F23	1180(70)	3000(150)	3720(180)	2930(160)	-180(90)	-490(90)
O31	410(20)	580(20)	510(20)	279(18)	129(17)	188(19)
O32	540(20)	560(20)	620(20)	300(20)	320(20)	260(20)
C31	430(30)	470(30)	410(20)	230(20)	170(20)	190(20)
C32	550(40)	790(50)	550(40)	360(30)	70(30)	170(40)
F31	960(40)	1240(50)	1380(50)	1040(50)	-20(40)	150(40)
F32	2610(120)	1930(80)	450(30)	100(40)	-100(40)	1350(90)
F33	570(30)	2010(80)	1580(60)	1210(60)	40(40)	390(40)
O41	400(20)	480(20)	580(20)	140(18)	102(18)	117(18)
O42	490(20)	450(20)	570(20)	178(17)	212(18)	193(18)
C41	380(30)	410(20)	460(30)	140(20)	90(20)	170(20)
C42	590(40)	650(40)	570(40)	10(30)	220(30)	120(40)
F41	1780(90)	1520(70)	1650(80)	-540(60)	340(70)	960(70)
F42	3790(180)	1050(50)	490(30)	100(30)	50(60)	640(80)
F43	1650(80)	1070(50)	1450(70)	-520(50)	690(60)	-610(50)
N1	680(40)	970(50)	630(40)	400(30)	240(30)	370(40)
C1	2090(160)	780(60)	990(80)	410(60)	830(100)	600(80)
C2	1640(130)	1110(90)	1300(100)	780(80)	810(100)	700(90)

## B.6 $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$

**Tabelle B.11:** Wyckoff-Symbole, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\bar{a}q}$ ) (isotrope Auslenkungsparameter für H ( $U_{iso}$ )) [pm<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen für  $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .

Atom	Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\bar{a}q} / U_{iso}$
Gd1	$2i$	0,7600(1)	0,9870(1)	0,4916(1)	273(1)
O11	$2i$	0,6942(6)	1,0581(6)	0,6638(5)	565(14)
O12	$2i$	0,5235(5)	0,8936(6)	0,3275(6)	606(15)
C11	$2i$	0,6117(7)	1,1139(6)	0,7140(5)	328(13)
C12	$2i$	0,6928(10)	1,2076(10)	0,8501(7)	600(20)
F11	$2i$	0,724(2)	1,3276(8)	0,8765(7)	2610(100)
F12	$2i$	0,8031(15)	1,1662(12)	0,9085(8)	2150(70)
F13	$2i$	0,6199(17)	1,197(2)	0,9127(8)	2640(100)
O21	$2i$	0,9743(5)	0,9454(5)	0,6275(5)	543(14)
O22	$2i$	0,7869(6)	1,0673(6)	0,3430(5)	530(13)
C21	$2i$	1,1018(7)	0,9294(6)	0,6823(5)	333(13)
C22	$2i$	1,1286(10)	0,8998(8)	0,7959(7)	508(18)
F21	$2i$	1,144(2)	0,7840(10)	0,7875(9)	2140(70)
F22	$2i$	1,2334(19)	0,9740(16)	0,8830(7)	2730(110)
F23	$2i$	1,039(2)	0,934(3)	0,8419(18)	3200(120)
O31	$2i$	0,8303(5)	0,7984(5)	0,3532(5)	498(12)
O32	$2i$	0,9273(5)	1,2085(5)	0,6158(5)	496(12)
C31	$2i$	0,9353(7)	0,7479(6)	0,3325(5)	319(13)
C32	$2i$	0,8905(9)	0,6056(7)	0,2176(7)	501(18)
F31	$2i$	0,7583(9)	0,5420(9)	0,1874(9)	1700(50)
F32	$2i$	0,9751(11)	0,5167(7)	0,2334(8)	1580(40)
F33	$2i$	0,8885(16)	0,6221(10)	0,1266(6)	1780(60)
O41	$2i$	0,6687(5)	0,7732(4)	0,5019(4)	405(10)
O42	$2i$	0,5064(6)	0,5760(6)	0,3695(6)	687(17)
C41	$2i$	0,6309(7)	0,6428(7)	0,4435(6)	399(15)
C42	$2i$	0,7566(9)	0,5539(8)	0,4741(8)	508(18)
F41	$2i$	0,7264(9)	0,4260(6)	0,3900(7)	1060(30)
F42	$2i$	0,8904(6)	0,6128(6)	0,5005(6)	870(19)
F43	$2i$	0,7634(10)	0,5362(9)	0,5757(7)	1120(30)
O1W	$2i$	0,6244(6)	1,1892(5)	0,4904(5)	498(12)
H11W	$2i$	0,655(10)	1,290(4)	0,550(7)	1000(40)
H12W	$2i$	0,535(6)	1,165(9)	0,505(8)	800(30)

B.6  $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$

Fortsetzung von Tabelle B.11

Atom	Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{äq}} / U_{\text{iso}}$
N1	$2i$	0,3788(8)	0,3154(7)	0,1803(6)	582(17)
H1N	$2i$	0,4292	0,3909	0,2531	700
C1	$2i$	0,2157(11)	0,3341(12)	0,1339(10)	820(30)
H1A	$2i$	0,2071	0,4126	0,1096	1230
H1B	$2i$	0,1795	0,3526	0,1983	1230
H1C	$2i$	0,1567	0,2492	0,0643	1230
C2	$2i$	0,3888(16)	0,1857(12)	0,2062(11)	940(40)
H2A	$2i$	0,3606	0,1033	0,1302	1410
H2B	$2i$	0,322	0,1809	0,2456	1410
H2C	$2i$	0,4904	0,1889	0,2596	1410
C3	$2i$	0,4416(13)	0,3194(13)	0,0947(10)	930(40)
H3A	$2i$	0,5468	0,3124	0,1259	1390
H3B	$2i$	0,4303	0,4071	0,0845	1390
H3C	$2i$	0,3898	0,2413	0,0166	1390

**Tabelle B.12:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  [ $\text{pm}^2$ ] mit Standardabweichungen für  $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Gd1	180,9(16)	284,3(17)	338,9(18)	95,7(12)	115,6(12)	48,2(11)
O11	750(40)	590(30)	620(30)	210(30)	590(30)	260(30)
O12	240(20)	660(30)	740(40)	230(30)	60(20)	40(20)
C11	360(30)	290(30)	330(30)	150(20)	110(30)	20(20)
C12	640(50)	700(50)	280(30)	50(30)	140(40)	80(40)
F11	5000(300)	510(40)	740(50)	-40(40)	-230(90)	-690(80)
F12	2210(120)	1900(100)	740(50)	100(60)	-690(70)	670(90)
F13	2260(140)	4100(200)	620(50)	-140(80)	730(80)	-580(150)
O21	340(20)	490(30)	650(30)	240(30)	20(20)	120(20)
O22	520(30)	700(30)	630(30)	370(30)	400(30)	220(30)
C21	370(30)	290(30)	340(30)	140(20)	120(30)	60(20)
C22	670(50)	540(40)	380(40)	200(30)	260(40)	150(40)
F21	4800(200)	1140(70)	1250(70)	960(60)	1480(110)	1080(100)
F22	3700(200)	2890(160)	540(40)	760(70)	-370(80)	-1870(160)
F23	3630(180)	6400(300)	3620(180)	4200(200)	3500(180)	3900(200)
O31	450(30)	440(30)	620(30)	150(20)	300(30)	170(20)
O32	320(20)	350(20)	630(30)	110(20)	80(20)	-40(19)
C31	360(30)	280(30)	340(30)	130(20)	160(30)	80(20)
C32	500(40)	400(40)	430(40)	30(30)	130(30)	10(30)
F31	1010(60)	1090(60)	1910(80)	-620(60)	670(60)	-650(50)
F32	1640(70)	640(40)	1480(70)	-210(40)	210(60)	610(40)
F33	3270(160)	1180(60)	500(40)	-40(40)	730(60)	-410(80)
O41	420(20)	280(20)	560(30)	120(19)	290(20)	62(18)
O42	410(30)	470(30)	870(40)	30(30)	170(30)	-10(20)
C41	370(30)	320(30)	510(40)	110(30)	240(30)	10(30)
C42	550(40)	380(40)	600(40)	180(30)	250(40)	100(30)
F41	1120(50)	410(30)	1210(50)	50(30)	250(40)	320(30)
F42	530(30)	680(30)	1520(60)	580(40)	400(30)	230(20)
F43	1350(60)	1420(70)	1100(50)	970(50)	530(50)	510(50)
O1W	400(30)	480(30)	710(30)	290(30)	270(30)	220(20)
N1	710(40)	400(30)	500(30)	100(30)	170(30)	-10(30)
C1	670(60)	930(70)	830(70)	210(60)	400(60)	130(50)
C2	1150(100)	710(60)	840(70)	430(60)	130(70)	-10(60)
C3	960(80)	990(80)	780(70)	320(60)	320(70)	-110(70)

## B.7 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)[Gd(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]CCl<sub>3</sub>COO · CCl<sub>3</sub>COOH

**Tabelle B.13:** Wyckoff-Symbole, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\bar{a}q}$ ) (isotrope Auslenkungsparameter für H ( $U_{iso}$ )) [pm<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen für (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)[Gd(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]CCl<sub>3</sub>COO · CCl<sub>3</sub>COOH.

Atom	Lage	Besetzungsfaktor	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\bar{a}q} / U_{iso}$
Gd1	$2i$	1	0,8151(1)	0,9683(1)	0,5515(1)	221(1)
O11	$2i$	1	-0,1216(3)	1,1779(3)	0,4652(4)	325(10)
O12	$2i$	1	0,0736(4)	1,2042(4)	0,3926(4)	409(12)
C11	$2i$	1	-0,0280(5)	1,2378(5)	0,4060(5)	282(14)
C12	$2i$	1	0,9575(6)	1,3727(6)	0,3344(6)	434(19)
Cl1	$2i$	1	0,8645(2)	1,4398(2)	0,4123(2)	755(7)
Cl12	$2i$	1	1,0918(2)	1,4581(2)	0,2661(2)	796(8)
Cl13	$2i$	1	0,8867(2)	1,3669(2)	0,2343(2)	828(8)
O21	$2i$	1	1,0298(4)	1,0171(4)	0,6034(4)	368(11)
O22	$2i$	1	0,8501(4)	1,0313(4)	0,6926(4)	372(11)
C21	$2i$	1	0,9594(6)	1,0427(5)	0,6732(5)	295(14)
C22	$2i$	1	0,9895(6)	1,9019(7)	0,2598(7)	472(19)
Cl21	$2i$	1	1,0884(2)	1,9054(3)	0,1448(2)	1014(11)
Cl22	$2i$	0,8	0,8524(3)	1,9487(5)	0,2416(4)	1046(15)
Cl23	$2i$	0,8	0,9630(5)	1,7423(3)	0,3503(4)	1084(14)
Cl24	$2i$	0,2	0,8794(11)	1,8131(14)	0,3252(11)	750(40)
Cl25	$2i$	0,2	0,9227(12)	2,0503(15)	0,1739(9)	780(40)
O31	$2i$	1	0,7073(4)	0,8188(4)	0,5371(4)	366(11)
O32	$2i$	1	0,5647(4)	0,8884(4)	0,4534(5)	614(17)
C31	$2i$	1	0,6181(5)	0,8079(5)	0,5075(5)	300(14)
C32	$2i$	1	0,5741(6)	0,6763(6)	0,5359(7)	458(19)
Cl31	$2i$	1	0,5828(2)	1,3375(2)	0,4264(2)	549(5)
Cl32	$2i$	1	0,3777(3)	1,4276(2)	0,3526(3)	1245(15)
Cl33	$2i$	1	0,3756(2)	1,3547(3)	0,5792(3)	1137(13)
O41	$2i$	1	0,5390(5)	1,0547(5)	0,1828(5)	590(15)
O42	$2i$	1	0,6295(5)	1,0808(4)	0,0148(4)	562(14)
C41	$2i$	1	0,5967(6)	1,1151(6)	0,0907(6)	368(16)
C42	$2i$	1	0,6365(6)	1,2484(6)	0,0637(6)	438(17)
Cl41	$2i$	1	0,5942(3)	1,2852(3)	0,1768(3)	1074(11)
Cl42	$2i$	1	0,7901(2)	1,2691(3)	0,0200(3)	1131(12)
Cl43	$2i$	1	0,5739(4)	1,3443(2)	-0,0387(3)	1304(16)
O51	$2i$	1	0,6970(5)	1,8626(4)	-0,0754(4)	532(14)
O52	$2i$	1	0,6652(7)	1,8589(5)	0,0898(5)	735(19)
C51	$2i$	1	0,7037(7)	1,8156(6)	0,0166(6)	432(17)
C52	$2i$	1	0,7593(8)	1,6934(6)	0,0630(6)	501(19)
Cl51	$2i$	1	0,6584(2)	1,5921(2)	0,1792(2)	765(7)
Cl52	$2i$	1	0,8853(3)	1,7192(3)	0,1017(3)	1005(10)
Cl53	$2i$	1	0,7968(4)	1,6287(3)	-0,0314(2)	1036(11)



B.7  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$

---

Fortsetzung von Tabelle B.13

Atom	Lage	Besetzungsfaktor	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{äq}} / U_{\text{iso}}$
O1W	$2i$	1	0,7204(4)	1,0734(4)	0,4040(4)	367(11)
H11W	$2i$	1	0,653(6)	1,038(7)	0,392(8)	1100(40)
H12W	$2i$	1	0,736(8)	1,152(4)	0,342(5)	900(30)
O2W	$2i$	1	0,6260(4)	1,0269(4)	0,6224(4)	369(11)
H21W	$2i$	1	0,578(5)	1,072(6)	0,572(5)	600(20)
H22W	$2i$	1	0,570(5)	0,974(7)	0,690(4)	900(30)
O3W	$2i$	1	0,7186(4)	0,8181(4)	0,7364(4)	417(11)
H31W	$2i$	1	0,709(8)	0,818(7)	0,809(3)	700(30)
H32W	$2i$	1	0,718(9)	0,733(3)	0,747(7)	1000(40)
N1	$2i$	1	0,6409(6)	1,1230(5)	-0,2020(5)	456(15)
C1	$2i$	1	0,6485(11)	1,2478(8)	-0,2838(9)	830(30)
H1C1	$2i$	1	0,5749	1,2836	-0,2699	0,125
H2C1	$2i$	1	0,6648	1,2472	-0,3551	0,125
H3C1	$2i$	1	0,7109	1,2942	-0,2797	0,125

**Tabelle B.14:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  [pm<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen für (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)[Gd(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]CCl<sub>3</sub>COO · CCl<sub>3</sub>COOH.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Gd1	188(2)	228(2)	256(2)	-102(1)	-63(1)	22(1)
O11	240(20)	260(20)	420(30)	-110(20)	-40(20)	13(17)
O12	250(20)	300(20)	560(30)	-60(20)	-90(20)	90(18)
C11	300(30)	210(30)	350(40)	-110(30)	-110(30)	40(20)
C12	250(30)	300(30)	610(50)	-50(30)	-90(30)	60(30)
Cl1	640(13)	388(10)	1130(20)	-335(12)	15(13)	128(9)
Cl12	441(11)	377(10)	1170(20)	-22(12)	25(12)	-80(8)
Cl13	954(18)	699(15)	725(17)	-23(12)	-485(15)	155(13)
O21	420(30)	400(30)	320(30)	-210(20)	-60(20)	90(20)
O22	330(20)	470(30)	360(30)	-220(20)	-70(20)	-60(20)
C21	360(30)	270(30)	310(40)	-160(30)	-100(30)	20(30)
C22	340(40)	740(50)	510(50)	-470(40)	-20(40)	-50(30)
Cl21	588(14)	2010(30)	811(18)	-1090(20)	153(13)	-387(17)
Cl22	770(20)	1830(50)	1310(40)	-1220(40)	-670(30)	590(30)
Cl23	1600(40)	548(19)	1230(30)	-350(20)	-540(30)	-270(20)
Cl24	560(60)	1050(100)	690(80)	-580(80)	250(60)	-510(70)
Cl25	690(70)	1420(120)	360(60)	-390(70)	-350(60)	460(80)
O31	370(20)	280(20)	550(30)	-200(20)	-270(20)	17(18)
O32	450(30)	370(30)	1020(50)	-110(30)	-470(30)	20(20)
C31	260(30)	300(30)	380(40)	-170(30)	-110(30)	30(20)
C32	380(40)	320(40)	800(60)	-280(40)	-260(40)	40(30)
Cl31	381(9)	511(11)	718(14)	-228(10)	-86(10)	-88(8)
Cl32	1190(20)	353(12)	2090(40)	48(16)	-1130(30)	-29(13)
Cl33	709(16)	1410(30)	1770(40)	-1380(30)	158(19)	-195(17)
O41	650(40)	490(30)	520(40)	-230(30)	110(30)	-60(30)
O42	890(40)	390(30)	390(30)	-190(20)	-80(30)	50(30)
C41	420(40)	340(40)	340(40)	-170(30)	-50(30)	20(30)
C42	450(40)	390(40)	480(50)	-210(30)	-90(40)	20(30)
Cl41	1370(30)	980(20)	1010(20)	-786(19)	170(20)	-276(18)
Cl42	513(14)	1110(20)	1800(40)	-810(20)	108(18)	-209(14)
Cl43	2030(40)	431(13)	1650(30)	-135(16)	-1290(30)	158(18)
O51	800(40)	460(30)	350(30)	-180(20)	-140(30)	200(30)
O52	1310(60)	520(30)	390(40)	-240(30)	-170(40)	240(30)
C51	620(50)	330(40)	330(40)	-140(30)	-90(40)	0(30)
C52	720(50)	410(40)	390(50)	-170(30)	-180(40)	130(40)
Cl51	862(16)	463(12)	701(16)	1(11)	-118(13)	26(11)
Cl52	805(18)	919(19)	1470(30)	-477(19)	-600(20)	105(15)
Cl53	1820(30)	815(18)	717(19)	-496(15)	-500(20)	700(20)
O1W	350(20)	360(20)	350(30)	-40(20)	-170(20)	-20(19)
O2W	220(20)	490(30)	360(30)	-140(20)	-60(20)	94(19)
O3W	540(30)	400(30)	250(30)	-90(20)	-40(20)	-20(20)
N1	560(40)	420(30)	360(40)	-170(30)	-40(30)	50(30)
C1	1220(90)	490(50)	680(70)	-90(50)	-310(70)	70(50)

## B.8 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)[Gd(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>COO)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]

**Tabelle B.15:** Wyckoff-Symbole, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\ddot{a}q}$ ) (isotrope Auslenkungsparameter für H ( $U_{iso}$ )) [pm<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen für (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)[Gd(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>COO)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)].

Atom	Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\ddot{a}q} / U_{iso}$
Gd1	$4e$	0,2810(1)	-0,4346(1)	0,4663(1)	429(1)
O11	$4e$	0,4492(5)	-0,3727(3)	0,4144(3)	646(11)
O12	$4e$	0,6570(7)	-0,4456(3)	0,4700(4)	779(15)
C11	$4e$	0,5860(7)	-0,3875(3)	0,4374(4)	523(13)
C12	$4e$	0,6838(9)	-0,3240(5)	0,4262(7)	860(30)
C13	$4e$	0,7583(15)	-0,2742(7)	0,5094(13)	1370(60)
F11	$4e$	0,6033(8)	-0,2832(5)	0,3590(6)	1870(50)
F12	$4e$	0,8077(9)	-0,3515(5)	0,4173(6)	1580(30)
F13	$4e$	0,8451(10)	-0,2229(5)	0,4964(8)	2160(50)
F14	$4e$	0,8470(15)	-0,3153(7)	0,5698(7)	2130(50)
F15	$4e$	0,6531(14)	-0,2429(8)	0,5175(13)	3320(120)
O21	$4e$	0,5015(5)	-0,4095(3)	0,5920(3)	691(12)
O22	$4e$	0,2900(6)	-0,5176(3)	0,3599(3)	703(13)
C21	$4e$	0,6276(8)	-0,4326(3)	0,6464(4)	554(15)
C22	$4e$	0,6870(10)	-0,3926(5)	0,7348(5)	800(20)
C23	$4e$	0,649(3)	-0,4273(10)	0,7976(10)	1670(90)
F21	$4e$	0,6354(13)	-0,3224(4)	0,7276(5)	1900(50)
F22	$4e$	0,8362(9)	-0,3827(7)	0,7675(5)	2010(50)
F23	$4e$	0,7041(14)	-0,4022(6)	0,8733(4)	1900(40)
F24	$4e$	0,713(3)	-0,4953(7)	0,8073(9)	3720(160)
F25	$4e$	0,5190(19)	-0,4385(15)	0,7718(9)	3790(180)
O31	$4e$	0,0930(5)	-0,3852(3)	0,3232(3)	668(12)
O32	$4e$	0,0082(5)	-0,4746(3)	0,3794(3)	697(12)
C31	$4e$	-0,0100(10)	-0,4290(4)	0,3209(5)	710(20)
C32	$4e$	-0,1676(14)	-0,4227(8)	0,2417(8)	1190(40)
C33	$4e$	-0,176(2)	-0,4546(14)	0,1644(11)	1680(70)
F31	$4e$	-0,2027(9)	-0,3444(4)	0,2154(6)	1640(40)
F32	$4e$	-0,2791(7)	-0,4468(6)	0,2584(6)	1690(40)
F33	$4e$	-0,0761(14)	-0,4271(10)	0,1420(7)	2490(90)
F34	$4e$	-0,1497(13)	-0,5303(5)	0,1929(8)	2230(60)
F35	$4e$	-0,3183(10)	-0,4446(6)	0,0989(5)	1880(40)

*B Lageparameter, äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter*

---

Fortsetzung von Tabelle B.15

Atom	Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{äq}} / U_{\text{iso}}$
O41	<i>4e</i>	0,2466(6)	-0,3051(2)	0,4896(3)	665(12)
O42	<i>4e</i>	0,2196(7)	-0,2863(3)	0,6101(4)	772(14)
C41	<i>4e</i>	0,2482(9)	-0,2670(4)	0,5506(6)	718(19)
C42	<i>4e</i>	0,3112(18)	-0,1808(6)	0,5558(9)	1210(40)
C43	<i>4e</i>	0,1919(18)	-0,1260(8)	0,5239(9)	1220(40)
F41	<i>4e</i>	0,3988(9)	-0,1722(4)	0,5081(7)	1600(30)
F42	<i>4e</i>	0,4158(9)	-0,1626(4)	0,6367(5)	1600(30)
F43	<i>4e</i>	0,1248(10)	-0,1308(5)	0,5751(6)	1530(30)
F44	<i>4e</i>	0,0963(9)	-0,1521(4)	0,4458(5)	1390(30)
F45	<i>4e</i>	0,2710(17)	-0,0597(4)	0,5290(6)	2120(60)
O1W	<i>4e</i>	0,1718(6)	-0,4348(2)	0,5670(4)	664(13)
H11W	<i>4e</i>	0,129(8)	-0,471(3)	0,595(4)	800(20)
H12W	<i>4e</i>	0,200(11)	-0,391(3)	0,607(5)	1200(40)
N1	<i>4e</i>	0,2329(9)	-0,2785(4)	0,2603(5)	675(18)
H1N	<i>4e</i>	0,1694	-0,3209	0,2584	1000(30)
H2N	<i>4e</i>	0,3372	-0,289	0,3004	1300(40)
H3N	<i>4e</i>	0,2271	-0,2701	0,2037	900(20)
C1	<i>4e</i>	0,182(3)	-0,2137(10)	0,2873(11)	2420(100)
H1C1	<i>4e</i>	0,2142	-0,1725	0,2705	1700(60)
H2C2	<i>4e</i>	0,2184	-0,2139	0,3448	1400(50)
H3C3	<i>4e</i>	0,0794	-0,2137	0,2638	1100(80)

**Tabelle B.16:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  [ $\text{pm}^2$ ] mit Standardabweichungen für  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Gd1	476(2)	404(2)	467(2)	6(1)	263(1)	3(1)
O11	710(30)	710(30)	660(30)	10(20)	440(20)	-110(20)
O12	1180(50)	500(30)	700(30)	120(20)	460(30)	160(30)
C11	680(40)	470(30)	550(30)	50(20)	380(30)	-40(30)
C12	690(50)	830(50)	1190(70)	340(50)	540(50)	-10(40)
C13	840(70)	860(70)	2160(170)	-310(90)	430(90)	-240(60)
F11	1210(50)	1880(70)	1960(70)	1440(70)	150(50)	-390(50)
F12	1440(60)	1870(70)	2100(90)	160(60)	1400(60)	40(50)
F13	1310(60)	1300(60)	3400(140)	340(70)	580(70)	-750(50)
F14	2180(110)	2030(110)	1540(80)	-210(70)	200(80)	-860(90)
F15	1730(90)	2880(150)	5800(300)	-3200(190)	2110(140)	-1200(100)
O21	570(30)	890(30)	540(30)	-20(20)	180(20)	-30(20)
O22	840(30)	680(30)	630(30)	-130(20)	360(30)	110(20)
C21	620(40)	540(30)	520(40)	-80(30)	270(30)	-80(30)
C22	800(50)	810(50)	680(50)	-310(40)	210(40)	40(40)
C23	2900(300)	1470(140)	760(80)	-320(80)	880(130)	-930(150)
F21	3300(130)	840(40)	1160(50)	-290(40)	580(70)	480(60)
F22	1160(60)	3390(140)	1270(60)	-1220(80)	320(50)	-970(80)
F23	2800(120)	2220(90)	650(40)	-260(50)	710(60)	270(90)
F24	8700(500)	1410(90)	1950(120)	700(80)	3100(200)	1190(170)
F25	2840(160)	7600(500)	1430(100)	-1350(170)	1420(120)	-3300(200)
O31	620(30)	710(30)	630(30)	130(20)	230(20)	0(20)
O32	550(30)	850(30)	720(30)	80(30)	300(20)	-100(20)
C31	680(40)	840(50)	610(40)	40(30)	290(40)	0(40)
C32	820(70)	1590(120)	920(80)	180(70)	160(60)	-300(70)
C33	1220(120)	2300(200)	1010(110)	-340(120)	30(90)	80(130)
F31	1350(60)	1070(50)	1730(70)	190(50)	-50(50)	420(40)
F32	640(40)	2980(120)	1250(60)	130(60)	220(40)	-330(50)
F33	1480(80)	5200(300)	1010(60)	-450(80)	730(60)	-630(100)
F34	2360(110)	1030(60)	2100(100)	-330(60)	-150(80)	290(70)
F35	1170(60)	2770(120)	930(50)	-340(50)	-250(40)	300(60)
O41	940(30)	440(20)	750(30)	-40(20)	490(30)	80(20)
O42	1130(40)	650(30)	730(30)	-160(20)	590(30)	-40(30)
C41	890(50)	520(40)	790(50)	-60(30)	420(40)	100(30)
C42	1810(120)	860(70)	1240(90)	-180(60)	930(90)	70(70)
C43	1650(120)	900(80)	1160(100)	30(60)	660(100)	-20(70)
F41	1520(60)	1240(50)	2630(100)	-440(60)	1460(70)	-430(50)
F42	1490(60)	1230(50)	1300(60)	-270(40)	-130(50)	-420(50)
F43	1860(80)	1490(60)	1690(70)	-80(50)	1200(70)	50(50)
F44	1480(60)	1340(60)	1000(50)	10(40)	210(40)	60(50)
F45	4240(170)	710(40)	1810(90)	-130(40)	1690(110)	-630(60)
O1W	830(30)	590(30)	810(30)	-50(20)	590(30)	-130(20)
N1	760(50)	680(40)	590(40)	190(30)	300(40)	-30(30)
C1	4500(300)	1720(150)	1440(130)	220(100)	1730(180)	100(160)

## B.9 $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$

**Tabelle B.17:** Wyckoff-Symbole, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{äq}}$ ) (isotrope Auslenkungsparameter für H ( $U_{\text{iso}}$ )) [ $\text{pm}^2$ ] mit Standardabweichungen für  $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$ .

Atom	Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{äq}} / U_{\text{iso}}$
Gd1	$4e$	0,2572(1)	-0,0001(1)	0,5109(1)	515(1)
O11	$4e$	0,0355(5)	0,0091(3)	0,3699(3)	764(13)
O12	$4e$	0,2359(5)	-0,0473(3)	0,3782(3)	779(13)
C11	$4e$	0,1060(8)	-0,0231(4)	0,3393(4)	720(19)
C12	$4e$	0,0239(13)	-0,0300(7)	0,2457(6)	1170(30)
C13	$4e$	-0,0706(17)	-0,0983(10)	0,2212(9)	1720(70)
F11	$4e$	0,1289(10)	-0,0399(7)	0,2198(4)	2470(50)
F12	$4e$	-0,0611(13)	0,0265(4)	0,2107(4)	2260(50)
F13	$4e$	-0,1738(11)	-0,0888(7)	0,2398(7)	2370(50)
F14	$4e$	0,0120(14)	-0,1495(5)	0,2468(6)	2450(60)
F15	$4e$	-0,1341(10)	-0,0953(5)	0,1347(3)	2060(40)
O21	$4e$	0,3126(6)	0,0964(3)	0,4440(3)	823(14)
O22	$4e$	0,4599(5)	-0,0758(3)	0,5421(3)	839(14)
C21	$4e$	0,4205(7)	0,1080(3)	0,4314(3)	571(14)
C22	$4e$	0,4069(12)	0,1753(6)	0,3808(7)	1260(40)
C23	$4e$	0,296(2)	0,1873(14)	0,3118(14)	2570(150)
F21	$4e$	0,3704(14)	0,2406(4)	0,4203(6)	2080(40)
F22	$4e$	0,5403(8)	0,1960(5)	0,3878(6)	2100(50)
F23	$4e$	0,1652(10)	0,1780(6)	0,3002(6)	2320(50)
F24	$4e$	0,3102(12)	0,2482(5)	0,2759(6)	2560(60)
F25	$4e$	0,3354(17)	0,1240(6)	0,2770(6)	2430(60)
O31	$4e$	0,1225(6)	-0,1118(3)	0,4836(3)	827(14)
O32	$4e$	0,0916(6)	0,0830(3)	0,5174(3)	887(16)
C31	$4e$	-0,0042(7)	-0,1248(3)	0,4769(4)	598(15)
C32	$4e$	-0,0566(13)	-0,2034(6)	0,4560(9)	1190(40)
C33	$4e$	-0,002(3)	-0,2536(8)	0,519(2)	2420(150)
F31	$4e$	-0,0115(18)	-0,2313(5)	0,3973(7)	2570(60)
F32	$4e$	-0,2065(9)	-0,2042(5)	0,4102(8)	2600(70)
F33	$4e$	0,1335(13)	-0,2573(6)	0,5404(12)	3280(100)
F34	$4e$	-0,0695(13)	-0,3194(4)	0,4789(8)	2840(70)
F35	$4e$	-0,065(2)	-0,2270(7)	0,5574(10)	3100(90)

B.9  $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$

---

Fortsetzung von Tabelle B.17

Atom	Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{äq}} / U_{\text{iso}}$
O41	$4e$	-0,4616(8)	0,0135(3)	0,2168(3)	1001(19)
O42	$4e$	-0,5295(7)	-0,0961(3)	0,2396(3)	1004(17)
C41	$4e$	-0,5203(10)	-0,0465(6)	0,1961(5)	890(20)
C42	$4e$	-0,5991(15)	-0,0637(7)	0,1040(5)	1290(40)
C43	$4e$	-0,749(2)	-0,0292(10)	0,0555(7)	1690(60)
F41	$4e$	-0,6013(12)	-0,1326(4)	0,0882(4)	2040(40)
F42	$4e$	-0,5096(11)	-0,0351(7)	0,0702(4)	2320(50)
F43	$4e$	-0,7322(16)	0,0365(6)	0,0628(6)	3000(90)
F44	$4e$	-0,8249(11)	-0,0642(10)	0,0853(6)	2770(70)
F45	$4e$	-0,7965(10)	-0,0522(5)	-0,0210(3)	2000(40)
O1W	$4e$	0,2506(5)	-0,0300(3)	0,6334(2)	665(11)
H11W	$4e$	0,331(6)	-0,020(3)	0,688(2)	800(20)
H12W	$4e$	0,159(6)	-0,037(8)	0,640(6)	2300(60)
O2W	$4e$	0,4688(5)	0,0615(3)	0,6139(3)	693(11)
H21W	$4e$	0,495(10)	0,071(5)	0,672(2)	1700(40)
H22W	$4e$	0,569(5)	0,063(5)	0,616(5)	1600(40)
N1	$4e$	-0,6426(9)	-0,2907(4)	0,3349(5)	906(19)
C1	$4e$	-0,651(3)	-0,2234(10)	0,3650(19)	2560(120)
H1C1	$4e$	-0,7193	-0,2259	0,3882	1900(80)
H2C1	$4e$	-0,6884	-0,1886	0,322	400(20)
H3C1	$4e$	-0,5522	-0,2092	0,4058	2700(120)
C2	$4e$	-0,773(3)	-0,3187(18)	0,278(2)	5200(400)
H1C2	$4e$	-0,8455	-0,3215	0,298	500(20)
H2C2	$4e$	-0,7543	-0,3662	0,2637	1900(60)
H3C2	$4e$	-0,8121	-0,2882	0,2308	1700(50)
C3	$4e$	-0,557(4)	-0,283(2)	0,300(3)	6000(200)
H1C3	$4e$	-0,4747	-0,2509	0,3319	3800(130)
H2C3	$4e$	-0,6157	-0,2633	0,2473	3700(140)
H3C3	$4e$	-0,5171	-0,3294	0,2965	2000(60)
C4	$4e$	-0,592(5)	-0,3444(11)	0,3815(17)	4700(400)
H1C4	$4e$	-0,6503	-0,351	0,4099	1500(400)
H2C4	$4e$	-0,4875	-0,3361	0,4196	800(20)
H3C4	$4e$	-0,5996	-0,387	0,3504	500(20)

**Tabelle B.18:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  [pm<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen für ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N)[Gd(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>COO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>COO.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Gd1	405,3(16)	613,0(17)	573,6(16)	58,5(15)	268,3(11)	51,9(16)
O11	450(20)	1160(40)	670(20)	-60(20)	244(19)	100(20)
O12	550(30)	1240(40)	640(30)	-20(30)	360(20)	110(30)
C11	570(40)	1060(50)	580(30)	-10(30)	310(30)	30(30)
C12	1020(80)	1590(90)	780(60)	-150(60)	310(50)	170(70)
C13	1050(100)	2150(160)	1390(110)	-900(110)	80(80)	370(110)
F11	1680(70)	5190(170)	930(40)	-360(70)	930(50)	-520(90)
F12	3320(130)	1570(60)	810(40)	250(40)	50(60)	840(80)
F13	1290(70)	3290(130)	2410(110)	-1320(90)	750(70)	-590(80)
F14	2520(120)	1510(70)	2120(90)	-350(60)	80(80)	650(70)
F15	2310(80)	2370(80)	690(40)	-490(40)	20(40)	90(70)
O21	690(30)	990(30)	950(30)	290(30)	520(30)	0(30)
O22	540(30)	910(30)	980(40)	130(30)	280(30)	290(20)
C21	520(30)	650(40)	540(30)	140(30)	250(30)	60(30)
C22	1000(70)	1450(90)	1620(100)	910(80)	850(70)	310(60)
C23	1970(180)	3700(300)	2400(200)	2500(300)	1300(180)	1600(200)
F21	3600(150)	940(50)	2080(90)	30(50)	1640(90)	30(60)
F22	1090(50)	2450(90)	2940(110)	1500(80)	1090(60)	100(50)
F23	1080(60)	3440(130)	1980(80)	1370(80)	320(60)	490(70)
F24	2540(100)	2940(110)	2530(100)	2220(100)	1460(80)	1050(80)
F25	3820(180)	2310(100)	1610(80)	180(70)	1650(100)	470(100)
O31	600(30)	810(30)	1060(40)	-60(30)	380(30)	-160(20)
O32	950(40)	990(40)	890(30)	160(30)	580(30)	430(30)
C31	540(40)	630(40)	630(40)	10(20)	280(30)	40(30)
C32	970(70)	800(70)	1930(110)	-260(70)	790(70)	-210(50)
C33	2200(200)	750(80)	5300(500)	760(160)	2600(300)	310(120)
F31	4360(190)	1630(70)	2880(120)	-1190(80)	2670(140)	-910(90)
F32	860(50)	1680(70)	3860(150)	-150(80)	-80(70)	-420(50)
F33	1430(80)	1810(100)	5300(300)	1410(120)	540(120)	390(70)
F34	2470(100)	750(50)	4760(180)	200(70)	1230(110)	-360(60)
F35	5200(300)	2020(110)	3640(190)	1060(110)	3300(200)	710(140)
O41	1010(50)	1160(50)	640(30)	30(30)	220(30)	-20(30)
O42	1140(50)	1190(50)	750(30)	-200(30)	500(30)	-170(40)
C41	830(60)	1230(80)	600(40)	-60(50)	310(40)	80(50)
C42	1570(110)	1520(100)	560(50)	-210(50)	320(60)	-190(80)
C43	1850(160)	1800(130)	700(70)	-30(80)	10(80)	-310(120)
F41	3080(110)	1440(60)	1070(50)	-380(40)	530(60)	550(60)
F42	2110(90)	4220(140)	1000(50)	-500(70)	1040(60)	-920(90)
F43	3260(150)	1510(70)	1870(100)	-360(70)	-800(90)	580(90)
F44	1590(80)	5500(200)	1260(70)	-820(100)	650(60)	-1120(110)
F45	2270(80)	2490(90)	620(30)	-310(40)	150(40)	-380(70)
O1W	520(30)	1010(30)	540(20)	120(20)	310(20)	20(20)
O2W	520(30)	950(30)	670(30)	-110(20)	340(20)	-190(20)
N1	960(50)	710(40)	1120(50)	-80(40)	540(40)	-50(40)
C1	2700(300)	1280(140)	3300(300)	-960(190)	1000(300)	90(150)
C2	2300(300)	2600(300)	7000(800)	-1600(400)	-900(400)	-500(200)
C3	8700(700)	6300(500)	7700(700)	-4200(200)	7700(700)	-5010(500)
C4	9900(1100)	2200(200)	3000(400)	800(300)	3800(600)	2400(400)



## B.10 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)[Gd(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>COO)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]

**Tabelle B.19:** Wyckoff-Symbole, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\bar{a}q}$ ) (isotrope Auslenkungsparameter für H ( $U_{iso}$ )) [pm<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen für (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)[Gd(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>COO)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)].

Atom	Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\bar{a}q} / U_{iso}$
Gd1	$4e$	0,2177(1)	0,5650(1)	0,5352(1)	403(1)
O11	$4e$	0,2533(5)	0,6930(2)	0,5102(3)	621(10)
O12	$4e$	0,2859(6)	0,7122(3)	0,3944(3)	734(12)
C11	$4e$	0,2549(8)	0,7314(4)	0,4515(4)	661(16)
C12	$4e$	0,1939(19)	0,8172(6)	0,4471(7)	1310(40)
C13	$4e$	0,3052(18)	0,8724(8)	0,4770(8)	1330(50)
F11	$4e$	0,0900(8)	0,8339(4)	0,3617(4)	1330(20)
F12	$4e$	0,0913(8)	0,8223(4)	0,4837(5)	1440(30)
F13	$4e$	3/8(9)	0,8669(4)	0,4311(5)	1390(20)
F14	$4e$	0,3935(9)	0,8457(4)	0,5566(4)	1360(20)
F15	$4e$	0,2141(19)	0,9368(4)	0,4686(7)	2590(70)
O21	$4e$	0,3977(4)	0,6155(2)	0,6752(3)	597(10)
O22	$4e$	0,4872(4)	0,5264(3)	0,6223(3)	626(10)
C21	$4e$	0,5009(8)	0,5724(4)	0,6795(4)	615(15)
C22	$4e$	0,6553(10)	0,5792(7)	0,7592(6)	1050(30)
C23	$4e$	0,6584(14)	0,5731(12)	0,8360(9)	1660(80)
F21	$4e$	0,7075(7)	0,6593(4)	0,7643(4)	1380(20)
F22	$4e$	0,7569(7)	0,5384(6)	0,7503(4)	1690(40)
F23	$4e$	0,5769(9)	5/8(6)	0,8529(4)	1680(40)
F24	$4e$	0,5877(11)	0,5038(5)	0,8300(6)	1920(50)
F25	$4e$	0,7950(8)	0,5739(5)	0,9002(5)	1750(40)
O31	$4e$	0,0493(4)	0,6270(2)	0,5840(3)	612(10)
O32	$4e$	0,1543(7)	0,4456(2)	0,4740(3)	757(14)
C31	$4e$	-0,0841(6)	0,6112(3)	0,5618(3)	497(12)
C32	$4e$	-0,1801(8)	0,6713(4)	0,5812(6)	800(20)
C33	$4e$	-0,2515(14)	0,7301(8)	0,5121(11)	1390(50)
F31	$4e$	-0,1037(6)	0,7018(4)	0,6550(4)	1320(20)
F32	$4e$	-0,3054(8)	0,6372(4)	0,5843(6)	1630(30)
F33	$4e$	-0,1404(14)	0,7670(7)	0,5150(12)	3020(90)
F34	$4e$	-0,3307(16)	0,6947(8)	0,4449(7)	2560(70)
F35	$4e$	-0,3421(9)	0,7713(5)	0,5309(8)	2240(50)
O41	$4e$	0,0017(5)	0,5888(3)	0,4108(3)	664(11)
O42	$4e$	-0,2056(5)	0,5169(2)	0,3605(3)	637(10)
C41	$4e$	-0,1188(7)	0,5656(3)	0,3562(4)	524(13)
C42	$4e$	-0,1693(9)	0,6019(5)	0,2673(5)	800(20)
C43	$4e$	-0,138(3)	0,5436(16)	0,2081(9)	2050(120)
F41	$4e$	-0,1005(12)	0,6656(4)	0,2713(4)	1910(40)
F42	$4e$	-0,3150(9)	0,6199(7)	0,2360(5)	2090(50)
F43	$4e$	-0,1801(15)	0,5843(6)	0,1355(5)	2130(50)
F44	$4e$	-0,2573(18)	0,4996(7)	0,1898(6)	2420(60)
F45	$4e$	-0,0237(18)	0,5287(15)	0,2377(8)	3580(140)

*B Lageparameter, äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter*

---

Fortsetzung von Tabelle B.19

Atom	Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{äq}} / U_{\text{iso}}$
O1W	<i>4e</i>	0,3289(6)	0,5621(2)	0,4380(3)	645(11)
H1W	<i>4e</i>	0,328(11)	0,516(3)	0,407(5)	1300(40)
H2W	<i>4e</i>	0,331(17)	0,603(4)	0,401(6)	2200(70)
N1	<i>4e</i>	0,2576(7)	0,7829(4)	0,2433(4)	737(15)
H1N	<i>4e</i>	0,2236	0,8202	0,2055	1110
H2N	<i>4e</i>	0,3403	0,7984	0,2878	1110
H3N	<i>4e</i>	0,1866	0,7704	0,2598	1110
C1	<i>4e</i>	0,295(2)	0,7158(7)	0,2048(9)	1750(80)
H1C1	<i>4e</i>	0,2034	0,7062	0,1537	2100
H2C1	<i>4e</i>	0,3683	0,7346	0,1861	2100
C2	<i>4e</i>	0,330(5)	0,6678(13)	0,2265(16)	5200(400)
H1C2	<i>4e</i>	0,3435	0,638	0,1844	7850
H2C2	<i>4e</i>	0,2584	0,6434	0,2419	7850
H3C2	<i>4e</i>	0,4256	0,6724	0,2755	7850

*B.10*  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$

**Tabelle B.20:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  [ $\text{pm}^2$ ] mit Standardabweichungen für  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Gd1	458(2)	418(2)	417(2)	-16(1)	269(1)	-11(1)
O11	910(30)	530(20)	570(20)	7(19)	470(20)	-110(20)
O12	1150(40)	670(30)	640(30)	110(20)	620(30)	30(20)
C11	970(50)	540(30)	600(40)	10(30)	470(30)	-100(30)
C12	2560(150)	830(60)	1000(70)	110(60)	1210(90)	-120(80)
C13	2090(150)	880(80)	1300(100)	-70(70)	990(110)	-70(80)
F11	1380(50)	1280(50)	1060(40)	360(40)	290(40)	410(40)
F12	1510(50)	1440(50)	1910(70)	470(50)	1250(50)	550(40)
F13	1710(60)	1480(60)	1390(50)	140(40)	1050(50)	30(50)
F14	1780(60)	1280(50)	840(40)	-20(40)	410(40)	-20(40)
F15	5600(200)	860(50)	2430(120)	360(50)	2760(150)	1090(80)
O21	580(20)	620(20)	600(20)	-117(19)	251(18)	25(18)
O22	540(20)	750(30)	650(30)	-90(20)	322(19)	49(19)
C21	600(30)	730(40)	540(30)	-50(30)	270(30)	10(30)
C22	680(50)	1610(100)	720(60)	-210(60)	170(40)	260(50)
C23	810(70)	2900(200)	890(80)	-390(110)	40(60)	210(90)
F21	1070(40)	1430(50)	1490(50)	-30(40)	410(40)	-590(40)
F22	750(30)	2830(90)	1120(50)	-420(60)	50(30)	750(50)
F23	1310(50)	2740(110)	890(40)	-420(60)	380(40)	270(60)
F24	1800(70)	1760(70)	1570(70)	590(60)	160(60)	-720(60)
F25	1070(50)	2620(100)	870(40)	-110(50)	-220(40)	100(50)
O31	600(20)	730(30)	650(20)	0(20)	410(20)	128(19)
O32	1180(40)	550(30)	700(30)	-130(20)	550(30)	-170(20)
C31	690(30)	420(30)	510(30)	-40(20)	390(30)	20(20)
C32	730(40)	800(50)	1040(60)	-270(40)	550(40)	20(30)
C33	930(70)	1160(90)	1970(140)	210(100)	540(90)	560(70)
F31	1060(30)	1500(50)	1300(50)	-900(40)	410(30)	130(30)
F32	1640(60)	1710(60)	2400(80)	-650(60)	1700(60)	-560(50)
F33	2120(100)	2000(100)	5900(300)	2140(140)	2640(150)	800(80)
F34	2830(140)	2540(130)	1390(70)	190(80)	50(80)	1340(110)
F35	1140(50)	1470(70)	3770(150)	-360(80)	760(70)	670(50)
O41	520(20)	950(30)	500(20)	10(20)	196(19)	0(20)
O42	760(30)	640(20)	560(20)	110(20)	340(20)	-100(20)
C41	630(30)	550(30)	460(30)	80(20)	300(30)	110(20)
C42	930(50)	770(50)	610(40)	210(40)	240(40)	-70(40)
C43	2300(200)	3400(300)	580(70)	-330(110)	690(110)	-1200(200)
F41	3140(110)	1120(50)	1140(50)	300(40)	640(60)	-860(60)
F42	1370(60)	3180(130)	1340(60)	1250(80)	240(50)	990(70)
F43	3240(140)	2610(110)	730(40)	90(50)	1020(60)	-510(90)
F44	3790(170)	2390(120)	1430(70)	-720(80)	1460(100)	-1450(120)
F45	2540(150)	7200(400)	1330(90)	310(140)	1140(100)	2500(200)
O1W	810(30)	630(30)	770(30)	-10(20)	610(30)	60(20)
N1	910(40)	720(40)	640(30)	140(30)	390(30)	-30(30)
C1	3900(200)	760(60)	1210(100)	-140(70)	1640(140)	-350(100)
C2	12800(1100)	1900(200)	3900(400)	1800(200)	6400(600)	3400(400)

## B.11 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6]$ $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

**Tabelle B.21:** Wyckoff-Symbole, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\ddot{a}q}$ ) (isotrope Auslenkungsparameter für H ( $U_{iso}$ )) [pm<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen für  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6]$   $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Atom	Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\ddot{a}q} / U_{iso}$
Gd1	$2i$	0,8685(1)	0,3842(1)	0,1420(1)	266(2)
Gd2	$2i$	0,9856(1)	0,4369(1)	0,3218(1)	298(2)
Gd3	$2i$	0,8326(1)	0,1646(1)	0,2588(1)	290(2)
Gd4	$2i$	0,6916(1)	0,3445(1)	0,2814(1)	270(2)
O01	$2i$	0,8484(9)	0,2332(6)	0,0853(5)	420(30)
O02	$2i$	0,7757(9)	0,0939(7)	0,1433(5)	420(30)
C01	$2i$	0,7994(12)	0,1413(10)	0,0914(8)	390(40)
C02	$2i$	0,7579(16)	0,0777(11)	0,0267(9)	590(50)
Cl01	$2i$	0,7642(5)	-0,0397(3)	0,0332(3)	859(18)
Cl02	$2i$	0,8317(7)	0,1360(4)	-0,0386(3)	1170(30)
Cl03	$2i$	0,6289(6)	0,0629(7)	0,0114(5)	1380(30)
O11	$2i$	0,6237(10)	0,3749(8)	0,1770(5)	560(30)
O12	$2i$	0,6980(10)	0,3554(9)	0,0883(5)	550(30)
C11	$2i$	0,6245(14)	0,3598(10)	0,1179(8)	420(40)
C12	$2i$	0,5225(14)	0,3391(13)	0,0739(9)	580(50)
Cl11	$2i$	0,5441(5)	0,3786(5)	-0,0065(3)	920(19)
Cl12	$2i$	0,4526(6)	0,2086(5)	0,0726(4)	1320(30)
Cl13	$2i$	0,4478(6)	0,3979(6)	0,1063(3)	1090(20)
O21	$2i$	0,9743(9)	0,1472(7)	0,2051(5)	480(30)
O22	$2i$	0,9861(10)	-0,0007(7)	0,2150(7)	610(30)
C21	$2i$	1,0160(14)	0,0867(11)	0,1960(8)	460(40)
C22	$2i$	1,1106(15)	0,1227(11)	0,1537(9)	530(50)
Cl21	$2i$	1,1972(5)	0,0637(5)	0,1754(4)	1000(20)
Cl22	$2i$	1,0581(6)	0,0879(5)	0,0720(3)	933(19)
Cl23	$2i$	1,1769(5)	0,2526(4)	0,1610(4)	1010(20)
O31	$2i$	0,6826(10)	0,3545(8)	0,3951(5)	530(30)
O32	$2i$	0,7873(11)	0,4089(12)	0,4860(6)	780(40)
C31	$2i$	0,7034(16)	0,3732(12)	0,4553(8)	470(40)
C32	$2i$	0,6081(17)	0,3545(15)	0,4952(10)	670(50)
Cl31	$2i$	0,6123(5)	0,2833(6)	0,5638(3)	1100(20)
Cl32	$2i$	0,4901(6)	0,3013(11)	0,4520(4)	2030(60)
Cl33	$2i$	0,6266(10)	0,4741(8)	0,5288(6)	1960(60)
O41	$2i$	1,0547(9)	0,4868(8)	0,1412(5)	520(30)
O42	$2i$	1,0965(9)	0,5364(7)	0,2463(5)	510(30)
C41	$2i$	1,1167(13)	0,5307(11)	0,1887(8)	440(40)
C42	$2i$	1,2267(15)	0,5899(13)	0,1724(8)	630(60)
Cl41	$2i$	1,2312(7)	0,6995(5)	0,1330(5)	1470(40)
Cl42	$2i$	1,2681(6)	0,5255(6)	0,1166(5)	1380(30)
Cl43	$2i$	1,3149(6)	0,6331(10)	0,2417(4)	1920(60)

*B.11*  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Fortsetzung von Tabelle B.21

Atom	Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{äq}} / U_{\text{iso}}$
O51	<i>2i</i>	0,6882(11)	0,5011(8)	0,2987(7)	720(40)
O52	<i>2i</i>	0,7994(15)	0,6463(11)	0,3454(10)	1090(60)
C51	<i>2i</i>	0,7133(18)	0,5875(14)	0,3176(10)	630(60)
C52	<i>2i</i>	0,627(2)	0,6291(16)	0,3030(11)	890(80)
Cl51	<i>2i</i>	0,6554(11)	0,7468(7)	0,3248(9)	2610(90)
Cl52	<i>2i</i>	0,5201(13)	0,5579(12)	0,3373(11)	2940(110)
Cl53	<i>2i</i>	0,5768(15)	0,6028(14)	0,2220(7)	2750(100)
O61	<i>2i</i>	0,5899(8)	0,1706(6)	0,2966(6)	470(30)
O62	<i>2i</i>	0,6393(8)	0,0623(7)	0,2491(5)	440(30)
C61	<i>2i</i>	0,5763(12)	0,0877(10)	0,2750(8)	410(40)
C62	<i>2i</i>	0,4642(16)	0,0055(12)	0,2784(10)	630(60)
Cl61	<i>2i</i>	0,4790(6)	-0,1054(4)	0,3072(4)	1130(30)
Cl62	<i>2i</i>	0,4031(5)	-0,0220(5)	0,1977(4)	1030(20)
Cl63	<i>2i</i>	0,3889(5)	0,0401(5)	0,3276(4)	1250(30)
O71	<i>2i</i>	0,8683(11)	0,5412(7)	0,1151(5)	580(30)
O72	<i>2i</i>	0,8929(11)	0,6518(8)	0,1957(6)	630(40)
C71	<i>2i</i>	0,8734(13)	0,6206(9)	0,1374(8)	380(40)
C72	<i>2i</i>	0,8539(17)	0,6898(11)	0,0834(9)	610(50)
Cl71	<i>2i</i>	0,7181(7)	0,6477(6)	0,0650(5)	1500(40)
Cl72	<i>2i</i>	0,9029(7)	0,8143(3)	0,1091(3)	1170(30)
Cl73	<i>2i</i>	0,9036(9)	0,6764(5)	0,0106(3)	1370(40)
O81	<i>2i</i>	1,0861(11)	0,3451(10)	0,3524(7)	730(40)
O82	<i>2i</i>	0,9811(11)	0,1867(9)	0,3368(6)	630(30)
C81	<i>2i</i>	1,0664(18)	0,2562(16)	0,3544(10)	690(60)
C82	<i>2i</i>	1,155(2)	0,224(2)	0,3853(14)	1130(110)
Cl81	<i>2i</i>	1,1914(10)	0,2584(9)	0,4602(5)	1790(50)
Cl82	<i>2i</i>	1,1638(12)	0,1285(10)	0,3440(6)	2100(70)
Cl83	<i>2i</i>	1,2780(12)	0,3186(15)	0,3469(10)	2810(90)
O91	<i>2i</i>	0,7720(10)	0,0997(7)	0,3626(6)	530(30)
O92	<i>2i</i>	0,7985(19)	-0,0374(13)	0,3903(10)	1270(70)
C91	<i>2i</i>	0,7772	0,0407	0,4032	990(80)
C92	<i>2i</i>	0,736(3)	0,0341(16)	0,4690(9)	1250(130)
Cl91	<i>2i</i>	0,687(3)	0,115(2)	0,4788(9)	6400(400)
Cl92	<i>2i</i>	0,6747(17)	-0,0801(9)	0,4766(14)	4050(170)
Cl93	<i>2i</i>	0,820(3)	0,0509(13)	0,5340(8)	4700(200)
O1	<i>2i</i>	0,7445(7)	0,2574(6)	0,2011(4)	270(20)
O2	<i>2i</i>	0,9562(7)	0,3237(5)	0,2268(4)	280(20)
O3	<i>2i</i>	0,8280(7)	0,2975(6)	0,3290(4)	250(20)
O4	<i>2i</i>	0,8548(7)	0,4523(5)	0,2448(4)	260(20)
O1W	<i>2i</i>	0,9014(9)	0,4134(8)	0,0249(5)	520(30)
O2W	<i>2i</i>	0,8095(9)	-0,0145(6)	0,2634(6)	500(30)
O3W	<i>2i</i>	1,1438(9)	0,5620(8)	0,3788(6)	600(40)
O4W	<i>2i</i>	0,9457(12)	0,5757(10)	0,3575(7)	780(40)
O5W	<i>2i</i>	0,5032(10)	0,3138(9)	0,2822(7)	690(40)
O6W	<i>2i</i>	0,9674(10)	0,4185(9)	0,4391(6)	650(40)
O7W	<i>2i</i>	0,9141(16)	0,8357(11)	0,3859(9)	1110(60)
O8W	<i>2i</i>	1,063(3)	0,0986(17)	0,4365(16)	2170(160)
O9W	<i>2i</i>	1,007(3)	0,702(2)	0,4647(13)	2600(200)
N1	<i>2i</i>	1,0076(15)	0,8295(10)	0,2682(8)	700(50)
H1N1	<i>2i</i>	0,9793	0,8194	0,3064	1050
H2N1	<i>2i</i>	0,9661	0,7835	0,2383	1050
H3N1	<i>2i</i>	1,0155	0,8900	0,2545	1050
C1	<i>2i</i>	1,109(2)	0,822(2)	0,2771(18)	1420(140)
H1C1	<i>2i</i>	1,1592	0,8764	0,2558	2140
H2C1	<i>2i</i>	1,1041	0,7599	0,2579	2140
H3C1	<i>2i</i>	1,1314	0,8253	0,3233	2140
N2	<i>2i</i>	0,6299(14)	-0,1032(10)	0,1722(8)	750(50)
H1N2	<i>2i</i>	0,6176	-0,0477	0,175	1120
H2N2	<i>2i</i>	0,6896	-0,0898	0,1543	1120
H3N2	<i>2i</i>	0,6346	-0,1263	0,2124	1120
C2	<i>2i</i>	0,456(2)	0,1792(15)	-0,1306(13)	1160(110)
H1C2	<i>2i</i>	0,4971	0,2312	-0,1578	1740
H2C2	<i>2i</i>	0,4997	0,1487	-0,1087	1740
H3C2	<i>2i</i>	0,4281	0,2072	-0,0984	1740

**Tabelle B.22:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  [pm<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen für (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[Gd<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>10</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] · 3 H<sub>2</sub>O.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Gd1	272(4)	188(3)	316(4)	-23(2)	13(3)	68(3)
Gd2	251(4)	257(3)	344(4)	-57(3)	-16(3)	60(3)
Gd3	290(5)	176(3)	401(4)	3(3)	48(3)	84(3)
Gd4	255(4)	224(3)	337(4)	-34(3)	18(3)	102(3)
O01	550(80)	280(50)	430(60)	-120(40)	140(50)	150(50)
O02	550(80)	320(50)	380(60)	-80(40)	100(50)	150(50)
C01	370(100)	230(70)	550(100)	-250(70)	-90(80)	100(60)
C02	740(150)	360(80)	580(110)	-140(70)	-70(100)	130(80)
Cl01	1150(50)	480(30)	920(40)	-300(20)	140(30)	280(30)
Cl02	1920(80)	740(40)	630(40)	-50(30)	400(40)	240(40)
Cl03	850(60)	1630(70)	1670(80)	-590(60)	-650(50)	660(50)
O11	750(100)	650(70)	430(70)	-100(50)	-80(60)	460(70)
O12	480(90)	800(80)	360(60)	60(50)	-10(60)	250(60)
C11	440(120)	330(80)	490(110)	40(70)	-60(80)	160(70)
C12	340(110)	550(100)	720(120)	-30(90)	-40(90)	40(80)
Cl11	730(40)	1440(50)	540(30)	180(30)	-80(30)	400(40)
Cl12	880(50)	680(40)	1820(80)	10(40)	-280(50)	-240(40)
Cl13	820(50)	1760(70)	1010(50)	-100(40)	-90(40)	900(50)
O21	530(80)	330(50)	630(70)	50(50)	170(60)	210(50)
O22	600(90)	270(60)	1080(100)	90(60)	170(70)	270(50)
C21	400(110)	450(90)	630(110)	-140(80)	-40(80)	310(80)
C22	500(120)	330(80)	830(130)	-100(80)	80(100)	220(80)
Cl21	780(50)	1280(50)	1340(50)	290(40)	370(40)	770(40)
Cl22	1250(60)	1010(40)	690(40)	-40(30)	220(30)	590(40)
Cl23	760(50)	610(30)	1500(60)	80(30)	450(40)	30(30)
O31	630(90)	710(80)	400(70)	-50(50)	60(60)	440(70)
O32	400(90)	1390(130)	460(80)	-200(80)	-20(60)	250(80)
C31	610(140)	480(90)	310(90)	-10(70)	90(80)	170(80)
C32	540(140)	850(140)	720(130)	100(100)	210(110)	340(110)
Cl31	740(50)	1370(60)	850(40)	420(40)	100(30)	30(40)
Cl32	460(50)	3840(170)	1020(60)	360(80)	-140(40)	40(70)
Cl33	2330(140)	1660(80)	2560(130)	-120(80)	1210(110)	1290(90)
O41	320(70)	540(70)	500(70)	50(50)	30(50)	-60(50)
O42	470(80)	430(60)	460(70)	-20(50)	70(50)	-30(50)
C41	340(100)	370(80)	510(100)	160(70)	-60(80)	40(70)
C42	520(130)	660(110)	440(100)	-20(80)	60(90)	-60(90)
Cl41	1080(70)	710(40)	2280(100)	510(50)	320(60)	-30(40)
Cl42	780(50)	1430(60)	1930(90)	-340(60)	650(60)	300(50)
Cl43	430(40)	3460(150)	1000(60)	-70(70)	-80(40)	-180(70)
O51	840(110)	340(60)	1220(110)	-100(60)	290(90)	450(60)
O52	1030(160)	560(90)	1720(180)	-300(100)	-70(130)	410(90)
C51	760(170)	510(110)	840(140)	-20(100)	280(120)	460(110)
C52	1400(200)	730(140)	840(160)	240(110)	430(160)	640(150)
Cl51	2230(140)	1030(60)	4700(200)	-1210(100)	-1480(140)	1190(80)
Cl52	2260(170)	2790(160)	5000(300)	1720(180)	2270(190)	1930(140)
Cl53	3400(200)	3800(200)	2240(140)	-1160(130)	-1380(140)	3000(190)
O61	360(70)	180(50)	780(80)	-10(50)	200(60)	-10(40)
O62	260(70)	290(50)	700(70)	-20(50)	140(50)	30(40)
C61	190(90)	260(70)	660(110)	-30(70)	10(70)	-20(60)
C62	540(130)	380(90)	900(140)	-60(90)	270(110)	60(80)
Cl61	1050(60)	480(30)	1710(70)	460(30)	460(50)	60(30)
Cl62	540(40)	1020(40)	1330(60)	-350(40)	-250(40)	150(30)
Cl63	650(40)	900(40)	1910(80)	-420(40)	720(50)	-150(30)

B.11  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

---

Fortsetzung von Tabelle B.22

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O71	1000(110)	320(60)	540(70)	30(50)	50(70)	400(60)
O72	1000(120)	380(60)	530(80)	-10(50)	70(70)	290(60)
C71	400(100)	210(70)	550(100)	90(60)	70(80)	130(60)
C72	760(150)	360(90)	700(120)	0(80)	10(100)	230(90)
Cl71	990(70)	1320(60)	2160(100)	-40(60)	-710(60)	610(50)
Cl72	1970(80)	320(20)	1110(50)	10(30)	-410(50)	450(30)
Cl73	2490(110)	1040(50)	870(50)	440(40)	630(60)	890(60)
O81	690(110)	670(80)	930(100)	-270(70)	-410(80)	460(70)
O82	570(100)	630(80)	690(80)	130(60)	-120(70)	260(70)
C81	570(160)	790(140)	890(150)	-170(110)	-280(110)	530(120)
C82	1200(300)	1200(200)	1300(200)	-620(170)	-910(190)	940(190)
Cl81	1980(120)	2560(120)	1190(70)	-30(70)	-670(70)	1460(100)
Cl82	2750(170)	2530(130)	1980(110)	-690(90)	-720(100)	2280(130)
Cl83	1160(120)	3800(200)	3700(200)	-400(180)	-230(130)	1340(140)
O91	720(90)	350(60)	580(70)	200(50)	170(60)	270(60)
O92	1700(200)	840(120)	1450(170)	120(110)	250(150)	700(130)
C91	800(200)	1100(200)	940(190)	-10(160)	-250(150)	340(160)
C92	3000(400)	720(140)	320(110)	130(90)	270(170)	1000(200)
Cl91	14700(1000)	8500(600)	2090(160)	1300(200)	2200(300)	10600(700)
Cl92	3100(200)	940(80)	7300(500)	1240(150)	-1200(300)	240(100)
Cl93	8300(600)	2520(170)	1650(130)	60(110)	-2700(200)	1000(200)
O1	270(60)	180(40)	400(50)	-30(40)	90(40)	110(40)
O2	300(60)	120(40)	380(50)	-20(30)	50(40)	40(40)
O3	210(60)	230(40)	360(50)	-10(40)	10(40)	160(40)
O4	310(60)	140(40)	310(50)	-50(30)	-20(40)	70(40)
O1W	560(80)	490(60)	460(70)	20(50)	140(60)	140(60)
O2W	560(80)	160(50)	820(80)	60(50)	190(60)	140(50)
O3W	430(80)	560(70)	540(70)	-170(50)	-130(60)	-90(60)
O4W	780(110)	810(90)	860(100)	-490(70)	-220(80)	490(80)
O5W	340(80)	650(80)	1120(110)	210(70)	160(70)	210(60)
O6W	560(90)	710(80)	520(70)	-60(60)	40(60)	70(70)
O7W	1330(180)	780(100)	1150(140)	-80(90)	-90(120)	360(100)
O8W	2400(300)	1320(190)	2700(300)	900(200)	-800(300)	800(200)
O9W	4500(600)	2400(300)	1700(200)	-1400(200)	-1600(300)	2500(400)
N1	950(150)	460(80)	670(100)	-40(70)	-90(90)	290(90)
C1	700(200)	1000(200)	2300(400)	500(200)	-200(200)	60(160)
N2	800(130)	450(80)	750(110)	-270(70)	-60(90)	10(80)
C2	1100(200)	510(120)	1300(200)	-50(130)	-300(170)	-240(130)





---

# C Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celcius	HEBz	4-Ethoxybenzoesäure
afm	antiferromagnetisch	hkl	Millersche Indices
aniso	anisotrop	HL	Carbonsäure
äq	äquivalent	Hrsg.	Herausgeber
Aufl.	Auflage	Inc.	incorporated
Bd.	Band	IPDS	Imaging-Plate-Diffraction-System
beob	beobachtet	iso	isotrop
ber	berechnet	IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
bipy	2,2'-Bipyridin	$J_{ex}$	Austauschparameter
bzw.	beziehungsweise	K	Kelvin
CGS	centimètre gramme seconde	$\lambda$	Wellenlänge
cm	Centimeter	Ln	Lanthanide
d	Abstand	mm	Milimeter
DMF	Dimethylformamid	MO	Molekül Orbital
dpa	di(2-pyridyl)amin	MRI	magnetic resonance imaging
e	Elementarladung; Basis der natürlichen Logarithmen	Oe	Oersted
eff	effektiv	phen	1,10-Phenantrolin
emu	electromagnetic unit	pm	Picometer
exp	experimentell	PSD	position sensitive detector
Fa.	Firma	r	Radius
fm	ferromagnetisch	R-Wert	Zuverlässigkeitsfaktor (R = residuals)
G	Gauß	s.	siehe
g	Gramm	S.	Seite
Gl.	Gleichung	$\sigma$	Standardabweichung
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung	SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
GooF	Goodness of Fit	theo	theoretisch
H <sub>2</sub> Dps	Diphensäure	vgl.	vergleiche
H <sub>2</sub> Mal	Malonsäure	YAG	Yttrium Aluminium Granat
H <sub>2</sub> Sal	Salicylsäure	Z	Zahl der Formeleinheiten
HBz	Benzoessäure	z.B.	zum Beispiel
HCrot	Crotonsäure		



---

## D Archivierungsnummern

Weitere Details zu den Kristallstrukturen sind im Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) hinterlegt<sup>1</sup>. In der Tabelle D.1 sind die zugehörigen CCDC-Archivierungsnummern der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen aufgeführt.

**Tabelle D.1:** CCDC-Nummern der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen.

Verbindung	CCDC-Nummer
$\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	238755
$\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	284127
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$	244278
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$	244493
$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$	285300
$((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$	285301
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$	285905
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$	286233
$((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$	286235
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$	286234
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	285906

---

<sup>1</sup>Die zugehörigen Dateien im cif-Format können kostenfrei beim Cambridge Crystallographic Data Centre ([www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html)) bezogen werden.



---

## E Publikationen

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung angenommen oder eingereicht:

- A. ROHDE, W. URLAND: Über das Hydratisomer  $\text{Gd}_3(\text{H}_2\text{ClCCOO})_9(\text{H}_2\text{O})_5$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 2069.
- A. ROHDE, S. T. HATSCHER, W. URLAND: Crystal Structure and Magnetic Behaviour of a New Lanthanide Acetate  $\text{Gd}(\text{HF}_2\text{CCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Comparison to  $\text{Gd}(\text{H}_3\text{CCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *J. Alloys Compd.* **374** (2004) 137.
- A. ROHDE, W. URLAND: Synthese und Kristallstrukturen von  $\text{Ln}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) und magnetisches Verhalten von  $\text{Gd}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 2434.
- A. ROHDE, D. JOHN, W. URLAND: Crystal Structures of  $\text{Gd}_2(\text{Cl}_3\text{CCOO})_6(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{bipy}$ ,  $\text{Pr}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_3(\text{bipy})_2$ ,  $\text{Nd}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_3(\text{bipy})_2$  and  $\text{Er}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_3(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , *Z. Kristallogr.* **220** (2005) 177.
- A. ROHDE, W. URLAND: Synthese, Kristallstruktur und magnetisches Verhalten von  $[\text{NH}_3\text{CH}_3][\text{Gd}(\text{Cl}_2\text{HCCOO})_4]$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631** (2005) 417.
- A. ROHDE, W. URLAND: Crystal Structure and Magnetic Behavior of the New Gadolinium Complex Compound  $[\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5][\text{Gd}(\text{Cl}_2\text{HCCOO})_4]$ , *J. Alloys Compd.*, im Druck.
- A. ROHDE, W. URLAND: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Behaviour of Dimeric and Polymeric Gadolinium Carboxylates with Trifluoroacetic Acid, *Polyhedron*, eingereicht.
- A. ROHDE, W. URLAND: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Behaviour of Dimeric and Tetrameric Gadolinium Carboxylates with Trichloroacetic Acid, *Dalton Trans.*, eingereicht.
- A. ROHDE, W. URLAND: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Behaviour of Dimeric and Polymeric Gadolinium Carboxylates with Pentafluoropropionic Acid, *Inorg. Chim. Acta*, eingereicht.

- A. ROHDE, W. URLAND: Synthese, Kristallstruktur und magnetisches Verhalten von  $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, angenommen.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	a) $\text{Gd}^{3+}$ -Dimer in $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ , b) Kettenstruktur von $\text{Gd}_3(\text{CH}_2\text{ClCOO})_9(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	5
4.1	Schematischer Aufbau der supraleitenden Detektorspulen, Sensoren und Signalübertragungselemente im SQUID-Magnetometer. . . . .	32
4.2	Schematischer Aufbau des SQUID-Sensors. . . . .	33
6.1	Nummerierungskonzept der Atome und Ionen in den synthetisierten Verbindungen. . . . .	44
6.2	Verknüpfungsmodi der Carboxylatgruppen in komplexen Carboxylaten: a) monodentaler, b) bidentaler, c) chelatartiger und d) tridentaler Verknüpfungsmodus. . . . .	46
6.3	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet. . . . .	50
6.4	Koordination um $\text{Gd}^{3+}$ in $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . . . . .	51
6.5	Dimere Einheit in $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht wiedergegeben. . . . .	52
6.6	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet. . . . .	55
6.7	Koordination um $\text{Gd}^{3+}$ in $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . . . . .	56
6.8	Dimere Einheit in $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht wiedergegeben. . . . .	57
6.9	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet. . . . .	60
6.10	Koordination um $\text{Gd}^{3+}$ in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . . . . .	61
6.11	Molekulare Struktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ ; nur Gd-Atome, Carboxylatgruppen und Methylammoniumkationen sind abgebildet. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien wiedergegeben. Die dicken Linien zeigen den $\mu_2 O^2: \kappa^2 O, O^2$ , dünnen den $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O: \kappa^1 O^2$ -Verknüpfungsmodus. . . . .	62
6.12	Ausschnitt aus der über Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten Schichtstruktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . Zur besseren Übersicht sind die $\text{CCl}_2\text{H}$ -Gruppen und die Wasserstoffatome der Methylammoniumkationen nicht wiedergegeben. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien dargestellt. . . . .	63
6.13	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet. . . . .	66
6.14	Koordination um $\text{Gd}^{3+}$ in $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . . . . .	68

6.15	Molekulare Struktur von $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ ; nur Gd-Atome, Carboxylatgruppen und Methylammoniumkationen sind abgebildet. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien wiedergegeben. Die dicken Linien zeigen den $\mu_2 O'; \kappa^2 O, O'$ , dünnen den $\mu_2$ -carboxylato- $\kappa^1 O: \kappa^1 O'$ -Verknüpfungsmodus. . . . .	68
6.16	Ausschnitt aus der über Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Schichtstruktur von $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . Zur besseren Übersicht sind die $\text{CCl}_2\text{H}$ -Gruppen und die Wasserstoffatome der Methylammoniumkationen nicht wiedergegeben. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien dargestellt. . . . .	69
6.17	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet. . . . .	72
6.18	Koordination um $\text{Gd}^{3+}$ in $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ . . . . .	73
6.19	Molekulare Struktur von $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ ; nur Gd-Atome, Carboxylatgruppen und Dimethylammoniumkationen sind abgebildet. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien wiedergegeben. . . . .	74
6.20	Wasserstoffbrückenbindungen in $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ . Zur besseren Übersicht sind die $\text{CCl}_2\text{H}$ -Gruppen und die Wasserstoffatome der Dimethylammoniumkationen nicht wiedergegeben. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien dargestellt. . . . .	75
6.21	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet. . . . .	78
6.22	Koordination um $\text{Gd}^{3+}$ in $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	80
6.23	Molekulare Struktur von $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ; nur Gd-Atome, Carboxylatgruppen und Trimethylammoniumkationen sind abgebildet. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien wiedergegeben. . . . .	80
6.24	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet. . . . .	83
6.25	Koordination um $\text{Gd}^{3+}$ in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ . . . . .	84
6.26	Dimere Einheit in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ ; nur Gd-Atome, Carboxylatgruppen und Methylammoniumkationen sind abgebildet. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien wiedergegeben. . . . .	85
6.27	Wasserstoffbrückenbindungen in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ . Zur besseren Übersicht sind die $\text{CCl}_2\text{H}$ -Gruppen und die Wasserstoffatome der Methylammoniumkationen nicht wiedergegeben. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien dargestellt. . . . .	86
6.28	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet. . . . .	89
6.29	Koordination um $\text{Gd}^{3+}$ in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	90
6.30	Dimere Einheit in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht wiedergegeben. . . . .	91
6.31	Ausschnitt aus der über Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Schichtstruktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . Zur besseren Übersicht sind die $\text{CF}_2\text{CF}_3$ -Gruppen und die Wasserstoffatome der Methylammoniumkationen nicht wiedergegeben. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien dargestellt. . . . .	92



6.32	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet. . . . .	95
6.33	Koordination um $\text{Gd}^{3+}$ in $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$ . . . . .	96
6.34	Kettenstruktur von $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$ ; nur Gd-Atome, Carboxylatgruppen, Wassermoleküle und Tetramethylammoniumkationen sind abgebildet. . . . .	97
6.35	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet. . . . .	100
6.36	Koordination um $\text{Gd}^{3+}$ in $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	101
6.37	Dimere Einheit in $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome und die $\text{CF}_3\text{CF}_2$ -Gruppen nicht wiedergegeben. . . . .	102
6.38	Ausschnitt aus der über Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Schichtstruktur von $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . Zur besseren Übersicht sind die $\text{CF}_3\text{CF}_2$ -Gruppen und die Wasserstoffatome nicht wiedergegeben. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien dargestellt. . . . .	103
6.39	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; die Elementarzelle ist eingezeichnet. . . . .	106
6.40	Molekulare Struktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; nur Gd-Atome, Carboxylatgruppen und Sauerstoffatome der Hydroxidionen und der koordinierten Wassermoleküle sind abgebildet. . . . .	107
6.41	$\text{Gd}_4$ -Tetraeder in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	107
6.42	Koordination um a) Gd1, b) Gd2, c) Gd3 und d) Gd4 in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	110
6.43	Ausschnitt aus der über Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Kettenstruktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Zur besseren Übersicht sind die $\text{CCl}_3$ -Gruppen und die Wasserstoffatome der Dimethylammoniumkationen nicht dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien wiedergegeben. Alle nicht an den Wasserstoffbrückenbindungen bzw. am $\text{Gd}_4\text{O}_4$ -Cluster beteiligten Atome sind verkleinert dargestellt. . . . .	111
7.1	Vergleich der beobachteten ( $H^{(\text{ir})} = 0,5$ ( $\Delta$ ) und 1 ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonenzahl $\mu_{\text{eff}}$ (-) für $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . . . . .	117
7.2	Vergleich der beobachteten ( $H^{(\text{ir})} = 0,5$ ( $\Delta$ ) und 1 ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonenzahl $\mu_{\text{eff}}$ (-) für $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . . . . .	117
7.3	Vergleich der beobachteten ( $H^{(\text{ir})} = 0,5$ ( $\Delta$ ) und 1 ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonenzahl $\mu_{\text{eff}}$ (-) für $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	118
7.4	Vergleich der beobachteten ( $H^{(\text{ir})} = 0,5$ ( $\Delta$ ) und 1 ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonenzahl $\mu_{\text{eff}}$ (-) für $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ . . . . .	118
7.5	Vergleich der beobachteten ( $H^{(\text{ir})} = 0,5$ ( $\Delta$ ) und 1 ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonenzahl $\mu_{\text{eff}}$ (-) für $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	119
7.6	Vergleich der beobachteten ( $H^{(\text{ir})} = 0,5$ ( $\Delta$ ) und 1 ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonenzahl $\mu_{\text{eff}}$ (-) für $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	119

---

7.7	Vergleich der beobachteten ( $H^{(ir)} = 0,5$ ( $\Delta$ ) und 1 ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonenzahl $\mu_{\text{eff}}$ (-) für $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . . . . .	121
7.8	Vergleich der beobachteten ( $H^{(ir)} = 0,5$ ( $\Delta$ ) und 1 ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonenzahl $\mu_{\text{eff}}$ (-) für $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . . . . .	121
7.9	Vergleich der beobachteten ( $H^{(ir)} = 0,5$ ( $\Delta$ ) und 1 ( $\circ$ ) kOe) und berechneten BOHR-Magnetonenzahl $\mu_{\text{eff}}$ (-) für $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	122
8.1	Abstandsverhalten des Austauschparameters $J_{\text{ex}}$ ( $\circ$ ) und Verlauf der $d^{-15}$ -Abstandsabhängigkeit (-) für dimere Verbindungen. . . . .	128
A.1	Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von $\text{Gd}(\text{CClF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . . . . .	136
A.2	Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . . . . .	137
A.3	Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . . . . .	138
A.4	Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_2\text{HCOO})_4]$ . . . . .	139
A.5	Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ . . . . .	140
A.6	Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	141
A.7	Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CCl}_3\text{COO} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ . . . . .	142
A.8	Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	143
A.9	Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$ . . . . .	144
A.10	Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . . . . .	145
A.11	Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{CCl}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	146

---

# Literaturverzeichnis

- [1] A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG, N. WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 101. Auflage, **1995**.
- [2] R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **32** (1976) 751.
- [3] W. KLEMM, *Magnetochemie*, Akademischer Verlag, Leipzig, **1936**.
- [4] H. VAN VLECK, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London, **1932**.
- [5] M. SAGAWA, S. FUJIMURA, N. TOGAWA, H. YAMAMOTO, Y. MATSUURA, *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 2083.
- [6] U. MÜLLER, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart, **1992**.
- [7] H. YAMAMOTO, *Rare Earths '04 Nara (Japan)*, *Abstract Book* (2004) FI01.
- [8] H. SHINJOH, *Rare Earths '04 Nara (Japan)*, *Abstract Book* (2004) HI01.
- [9] K. MIKAMI, M. TERADA, H. MATSUZAWA, *Angew. Chem.* **114** (2002) 3704.
- [10] C. F. G. C. GERALDES, *Rare Earths '04 Nara (Japan)*, *Abstract Book* (2004) CO02.
- [11] E. R. BIRNBAUM, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry; Sc, Y, La-Lu; Part D5; Carboxylates*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1984**.
- [12] P. T. CLEVE, *Bull. Soc. Chim. France* **21** (1874) 196.
- [13] P. T. CLEVE, *Bull. Soc. Chim. France* **43** (1885) 162.
- [14] C. GZUDNOWICZ, *J. Prakt. Chem.* **80** (1860) 31.
- [15] A. PANAGIOTOPOULOS, T. F. ZIFIROPOULOS, S. P. PERLEPES, E. BAKALBASSIS, I. MASSON-RAMADE, O. KAHN, A. TERZIS, C. P. RAPTOPOULOU, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 4918.
- [16] A. RIZZI, R. BAGGIO, R. CALVO, M. T. GARLAND, O. PENNA, M. PEREC, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 3623.
- [17] X. LI, R. CAO, D. SUN, Q. SHI, M. HONG, Y. LIANG, *Inorg. Chem. Commun.* **5** (2002) 589.

- [18] S. Y. NIU, J. JIN, X. L. JIN, Z. Z. YANG, *Solid State Sci.* **4** (2002) 1103.
- [19] D. SUN, R. CAO, Y. LIANG, Q. SHI, M. HONG, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 1847.
- [20] A. W.-H. LAM, W.-T. WONG, S. GAO, G. WEN, X.-X. ZHANG, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 149.
- [21] A. RIZZI, R. BAGGIO, M. T. GARLAND, O. PENA, M. PEREC, *Inorg. Chim. Acta* **353** (2003) 315.
- [22] A. M. ATRIA, R. BAGGIO, M. T. GARLAND, J. C. MUNOZ, O. PENA, *Inorg. Chim. Acta* **357** (2004) 1997.
- [23] D. JOHN, W. URLAND, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631** (2005) 2635.
- [24] A. ROHDE, W. URLAND, *Polyhedron* eingereicht.
- [25] A. ROHDE, W. URLAND, *Dalton Trans.* eingereicht.
- [26] J.-P. COSTES, J. M. CLEMENTE-JUAN, F. DAHAN, F. NICODEME, M. VERELST, *Angew. Chem.* **114** (2002) 333.
- [27] H. HOU, G. LI, L. LI, Y. ZHU, X. MENG, Y. FAN, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 428.
- [28] J.-P. COSTES, J.-M. C. JUAN, F. DAHAN, F. NICODEME, *Dalton Trans.* (2003) 1272.
- [29] S. T. HATSCHER, W. URLAND, *Angew. Chem.* **115** (2003) 2969.
- [30] A. ROHDE, S. T. HATSCHER, W. URLAND, *J. Alloys Compd.* **374** (2004) 137.
- [31] M. HERMÁNDEZ-MOLINA, C. RUIZ-PÉREZ, T. LÓPEZ, M. JUIVE, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 5456.
- [32] A. THIRUMURUGAN, S. K. PATI, M. A. GREEN, S. NATARAJAN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 579.
- [33] R. HARA, G. H. CADY, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 4285.
- [34] K. W. RILLINGS, J. E. ROBERTS, *Thermochim. Acta* **10** (1974) 285.
- [35] L. A. ASLANOV, V. M. IONOV, I. D. KIEKBAEV, *Soviet J. Coord. Chem.* **2** (1976) 1274.
- [36] M. SINGH, S. N. MISRA, *Anal. Quim.* **74** (1977) 1267.
- [37] S. P. BONE, D. B. SOWERBY, R. D. VERMA, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1978) 1544.
- [38] Z. JINGJUN, Z. SIYUAN, M. XIUQUIN, W. GECHENG, H. NINGHAI, J. ZHONGSHENG, *Yingyong Huaxue* **5** (1988) 30.
- [39] P. C. JUNK, C. J. KEPERT, L. WEI-MIN, B. W. SKELTON, A. H. WHITE, *Aust. J. Chem.* **52** (1999) 459.
- [40] F. H. ALLEN, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **58** (2002) 380.

- [41] D. D. ENSOR, G. R. CHOPPIN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42** (1980) 1477.
- [42] X. WEIMIAO, W. SHURONG, *Thermochim. Acta* **123** (1988) 23.
- [43] G. OCZKO, *J. Mol. Struct.* **519** (2000) 131.
- [44] M. SINGH, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1978) 1241.
- [45] G. OCZKO, P. STARYNOWICZ, *J. Mol. Struct.* **523** (2000) 79.
- [46] M. SINGH, S. N. MISRA, R. D. VERMA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40** (1978) 1939.
- [47] G. OCZKO, J. LEGENDZIEWICZ, J. MROZINSKI, G. MEYER, *J. Alloys Compd.* **275-277** (1998) 219.
- [48] J. LEGENDZIEWICZ, M. BORZECZOWSKA, G. OCZKO, J. MROZINSKI, *Spectrochim. Acta, Part A* **54** (1998) 2197.
- [49] J. LEGENDZIEWICZ, M. BORZECZOWSKA, G. OCZKO, G. MEYER, *New J. Chem.* **24** (2000) 53.
- [50] Y. SUGITA, A. OUCHI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 171.
- [51] A. OUCHI, Y. SUZUKI, Y. OHKI, Y. KOIZUMI, *Coord. Chem. Rev.* **92** (1988) 29.
- [52] B.-Q. MA, D.-S. ZHANG, S. GAO, T.-Z. JIN, C.-H. YAN, G.-X. XU, *Angew. Chem.* **112** (2000) 3790.
- [53] J. B. GOODENOUGH, *Phys. Rev.* **100** (1955) 564.
- [54] J. B. GOODENOUGH, *J. Phys. Chem. Solids* **6** (1958) 287.
- [55] J. KANAMORI, *J. Phys. Chem. Solids* **10** (1959) 87.
- [56] J. B. GOODENOUGH, *Magnetism and the chemical bond*, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, **1966**.
- [57] H. KRISCHNER, B. KOPPELHUBER-BITSCHNAU, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg Verlag, Braunschweig, 5. Auflage, **1994**.
- [58] W. MASSA, *Kristallstrukturbestimmung*, B. G. Teubner, Stuttgart, 3. Auflage, **2002**.
- [59] E. R. WÖLFEL, *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*, Vieweg Verlag, Braunschweig, 3. Auflage, **1987**.
- [60] W. KLEBER, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, Berlin, 18. Auflage, **1998**.
- [61] STOE & Cie GmbH, *STOE Win X<sup>POW</sup> Powder Diffraction Software, Version 1.08*, **2000**.
- [62] R. C. WEAST, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Band A 73, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 67. Auflage, **1987**.
- [63] A. L. PATTERSON, *Phys. Rev.* **46** (1934) 372.
- [64] D. HARKER, *J. Chem. Phys.* **4** (1936) 381.

- [65] D. SAYRE, *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 60.
- [66] T. HAHN, Hg., *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 3. Auflage, **1974**.
- [67] S. HAUSSÜHL, *Kristallstrukturbestimmung*, Physik-Verlag, Weinheim, 1. Auflage, **1979**.
- [68] P. J. BECKER, P. COPPENS, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **30** (1974) 129.
- [69] G. M. SHELDRICK, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen, **1997**.
- [70] P. DEBYE, *Ann. Phys.* **43** (1914) 49.
- [71] I. WALLER, *Ann. Phys.* **83** (1927) 153.
- [72] R. X. FISCHER, E. TILLMANN, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **44** (1988) 775.
- [73] INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **38** (1982) 699.
- [74] G. M. SHELDRICK, *SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen, **1993**.
- [75] L. J. FARRUGIA, *J. Appl. Crystallogr.* **32** (1999) 837.
- [76] G. M. SHELDRICK, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen, **1997**.
- [77] K. BERGERHOFF, *Diamond - Program for Exploration and Drawing of Crystal Structures, Version 3.0c*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2005**.
- [78] STOE & Cie GmbH, Darmstadt, *X-Shape, Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction, Version 1.01*, **1996**.
- [79] STOE & Cie GmbH, Darmstadt, *X-Red, Data Reduction Program, Version 1.08*, **1996**.
- [80] R. H. BLESSING, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **51** (1995) 33.
- [81] A. L. SPEK, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **46** (1990) C 34.
- [82] W. URLAND, *Angew. Chem.* **93** (1981) 205.
- [83] P. GÜTLICH, *Angew. Chem.* **106** (1994) 109.
- [84] S. T. HATSCHER, H. SCHILDER, H. LUEKEN, W. URLAND, *Pure Appl. Chem.* **77** (2005) 497.
- [85] M. GOUY, *C. R. Acad. Sci. Paris* **109** (1889) 935.
- [86] G. QUINCKE, *Ann. Phys.* **24** (1885) 347.
- [87] G. QUINCKE, *Ann. Phys.* **34** (1888) 401.

- 
- [88] M. FARADAY, *Pogg. Ann.* **67** (1844) 400.
- [89] M. FARADAY, *Pogg. Ann.* **69** (1846) 289.
- [90] M. FARADAY, *Pogg. Ann.* **70** (1847) 283.
- [91] M. FARADAY, *Pogg. Ann. Erg. Bd.* **3** (1852) 73.
- [92] S. BROERSMA, *Rev. Sci. Instr.* **20** (1949) 660.
- [93] S. FONER, *Rev. Sci. Instr.* **30** (1959) 548.
- [94] R. L. FAGALY, *Sci. Prog., Oxford* **71** (1987) 181.
- [95] J. C. GALLOP, *SQUIDS, the Josephson effects and superconducting electronics*, Adam Hilger, Bristol, Philadelphia, New York, **1991**.
- [96] H. A. BETHE, *Ann. Phys.* **5** (1929) 133.
- [97] B. N. FIGGIS, *Ligand Field Theory*, Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 1, Theory and Background. Pergamon, Oxford, **1987**.
- [98] H. LUEKEN, *Magnetochemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1. Auflage, **1999**.
- [99] K. H. HELLWEGE, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer, Berlin, 3. Auflage, **1988**.
- [100] W. NOLTING, *Quantentheorie des Magnetismus, Bd. 1 und 2*, Teubner, Stuttgart, **1986**.
- [101] W. HEISENBERG, *Z. Phys.* **38** (1926) 411.
- [102] W. HEISENBERG, *Z. Phys.* **49** (1928) 619.
- [103] R. L. MARTIN, E. A. V. EBSWORTH, A. G. MADDOCK, A. G. SHARPE, Hg., *New Pathways in Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1968**.
- [104] P. W. ATKINS, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, 2. Auflage, **1996**.
- [105] A. H. MOORISH, *Physical Principles of Magnetism*, John Wiley and Sons, New York, **1965**.
- [106] A. HEINRICH, *Zur Chemie und Physik von supraleitenden Oxobismutaten mit Alkali- und Erdalkalimetallen*, Dissertation, Universität Hannover, **1993**.
- [107] W. HABERDITZL, *Angew. Chem.* **78** (1966) 277.
- [108] W. BUCKEL, *Supraleitung*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 5. Auflage, **1993**.
- [109] J. CATTERICK, P. THORNTON, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **20** (1977) 291.
- [110] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC), Hg., *Nomenklatur der Anorganischen Chemie: deutsche Ausgabe der Empfehlungen 1990*, VCH, Weinheim, 1. Auflage, **1995**.
- [111] M. ATANASOV, S. ANGELOV, *Chem. Phys.* **150** (1991) 383.
- [112] W. URLAND, *Chem. Phys.* **14** (1976) 393.
- [113] W. URLAND, *Chem. Phys.* **38** (1979) 407.





# Lebenslauf

## Persönliche Angaben

Name	Alexander Rohde
Geburtstag und -ort	06. Juni 1974 in Gehrden
Familienstand	verheiratet

## Schulbildung

1981–1985	Grundschule Lehrte Süd
1985–1987	Orientierungsstufe Lehrte Süd
1987–1991	Realschule Lehrte Süd
1991–1995	Gymnasium Herschelschule Hannover
1995	Abschluss mit Abitur

## Zivildienst

Juli 1995 – Juli 1996	Zivildienst Kreiskrankenhaus Lehrte
-----------------------	-------------------------------------

## Studium

Oktober 1996	Immatrikulation im Fach Diplom-Chemie an der Universität Hannover
Juli 2002	mündliche Diplomprüfung
Januar 2003	Abschluss der Diplomarbeit zum Thema „Synthese und Charakterisierung von Carboxylaten der Lanthanide“, Prof. Dr. W. Umland, Universität Hannover.
seit Februar 2003	Aufnahme der Doktorarbeit und Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover



Hiermit versichere ich an Eides  
statt, dass ich die vorliegende Ar-  
beit selbständig verfasst und nur  
die angegebenen Hilfsmittel ver-  
wendet habe.

Hannover, im Dezember 2005