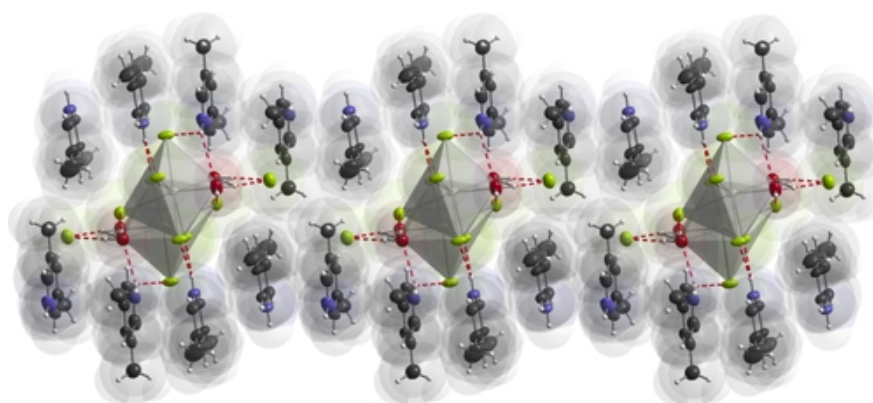


SYNTHESE, KRISTALLSTRUKTUREN  
UND MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN VON  
KOMPLEXEN HALOGENIDEN DER LANTHANIDE  
MIT TRIMETHYLPYRIDINIUM- UND  
DIMETHYLPYRIDINIUMKATIONEN



DEM FACHBEREICH CHEMIE  
DER UNIVERSITÄT HANNOVER  
ZUR ERLANGUNG DES GRADES

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

– DR. RER. NAT. –

GENEHMIGTE

DISSERTATION

VON

DIPL.-CHEM. JENS HALLFELDT

GEBOREN AM 21. JUNI 1972 IN BÜCKEBURG

2003



JENS HALLFELDT

---

DISSERTATION

Das Titelbild zeigt in der *oberen* Graphik einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(3,5\text{-Dimethylpyridinium})_2[\text{LaCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ ;

darunter von *links* nach *rechts*:

- die beobachtete Elektronendichte in der Ebene durch ein 2,4,6-Trimethylpyridiniummolekül in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LnCl}_6]\text{Cl}$ ,
- die Umgebung von La in  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})[\text{LaCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,
- Produktkristalle der Reaktion von 2,4,6-Trimethylpyridiniumchlorid mit  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,
- die Umgebung von Er in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ ,
- die Restelextronendichte um um das freie Wassermolekül in  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{TbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

SYNTHESE, KRISTALLSTRUKTUREN  
UND MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN VON  
KOMPLEXEN HALOGENIDEN DER LANTHANIDE  
MIT TRIMETHYLPYRIDINIUM- UND  
DIMETHYLPYRIDINIUMKATIONEN

DEM FACHBEREICH CHEMIE  
DER UNIVERSITÄT HANNOVER  
ZUR ERLANGUNG DES GRADES

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

– DR. RER. NAT. –

GENEHMIGTE

DISSERTATION

VON

DIPL.-CHEM. JENS HALLFELDT

GEBOREN AM 21. JUNI 1972 IN BÜCKEBURG

Referent: Prof.Dr.W.Urland  
Korreferent: Prof.Dr.P.Behrens  
Tag der Promotion: 09.02.2004

*In ungezählten Mühen wächst das Schöne*  
*Epikur*





## *Danksagung*

Der praktische Teil der vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom Juni 2000 bis zum Mai des Jahres 2003 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 persönliche Betreuung und Unterstützung, die Gewährung weitreichender Freiheiten sowie die vielfältigen Anregungen und Diskussionen.

Für die Übernahme des Korreferates danke ich Herrn Prof.Dr.Peter Behrens.

Herrn Dr.Rudolf Wartchow gilt mein Dank für das Aufnehmen der Einkristalldatensätze und seine stete Hilfsbereitschaft bei „Problemkristallen“.

Herrn Prof.Dr.Josef Breu und Herrn Dominikus Huttner von der Universität Bayreuth gebührt Dank für die Durchführung von Dichtefunktional- und Energieminimierungsrechnungen.

Für seine Einführung in die Röntgenstrukturanalyse danke ich Herrn Dr. Helmut Person, dem wie auch Frau Dr. Annette Becker, Herrn Dr. Frank Soetebier, Frau Annemarie Bachthaler und Frau Dagmar Grüne aus dem Arbeitskreis Dank für ihre Unterstützung gilt.

Dank, nicht nur für Ihre erfolgreichen Bemühungen um den Betrieb der Röntgenpulverdiffraktometrie, gebührt Herrn Clemens Kühn und Herrn Olaf Oelrich.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises Behrens gilt mein besonderer Dank für viele schöne Momente bei den gemeinsamen Mittagsrunden und Teestunden und die ausnahmslos hervorragende Zusammenarbeit.

Ein Dank für die Übernahme des Lektorats geht an Frau Birthe Musolf und Herrn Alexander Rohde.

Nicht zuletzt sei all denen gedankt, die mich mental wie materiell in meiner Studienzeit unterstützt haben.



## Kurzzusammenfassung

1. Bei der Umsetzung von  $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Lu}$ ,  $x = 6 - 7$ ) bzw.  $\text{LaCl}_3$  mit 2,4,6-Trimethylpyridiniumchlorid bzw. 3,5-Dimethylpyridiniumchlorid bzw. 2,6-Dimethylpyridiniumchlorid wurden 22 komplexe Chloride erstmals dargestellt und ihre Kristallstrukturen anhand von röntgenographischen Einkristalldaten bestimmt.

Es wurden neun neue Strukturtypen gefunden.

- a)  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Tm}$ ; Strukturtyp I)
- b)  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ; Strukturtyp II)
- c) Die Verbindungen  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}$ ) treten in zwei Modifikationen auf, die jeweils in den Strukturtypen I ( $\alpha$ - $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$ ) und II ( $\beta$ - $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$ ) kristallisieren.
- d)  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$
- e)  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{LnCl}_6][\text{LnCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$ )
- f)  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Lu}$ )
- g)  $(3,5\text{-Dimethylpyridinium})_2[\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ )
- h)  $(3,5\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{TbCl}_6]$
- i)  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})_2[\text{LaCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
- j)  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$ )

2. Zur Abschätzung der thermodynamischen Stabilität der beiden Modifikationen von  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  erfolgte eine Berechnung der Gitterenergien.

Es ergab sich eine um  $31,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  geringere Gitterenergie für  $\beta$ - $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$ .

3. In Equilibrierungsexperimenten konnte die quantitative Umwandlung der  $\alpha$ -Modifikation in die  $\beta$ -Modifikation von  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  unter Anwendung der Röntgenpulverdiffraktometrie dokumentiert werden.

Dieses Ergebnis bestätigt das Resultat der Gitterenergieberechnungen.

4. An Pulverproben von  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$  wurden magnetische Messungen durchgeführt.

Die Verbindung zeigt paramagnetisches Verhalten. Es konnte eine gute Übereinstimmung mit den nach dem Angular-Overlap-Modell berechneten Suszeptibilitätswerten erreicht werden.

5. An pulverisierten Proben von  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  des Strukturtypes I wurden magnetische Messungen durchgeführt.

Die Verbindung erwies sich als paramagnetisch. Auch hier konnte eine gute Übereinstimmung mit den nach dem Angular-Overlap-Modell berechneten Suszeptibilitätswerten erreicht werden.

**Stichworte:** Komplexe Chloride der Lanthanide, Kristallstrukturen, Magnetismus



## Abstract

1. By reaction of  $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ ,  $x = 6-7$ ) respectively  $\text{LaCl}_3$  with 2,4,6-trimethylpyridinium chloride respectively 3,5-dimethylpyridinium chloride respectively 2,6-dimethylpyridinium chloride 22 complex chlorides have been prepared for the first time. The structures were determined using X-ray diffractometry on single crystals.

Nine new structure types were found.

- a)  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Eu, Tb, Tm}$ ; structure type I)
  - b)  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Sm, Dy, Ho}$ ; structure type II)
  - c) The compounds  $(2,4,6\text{-trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd, Er}$ ) were both obtained in two polymorphs. They crystallise in structure type I ( $\alpha$ - $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$ ), respectively in structure type II ( $\beta$ - $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$ ).
  - d)  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$
  - e)  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{LnCl}_6][\text{LnCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Er, Yb}$ )
  - f)  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{Er, Lu}$ )
  - g)  $(3,5\text{-Dimethylpyridinium})_2[\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr}$ )
  - h)  $(3,5\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{TbCl}_6]$
  - i)  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})_2[\text{LaCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
  - j)  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Tb}$ )
2. The relative thermodynamic stabilities of the two polymorphs of  $(2,4,6\text{-trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  were predicted by lattice energy calculations. The results of the calculations show a lower lattice energy of the  $\beta$ - $(2,4,6\text{-trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  by  $31.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
3. The complete transformation of the  $\alpha$ -polymorph into the  $\beta$ -polymorph of  $(2,4,6\text{-trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  could be proved in equilibration experiments using X-ray powder diffractometry. This result is in line with the lattice energy calculations.
4. Magnetic susceptibility measurements on crushed crystals of the complex chloride  $(2,4,6\text{-trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$  were performed. The compound shows paramagnetic behavior. The magnetic data were interpreted using ligand field calculations applying the angular overlap model where a good agreement of the observed calculated susceptibilities is observed.
5. On powder samples of  $(2,4,6\text{-trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  (type I) magnetic susceptibility measurements were performed. The compound shows paramagnetic behavior and a good agreement of the observed susceptibilities with calculated susceptibilities applying the angular overlap model.

**Keywords:** complex chlorides of the lanthanides, crystal structures, magnetism



---

**INHALTSVERZEICHNIS**

<b>KAPITEL 1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>KAPITEL 2</b>	<b>METHODEN DER RÖNTGENSTRUKTURANALYSE</b> .....	<b>5</b>
2.1	Grundlagen der Röntgenbeugung .....	5
2.2	Röntgenpulverdiffraktometrie .....	6
2.3	Einkristalldiffraktometrie .....	6
2.3.1	Imaging-Plate-Diffraction-System (IPDS) .....	6
2.4	Rechenverfahren zur Kristallstrukturanalyse .....	6
2.4.1	Direkte Methoden .....	8
2.4.2	Korrekturen .....	8
2.4.3	Gütefaktoren der Strukturbestimmung .....	11
2.4.4	Verfeinerung der Wasserstoffatome .....	12
2.5	Rechenprogramme .....	14
<b>KAPITEL 3</b>	<b>MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN</b> .....	<b>15</b>
3.1	Grundbegriffe .....	15
3.2	Magnetische Eigenschaften der Materie .....	16
3.3	Interpretation der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen .....	19
3.3.1	Einleitung .....	19
3.3.2	Das Angular-Overlap-Modell (AOM) .....	22
3.3.3	Rechenprogramme .....	23

<b>KAPITEL 4</b>	<b>DAS SQUID-MAGNETOMETER</b> .....	<b>25</b>
4.1	Gerätebeschreibung .....	25
4.2	Meßtechnik .....	25
4.2.1	Probenvorbereitung und Funktionsprinzip der Signalaufnahme .....	25
4.2.2	Funktionsweise des SQUID-Sensors .....	27
4.2.2.1	Makroskopische Quanteninterferenz .....	27
<b>KAPITEL 5</b>	<b>BERECHNUNG DER GITTERENERGIE</b> .....	<b>31</b>
5.1	Vorbemerkungen .....	31
5.2	Berechnung der Gitterenergiewerte .....	32
5.2.1	Dichtefunktionaltheorie .....	32
5.2.2	Energieminimierungsrechnungen nach der „Rigid Body“-Näherung .....	32
<b>KAPITEL 6</b>	<b>SYNTHESE DER KOMPLEXEN CHLORIDE</b> .....	<b>35</b>
6.1	Edukte .....	35
6.2	Darstellung der komplexen Chloride .....	36
6.2.1	Darstellung der Verbindungen mit 2,4,6-Trimethylpyridiniumionen .....	36
6.2.2	Darstellung der Verbindungen mit 3,5-Dimethylpyridiniumionen .....	37
6.2.3	Darstellung der Verbindungen mit 2,6-Dimethylpyridiniumionen .....	37
6.3	Verwendete Apparaturen .....	40
<b>KAPITEL 7</b>	<b>RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN</b> .....	<b>41</b>
7.1	Vorbemerkungen .....	41
7.1.1	Übersicht der synthetisierten Strukturtypen .....	41
7.1.2	Bestimmung der Kristallstrukturen .....	41
7.1.3	Hinweise zu Tabellen und Abbildungen .....	42
7.2	Verbindungen des 2,4,6-Trimethylpyridiniums .....	43
7.2.1	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ], Ln = Nd, Eu, Gd, Tb, Er, Tm (Strukturtyp I) .....	43
7.2.1.1	Kristallstrukturanalyse .....	43
7.2.1.2	Strukturbeschreibung .....	45



7.2.2	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ], Ln = Ce, Pr, Sm, Gd, Dy, Ho, Er (Strukturtyp II) .....	48
7.2.2.1	Kristallstrukturanalyse .....	48
7.2.2.2	Strukturbeschreibung .....	51
7.2.3	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>4</sub> [LaCl <sub>6</sub> ]Cl .....	54
7.2.3.1	Kristallstrukturanalyse .....	54
7.2.3.2	Strukturbeschreibung .....	55
7.2.4	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>10</sub> [LnCl <sub>6</sub> ][LnCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> , Ln = Er, Yb .....	59
7.2.2.1	Kristallstrukturanalyse .....	59
7.2.2.2	Strukturbeschreibung .....	60
7.2.5	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]Cl, Ln = Er, Lu .....	65
7.2.2.1	Kristallstrukturanalyse .....	65
7.2.2.2	Strukturbeschreibung .....	66
7.3	Verbindungen des 3,5-Dimethylpyridiniums .....	70
7.3.1	(3,5-Dimethylpyridinium) <sub>2</sub> [LnCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl, Ln = La, Pr .....	70
7.3.1.1	Kristallstrukturanalyse .....	70
7.3.1.2	Strukturbeschreibung .....	71
7.3.2	(3,5-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ] .....	75
7.3.2.1	Kristallstrukturanalyse .....	75
7.3.2.2	Strukturbeschreibung .....	76
7.4	Verbindungen des 2,6-Dimethylpyridiniums .....	80
7.4.1	(2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] .....	80
7.4.1.1	Kristallstrukturanalyse .....	80
7.4.1.2	Strukturbeschreibung .....	81
7.4.2	(2,6-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ] · H <sub>2</sub> O, Ln = Pr, Tb .....	85
7.4.2.1	Kristallstrukturanalyse .....	85
7.4.2.2	Strukturbeschreibung .....	86
<b>KAPITEL 8</b>	<b>MAGNETISCHE UNTERSUCHUNGEN .....</b>	<b>91</b>
8.1	Vorbemerkungen .....	91
8.2	Magnetische Messungen .....	92
8.2.1	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [ErCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp I) .....	92
8.2.2	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>10</sub> [ErCl <sub>6</sub> ][ErCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> .....	93
<b>KAPITEL 9</b>	<b>RESULTATE DER GITTERENERGIEBERECHNUNGEN .....</b>	<b>95</b>
9.1	Vorbemerkungen .....	95
9.2	Resultate der Minimierungsrechnungen .....	95

<b>KAPITEL 10</b>	<b>DISKUSSION DER ERGEBNISSE</b> .....	<b>97</b>
10.1	Vergleich der Ergebnisse von Gitterenergie- berechnungen mit experimentellen Beobachtungen .....	97
10.2	Diskussion der präparativen Ergebnisse .....	100
10.3	Diskussion der strukturellen Ergebnisse .....	101
10.3.1	Vergleich der röntgenographische Dichten der Produkte .....	101
10.3.2	Übersicht ausgewählter Strukturdetails .....	102
10.3.3	Einfluß des organischen Kations auf den Bau der anionischen Teilstruktur des komplexen Chlorides .....	105
10.4	Diskussion des magnetischen Verhaltens .....	107
10.4.1	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>10</sub> [ErCl <sub>6</sub> ][ErCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> .....	107
10.4.2	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [ErCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp I) .....	107
<b>KAPITEL 11</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>109</b>
<b>KAPITEL 12</b>	<b>SUMMARY</b> .....	<b>113</b>
<b>ANHANG A</b>	.....	<b>117</b>
A.1	Lageparameter, äquivalente isotrope Auslenkungs- parameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U <sub>ij</sub> .....	117
A.1.1	Verbindungen mit 2,4,6-Trimethylpyridinium .....	118
A.1.1.1	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [NdCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp I) .....	118
A.1.1.2	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [EuCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp I) .....	121
A.1.1.3	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [GdCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp I) .....	124
A.1.1.4	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp I) .....	127
A.1.1.5	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [ErCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp I) .....	130
A.1.1.6	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TmCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp I) .....	133
A.1.1.7	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [CeCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp II) .....	136
A.1.1.8	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [PrCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp II) .....	139
A.1.1.9	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [SmCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp II) .....	142
A.1.1.10	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [GdCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp II) .....	145
A.1.1.11	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [DyCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp II) .....	148
A.1.1.12	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [HoCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp II) .....	151
A.1.1.13	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [ErCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp II) .....	154
A.1.1.14	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>4</sub> [LaCl <sub>6</sub> ]Cl .....	157
A.1.1.15	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>10</sub> [ErCl <sub>6</sub> ][ErCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> .....	160

A.1.1.16	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>10</sub> [YbCl <sub>6</sub> ][YbCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> .....	166
A.1.1.17	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [ErCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]Cl .....	172
A.1.1.18	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LuCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]Cl .....	175
A.1.2	Verbindungen mit 3,5-Dimethylpyridinium .....	178
A.1.2.1	(3,5-Dimethylpyridinium) <sub>2</sub> [LaCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl .....	178
A.1.2.2	(3,5-Dimethylpyridinium) <sub>2</sub> [PrCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl .....	181
A.1.2.3	(3,5-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ] .....	184
A.1.3	Verbindungen mit 2,6-Dimethylpyridinium .....	187
A.1.3.1	(2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] .....	187
A.1.3.2	(2,6-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [PrCl <sub>6</sub> ] · H <sub>2</sub> O .....	189
A.1.3.3	(2,6-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ] · H <sub>2</sub> O .....	192
A.2	Pulverdiffraktogramme der magnetisch charakterisierten Proben .....	195
A.2.1	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>10</sub> [ErCl <sub>6</sub> ][ErCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> .....	195
A.2.2	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [ErCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp I) .....	196
A.3	Korrigierte Meßwerte und berechnete Werte der magnetischen Molsuszeptibilität und des magnetischen Moments .....	197
A.3.1	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>10</sub> [ErCl <sub>6</sub> ][ErCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> .....	197
A.3.2	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [ErCl <sub>6</sub> ], Strukturtyp I .....	198
<b>ANHANG B</b>	.....	<b>199</b>
B.1	Verzeichnis der Abkürzungen .....	199
B.2	Verzeichnis der Abbildungen .....	200
B.3	Archivierungsnummern .....	202
<b>ANHANG C</b>	<b>PUBLIKATIONEN</b> .....	<b>205</b>
<b>ANHANG D</b>	<b>QUELLENVERZEICHNIS</b> .....	<b>207</b>
<b>ANHANG E</b>	.....	<b>213</b>
E.1	Lebenslauf .....	213
E.2	Erklärung .....	215



## 1 EINLEITUNG

Die Elemente Lanthan bis Lutetium bilden die Gruppe der Lanthanide. Kennzeichnend für diese Reihe ist die sukzessive Besetzung der  $4f$ -Orbitale (von  $[\text{Xe}]4f^0 5d^1 6s^2$  für Lanthan zu  $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$  bei Lutetium). Bedingt durch die Abschirmung der inneren  $4f$ -Schalen durch die voll besetzten äußeren  $5s$ - und  $5p$ -Orbitale weisen Lanthanidionen charakteristische optische Eigenschaften auf, welche sich zur Identifikation der Lanthanide eignen. Die Lanthanide zeigen aufgrund der annähernd gleichen Besetzung der äußeren Elektronenschalen ein ähnliches chemisches Verhalten. In den Verbindungen dominiert die Valenz +3, welche bei sämtlichen Lanthaniden auftritt, bei den Elementen Neodym, Samarium, Europium, Dysprosium, Thulium und Ytterbium wurde daneben auch die Valenz +2 nachgewiesen. Die Valenz +4 tritt bei Cer, Praseodym, Neodym, Terbium und Dysprosium auf. In wässriger Lösung sind außer den dreiwertigen Kationen nur das  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Ce}^{4+}$  beständig.

Mit zunehmender Ordnungszahl wächst die effektive Kernladung, die einen starken Einfluß auf die kernnahen  $4f$ -Orbitale hat, wodurch diese bei steigender Elektronenzahl kontrahieren. Daraus resultiert die Lanthanidenkontraktion, durch die z.B. die Ionenradien ( $r$ ) für die Koordinationszahl sechs von  $\text{La}^{3+}$  ( $r = 103,2 \text{ pm}$ ) bis zum  $\text{Lu}^{3+}$  ( $r = 86,1 \text{ pm}$ ) um fast 20% sinken (vgl. Abb. 1.1) [1].

Die unterschiedlichen Ionenradien haben direkten Einfluß auf Koordinationszahlen und Koordinationsgeometrie; sie bestimmen deshalb entscheidend die Strukturchemie der Verbindungen.

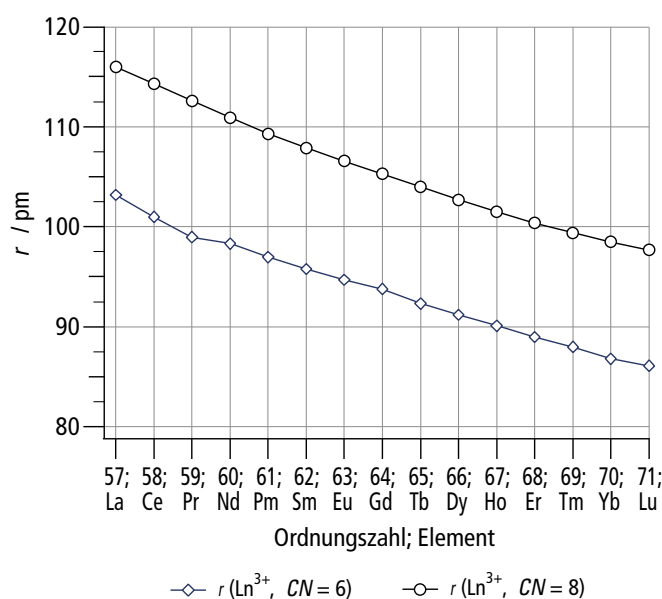


Abbildung 1.1 Ionenradien der Lanthanidionen  $\text{Ln}^{3+}$  für Verbindungen mit der Koordinationszahl (CN) sechs bzw. acht

Auch das magnetische Verhalten wird von den  $4f$ -Elektronen bestimmt. Der Beginn der Magnetochemie der Lanthanide ist in den Arbeiten von *Klemm* [2] begründet, der mittels der von *van Vleck* [3] entwickelten Theorie des Paramagnetismus z. B. die Valenzen des Lanthanidions in den Verbindungen  $\text{CeO}_2$  und  $\text{CeS}_2$  bestimmen konnte. Mit Ausnahme der diamagnetischen Ionen  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  und  $\text{Lu}^{3+}$  weisen die Lanthanidionen paramagnetisches Verhalten auf. Die Suszeptibilitäten der meisten Lanthanidionen folgen dem *Curie-Gesetz*, nur  $\text{Sm}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  weichen deutlich von diesem Gesetz ab. Hier ist der Beitrag des temperaturunabhängigen Paramagnetismus (*van Vleck*scher Paramagnetismus) zum gesamten magnetischen Moment relativ groß. Da die  $f$ -Elektronen einer starken Abschirmung unterliegen, tritt der Einfluß des Kristallfeldes auf die magnetischen Eigenschaften der Lanthanidionen in der Regel erst unterhalb von 80 K in Erscheinung.

Verbindungen der Lanthanide haben heute zahlreiche technische Anwendungen; es seien das  $\text{SmCo}_5$ , ein Permanentmagnet mit besonders hoher Koerzitivkraft [4], und der Nd-YAG-Laser ( $\text{Y}^{3+}$  in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  wird durch  $\text{Nd}^{3+}$  ersetzt [5]) genannt. Die Kommunikationselektronik nutzt Verbindungen des Europiums und Gadoliniums als Emissionsfarbstoffe; in Xenon-Gasentladungsröhren dienen Lanthanidverbindungen zur Umwandlung ultravioletter Strahlung in sichtbares Licht („quantum cutting“)[6]. In der Medizin finden Chelatkomplexe des  $\text{Gd}^{3+}$  [7] als Kontrastmittel für die Kernspintomographie eine Anwendung. Cyclopentadienylkomplexe der Lanthanide werden als Polymerisationskatalysatoren angewendet [8].

Die Elemente aus der Reihe der Lanthanide eröffnen durch unterschiedliche Ionenradien bei sehr ähnlichem chemischem Verhalten die Möglichkeit, bei wasserfreien bzw. wasserhaltigen komplexen Halogeniden die Veränderung der Koordinationsgeometrie in Abhängigkeit von dem Zentralion zu untersuchen. Werden zudem noch organische Kationen in die Strukturen integriert, so ergibt sich eine große Vielfalt unterschiedlicher Strukturen.

Schon 1954 konnte die Verbindung (Tetramethylammonium) $_2$  $[\text{CeCl}_6]$  beschrieben werden [9]. Die komplexen Chloride der leichten Lanthanide ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ) mit kleinen organischen Kationen wie Methyl- oder Dimethylammonium neigen zur Bildung von Ketten  $[\text{LnCl}_{4/2}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  [10, 11]. Bei den schwereren Lanthaniden ( $\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Lu}$ ) wurden dagegen isolierte oktaedrische Einheiten  $[\text{LnCl}_6]^{3-}$  beobachtet [12, 13].

Neben Ammoniumderivaten bieten substituierte Pyridiniumkationen zahlreiche Möglichkeiten, den Einfluß einer veränderten Geometrie auf die Kristallstruktur komplexer Halogenide der Lanthanide zu untersuchen. Verbindungen dieses Types wurden mit (Pyridinium) $_3$  $[\text{NdCl}_6]$ , (Pyridinium) $_3$  $[\text{NdBr}_6]$  und (Pyridinium) $_3$  $[\text{YbCl}_6]$  bereits 1966 synthetisiert [14].

Bei Strukturen mit 2- bzw. 4-Methylpyridinium tritt neben dimeren Einheiten  $[\text{Ln}_2\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$  [15, 16] mit der Koordinationszahl acht bei den leichteren Zentralionen und sechs bei den schwereren auch die pentagonale Bipyramide mit der Koordinationszahl sieben als Koordinationspolyeder z.B. im  $(4\text{-Methylpyridinium})_2[\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho}$ ) [15] auf.

Während es lange schien, daß in einem gegebenen System  $\text{A}^+ / \text{Ln}^{3+} / \text{Cl}^- / \text{H}_2\text{O} / \text{ROH}^*$  die Bildung eines Produktes deutlich bevorzugt sei, zeigten neuere Arbeiten über Verbindungen des Terbiums mit 2-Methylpyridinium eine größere Strukturvielfalt. In diesem System konnten sowohl  $(2\text{-Methylpyridinium})_3[\text{TbCl}_6]$  [17] und  $(2\text{-Methylpyridinium})_2[\text{TbCl}_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$  [18] als auch die alkoholhaltige Verbindung  $(2\text{-Methylpyridinium})_2[\text{TbCl}_5(1\text{-Butanol})]$  [17] synthetisiert werden.

Das Thema dieser Arbeit sind die Synthese, Kristallstrukturen und magnetische Eigenschaften von komplexen Halogeniden der Lanthanide mit Pyridiniumderivaten, die einen gegenüber den zuvor genannten organischen Kationen einen größeren Raumbedarf haben. Es sollten Verbindungen mit 2,4,6-Trimethylpyridinium-, 3,5-Dimethylpyridinium- und 2,6-Dimethylpyridiniumkationen dargestellt werden.

Abbildung 2.1 zeigt die Strukturformeln der eingesetzten organischen Kationen.

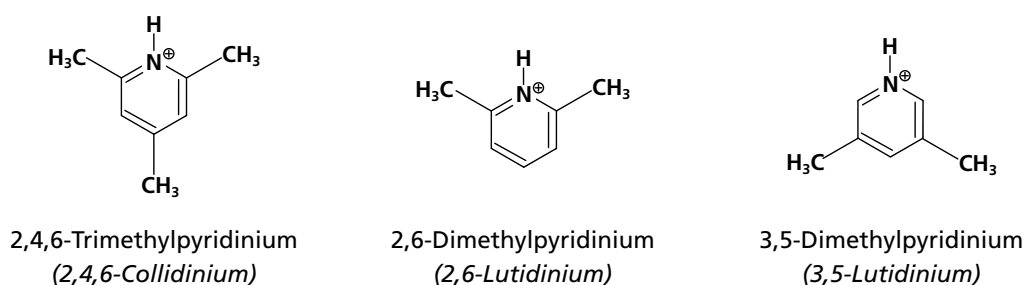


Abbildung 2.1 Organische, stickstoffhaltige Kationen und ihre Trivialnamen

Berechnungen der Gitterenergie des in zwei unterschiedlichen Kristallstrukturen kristallisierenden komplexen Chlorides  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  sollen experimentelle Ergebnisse über die Umwandlung zwischen diesen Modifikationen ergänzen.

\*  $\text{A}^+$  = org. Kation; R = Ethyl bzw. 1-Butyl





## 2 METHODEN DER RÖNTGENSTRUKTURANALYSE

### 2.1 Grundlagen der Röntgenbeugung

Die strukturelle Charakterisierung der in dieser Arbeit erhaltenen Produkte erfolgte mit Methoden, die auf der Beugung von Röntgenstrahlen an kristallinen Proben beruhen. In Abhängigkeit von der Kristallgröße kann die Untersuchung an einem Einkristall [19, 20] oder an einer Vielzahl von Kristalliten (Pulver) [21] durchgeführt werden.

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

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (1)$$

$d_{hkl}$  = Abstand der Netzebenen (hkl)

$\theta$  = Einfallswinkel

$n$  = Beugungsordnung

$\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlen

Nur wenn Gleichung (1) erfüllt ist, tritt positive Interferenz ein und das Beugungsbild kann beobachtet werden.

## 2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die in der vorliegenden Arbeit wiedergegebenen Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Transmissionsdiffraktometer (Transmissionsdiffraktometer-System STADI P, *Fa. STOE & CIE GmbH*, Darmstadt) angefertigt. Der Aufbau des Gerätes entspricht dem des Debye-Scherrer-Verfahrens. Der monochromatische Röntgenstrahl wird auf den Goniometerkreis fokussiert. In der Mitte des Goniometerkreises befindet sich die Substanz entweder in einer Glaskapillare oder auf einem Flachbettträger. Bei der Vermessung von Kapillaren wird der Primärstrahl mit Hilfe eines Kollimators auf deren Durchmesser eingegrenzt, wodurch eine Minimierung der Untergrundstreuung erreicht wird. Die Intensitätsmessung der Reflexe erfolgt mit Hilfe eines ortsempfindlichen Proportionaldetektors („Position Sensitive Detector“, PSD). Die vom PSD gesammelten Daten werden digital erfaßt und mit dem Programm *Visual XPOW* (*Fa. STOE & CIE GmbH*, Darmstadt) ausgewertet (z. B. zur Gitterkonstantenverfeinerung).

## 2.3 Einkristalldiffraktometrie

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

### 2.3.1 Imaging-Plate-Diffraction-System (IPDS)

Bei dem verwendeten einkreisigen Imaging-Plate-Diffraction-System (IPDS, *Fa. STOE*, Darmstadt) handelt es sich um einen Röntgen-Flächendetektor. Während bei der Eulerwiegegeometrie die Reflexe einzeln in Reflektionsstellung gefahren und vermessen werden, ähnelt die Aufnahmetechnik beim IPDS den Drehkristall-Aufnahmetechniken. Alle im eingestellten  $\omega$ -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 Laser-Abtastung der vorher aktivierten Farbzentren. Der Rohdatensatz kann dann einer empirischen Datenkorrektur unterzogen werden, im Falle guter Kristallqualität kann auch eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt werden.

## 2.4 Rechenverfahren zur Kristallstrukturanalyse

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

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

$$\begin{aligned} f_j &= \text{Atomformfaktor des } j\text{-ten Atoms} \\ hkl &= \text{Millersche Indizes} \\ x_j, y_j, z_j &= \text{Koordinaten des } j\text{-ten Atoms} \\ \phi &= \text{Phasenwinkel} \end{aligned}$$

Die Intensität der gebeugten Strahlung aber ist gemäß

$$I \sim |F_{hkl}|^2 \quad (3)$$

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

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

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(bx + ky + lz)} dx dy dz = F_o \quad (4)$$

$$\begin{aligned} V &= \text{Elementarzellenvolumen} \\ \rho(x, y, z) &= \text{Elektronendichte am Ort } xyz \\ dx dy dz &= \text{Volumenelement} \end{aligned}$$

Durch Fouriertransformation [22] läßt sich Gleichung (4) nach der Elektronendichteverteilung, deren Maxima den gesuchten Atomlagen entsprechen, auflösen:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(bx + ky + lz)} \quad (5)$$

Durch Einsetzen der beobachteten  $F_{hkl}$  als Fourierkoeffizienten läßt sich die Elektronendichte an jedem beliebigen Punkt berechnen. Da die Reihe der Summanden in Gleichung (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 sogenannte Abbrucheffekte, die sich in Form zusätzlicher Maxima in der Elektronendichteverteilung bemerkbar machen.

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

Für eine Fouriersynthese müßten jedoch  $F_{hkl}$ -Werte mit Phasenwinkeln (s. Gl. (2)) zur Verfügung stehen. Das Experiment läßt aber keine Bestimmung der Phasenwinkel zu, und daher ist eine Lösung von Gleichung (5) nicht unmittelbar möglich. Ein Weg zur Lösung dieses Problems soll im folgenden skizziert werden.

#### 2.4.1 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* [23] verwendet, die für eine zentrosymmetrische Struktur die Phasen dreier Reflexe genügend hoher Intensität miteinander verknüpft:

$$S_{hkl} = S_{h'k'l'} \cdot S_{h-h' \ k-k' \ l-l'} \quad (6)$$

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

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

#### 2.4.2 Korrekturen

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

*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.

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

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

$$I_s = I_0 \cdot e^{-\mu s} \quad (7)$$

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 [24] dar:

$$\mu = \rho \sum_i x_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (8)$$

$x_i$  = Molenbruch der Atomsorte  $i$

*Extinktion:* Unter Extinktion versteht man die Schwächung des einfallenden Röntgenstrahls infolge Braggscher Reflexion. Dieser Effekt macht sich besonders bei Kristallen ohne größere Baufehler bemerkbar. Wird der an einer stark streuenden Netzebene reflektierte Strahl erneut reflektiert, so sind Primärstrahl und der zweimal reflektierte Strahl parallel zueinander mit einer Phasenverschiebung. Der zweimal reflektierte Strahl schwächt daher den Primärstrahl ab (Primärextinktion). Bei der Sekundärextinktion kommt es zu einer Schwächung der Reflexintensitäten, indem der einfallende Primärstrahl in den oberen Schichten des Kristalls durch stark reflektierende Netzebenen geschwächt wird. Dadurch ist die Intensität des Primärstrahls, der auf Netzebenen in tieferen

Schichten fällt, vermindert, so daß insgesamt für den ganzen Kristall dieser Reflex geschwächt ist [19, 25]. 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 [26], begnügt man sich bei der Strukturverfeinerung häufig mit der Einführung eines empirischen Korrekturfaktors  $\varepsilon$ . Im Programm *SHELXL-97* [27] wird die Korrektur wie folgt vorgenommen:

$$F_c(\text{korrigiert}) = \frac{F_c}{\sqrt[4]{1 + \frac{F_c \varepsilon \lambda^3}{\sin(2\theta)}}} \quad (9)$$

$\varepsilon$  = 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  $F_c$  (Gleichung (2)) berücksichtigt werden. Nach *Debye* [28] und *Waller* [29] werden daher die Atomformfaktoren  $f$  mit einem Exponentialterm, dem Temperaturfaktor  $T$  multipliziert. Hierbei wird  $T_{\text{iso}}$  zur Beschreibung isotroper bzw.  $T_{\text{aniso}}$  zur Beschreibung anisotroper Schwingungen verwendet. Die in diesen Faktoren enthaltenen Koeffizienten werden auch Auslenkungsparameter genannt. Im Fall isotroper Schwingungen resultiert der folgende Ausdruck für den effektiven Atomformfaktor  $f'$ :

$$f' = f \cdot T_{\text{iso}} = f \cdot e^{\left(-B \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)} \quad (10)$$

$\theta$  = Beugungswinkel

$\lambda$  = Wellenlänge der verwendeten Strahlung

$B$  = Debye-Waller-Faktor

Diese Gleichung ist jedoch nur für isotrope Auslenkungen der Atome gültig und wird lediglich im Anfangsstadium der Strukturrechnungen in Form isotroper Auslenkungs-

parameter  $U_{\text{iso}}$  verwendet, die mit dem Debye-Waller-Faktor  $B$  in folgender Weise verknüpft sind:

$$U_{\text{iso}} = \frac{B}{8 \cdot \pi^2} \quad (11)$$

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

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

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

Neben den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern  $U_{\text{iso}}$  bzw.  $U_{ij}$  werden häufig äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{äq}}$  verwendet, die aus den anisotropen Parametern berechnet werden und im allgemeinen wie folgt definiert sind [30]:

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

Typische Werte von  $U_{ij}$  liegen 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.

### 2.4.3 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 sogenannte R-Werte („residuals“ oder Zuverlässigkeitsfaktoren) definiert [30]. Je kleiner die R-Werte, desto größer ist die Übereinstimmung zwischen Modell und Realstruktur.

Der konventionelle R-Wert  $R_1$  gibt die mittlere Abweichung zwischen beobachteten ( $|F_o|$ ) und berechneten ( $|F_c|$ ) Strukturamplituden an [19]:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (14)$$

In jüngerer Zeit setzt sich jedoch die Verfeinerung gegen  $F_o^2$ -Daten, also den direkt gemessenen Intensitäten, durch. Der Vorteil dieser Verfeinerungsmethode besteht in der Möglichkeit alle gemessenen Daten, einschließlich negativer Intensitätswerte, zur Verfeinerung heranzuziehen, ohne einen systematischen Fehler in den Datensatz einzubringen z. B. durch Ersatz der negativen  $F_o^2$ -Daten durch kleine positive Werte oder Unterdrückung der negativen Reflexe durch Einführung einer  $\sigma$ -Schranke. Ein entsprechender R-Wert, der die Abweichung von beobachteten und berechneten  $F^2$ -Werten beschreibt ist durch die Ziffer zwei gekennzeichnet ( $R_2$ ).

In der Regel wird jedoch der sogenannte gewichtete R-Wert  $wR_2$  angegeben, bei dem direkt die bei der Verfeinerung minimalisierten Fehlerquadratsummen eingehen:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}} \quad (15)$$

Die Wichtungsfunktion  $w$  ist im Programm *SHELXL-97* wie folgt definiert [19, 27]:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P} \quad (16)$$

mit

$$P = \frac{2 \cdot F_c^2 + \max(0, F_o^2)}{3} \quad (17)$$



Die Parameter  $a$  und  $b$  werden so angepaßt, daß möglichst eine Gleichverteilung der Varianzen (gewichtete Fehlerquadrate) über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche erreicht wird. Neben dem ungewichteten  $R$ -Wert ( $R_1$ ) ist  $wR_2$  ein wichtiger Zuverlässigkeitsfaktor, da er empfindlicher als  $R_1$  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  $S$ , der sogenannte „Goodness of fit“,  $Goof$ . Bei richtiger Struktur und korrekter Wichtung sollte er Werte um eins annehmen.

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}} \quad (18)$$

$n$  = Zahl der Reflexe

$p$  = Zahl der verfeinerten Parameter

Weitere Kriterien für eine gelungene Strukturverfeinerung:

- 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 Standardabweichungen der Atomlagen sollten möglichst klein sein.
- In einer abschließenden Differenzfouriersynthese sollten keine signifikanten Restelektronendichten mehr auftreten. In Leichtatomstrukturen betragen Maxima und Minima dann höchstens noch  $\pm(0,2-0,3) \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ . 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.

#### 2.4.4 Verfeinerung der Wasserstoffatome

Die Lagen von Wasserstoffatomen lassen sich aufgrund ihrer geringen Elektronenzahl und der unterschiedlichen Lage des positiven und negativen Ladungsschwerpunktes nicht

immer aus der Differenzfouriersynthese gewinnen. Wenn überhaupt Restelektronendichtemaxima gefunden werden können, so liegen diese in der Regel zu nah am Bindungspartner des Wasserstoffatoms. In den meisten Fällen ist es daher nötig, standardisierte Bindungslängen und -winkel (etwa den Tetraederwinkel bei Methylgruppen) vorzugeben. Trotzdem sind die Wasserstoffpositionen unter dem Vorbehalt eines größeren Fehlers zu betrachten.

Die Grenzen der Röntgendiffraktometrie ließen sich erst durch Anwendung der Neutronenbeugung mit erheblichem apparativem wie logistischem Aufwand überwinden.

## 2.5 Rechenprogramme

<i>SHELXS-97</i> [31]	Programmsystem zur Lösung von Kristallstrukturen mit Hilfe Direkter Methoden
<i>SHELXL-97</i> [27]	Programmsystem zur Lösung von Kristallstrukturen mit Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerung, Fourier- bzw. Differenzfouriersynthesen.
<i>X-Shape</i> [32]	Programm zur Ermittlung von Kristallform und -größe für die numerische Absorptionskorrektur
<i>X-Red</i> [33]	Programm zur Durchführung von numerischen Absorptionskorrekturen
<i>Igor Pro 3.13</i> [34]	Programm zur Analyse und graphischen Darstellung von Daten.
<i>Visual XPOW</i> [35]	Programmpaket zur Steuerung des Pulverdiffraktometers STADI P (Fa. STOE & CIE GmbH, Darmstadt) sowie zur Indizierung und Simulation von Pulverdiffraktogrammen
<i>Diamond 2.1e</i> [36]	Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen aus Strukturdaten.
<i>WinGX 1.63</i> [37]	Programmpaket zur graphischen Darstellung und Analyse von Kristallstrukturen sowie Berechnung von Elektronendichtekarten.
<i>Platon</i> [38]	Programm zur Analyse von Kristallstrukturen.

### 3 MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN

Die magnetischen Eigenschaften eines Stoffes sind ein direktes Abbild seines elektronischen Zustandes. Das magnetische Verhalten dieser Stoffe wird durch die magnetische Suszeptibilität charakterisiert. Zur Klärung spezieller chemischer Strukturfragen [39, 40], bei der Bestimmung der Valenz von Atomen z. B. in gemischtvalenten Verbindungen [2] sowie bei der genauen Deutung von Phasenübergängen in Festkörpern [41] 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-**e**lektromagnetic **u**nit) beschrieben.

Tabelle 3.1 Magnetische Größen neben den entsprechenden CGS-Einheiten

Physikalische Größe	Symbol	CGS-Einheit
Magnetische Feldstärke	$H$	Oe (Oersted)
Magnetische Flußdichte (magnetische Induktion)	$B$	G (Gauß)
Magnetischer Fluß	$\Phi$	$G \cdot \text{cm}^2 = \text{Mx}$ (Maxwell)
(Makroskopisches) magnetisches Moment	$m$	$\text{cm}^3 \cdot \text{Oe}$
(Mikroskopisches) magnetisches Moment	$\mu$	$\mu_B = e \cdot h / 4\pi \cdot m_e$ $= 0,9274 \cdot 10^{-20} \text{ erg/G}^*$
effektive Bohrsche Magnetonenzahl	$\mu_{\text{eff}}$	dimensionslos
spezifische Magnetisierung	$\sigma$	$\text{cm}^3 \cdot \text{Oe} \cdot \text{g}^{-1}$
Magnetisierung	$M$	$\text{g}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$
Volumenssuszeptibilität	$\chi_V$	dimensionslos
Grammsuszeptibilität	$\chi_g$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
Molsuszeptibilität	$\chi_{\text{mol}}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

\* mit  $e$  = Elektronenladung;  $m_e$  = Elektronenmasse;  
 $h$  = Plancksche Konstante.

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

$$B = H + 4\pi M \quad (19)$$

$I$  stellt hierbei die Magnetisierung dar.

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

$$\frac{B}{H} = 1 + 4\pi \left( \frac{M}{H} \right) = 1 + 4\pi\chi \quad (20)$$

$\chi$  repräsentiert hierbei die magnetische Suszeptibilität, die anschaulich die Fähigkeit eines Stoffes darstellt, magnetische Feldlinien aufzunehmen. Die magnetische Suszeptibilität eines Stoffes wird in der Regel nicht bezüglich seines Volumens, sondern bezüglich seiner molaren Masse angegeben. Die sogenannte Molsuszeptibilität ist dann wie folgt definiert:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{\chi \cdot M_{\text{mol}}}{\rho} \quad (21)$$

$M_{\text{mol}}$  entspricht der molaren Masse,  $\rho$  der Dichte in  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  der betreffenden Verbindung. Die auf Kraftwirkungen beruhenden Meßmethoden zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität finden bereits breite Anwendung. Zu nennen seien hier die klassischen Methoden nach *Gouy* [42], *Quincke* [43, 44] und *Faraday-Curie* [45–48]. 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* [49] und *Foner* [50] erwähnt. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein SQUID-Magnetometer [51, 52] verwendet (vgl. Kapitel 4).

### 3.2 Magnetische Eigenschaften der Materie

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

a)  $\chi$  ist weder von der Temperatur noch von der Magnetfeldstärke abhängig

*Diamagnetismus:* Der Diamagnetismus ist eine allgemeine Eigenschaft der Materie. Er tritt bei allen Stoffen in Erscheinung, bei denen sich die magnetischen Felder der permanenten atomaren Kreisströme innerhalb jedes Atoms gegenseitig aufheben (Elektronenpaarung). Zusätzliche atomare Ringströme werden durch Induktion beim Einschalten des Magnetfeldes hervorgerufen. Die Richtung des induzierten Magnetfeldes ist der Stromrichtung in der Spule entgegengesetzt (*Lenzsche Regel*). Der Wert für  $\chi$  ist daher negativ ( $\chi < 0$ ). In inhomogenen Magnetfeldern erfahren diamagnetische Stoffe Kräfte in Richtung abnehmender Feldstärke.

b)  $\chi$  ist temperaturabhängig und nahezu unabhängig von der Magnetfeldstärke

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

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (22)$$

C = Curie-Konstante

T = absolute Temperatur

Paramagnetisches Verhalten ist, wie eingangs erwähnt, auf ungepaarte Elektronen zurückzuführen. Bei Lanthanidverbindungen kann oftmals die Anzahl der ungepaarten  $4f$ -Elektronen aus der gemessenen magnetischen Suszeptibilität über das im folgenden skizzierte Verfahren ermittelt werden. Experimentell wird die sogenannte effektive *Bohrsche* Magnetonenzahl  $\mu_{\text{eff}}$  bestimmt:

$$\mu_{\text{eff}}(\text{exp}) = \frac{\mu}{\mu_{\text{B}}} = 2,828 \sqrt{\chi_{\text{mol}} T} \quad (23)$$

Ist der *Russell-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

$$\mu_{\text{eff}}(\text{theo}) = g\sqrt{J(J+1)} \quad (24)$$

bei bekanntem Landéfaktor  $g$

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (25)$$

berechnet werden.

c)  $\chi$  ist temperatur- und feldstärkeabhängig

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

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

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_C} \quad (26)$$

$T$  = absolute Temperatur

$C$  = Konstante

$\Theta_C$  = paramagnetische *Curie*-Temperatur

und zeigt paramagnetisches Verhalten.

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

*Ferrimagnetismus:* Die permanenten magnetischen Suszeptibilitäten sind paarweise entgegengesetzt ausgerichtet und von verschiedener Größe. Es verbleibt eine resultierende spontane Magnetisierung. Einige Beispiele für ferrimagnetische Stoffe sind: Ferrite ( $MFe_2O_4$ ,  $M = Fe^{2+}, Ni^{2+}$  etc.), Lanthanid-Eisen-Granate ( $Ln_3Fe_5O_{12}$ ) sowie Lanthanid-Perowskite ( $LnMO_3$ ,  $M =$  dreiwertige Metallkationen). Die starke temperatur- und feldstärkeabhängigkeit ähnelt der des Ferromagnetismus.

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

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_N} \quad (27)$$

$T$  = absolute Temperatur

$C$  = Konstante

$\Theta_N$  = paramagnetische Néel-Temperatur

Sie zeigt paramagnetisches Verhalten. Unterhalb von  $T_N$  sinkt der Wert für  $\chi$  mit fallender Temperatur.

### 3.3 Interpretation der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen

#### 3.3.1 Einleitung

Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität läßt sich im einfachsten Falle durch das Curiesche Gesetz (22) beschreiben. Wäre dieses Gesetz streng gültig, so müßte die effektive Bohrsche Magnetonenzahl  $\mu_{\text{eff}}$  jedoch temperaturunabhängig sein. Im allgemeinen Fall ist  $\mu_{\text{eff}}$  aber temperaturabhängig, d. h. das Curiesche Gesetz ist nur eine Näherung für das magnetische Verhalten von paramagnetischen Stoffen. Ist man an exakten Ausdrücken der Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität interessiert, so muß die elektronische Struktur des Grundzustands bekannt sein. Das bedeutet, daß Zustandsfunktionen mit zugehörigen Zustandsenergien und Entartungsgraden berechnet werden müssen.

Dieses Problem kann mit Hilfe der *Schrödinger*-Gleichung

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (28)$$

gelöst werden. In Gleichung (31) steht  $\hat{H}$  für einen dem speziellen Problem angepaßten *Hamilton*-Operator,  $\psi$  für die Zustandsfunktionen und  $E$  für die Zustandsenergien.

In Lanthanoidionen sind mit Ausnahme von  $\text{Lu}^{3+}$  alle Schalen bis auf die  $4f$ -Unterschale vollständig mit Elektronen besetzt. Man kann sie daher als Systeme auffassen, die sich jeweils aus einem Atomkern mit der effektiven Kernladung  $+Z \cdot e$  und aus  $N$   $4f$ -Elektronen zusammensetzen. Der *Hamilton*operator eines Lanthanoidions, das sich im Kristallfeld befindet, kann wie folgt geschrieben werden:

$$\chi_{\text{mol}} = N_{\text{A}} \sum \frac{E_i^{(1)}}{kT} \quad (29)$$

Die einzelnen Terme des *Hamilton*operators repräsentieren die folgenden Energiegrößen:

- kinetische Energie des  $i$ -ten  $4f$ -Elektrons,
- potentielle Energie des  $i$ -ten  $4f$ -Elektrons im Rumpffeld des Zentralions, wobei  $r_i$  der Kernabstand des  $i$ -ten  $4f$ -Elektrons ist,
- Energie der *Coulomb*-Wechselwirkung zwischen  $i$ -tem und  $j$ -tem  $4f$ -Elektron,
- Spin-Bahn-Kopplungsenergie des  $i$ -ten  $4f$ -Elektrons,
- Kristallfeldpotential.

Die Lösung der *Schrödinger*-Gleichung (28) ergibt die Zustandsenergien und -funktionen, die für die Berechnung der magnetischen Suszeptibilität benötigt werden. Den Magnetfeldeinfluß auf die Zustandsenergien kann man dadurch berücksichtigen, daß man den Magnetfeldoperator  $\hat{H}_{\text{M}}$  im Rahmen einer Störungsrechnung als Störoperator verwendet. Für  $\hat{H}_{\text{M}}$  gilt die folgende Beziehung:

$$\hat{H}_{\text{M}} = \hat{\mu} H = \mu_{\text{B}} H \cdot (\hat{L} + 2\hat{S}) \quad (30)$$

$H$  = Magnetfeldstärke

$\hat{\mu}$  = Operator für das magnetische Moment

$\mu_{\text{B}}$  = *Bohrsches* Magneton

$\hat{L}$  = Bahndrehimpulsoperator

$\hat{S}$  = Spinoperator



Allgemein kann für die Energie eines beliebigen Zustandes (Index  $i$ ) eine Potenzreihe als Funktion von  $H$  angesetzt werden:

$$E_i = E_i^{(0)} + H \cdot E_i^{(1)} + H^2 \cdot E_i^{(2)} + \dots \quad (31)$$

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

$$\chi_{\text{mol}} = N_A \sum \frac{E_i^{(1)}}{kT} \quad (32)$$

$N_A = \text{Avogadro-Konstante}$   
 $k = \text{Boltzmann-Konstante}$

und mit

$$E_i^{(1)} = -g M_J \mu_B \quad (33)$$

$M_J = \text{magnetische Gesamtdrehimpulsquantenzahl}$

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{N_A \cdot \mu_B^2 \cdot g_J^2 \cdot J(J+1)}{3kT} \quad (34).$$

In diesem Fall ist die berechnete Suszeptibilität unabhängig von der Feldstärke, jedoch abhängig von der Temperatur. Bei sehr starken Magnetfeldern aber ist eine Feldstärkeabhängigkeit zu beobachten. Dieser kann durch Berücksichtigung der Glieder zweiten und höheren Grades von  $H$  in Gleichung (31) Rechnung getragen werden. Im Falle von Systemen mit geringer Multiplettaufspaltung ist die Wechselwirkung zwischen dem Grundzustand und den nächsthöheren Zuständen in die Berechnungen mit einzubeziehen. In Gleichung (31) kann das Glied zweiten Grades von  $H$  nicht mehr ohne weiteres vernachlässigt werden. Unter der Voraussetzung, daß Austauschwechselwirkungen zwischen den magnetischen Ionen zu vernachlässigen sind, wird nun die Suszeptibilität durch Bildung eines statistischen Mittelwerts über alle besetzten Zustände unter Zugrundelegung der *Boltzmann*-Verteilung erhalten.

Für ein magnetisch isotropes System gilt:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{M}{H} = N_A \frac{\sum_i \left[ \frac{(E_i^{(1)})^2}{kT} - 2E_i^{(2)} \right] \cdot e^{-\frac{E_i^{(0)}}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i^{(0)}}{kT}}} \quad (35)$$

$M$  = Magnetisierung

$E_i^{(0)}$  = Zustandsenergie ohne Magnetfeld

$E_i^{(1)}$  = Koeffizient der Zeeman-Energie 1. Ordnung

$E_i^{(2)}$  = Koeffizient der Zeeman-Energie 2. Ordnung

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

### 3.3.2 Das Angular-Overlap-Modell (AOM)

Die traditionelle Kristallfeldtheorie [53] ist eine rein elektrostatische Theorie. Im Rahmen der Kristallfeldtheorie bleiben kovalente Bindungsanteile zwischen Zentralion und Ligand daher unberücksichtigt. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Zentralion-Ligand-Wechselwirkung global betrachtet wird, d. h. alle Ligandenfelder werden zu einem elektrischen Feld zusammengefaßt. Der Einfluß niedersymmetrischer Felder kann daher nur unter Zuhilfenahme vieler Parameter beschrieben werden. Mit Hilfe des Angular-Overlap-Modells können diese Nachteile überwunden werden.

Das Angular-Overlap-Modell wurde von *Yamatera* [54, 55], *McClure* [56], *Schäffer* [57, 58] und *Jørgensen* [58] entwickelt. Es handelt sich um ein semiempirisches Molekülorbitalmodell, das auf den folgenden Annahmen basiert:

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

$$\Delta E_j(l) = F_j^2(l, \sigma) e_j(\sigma) + F_j^2(l, \pi_x) e_j(\pi_x) + F_j^2(l, \pi_y) e_j(\pi_y) + \dots \quad (36)$$

gegeben.  $F_j(l, \lambda)$  steht für den winkelabhängigen Anteil (hierauf ist der Name AOM begründet) am maximalen Überlappungsintegral  $S_j(l, \lambda)_{\text{max}}$  von dem Zentralion-l-Orbital

bezüglich einer  $\lambda$ -Bindung zum Liganden  $j$  ( $\lambda = \sigma, \pi, \delta, \dots$ ) bei gegebenem Abstand. Bei den Größen  $e_j(\lambda)$  handelt es sich um die empirischen Angular-Overlap-Parameter (AO-Parameter), die die Energieänderung  $\Delta E_j(l, \lambda)$  für den Grenzfall maximaler Überlappung angeben.

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

$$\Delta E(l) = \sum_{j, \lambda} \Delta E_j(l, \lambda) \quad (37)$$

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

### 3.3.3 Rechenprogramme

#### a) Das Rechenprogramm SURGEV

Die Berechnungen der Kristallfeldniveaus einschließlich der magnetischen Suszeptibilitätswerte wurden mit dem Programmsystem SURGEV von *Urland* [59] durchgeführt. Eine Auflistung der AO-Parameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  ist in dem entsprechenden Abschnitt (Kapitel 8.2) wiedergegeben.

#### b) Das Rechenprogramm SPIRAL

Die mit dem Programm SPIRAL unter Verwendung der AO-Parameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  errechneten Suszeptibilitätswerte wurden mit den aus gemessenen Daten erhaltenen Werten verglichen.

#### c) Das Korrekturprogramm Dansy

Bei der Messung mit dem SQUID-Magnetometer wird das magnetische Moment  $\mu$  einer Probe erfaßt. Die Rohdaten werden in Einheiten von emu (electromagnetic unit) ausgegeben; es gilt:  $\text{emu} = \text{cm}^3 \cdot \text{Oe}$ . Die Berechnung korrigierter Suszeptibilitätsdaten  $\chi_g, \chi_{\text{mol}}$  sowie des magnetischen Moments  $\mu$  in Einheiten des nicht-rationalen CGS-emu-Systems (s. Tabelle 3.1) erfolgte mit Hilfe des Programms *Dansy* [60]. Dieses Programm ermöglicht eine diamagnetische Korrektur des Leerköchers in Form einer allgemeingültigen, empirisch ermittelten Korrekturfunktion. Außerdem werden die diamagnetischen Beiträge von allen die Verbindung aufbauenden Ionen durch tabellierte Werte nach *Selwood* korrigiert [61].



## 4 DAS SQUID-MAGNETOMETER

### 4.1 Gerätebeschreibung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen der magnetischen Suszeptibilität an Pulvern wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interferenz Device; Typ MPMS5 der Firma *Quantum Design*, San Diego) durchgeführt.

### 4.2 Meßtechnik

#### 4.2.1 Probenvorbereitung und Funktionsprinzip der Signalaufnahme

Die polykristallinen Proben der zu untersuchenden Verbindungen wurden unter Argonatmosphäre in einer „glove-box“ präpariert. Es wurden Substanzmengen zwischen 15,6 und 18,0 mg in Gelatinekapseln (5 mm Durchmesser, 15 mm Höhe) eingewogen. Die pulverisierten Proben wurden mit exakt ausgewogener konventioneller Haushaltswatte (ca. 8 mg) in der Kapsel fixiert und zwischen Baumwollfäden in einem konventionellen Führungsröhrchen aus Kunststoff eingespannt. Um einen Luftkontakt zu vermeiden, wurden die so vorbereiteten Proben in argongefüllten Duranglastransportgefäßen aufbewahrt. Zur Durchführung der Messung wurden die Führungsröhrchen mit *Tesafilm*<sup>®</sup> am unteren Ende des Probenstabs befestigt und durch eine evakuierte und mehrfach mit Helium gespülte Schleuse in den Probenraum des Magnetometers eingebracht, wo eine anschließende Justierung durchgeführt wurde.

Die Rohdatenausgabe erfolgt in Einheiten von emu („electromagnetic unit“). Diese Rohdaten sind bezüglich der Matrix, die aus Führungsröhr, Baumwollfaden, Gelatinekapsel und Watte besteht, zu korrigieren. Das Moment der jeweiligen Matrix wurde durch „Leermessungen“ als Funktion von Temperatur und Magnetfeldstärke bestimmt und in Form von Korrekturfunktionen erfaßt. Die Aufarbeitung der Rohdaten erfolgte mit dem Programm *Dansy* (vgl. Kap. 3.3.3).

Die Arretierung der Kapsel in dem Führungsröhrchen erfolgt derart, daß die Probe nach Einführung des Probenstabes in die Detektorsonde in der Mitte der Detektorspulen lokalisiert ist.

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

Die Detektorspulen (Flußtransformator) werden zum Zeitpunkt der Meßpunktaufnahme von einem homogenen äußeren Magnetfeld durchsetzt. Das angelegte Magnetfeld induziert im Flußtransformator einen Abschirmstrom, der entsprechend der Lenzschen Regel so gerichtet ist, daß er das ursächliche Feld zu kompensieren trachtet.

Dieser Abschirmstrom der supraleitenden Magnetspule magnetisiert die Probe. Je nach magnetischem Verhalten der Probe wird diese entweder parallel zum Feld (paramagnetische Substanz) oder antiparallel (diamagnetische Substanz) ausgerichtet. Die Ausrichtung führt zu einem Störfeld durch die Probe, das zusätzliche Abschirmströme induziert. Der Gesamtfluß innerhalb der supraleitenden Schleife muß konstant bleiben, so daß durch die Veränderung des Feldes in anderen Regionen der Spule Flußvariationen auftreten müssen.

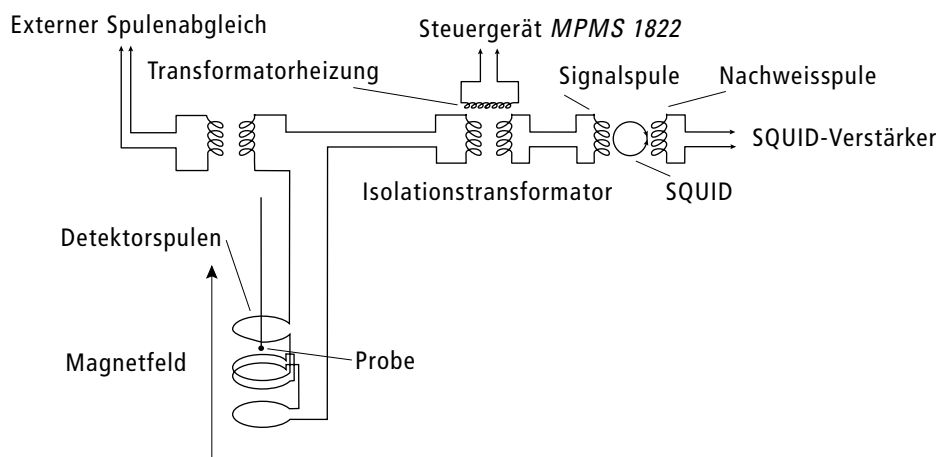


Abbildung 4.1 Schematischer Aufbau der supraleitenden Detektorspulen, Sensoren und Signalübertragungselemente im SQUID-Magnetometer

Die Kombination von zwei entgegengesetzt gewickelten Detektorspulen (Abbildung 4.1) erlaubt mit dem Flußtransformator die Bestimmung des Magnetfeldgradienten. Insofern wird die beschriebene Anordnung auch als Gradiometer bezeichnet.

Der Isolationstransformator trennt die Spannungssignale des SQUID-Magnetometer-Stromkreises von denen der Detektorspule. Hier erfolgt nach jeder Messung ein Nullabgleich durch Temperaturerhöhung über die kritische Temperatur des Supraleiters hinaus.

#### 4.2.2 Funktionsweise des SQUID- Magnetometers

Kernstück des SQUID-Meßapparates ist ein Ring aus supraleitendem Material, der zwei *Josephson*-Kontakte enthält. Ein *Josephson*-Kontakt ist ein System aus zwei Supraleitern, die durch eine dünne Isolatorschicht verbunden sind (s. Abb. 4.2).

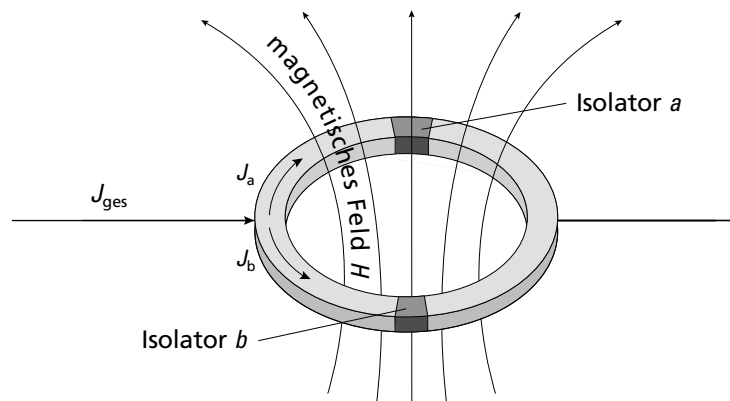


Abbildung 4.2 Schematischer Aufbau des SQUID-Sensors

Durch diese Barriere tunneln *Cooper*-Paare nach *Josephson* [62]. Dieses Tunneln schließt beim Anlegen eines Magnetfeldes den Effekt der makroskopischen Quanteninterferenz ein, der auf der Quantisierung des Flusses in einem supraleitenden Ring beruht [63, 64]. In einem stationären supraleitenden Ringstrom gilt, daß Phasenänderungen nur in ganzzahligen Vielfachen  $n$  von zwei auftreten können [65-67].

$$\theta_2 - \theta_1 = 2\pi n \quad (38)$$

Durch Verknüpfung von (38) mit den *London*-Gleichungen, Umformung mit dem *Stokes*-schen Theorem [68] und unter Berücksichtigung des *Meißner*-Effektes [69] folgt für den magnetischen Fluß  $\Phi$  durch den Ring die Beziehung:

$$\Phi = \left( \frac{2\pi\hbar}{q} \right) n \quad (39)$$

$$\hbar = h/2\pi$$

$$q = 2e = \text{Ladung des Cooper-Paares}$$

Der Fluß  $\Phi$  durch den Ring ist damit in ganzzahlige Vielfache von  $h/q$  gequantelt. Er setzt sich additiv aus den Flüssen externer Quellen  $\Phi_{\text{ext}}$  und dem elektrischen Fluß der Supraleitungsströme ( $\Phi_{\text{sc}}$ ), zusammen. Da  $\Phi$  gequantelt ist, und für den Fluß aus äußeren Quellen keine Quantisierungsbedingungen gelten, muß sich  $\Phi_{\text{sc}}$  selbst einstellen, damit  $\Phi$  einen quantisierten Wert annimmt. Danach ist es mit der hier beschriebenen Anordnung prinzipiell möglich, die Größe von Magnetfeldern zu bestimmen.

#### 4.2.2.1 Makroskopische Quanteninterferenz

Eine empfindlichere Meßanordnung (SQUID-Sensor) zur Bestimmung von Magnetfeldern bietet die in Abbildung 4.2 wiedergegebene, die auf der makroskopischen Quanteninterferenz beruht. Die Phasendifferenz eines geschlossenen supraleitenden Rings, der den Fluß  $\Phi$  umschließt, ist nach Gl. (38) und Gl. (39) durch

$$\theta_2 - \theta_1 = \left( \frac{2e}{\hbar} \right) \Phi \quad (40)$$

gegeben. In einem System aus zwei parallel geschalteten *Josephson*-Kontakten sei die Phasendifferenz zwischen den Punkten 1 und 2 auf dem Weg a  $\delta_a$ , auf dem Weg b  $\delta_b$ .

Ohne Magnetfeld müssen beide Phasen gleich sein. Durchdringt nun ein Fluß  $\Phi$  das Innere des Kreises, so gilt nach (40)

$$\delta_a = \delta_0 - \frac{e}{\hbar} \Phi \quad (41)$$

$$\delta_b = \delta_0 + \frac{e}{\hbar} \Phi \quad (42)$$

Der Gesamtstrom  $J_{\text{ges}}$  ergibt sich additiv aus  $J_a$  und  $J_b$ . Für den Strom durch einen einzelnen *Josephson*-Kontakt gilt:

$$J_i = J_{\text{max}} \sin \delta \quad (43)$$

$J_{\text{max}}$  = maximaler Suprastrom



Es folgt für den elektrischen Gesamtstrom über beide Kontakte:

$$J_{ges} = J_{max} \left[ \sin\left(\delta_0 - \frac{e}{\hbar}\Phi\right) + \sin\left(\delta_0 + \frac{e}{\hbar}\Phi\right) \right] = 2 (J_{max} \sin\delta_0) \cos \frac{e\Phi}{\hbar} \quad (44)$$

Der Strom variiert demnach mit  $\Phi$ . Die Stromstärke wird maximal, wenn gilt:

$$\frac{e\Phi}{\hbar} = n\pi \quad (45).$$

Die Abbildung 4.3 zeigt die Periodizität des Stroms. Das Interferenzmuster ähnelt dem eines beleuchteten Doppelspaltes. Im Gegensatz dazu schwingt im supraleitenden Ring jedoch nicht die Lichtintensität, sondern der Supraström.

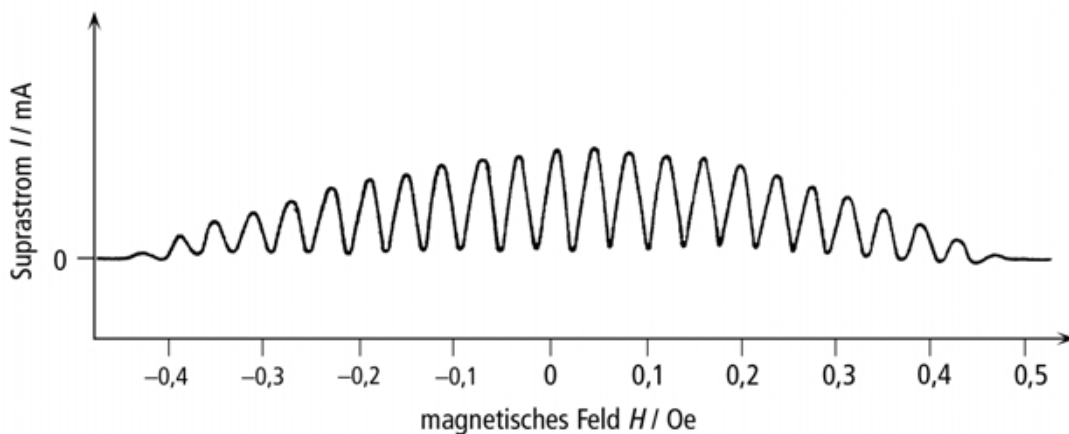


Abbildung 4.3 Josephson-Strom durch einen Doppelkontakt in Abhängigkeit eines Magnetfeldes (Registrierkurve) [70].

Die Schwingungsperiode entspricht gerade einem Flußquant  $h/2e$ . Die kritische Feldstärke  $H_c$  ist gegenüber einem Supraleiter ohne „weak link“, d. h. ohne *Josephson*-Kontakt, deutlich verringert, so daß diese Anordnung ein sehr empfindliches Meßinstrument für magnetische Felder ist. In diesem Zusammenhang wird von einer Sensibilisierung des Supraleiters gesprochen. Die Summe aller gemessenen Schwingungsperioden ergibt das magnetische Moment als eigentliche physikalische Meßgröße.



## 5 BERECHNUNG DER GITTERENERGIE

### 5.1 Vorbemerkungen

Die elektronische Struktur eines Festkörpers läßt sich auf Basis der Kristallstruktur berechnen und erlaubt die Vorhersage der Bindungsverhältnisse sowie einiger physikalischer Eigenschaften. In einem Festkörper, der sich nicht auf der Basis von lokalisierten kovalenten Bindungen oder auf der Basis von Ionen beschreiben läßt, müssen zur Beurteilung der Bindungsverhältnisse sämtliche Orbitale aller beteiligten Atome betrachtet werden. Die damit befaßte Bändertheorie bietet das umfassendste Konzept zur chemischen Bindung, aus der sich kovalente Bindung, Ionenbindung und metallische Bindung als Sonderfälle ergeben. Im Rahmen der Bändertheorie sind mehrere Modelle zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Festkörpern entwickelt worden. Sie lassen sich in zwei Gruppen unterteilen:

- Semiempirische Methoden: Einige Größen müssen experimentell bestimmt, abgeschätzt oder durch Näherungsverfahren an die Realität angepaßt werden. Hierzu gehört z.B. die von Chemikern lange bevorzugte „extended-Hückel-tight-binding“-Methode, die auf der LCAO-Methode (linear combination of atomic orbitals) unter Berücksichtigung der Periodizität des Kristallgitters [71-74] beruht. Das Vielteilchenproblem wird dabei auf ein Einteilchenproblem reduziert und somit die Wechselwirkung der Elektronen untereinander vernachlässigt. Ein großer Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß nur Systeme berechnet werden können, für die Parametersätze zur Verfügung stehen.
- „Ab-initio“ Methoden: In diese Gruppe fallen z.B. Methoden, die auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [75-77] beruhen. Ab-initio Methoden kommen ohne empirische Parameter aus und können deshalb prinzipiell auf jedes chemische System angewandt werden. Ein Nachteil solcher Methoden ist der oft sehr große notwendige Rechenaufwand.

## 5.2 Berechnung der Gitterenergiewerte

### 5.2.2 Dichtefunktionaltheorie

Durch die Dichtefunktionaltheorie kann das ursprüngliche Vielteilchenproblem auf ein effektives Einteilchenproblem mit einem effektiven Potential, welches auch Austausch- und Korrelationseffekte, also Vielteilcheneffekte, berücksichtigt, vereinfacht werden.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen wurde das elektrostatische Potential („molecular electrostatic potential“, MEP) durch Punktladungen an den Atomkernen ausgedrückt. Mit Hilfe des Programmes POL [78] wurden die Punktladungen dann an die quantenmechanisch errechneten Potentiale (MEPs) [79] angepaßt. Bei der Berechnung dieser Potentiale mit dem Dichtefunktionalcode DMol [80] wurde eine  $C_s$ -Symmetrie für die organischen Kationen sowie  $O_h$ -Symmetrie des komplexen Anions  $[ErCl_6]^{3-}$  vorgegeben.

### 5.2.3 Energieminimierungsrechnungen nach der „Rigid Body“-Näherung

Für die Minimierungsrechnungen erfolgte eine „Rigid body“-Näherung; Die Moleküle bzw. Ionen wurden als starre Körper behandelt. Die Wasserstoffatome wurden bei einer Bindungslänge von 109 pm festgesetzt. Die Lagen in den organischen Kationen und komplexen Anion wurden angepaßt um  $C_s$ - bzw.  $O_h$ -Symmetrie zu erfüllen.

Die Gitterenergie wird als Ergebnis rein intermolekularer Wechselwirkungen betrachtet. Die Summe aus Coulomb- ( $E_{Coul.}$ ), dispersiven- und repulsiven ( $E_{Disp. + Rep.}$ ) Wechselwirkungen ergibt die Gesamtenergie ( $E_{Gitter}$ ). Zur Beschreibung der intermolekularer Wechselwirkungen diente der empirische Potentialsatz *CFF91* [81]. Da in diesem Potentialsatz keine Parameter für Erbium enthalten sind, wurden die Werte des Kalziums verwandt.



Abbildung 6.1 Produktkristalle der Reaktion von 2,4,6-Trimethylpyridiniumchlorid mit  $\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$



## 6 SYNTHESE DER KOMPLEXEN CHLORIDE

Im Rahmen dieser Arbeit wurden komplexe Chloride der Lanthanide durch Umsetzung von  $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ ) bzw. wasserfreiem  $\text{LaCl}_3$  (zur Darstellung des (2,4,6-Trimethylpyridinium) $_4$ [ $\text{LaCl}_6$ ]Cl) mit dem Hydrochlorid des 2,4,6-Trimethylpyridiniums, 3,5-Dimethylpyridiniums bzw. 2,6-Dimethylpyridiniums in alkoholischen Lösemiteln dargestellt.

### 6.1 Edukte

Zur Durchführung der Synthesen wurden die in Tabelle 6.1 aufgeführten Chemikalien verwendet.

Tabelle 6.1 Verwendete Chemikalien

Substanz	Reinheit	Charge (Lot Nr.)	Hersteller
2,4,6-Trimethylpyridin	99 %, p.A.	L326 735 923	Fa. Merck-Schuchardt, Hohenbronn
3,5-Dimethylpyridin	99 %, p.A.	S14915 843	Fa. Merck-Schuchardt, Hohenbronn
2,6-Dimethylpyridin	99 %, p.A.	66800-034	Fa. Sigma-Aldrich, Steinheim
HCl, 38 %	p.A.	-	Fa. Merck, Darmstadt
EtOH	99,8 %	708 040 24	Fa. Sigma-Aldrich, Steinheim
1-BuOH	99,8 %	502 220 20	Fa. Sigma-Aldrich, Steinheim
Propanon	99,8 %	I990722 115	Fa. Merck, Darmstadt
$\text{LaCl}_3$	99,999 %	B3081089	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA
$\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	251194-5	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA
$\text{CeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99,99 %	142 956-5	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA
$\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	133 395-5	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA
$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	132 654-5	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA
$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	B518801 0	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA
$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	143 210-51	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA
$\text{GdCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	B4646129	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA
$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	B590 803 0	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA
$\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	142 875-52	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA
$\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	131 577-5	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA
$\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	133 777-5	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA
$\text{TmCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	135 539-5	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA
$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	B889 709 0	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA
$\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	143 210-55	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA

## 6.2 Darstellung der komplexen Chloride

Zur Synthese der komplexen Chloride der Lanthanide mit den jeweiligen organischen Kationen wurde das entsprechende Lanthanidchloridhydrat in einer Lösung aus gleichen Teilen Ethanol und 1-Butanol bzw. in Ethanol allein vollständig gelöst und anschließend mit einer ethanolischen Lösung des organischen Chlorids versetzt. Basierend auf früheren Arbeiten über komplexe Chloride der Lanthanide mit stickstoffhaltigen organischen Kationen [12, 13] wurden in dieser Arbeit alle Ansätze mit einem Molverhältnis von organischem Chlorid zu Lanthanidchloridhydrat von 3:1 hergestellt.

Sämtliche Lösungen wurden zunächst bei ca. 50 °C gerührt. Anschließend erfolgte eine mehrmalige Volumenreduktion mit Hilfe eines Rotationsverdampfers bei Wasserstrahlvakuum bis zur beginnenden Kristallisation. Die eingeeengten Lösungen wurden filtriert und in verschlossenen Glaskolben aufbewahrt.

Nach mehreren Tagen bis Wochen fielen Kristalle aus, die sich als hygroskopisch erwiesen.

### 6.2.1 Darstellung der Verbindungen mit 2,4,6-Trimethylpyridiniumionen

Tabelle 6.2 faßt Details zur Synthese und zum Aussehen der 2,4,6-trimethylpyridiniumhaltigen Produkte zusammen.

Tabelle 6.2a Produkte mit 2,4,6-Trimethylpyridinium

Verbindung	Lösemittel	Versuchsdauer (ca.)	Farbe und Habitus
(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp I)			
Ln = Nd	EtOH + 1-BuOH	10 d	blaßviolett, prismenförmig
Ln = Eu	EtOH + 1-BuOH	62 d	farblos, prismenförmig
Ln = Gd	EtOH + 1-BuOH	5 d	farblos, prismenförmig
Ln = Tb	EtOH + 1-BuOH	3 d	farblos, prismenförmig
Ln = Er	EtOH	638 d*	leicht purpurfarben, prismenförmig
Ln = Tm	EtOH + 1-BuOH	84 d	farblos, prismenförmig
(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp II)			
Ln = Ce	EtOH + 1-BuOH	13 d	farblos, prismenförmig
Ln = Pr	EtOH + 1-BuOH	16 d	hellgrün („lauchgrün“), stäbchenförmig
Ln = Sm	EtOH + 1-BuOH	5 d	gelblich, prismenförmig
Ln = Gd	EtOH	41 d	farblos, prismenförmig
Ln = Dy	EtOH	15 d	farblos, prismenförmig
Ln = Ho	EtOH + 1-BuOH	113 d	gelblich, prismenförmig
Ln = Er	EtOH + 1-BuOH	79 d	leicht purpurfarben, prismenförmig

\* Aus dem selben Ansatz konnten nach 45 d (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[ErCl<sub>6</sub>][ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, nach 638 d (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I) und nach 710 d (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl gewonnen werden.



Tabelle 6.2b Fortsetzung von Tabelle 6.2a

Verbindung	Lösemittel	Versuchsdauer	Farbe und Habitus
(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>4</sub> [LaCl <sub>6</sub> ]Cl	EtOH	22 d	farblos, prismenförmig
(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>10</sub> [LnCl <sub>6</sub> ][LnCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>			
Ln = Er	EtOH	45 d**	leicht purpurfarben, stäbchenförmig
Ln = Yb	EtOH + 1-BuOH	72 d	blaßviolett, prismenförmig
(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]Cl			
Ln = Er	EtOH	710 d**	leicht purpurfarben, prismenförmig
Ln = Lu	EtOH + 1-BuOH	56 d	farblos, prismenförmig

### 6.2.2 Darstellung der Verbindungen mit 3,5-Dimethylpyridiniumionen

Tabelle 6.3 führt Einzelheiten zur Synthese und zum Aussehen der Produkte mit 3,5-Dimethylpyridinium auf.

Tabelle 6.3 Produkte mit 3,5-Dimethylpyridinium

Verbindung	Lösemittel	Versuchsdauer	Farbe und Habitus
(3,5-Dimethylpyridinium) <sub>2</sub> [LnCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl			
Ln = La	EtOH + 1-BuOH	41 d	farblos, prismenförmig
Ln = Pr	EtOH + 1-BuOH	63 d	hellgrün, prismenförmig
(3,5-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ]	EtOH + 1-BuOH	55 d	farblos, prismenförmig

### 6.2.3 Darstellung der Verbindungen mit 2,6-Dimethylpyridiniumionen

Tabelle 6.4 gibt Details zur Synthese und zum Aussehen der 2,6-dimethylpyridiniumhaltigen Produkte wieder.

Tabelle 6.4 Produkte mit 2,6-Dimethylpyridinium

Verbindung	Lösemittel	Versuchsdauer	Farbe und Habitus
(2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	EtOH + 1-BuOH	11 d	farblos, prismenförmig
(2,6-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ] · H <sub>2</sub> O			
Ln = Pr	EtOH + 1-BuOH	83 d	hellgrün, nadelförmig
Ln = Tb	EtOH + 1-BuOH	74 d	farblos, nadelförmig

\*\* Siehe Fußnote auf Seite 36.

Die erhaltenen Produktmengen bestanden in der Regel aus wenig miteinander verwachsenen Kristallen unterschiedlicher Größe. Die Abbildung 6.1 zu Kapitelbeginn und die Abbildungen 6.2 bis 6.5 zeigen typische Beispiele hierfür.

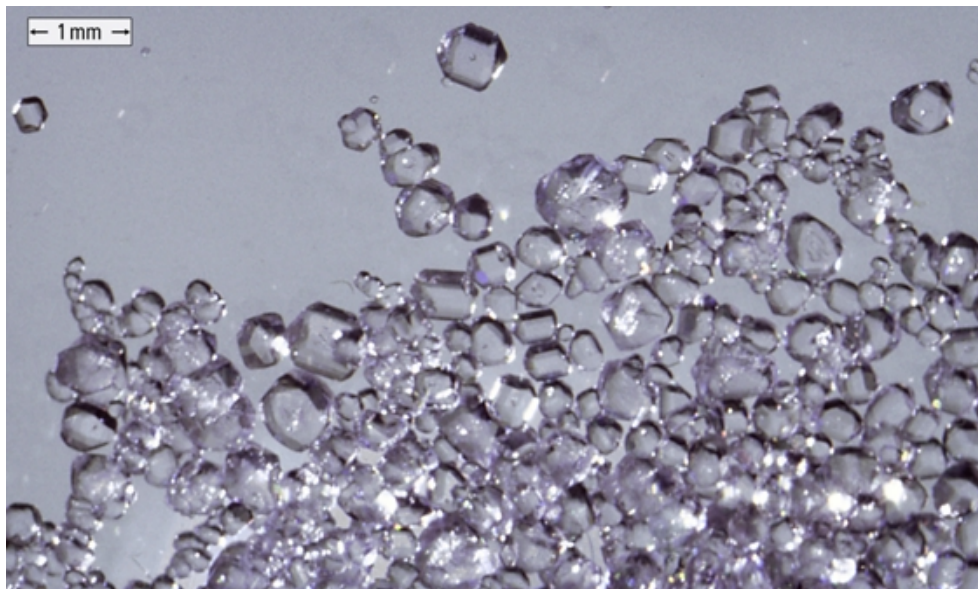


Abbildung 6.2 Produktkristalle der Reaktion von 2,4,6-Trimethylpyridiniumchlorid mit  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

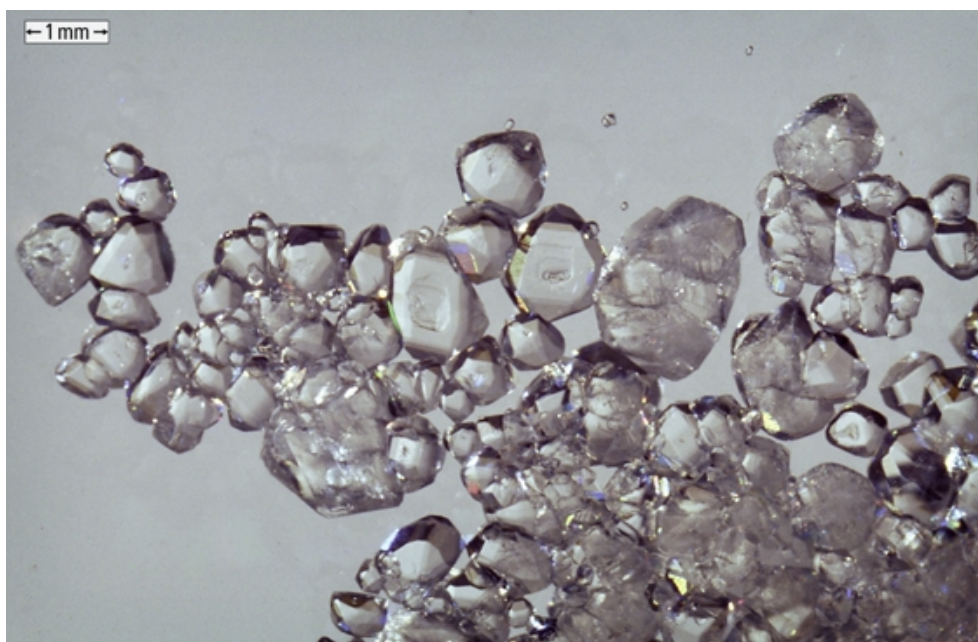


Abbildung 6.3 Produktkristalle der Reaktion von 2,4,6-Trimethylpyridiniumchlorid mit  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Abbildung 6.4 Produktkristalle der Reaktion von 2,4,6-Trimethylpyridiniumchlorid mit  $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

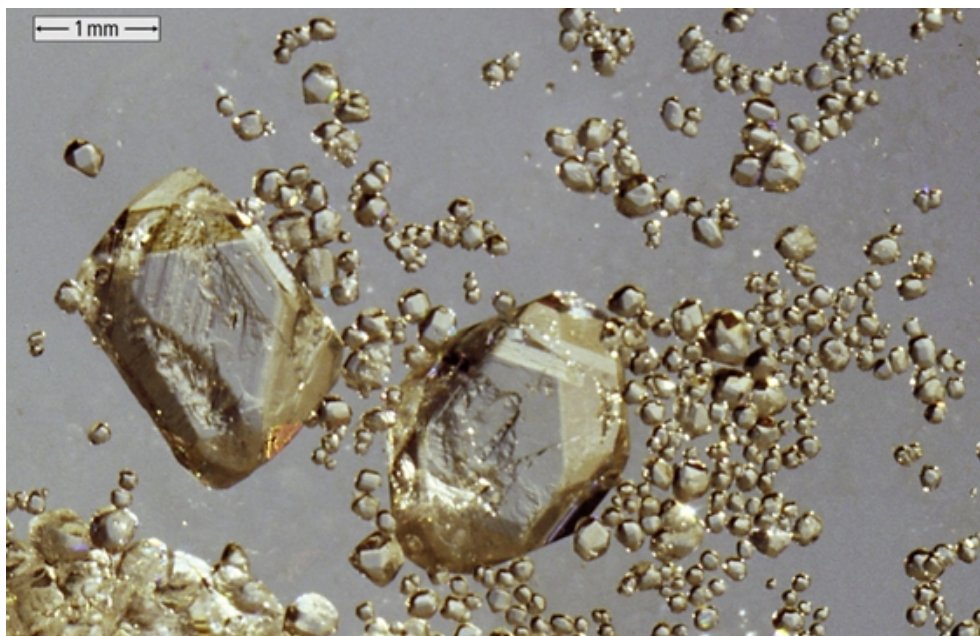


Abbildung 6.5 Produktkristalle der Reaktion von 2,4,6-Trimethylpyridiniumchlorid mit  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

### 6.3 Verwendete Apparaturen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich neben der Darstellung mit der Strukturaufklärung und den magnetischen Untersuchungen komplexer Chloride der Lanthanide mit organischen Kationen. Da die erhaltenen Produkte hygroskopisch sind und magnetisch zu untersuchende Proben frei von Sauerstoff sein sollten, ist es notwendig, alle weiteren Präparationsschritte unter Ausschluß von Wasser und Luftsauerstoff auszuführen.

Für röntgenographische Untersuchungen am Pulverdiffraktometer werden die Proben unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen. Zur Bereitstellung der Schutzgasatmosphäre wird eine speziell angefertigte Apparatur aus Duranglas verwendet, die aus einem Vakuumteil mit Drehschieberpumpe (RD4, *Vacuubrand GmbH & Co*, Wertheim), einem Reinigungsteil für das Schutzgas sowie zwei Verteilerkammern besteht. Diese ermöglichen es, wahlweise unter Schutzgas oder Vakuum zu arbeiten. Die Druckmessung erfolgt im Bereich zwischen  $1 - 10^{-2}$  Pa durch eine Wärmeleitfähigkeitszelle (Thermovac TR 201) mit zugehörigem Anzeigeinstrument (Thermovac TM 230, *Fa. Leybold-Haereus*, Köln). Als Schutzgas wird Argon (99,995 %, *Fa. Linde*, Hannover) verwendet, das zunächst über ein Molekularsieb (500 pm) und Phosphorpentoxid und schließlich zur Entfernung von Sauerstoff- und Stickstoffspuren über 800 °C heißen Titanschwamm geleitet wird.

Zunächst werden die Substanzen im Argongegenstrom in ein Schlenkgefäß gefüllt, das zuvor ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült wurde. Seitlich am Schlenkgefäß sind die Glaskapillaren („Markröhrchen“) mittels Picein angesetzt. Die eingefüllten Proben werden mit einem Glasstab pulverisiert, in die Markröhrchen gefüllt und unter Argonatmosphäre eingeschmolzen.

Proben für magnetische Messungen werden in ausgeheizte Schlenkgefäße mit angebrachter Glasfritte und zwei seitlich angesetzten Duranglasampullen gefüllt. Die Kristalle werden im Argongegenstrom in den Schlenkansatz gefüllt, das Lösemittel wird abgesaugt, anschließend wird mit wenig trockenem Aceton gewaschen. Die so gereinigten Kristalle werden zermörsert, im Vakuum getrocknet und anschließend unter Argon aufbewahrt.

## 7 RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

### 7.1 Vorbemerkungen

#### 7.1.1 Übersicht der synthetisierten Strukturtypen

Im Rahmen dieser Arbeit konnten insgesamt 22 Verbindungen in neun Strukturtypen erstmals dargestellt werden. Die Verbindungen (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[GdCl<sub>6</sub>] (Kristallstrukturen **3a** und **3b**) und (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] (Kristallstrukturen **5a** und **5b**) wurden in je zwei Modifikationen dargestellt.

Tabelle 7.1 faßt die Kristallstrukturen in einer Übersicht zusammen.

Tabelle 7.1 Übersicht über die Kristallstrukturen der 22 Verbindungen mit Angaben zu der Raumgruppe (RG) und dem Lanthanidion (Ln)

Struktur- typ	Zusammensetzung	RG	Ln													
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
I	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ], Typ I	<i>Cc</i>				①		②	③a	④			⑤a	⑥		
II	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ], Typ II	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	⑦	⑧			⑨		⑩b		⑩	⑪	⑫b			
III	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>4</sub> [LnCl <sub>6</sub> ]Cl	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>			⑬											
IV	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>10</sub> [LnCl <sub>6</sub> ][LnCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>											⑭	⑮		
V	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]Cl	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>											⑯		⑰	
VI	(3,5-Dimethylpyridinium) <sub>2</sub> [LnCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	⑱	⑲												
VII	(3,5-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ]	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>											⑳			
VIII	(2,6-Dimethylpyridinium)[LnCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>		㉑												
IX	(2,6-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O	<i>Pc2<sub>1</sub>/n</i>			㉒								㉓			

#### 7.1.2 Bestimmung der Kristallstrukturen

Sämtliche Kristallstrukturen wurden anhand von röntgenographischen Einkristalldaten bestimmt. Dazu wurden zunächst Kristalle des jeweiligen Reaktionsproduktes aus der Lösung in getrocknetes Paraffin überführt. Unter einem Mikroskop mit Polarisationsfilter wurden gut ausgebildete Kristalle in Glaskapillaren („Markröhrchen“) eingebracht, mit Glasfäden fixiert und mit Picein verschlossen.

Die Bestimmung der Kristallstrukturen gelang über röntgenographische Messungen an diesen Kristallen bei Raumtemperatur auf einem IPDS.

Zur Festlegung der Atomlagen wurden Direkte Methoden (für Ln und teilweise Cl) und Differenzfourieranalysen zur sukzessiven Festlegung der leichteren Atomlagen angewandt.

Die Strukturverfeinerung erfolgte an der vollen Matrix an  $F^2$ -Werten unter Minimierung der kleinsten Fehlerquadrate. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in der Regel unter Vorgabe idealisierter Abstände und Winkel festgelegt; lediglich bei sehr guter Kristallqualität führte auch hier die Analyse der Restelektronendichtemaxima zu einer sinnvollen Lösung.

Tests zur Ermittlung weiterer Symmetrieelemente [38], insbesondere der bei der Raumgruppe  $Cc$  oft übersehenen Zentrosymmetrie [82] verliefen negativ. Wenn diese Tests die Notwendigkeit einer Absorptionskorrektur feststellten, erfolgte diese daraufhin als numerische Absorptionskorrektur mit Hilfe der Programme X-Red [33] und X-Shape [32].

Weitere Informationen zu der Strukturbestimmung sind in den Tabellen zu Beginn der Vorstellung des jeweiligen Strukturtypes wiedergegeben. Hier findet sich auch eine Abgabe, ob eine Absorptionskorrektur durchgeführt wurde. Bei den systematisch als Inversionszwilling kristallisierenden Verbindungen  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$ , Ln = Nd, Eu, Gd, Tb, Er, Tm (Strukturtyp I) und  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Ln = Pr, Tb ist zusätzlich der *Flack x*-Parameter angegeben.

Die Definition der Gütefaktoren  $R_1$ ,  $wR_2$  und *GooF* sowie des *Flack x*-Parameters erfolgt nach [27]. Die Atomlagen, äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\text{äq}}$  und anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  werden im Anhang A aufgeführt. Weitere Details zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter Angabe der in Anhang B genannten Archivierungsnummer angefordert werden.

### 7.1.3 Hinweise zu Tabellen und Abbildungen

- Standardabweichungen werden den zugehörigen Größen ohne Abtrennung angefügt.
- Bei den Strukturbeschreibungen werden im folgenden mit Ausnahme der Kalottendarstellungen Schwingungsellipsoide für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt.
- Bei einigen Abbildungen soll eine verminderte Intensität der Darstellung weiter entfernter Bildteile helfen, eine räumliche Vorstellung von der Struktur zu bekommen.
- Die Kennzeichnung von Wasserstoffbrückenbindungen bei N–Cl-, N–O- bzw. O–Cl-Abständen unterhalb 335 pm [83] erfolgt in den Abbildungen durch rot gestrichelte Linien.

## 7.2 Verbindungen des 2,4,6-Trimethylpyridiniums

7.2.1 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LnCl<sub>6</sub>], Ln = Nd, Eu, Gd, Tb, Er, Tm  
(Strukturtyp I)

## 7.2.1.1 Kristallstrukturanalyse

Informationen zur Strukturbestimmung sind in den Tabellen 7.2 bis 7.3 wiedergegeben.

Tabelle 7.2 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LnCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I), Ln = Nd (1), Eu (2) bzw. Gd (3a)

Verbindung	1	2	3a
Lanthanid	Nd	Eu	Gd
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i> , Nr. 9	<i>Cc</i> , Nr. 9	<i>Cc</i> , Nr. 9
Gitterparameter			
<i>a</i> / pm	1022,09(11)	1021,0(2)	1018,85(16)
<i>b</i> / pm	1779,10(18)	1777,7(3)	1776,58(18)
<i>c</i> / pm	1740,18(18)	1734,8(4)	1727,5(2)
$\beta$ / °	91,302(13)	91,23(3)	91,031(18)
Zellvolumen / (pm <sup>3</sup> · 10 <sup>6</sup> )	3163,5(6)	3148,0(11)	3126,4(7)
<i>Z</i>	4	4	4
Röntgenogr. Dichte / (g · cm <sup>-3</sup> )	1,519	1,543	1,565
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	2,165	2,519	2,652
Kristallabmessungen / mm <sup>3</sup>	0,278 × 0,278 × 0,370	0,259 × 0,444 × 0,481	0,148 × 0,222 × 0,481
Meßtemperatur / K	293(2)	293(2)	293(2)
Strahlungsart	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)
$\theta$ -Bereich / °	2,29 ≤ $\theta$ ≤ 26,07	2,29 ≤ $\theta$ ≤ 26,06	2,29 ≤ $\theta$ ≤ 26,16
<i>hkl</i> -Bereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Anzahl der gemessenen Reflexe	8185	20195	11955
Anzahl der unabhängigen Reflexe	5167	6175	5795
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0321	0,0764	0,0466
Anzahl verfeinerter Parameter	319	319	319
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0281; 0,0609	0,0283; 0,0582	0,0341; 0,0763
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0345; 0,0626	0,0345; 0,0592	0,0403; 0,0781
<i>Goof</i> = <i>S</i>	0,940	0,938	0,948
<i>Flack</i> <i>x</i>	0,625(13)	0,439(9)	0,511(12)
Min.; max. Restelektronendichte			
$\Delta\rho$ / e · pm <sup>-3</sup> · 10 <sup>-6</sup>	-0,720; 0,671	-0,628; 0,777	-1,373; 1,299
Verwendete Programme	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]

Tabelle 7.3 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
(2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LnCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I), Ln = Tb (**4**), Er (**5a**) bzw. Tm (**6**)

Verbindung	<b>4</b>	<b>5a</b>	<b>6</b>
Lanthanid	Tb	Er	Tm
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i> , Nr. 9	<i>Cc</i> , Nr. 9	<i>Cc</i> , Nr. 9
Gitterparameter			
<i>a</i> / pm	1 020,23(14)	1 019,6(3)	1 016,25(16)
<i>b</i> / pm	1 770,39(19)	1 772,1(3)	1 771,1(2)
<i>c</i> / pm	1 729,2(2)	1 729,3(4)	1 726,3(2)
$\beta$ / °	91,310(15)	91,08(3)	90,863(18)
Zellvolumen / (pm <sup>3</sup> · 10 <sup>6</sup> )	3 122,5(7)	3 123,9(12)	3 106,7(7)
<i>Z</i>	4	4	4
Röntgenogr. Dichte / (g · cm <sup>-3</sup> )	1,570	1,587	1,600
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	2,796	3,217	3,389
Kristallabmessungen / mm <sup>3</sup>	0,222 × 0,407 × 0,481	0,333 × 0,333 × 0,241	0,629 × 0,592 × 0,296
Meßtemperatur / K	293(2)	300(2)	293(2)
Strahlungsart	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)
$\theta$ -Bereich / °	2,30 ≤ $\theta$ ≤ 26,06	2,30 ≤ $\theta$ ≤ 26,02	2,30 ≤ $\theta$ ≤ 26,04
<i>hkl</i> -Bereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Anzahl der gemessenen Reflexe	11 904	22 017	11 082
Anzahl der unabhängigen Reflexe	5926	6108	5764
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0545	0,0716	0,0838
<i>R</i> <sub>int</sub> nach Absorptionskorrektur	—	0,0405	—
Anzahl verfeinerter Parameter	319	320	319
Absorptionskorrektur	keine	numerisch [32, 33]	keine
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0318; 0,0736	0,0217; 0,0457	0,0452; 0,1106
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0352; 0,0745	0,0255; 0,0464	0,0504; 0,1122
<i>Goof</i> = <i>S</i>	0,983	0,932	0,969
<i>Flack</i> <i>x</i>	0,489(10)	0,483(6)	0,484(15)
Min.; max. Restelextronendichte			
$\Delta\rho$ / e · pm <sup>-3</sup> · 10 <sup>-6</sup>	-1,200; 1,695	-0,546; 0,529	-1,456; 2,301
Verwendete Programme	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]



### 7.2.1.2 Strukturbeschreibung

Die komplexen Chloride  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$  mit  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}$  (Strukturtyp I) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $Cc$  (Nr. 9,  $Z = 4$ ). Die Verbindungen werden im folgenden am Beispiel von  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  beschrieben. Abbildung 7.1 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur.

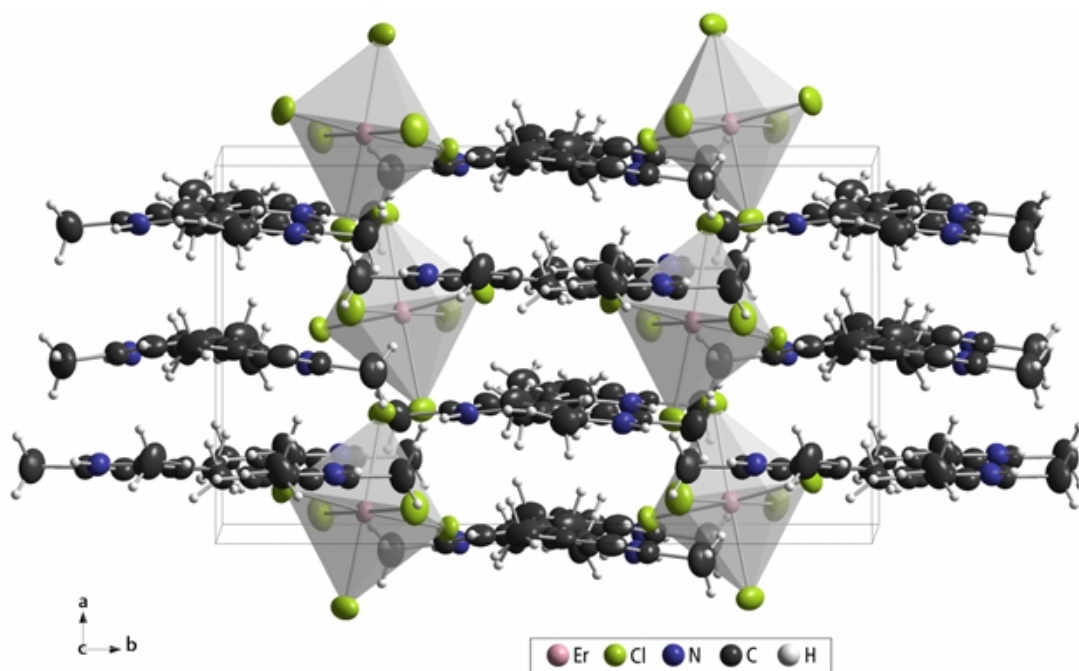


Abbildung 7.1 Elementarzelle von  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  (Strukturtyp I)

Die Anionenteilstruktur wird aus den oktaedrischen Koordinationspolyedern der Zusammensetzung  $[\text{ErCl}_6]^{3-}$  aufgebaut. (Vgl. Abb. 7.2)

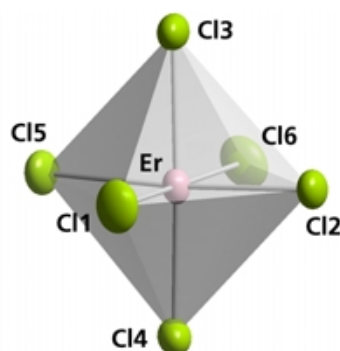


Abbildung 7.2 Oktaedrische Umgebung des Erbiums in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  (Strukturtyp I)

Die Erbiumkationen sind durch Chloridanionen im Abstand von 258,67 bis 272,97 pm koordiniert; die beobachteten Bindungswinkel deuten auf eine nur geringe Verzerrung der oktaedrischen Einheit hin (Tab. 7.4). Das Polyeder weist längere Er–Cl-Bindungen zu Chloridionen auf, zu denen Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Die in Tabelle 7.3 aufgeführten N–Cl-Abstände unterhalb von 335 pm [12] weisen auf mögliche Wasserstoffbrückenbindungen hin; sie sind in Abbildung 7.3 durch gestrichelte Kernverbindungslinien gekennzeichnet. Diese Bindungen verknüpfen die oktaedrischen Einheiten mit den 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen. Die Kristallstruktur weist drei kristallographisch unterschiedliche 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen auf, die entlang  $a$  annähernd parallel zueinander ausgerichtet sind (vgl. Abb. 7.1). So wird durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ein nur durch die organische Teilstruktur gebildetes Packungsmotiv, ein sogenanntes „ $\pi$ -stacking“ [85, 86] realisiert. Die kleinsten orthogonalen Abstände („perpendicular distances“ [38]) zwischen zwei Ebenen, die durch je einen aromatischen Ring definiert sind, betragen 321,5 pm.

Tabelle 7.4 Ausgewählte interatomare Abstände  $d$  und Bindungswinkel  $\alpha$  für  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  (Strukturtyp I)

Atome	$d / \text{pm}$	Atome	$\alpha / ^\circ$
Er–Cl1	259,75(13)	Cl6–Er–Cl2	87,45(4)
Er–Cl2	261,84(10)	Cl5–Er–Cl3	87,78(4)
Er–Cl3	272,96(14)	Cl2–Er–Cl3	88,12(4)
Er–Cl4	267,38(13)	Cl1–Er–Cl3	88,5(5)
Er–Cl5	258,66(12)	Cl1–Er–Cl2	88,71(4)
Er–Cl6	259,57(13)	Cl6–Er–Cl3	89,74(5)
Er–Er <sup>a)</sup>	1000(12)	Cl5–Er–Cl4	90,23(4)
		Cl6–Er–Cl4	90,25(5)
N1–Cl4	313(2)	Cl5–Er–Cl1	91,52(5)
N2–Cl3	316,7(2)	Cl1–Er–Cl4	91,63(5)
N3–Cl3	317(3)	Cl5–Er–Cl6	92,2(5)
		Cl2–Er–Cl4	93,87(4)
		Cl6–Er–Cl1	175,83(4)
		Cl5–Er–Cl2	175,88(4)
		Cl4–Er–Cl3	178,01(5)

Symmetrieoperation: a)  $-\frac{1}{2}z+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}z$

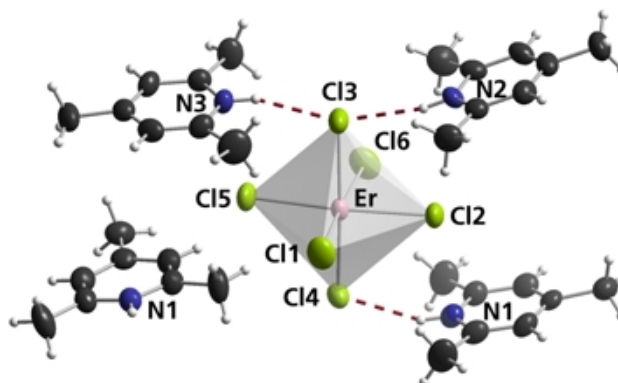


Abbildung 7.3 Anbindung der organischen Kationen in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  (Strukturtyp I)

Abbildung 7.4 zeigt die Stapelung der aromatischen Einheiten.

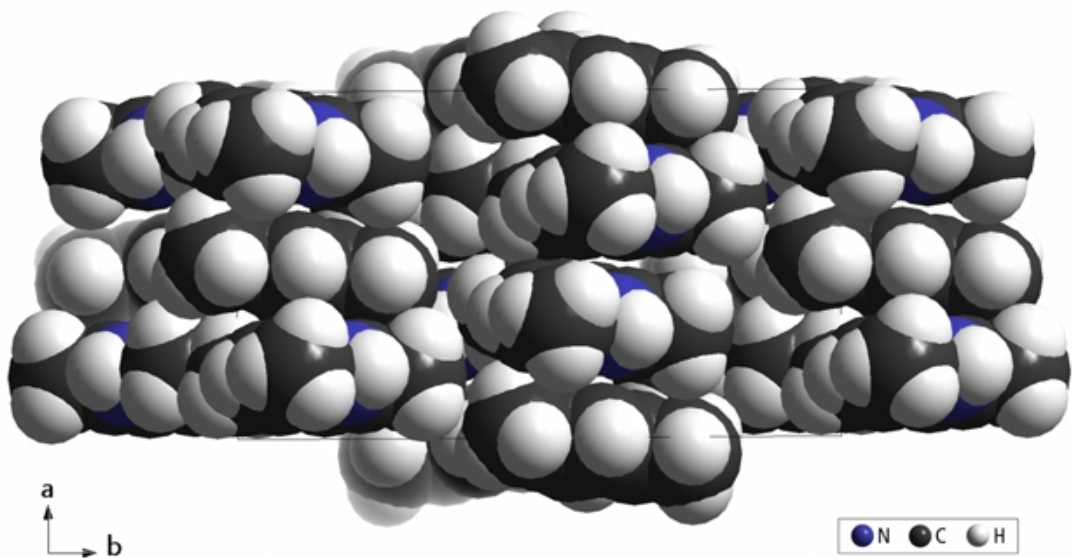


Abbildung 7.4 Packung der organischen Kationen in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  (Strukturtyp I)

In den aromatischen Einheiten werden C–N-Abstände von 134,5(4) pm bis 135,4(4) pm und C–C-Abstände von 137,2(5) pm bis 139,0(5) pm beobachtet, die C–C-Bindungen zu den Methylgruppen sind mit Abständen von 149,2(5) pm bis 150,4(5) pm länger. Als Beispiel sind in Abbildung 7.5 für eine organische Einheit ausgewählte Abstände in pm eingezeichnet.

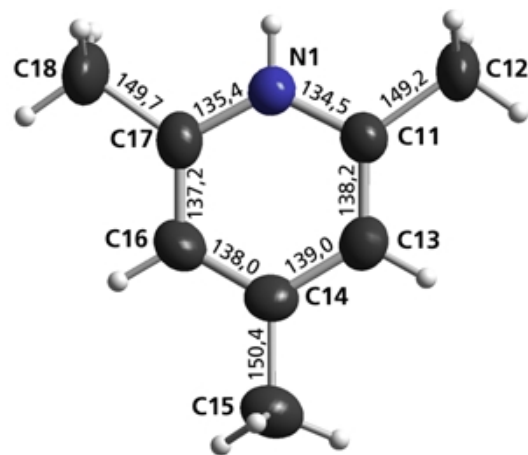


Abbildung 7.5 Beispiel eines 2,4,6-Trimethylpyridiniumkations in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  (Strukturtyp I)

7.2.2 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LnCl<sub>6</sub>],  
Ln = Ce, Pr, Sm, Gd, Dy, Ho, Er (Strukturtyp II)

7.2.2.1 Kristallstrukturanalyse

Informationen zur Strukturbestimmung sind in den Tabellen 7.5 bis 7.7 wiedergegeben.

Tabelle 7.5 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LnCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II), Ln = Ce (7), Pr (8) bzw. Sm (9)

Verbindung	7	8	9
Lanthanid	Ce	Pr	Sm
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> , Nr. 14	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> , Nr. 14	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> , Nr. 14
Gitterparameter			
<i>a</i> / pm	1 011,85(16)	1 014,96(15)	1 023,0(13)
<i>b</i> / pm	1 570,64(19)	1 568,6(3)	1 556,1(12)
<i>c</i> / pm	2 045,9(3)	2 033,1(3)	2 058(2)
$\beta$ / °	103,498(18)	103,349(16)	103,04(14)
Zellvolumen / (pm <sup>3</sup> · 10 <sup>6</sup> )	3 161,7(8)	3 149,3(8)	3 192(6)
<i>Z</i>	4	4	4
Röntgenogr. Dichte / (g · cm <sup>-3</sup> )	1,511	1,519	1,518
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	1,964	2,074	2,359
Kristallabmessungen / mm <sup>3</sup>	0,555 × 0,444 × 0,333	0,777 × 0,315 × 0,296	0,407 × 0,370 × 0,296
Meßtemperatur / K	293(2)	293(2)	293(2)
Strahlungsart	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)
$\theta$ -Bereich / °	2,42 ≤ $\theta$ ≤ 26,04	2,43 ≤ $\theta$ ≤ 26,06	2,03 ≤ $\theta$ ≤ 26,12
<i>hkl</i> -Bereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Anzahl der gemessenen Reflexe	24 541	34 159	24 418
Anzahl der unabhängigen Reflexe	5 898	5 817	6 132
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0478	0,0502	0,0886
Anzahl verfeinerter Parameter	318	318	318
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0261; 0,0566	0,0233; 0,0506	0,0334; 0,0819
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0370; 0,0636	0,0309; 0,0519	0,0477; 0,0867
<i>Goof</i> = <i>S</i>	0,920	0,949	0,967
Min.; max. Restelektronendichte			
$\Delta\rho$ / e · pm <sup>-3</sup> · 10 <sup>-6</sup>	-1,090; 0,400	-0,805; 0,303	-1,367; 0,555
Verwendete Programme	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]

Tabelle 7.6 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LnCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II), Ln = Gd (**3b**) bzw. Dy (**10**)

Verbindung	<b>3b</b>	<b>10</b>
Lanthanid	Gd	Dy
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> , Nr. 14	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> , Nr. 14
Gitterparameter		
<i>a</i> / pm	1 009,58(18)	1 007,19(11)
<i>b</i> / pm	1 559,8(3)	1 556,5(3)
<i>c</i> / pm	2 024,2(3)	2 025,2(2)
$\beta$ / °	103,251(19)	103,321(13)
Zellvolumen / (pm <sup>3</sup> · 10 <sup>6</sup> )	3 102,7(9)	3 089,5(7)
<i>Z</i>	4	4
Röntgenogr. Dichte / (g · cm <sup>-3</sup> )	1,577	1,595
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	2,672	2,955
Kristallabmessungen / mm <sup>3</sup>	0,389 × 0,407 × 0,444	0,296 × 0,296 × 0,444
Meßtemperatur / K	293(2)	293(2)
Strahlungsart	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)
$\theta$ -Bereich / °	2,07 ≤ $\theta$ ≤ 25,86	2,08 ≤ $\theta$ ≤ 26,02
<i>hkl</i> -Bereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Anzahl der gemessenen Reflexe	38 828	21 110
Anzahl der unabhängigen Reflexe	5 797	5 671
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0670	0,0506
Anzahl verfeinerter Parameter	318	318
Absorptionskorrektur	keine	keine
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,022 9; 0,040 5	0,027 5; 0,060 8
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,040 7; 0,042 5	0,038 9; 0,063 2
<i>Goof</i> = <i>S</i>	0,838	0,914
Min.; max. Restelektronendichte		
$\Delta\rho$ / e · pm <sup>-3</sup> · 10 <sup>-6</sup>	-0,430; 0,437	-1,222; 0,744
Verwendete Programme	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]

Tabelle 7.7 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
 $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$  (Strukturtyp II), Ln = Ho (**11**) bzw. Er (**5b**)

Verbindung	11	5b
Lanthanid	Ho	Er
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ , Nr. 14	$P2_1/c$ , Nr. 14
Gitterparameter		
$a$ / pm	1 009,09(19)	1 006,02(15)
$b$ / pm	1 557,2(4)	1 556,2(2)
$c$ / pm	2 021,1(4)	2 024,8(3)
$\beta$ / °	103,23(2)	103,236(17)
Zellvolumen / (pm <sup>3</sup> · 10 <sup>6</sup> )	3 091,5(11)	3 085,7(8)
$Z$	4	4
Röntgenogr. Dichte / (g · cm <sup>-3</sup> )	1,599	1,607
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	3,096	3,257
Kristallabmessungen / mm <sup>3</sup>	0,463 × 0,463 × 0,555	0,222 × 0,222 × 0,426
Meßtemperatur / K	300(2)	300(2)
Strahlungsart	Mo-K $_{\alpha 1}$ ( $\lambda = 71,073$ nm)	Mo-K $_{\alpha 1}$ ( $\lambda = 71,073$ nm)
$\theta$ -Bereich / °	$2,07 \leq \theta \leq 26,06$	$2,07 \leq \theta \leq 26,09$
$hkl$ -Bereich	$-12 \leq h \leq 12,$ $-19 \leq k \leq 19,$ $-24 \leq l \leq 24$	$-12 \leq h \leq 12,$ $-19 \leq k \leq 19,$ $-24 \leq l \leq 24$
Anzahl der gemessenen Reflexe	37 455	24 343
Anzahl der unabhängigen Reflexe	5 726	5 704
$R_{\text{int}}$	0,072 6	0,050 8
$R_{\text{int}}$ nach Absorptionskorrektur	0,067 4	–
Anzahl verfeinerter Parameter	319	319
Absorptionskorrektur	numerisch [32, 33]	keine
$R_i$ ; $wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,022 1; 0,055 0	0,025 8; 0,062 0
$R_i$ ; $wR_2$ (alle Daten)	0,028 6; 0,056 4	0,033 2; 0,064 2
$\text{Goof} = S$	1,011	0,932
Min.; max. Restelektronendichte		
$\Delta\rho$ / e · pm <sup>-3</sup> · 10 <sup>-6</sup>	–0,524; 0,447	–0,866; 0,865
Verwendete Programme	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]

### 7.2.2.2 Strukturbeschreibung

Die komplexen Chloride  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$  mit  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}$  (Strukturtyp II) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14,  $Z = 4$ ). Da die Verbindungen miteinander isotyp sind, wurde somit auch eine zweite Modifikation von  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  synthetisiert, deren Struktur als Beispiel für diesen Strukturtyp beschrieben werden soll. In Abbildung 7.6 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur wiedergegeben.

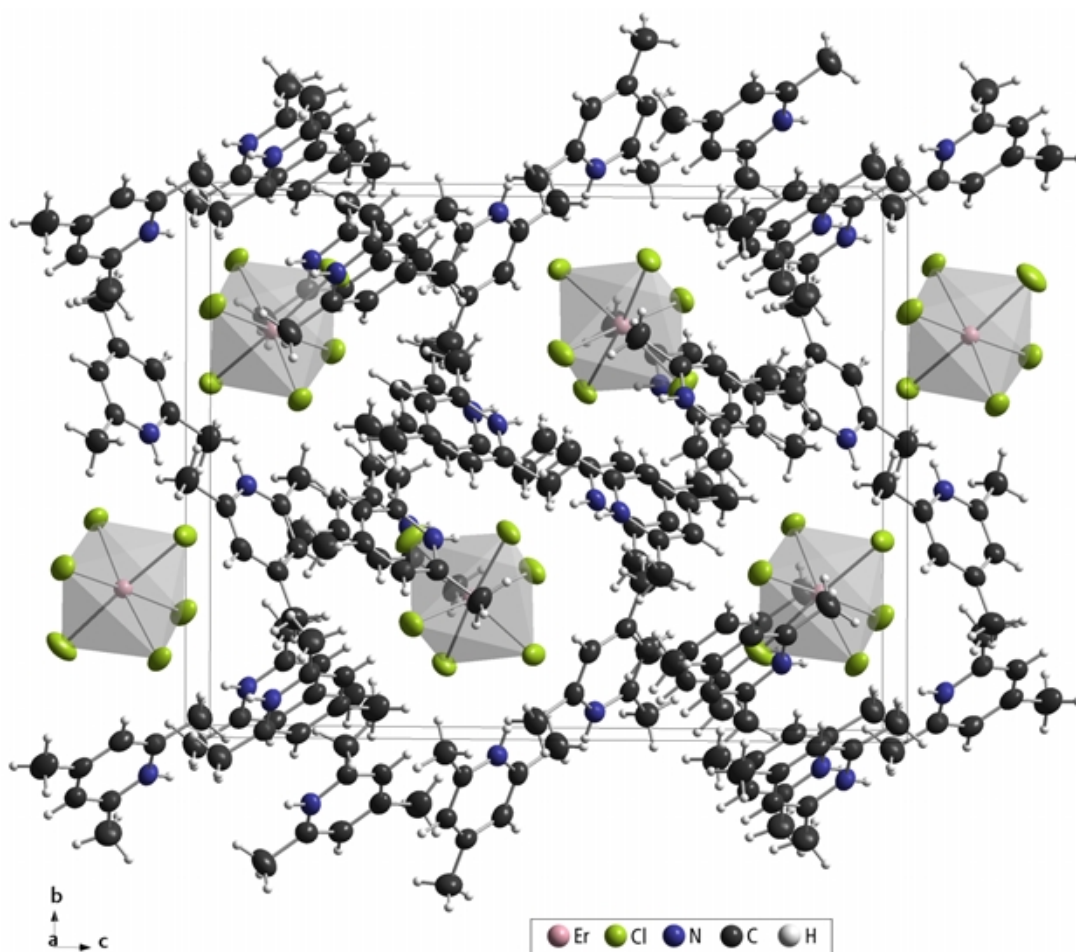


Abbildung 7.6 Elementarzelle von  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  (Strukturtyp II)

Das Erbiumkation wird von sechs Chloridionen in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben; die Zusammensetzung ist wie in Strukturtyp I  $[\text{ErCl}_6]^{3-}$ . Abbildung 7.7 zeigt das Koordinationspolyeder.

Die Bindungslängen variieren mit Er–Cl-Abständen von 259,37(9) bis 274,18(9) pm stärker als bei der ersten Modifikation (vgl. Tab. 7.8); auch die Bindungswinkel zeigen eine etwas größere Verzerrung des Oktaeders an. Hier findet sich mit einem Winkel  $\sphericalangle(\text{Cl3–Er–Cl1})$  von  $84,17(3)^\circ$  eine deutlichere Abweichung von  $90^\circ$  als bei Strukturtyp I, wo die größte Abweichung  $87,45(4)^\circ$  bei  $\sphericalangle(\text{Cl6–Er–Cl2})$  beträgt (vgl. Tab. 7.4).

Mit den in Tabelle 7.8 aufgeführten N–Cl-Abständen finden sich Beispiele für mögliche Wasserstoffbrückenbindungen.

Abbildung 7.8 zeigt die Anknüpfung der organischen Kationen an die komplex koordinierten Chloridionen – diese erfolgt weniger symmetrisch als im Strukturtyp I und bewirkt so die größere Verzerrung der  $[\text{ErCl}_6]^{3-}$ -Einheit.

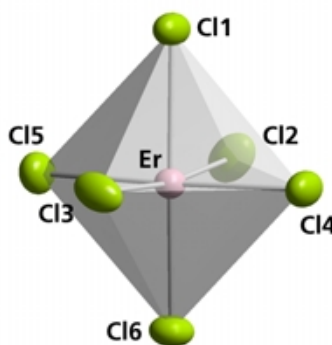


Abbildung 7.7 Umgebung des Erbiums in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  (Strukturtyp II)

Tabelle 7.8 Ausgewählte interatomare Abstände  $d$  und Bindungswinkel  $\alpha$  für  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  (Strukturtyp II)

Atome	$d$ / pm	Atome	$\alpha$ / $^\circ$
Er–Cl1	274,18(9)	Cl3–Er–Cl1	84,17(3)
Er–Cl2	259,55(10)	Cl4–Er–Cl1	86,85(3)
Er–Cl3	265,47(10)	Cl2–Er–Cl5	87,51(4)
Er–Cl4	261,13(12)	Cl5–Er–Cl3	88,76(4)
Er–Cl5	260,18(12)	Cl2–Er–Cl1	89,59(4)
Er–Cl6	259,37(9)	Cl6–Er–Cl4	89,93(3)
Er–Er <sup>a)</sup>	972(3)	Cl5–Er–Cl1	91,41(3)
		Cl2–Er–Cl4	91,6(4)
N1–Cl1	313(3)	Cl6–Er–Cl5	91,86(4)
N2–Cl1	316(3)	Cl4–Er–Cl3	91,94(4)
N3–Cl3	316,2(3)	Cl6–Er–Cl3	92,11(3)
		Cl6–Er–Cl2	94,33(4)
		Cl2–Er–Cl3	172,65(4)
		Cl6–Er–Cl1	174,99(3)
		Cl5–Er–Cl4	178,05(3)

Symmetrieoperation: a)  $1-x, 1-y, -z$



Die drei kristallographisch unterschiedlichen 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen zeigen nur zum Teil eine Stapelung nach Art eines „ $\pi$ -stackings“ [85, 86] (vgl. Abbildung 7.1). Die kleinsten Abstände („perpendicular distances“ [38]) der Ebenen, die durch je einen aromatischen Ring definiert sind, liegen bei 321,5 pm. Abbildung 7.9 zeigt die Stapelung der aromatischen Einheiten.

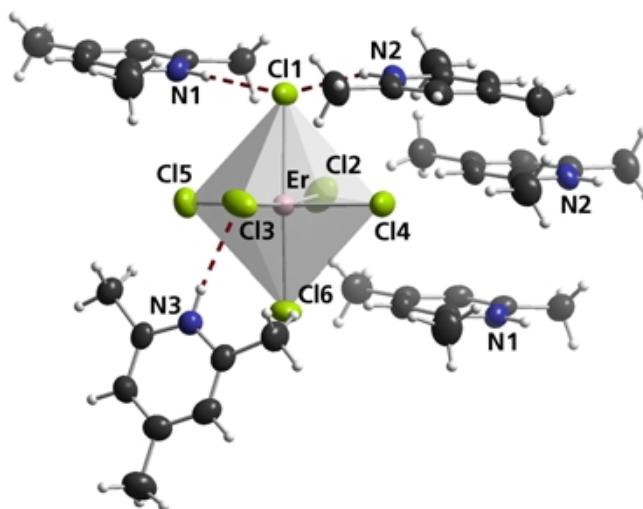


Abbildung 7.8 Anbindung der organischen Kationen in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  (Strukturtyp II)

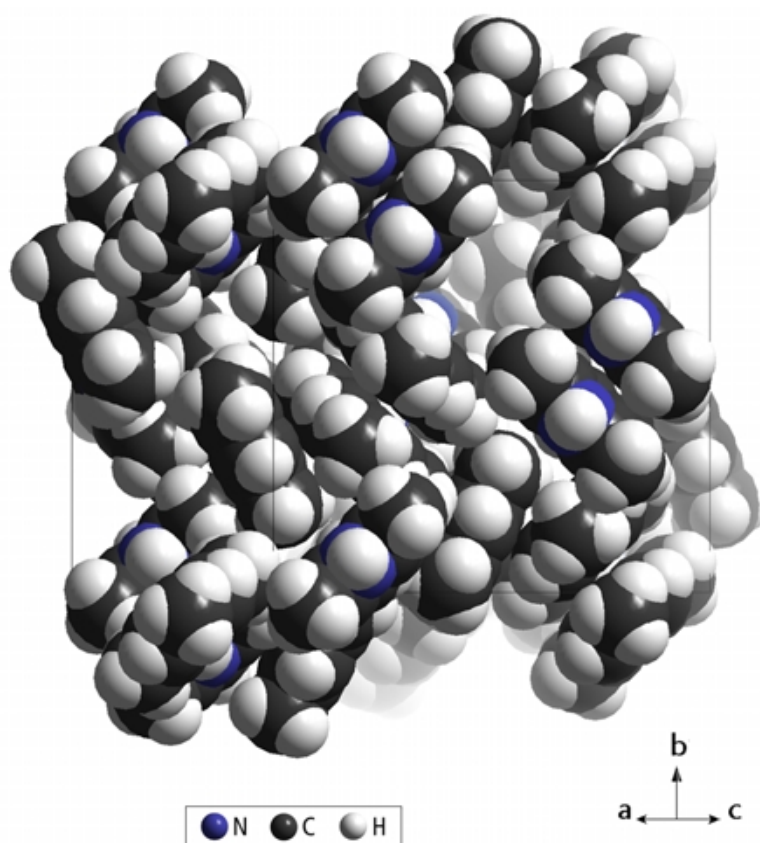


Abbildung 7.9 Packung der organischen Kationen in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  (Strukturtyp II)

7.2.3 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>4</sub>[LaCl<sub>6</sub>]Cl

## 7.2.3.1 Kristallstrukturanalyse

Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 7.9 wiedergegeben.

Tabelle 7.9 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>4</sub>[LaCl<sub>6</sub>]Cl (**12**)

Verbindung	12
Lanthanid	La
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i> , Nr. 14
Gitterparameter	
<i>a</i> / pm	1 059,8(2)
<i>b</i> / pm	1 702,7(3)
<i>c</i> / pm	1 138,1(3)
$\beta$ / °	102,67(3)
Zellvolumen / (pm <sup>3</sup> · 10 <sup>6</sup> )	2 003,7(7)
<i>Z</i>	2
Röntgenogr. Dichte / (g · cm <sup>-3</sup> )	1,452
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	1,559
Kristallabmessungen / mm <sup>3</sup>	0,296 × 0,370 × 0,370
Meßtemperatur / K	300(2)
Strahlungsart	Mo-K $_{\alpha 1}$ ( $\lambda = 71,073$ nm)
$\theta$ -Bereich / °	2,19 ≤ $\theta$ ≤ 26,09
<i>hkl</i> -Bereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Anzahl der gemessenen Reflexe	28 053
Anzahl der unabhängigen Reflexe	3 902
$R_{\text{int}}$	0,048 0
Anzahl verfeinerter Parameter	299
Absorptionskorrektur	keine
$R_1; wR_2$ [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,026 5; 0,059 7
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,042 9; 0,063 3
<i>Goof</i> = <i>S</i>	0,926
Min.; max. Restelektronendichte	
$\Delta\rho$ / e · pm <sup>-3</sup> · 10 <sup>-6</sup>	-0,655; 0,416
Verwendete Programme	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]

### 7.2.3.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14,  $Z = 4$ ). Ein Ausschnitt der Kristallstruktur mit einer Elementarzelle ist in Abbildung 7.10 gezeigt.

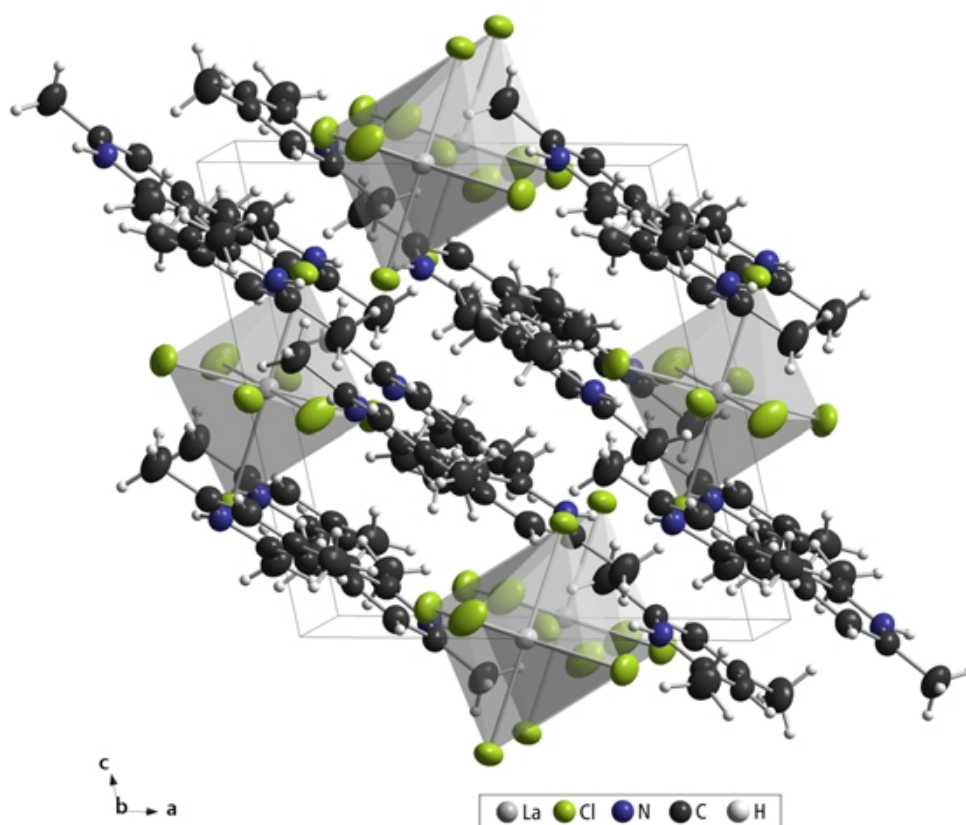


Abbildung 7.10 Elementarzelle von  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$

Das Lanthankation wird oktaedrisch von sechs Chloridionen umgeben. Abbildung 7.11 zeigt das Koordinationspolyeder  $[\text{LaCl}_6]^{3-}$ .

Die La–Cl–Abstände variieren nur wenig von 277,53(9) bis 284,54(11) pm; auch die Bindungswinkel deuten auf eine nur geringe Verzerrung des Koordinationspolyeders an.

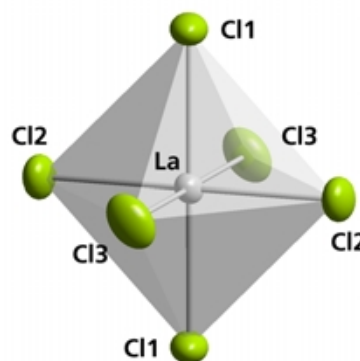


Abbildung 7.11 Oktaedrische Umgebung des Lanthans in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$

Mit einem Winkel  $\angle(\text{Cl2-La-Cl3})$  von  $88,22(3)^\circ$  findet sich die größte Abweichung vom idealen Oktaeder (vgl. Tab. 7.10).

Mit den in Tabelle 7.10 aufgeführten N-Cl-Abständen finden sich Beispiele für mögliche Wasserstoffbrückenbindungen. Abbildung 7.12 zeigt die Anbindung der komplex koordinierten Chloridionen.

Die oktaedrischen Einheiten sind über weitere Wasserstoffbrückenbindungen zu einem freien Chloridion (Cl4) zu Ketten verknüpft (Abb. 7.13).

In Abbildung 7.14 ist die Restelektronendichte\* in der durch die Positionen Cl4, N1 und N2 definierten Ebene wiedergegeben (vergl. Abb. 7.13).

Betrachtet man die Verteilung der Restelektronendichte an den Stickstoffatomen, so zeigt sich trotz ähnlicher N-Cl-Abstände, etwa ausgehend von der Position N2 zu den Chloridionen Cl1 und Cl4, ein nur gering ausgeprägter bifurkaler Charakter der N-H...Cl-Brücke.

Tabelle 7.10 Ausgewählte interatomare Abstände  $d$  und Bindungswinkel  $\alpha$  für  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$

Atome	$d / \text{pm}$	Atome	$\alpha / ^\circ$
La-Cl1	284,54(11)	Cl2-La-Cl3	88,22(3)
La-Cl1 <sup>a)</sup>	284,54(11)	Cl3-La-Cl1	89,61(3)
La-Cl2	277,53(9)	Cl2-La-Cl1	89,72(3)
La-Cl2 <sup>a)</sup>	277,53(9)	Cl2-La-Cl1	90,28(3)
La-Cl3	277,96(10)	Cl3-La-Cl1	90,39(3)
La-Cl3 <sup>a)</sup>	277,96(10)	Cl2-La-Cl3	91,78(3)
La-La <sup>b)</sup>	1059,8(2)	Cl1-La-Cl1 <sup>a)</sup>	180
		Cl3-La-Cl3 <sup>a)</sup>	180(5)
N1-Cl4 <sup>c)</sup>	310,5(4)	Cl2-La-Cl2 <sup>a)</sup>	180(4)
N2-Cl1 <sup>a)</sup>	322,8(2)		
N2-Cl4 <sup>c)</sup>	324(2)		

Symmetrieoperationen: a)  $1-x, -y, -z$   
 b)  $-1+x, y, z$   
 c)  $1+x, y, z$

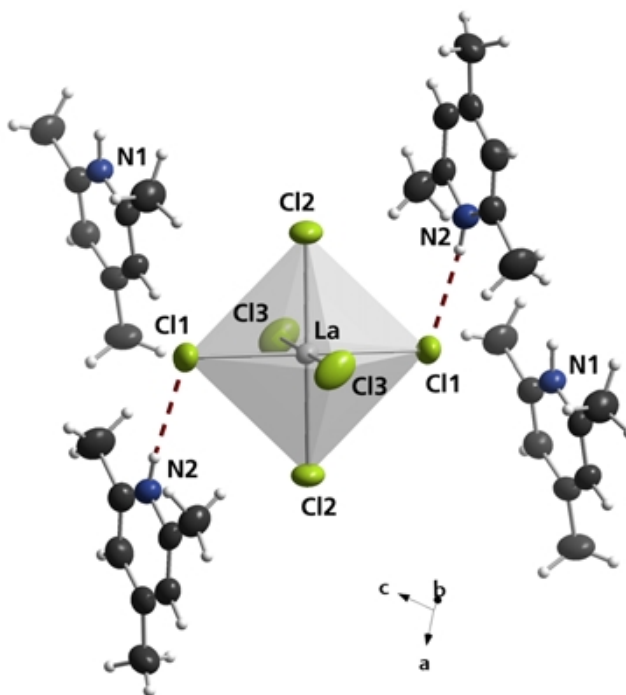


Abbildung 7.12 Anbindung der organischen Kationen in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$

\* Vor der Berechnung der Restelektronendichte [37] wurden die an ein Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatome entfernt.

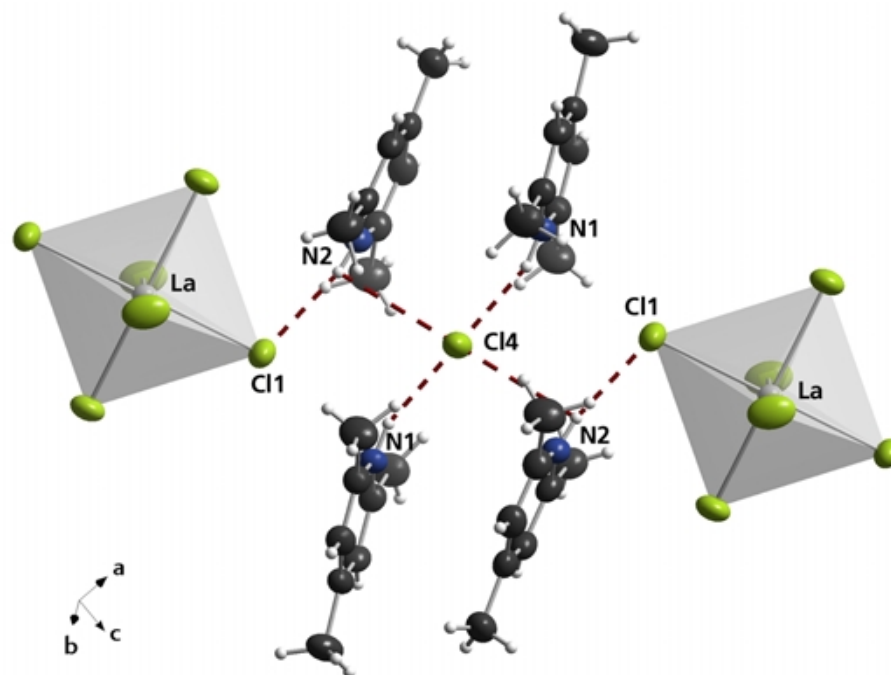


Abbildung 7.13 Umgebung des freien Chloridions in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$

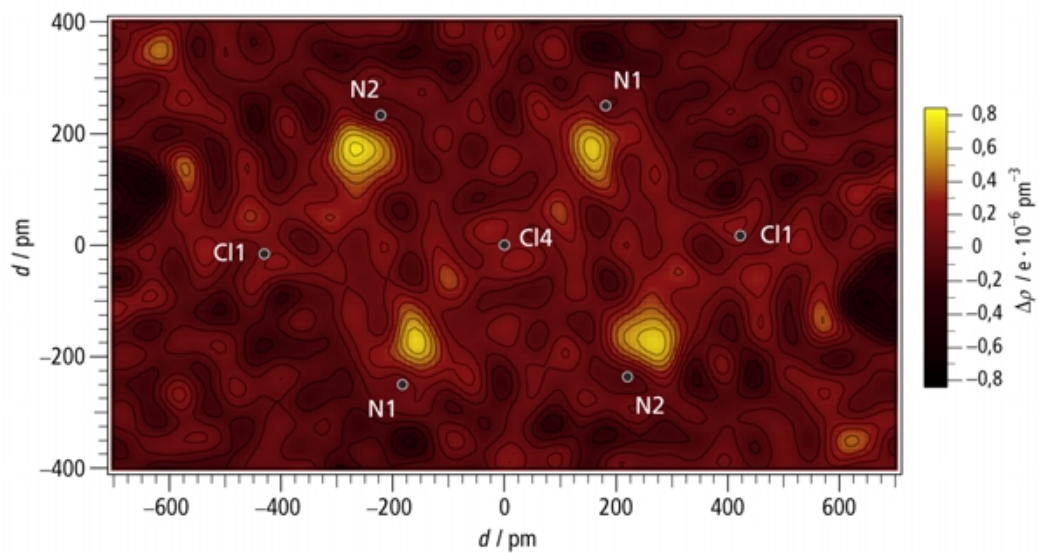


Abbildung 7.14 Restelektronendichte um Cl4 in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$

Die 2,4,6-Trimethylpyridiniumeinheiten bilden eine Staffelung nahezu paralleler  $\pi$ -Systeme aus. Die kleinsten Abstände („perpendicular distances“ [38]) der Ebenen, die durch je einen aromatischen Ring definiert sind, liegen bei 269,2 pm. Abbildung 7.15 zeigt dieses Packungsmotiv.

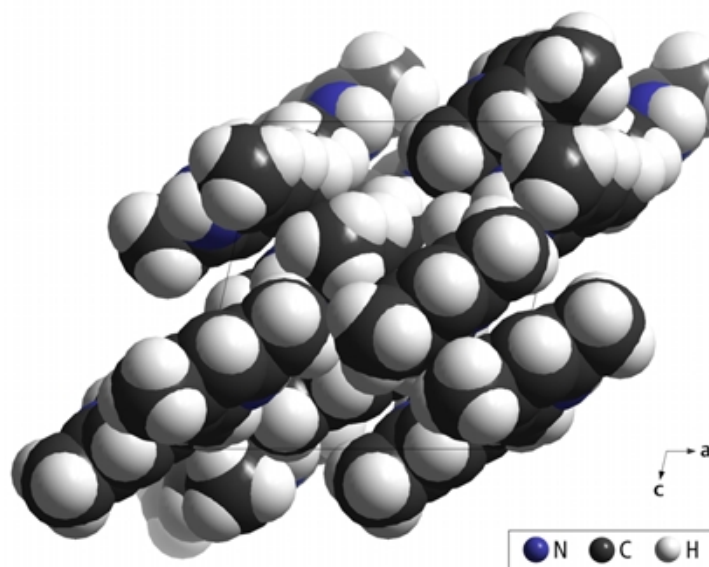


Abbildung 7.15 Packung der organischen Kationen in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$

7.2.4 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[LnCl<sub>6</sub>][LnCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>,  
Ln = Er, Yb

7.2.4.1 Kristallstrukturanalyse

Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 7.11 zusammengefaßt.

Tabelle 7.11 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
(2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[LnCl<sub>6</sub>][LnCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, Ln = Er (**13**) bzw. Yb (**14**)

Verbindung	13	14
Lanthanid	Er	Yb
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/a</i> , Nr. 14	<i>P2<sub>1</sub>/a</i> , Nr. 14
Gitterparameter		
<i>a</i> / pm	1 704,5(3)	1 707,0(3)
<i>b</i> / pm	1 696,7(2)	1 689,3(2)
<i>c</i> / pm	1 798,5(4)	1 801,0(3)
$\beta$ / °	90,76(3)	90,678(18)
Zellvolumen / (pm <sup>3</sup> · 10 <sup>6</sup> )	5 201,3(17)	5 193,0(13)
<i>Z</i>	2	2
Röntgenogr. Dichte / (g · cm <sup>-3</sup> )	1,554	1,567
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	2,932	3,214
Kristallabmessungen / mm <sup>3</sup>	0,333 × 0,333 × 0,296	0,222 × 0,278 × 0,278
Meßtemperatur / K	293(2)	293(2)
Strahlungsart	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)
$\theta$ -Bereich / °	2,03 ≤ $\theta$ ≤ 26,11	2,03 ≤ $\theta$ ≤ 26,16
<i>hkl</i> -Bereich	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Anzahl der gemessenen Reflexe	58 419	48 715
Anzahl der unabhängigen Reflexe	10 226	10 204
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,061 5	0,066 0
Anzahl verfeinerter Parameter	542	542
Absorptionskorrektur	keine	keine
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,025 8; 0,047 7	0,027 4; 0,048 9
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,051 2; 0,051 1	0,060 4; 0,053 6
<i>Goof</i> = <i>S</i>	0,798	0,765
Min.; max. Restelektronendichte		
$\Delta\rho$ / e · pm <sup>-3</sup> · 10 <sup>-6</sup>	-0,669; 0,764	-1,387; 0,378
Verwendete Programme	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]

### 7.2.4.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindungen  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{LnCl}_6][\text{LnCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$  mit  $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$  kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/a$  (Nr. 14,  $Z = 2$ ). Die Verbindungen sind miteinander isotyp. Die Erbiumverbindung wird im folgenden als Beispiel für diesen Strukturtyp beschrieben.

In Abbildung 7.16 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur wiedergegeben.

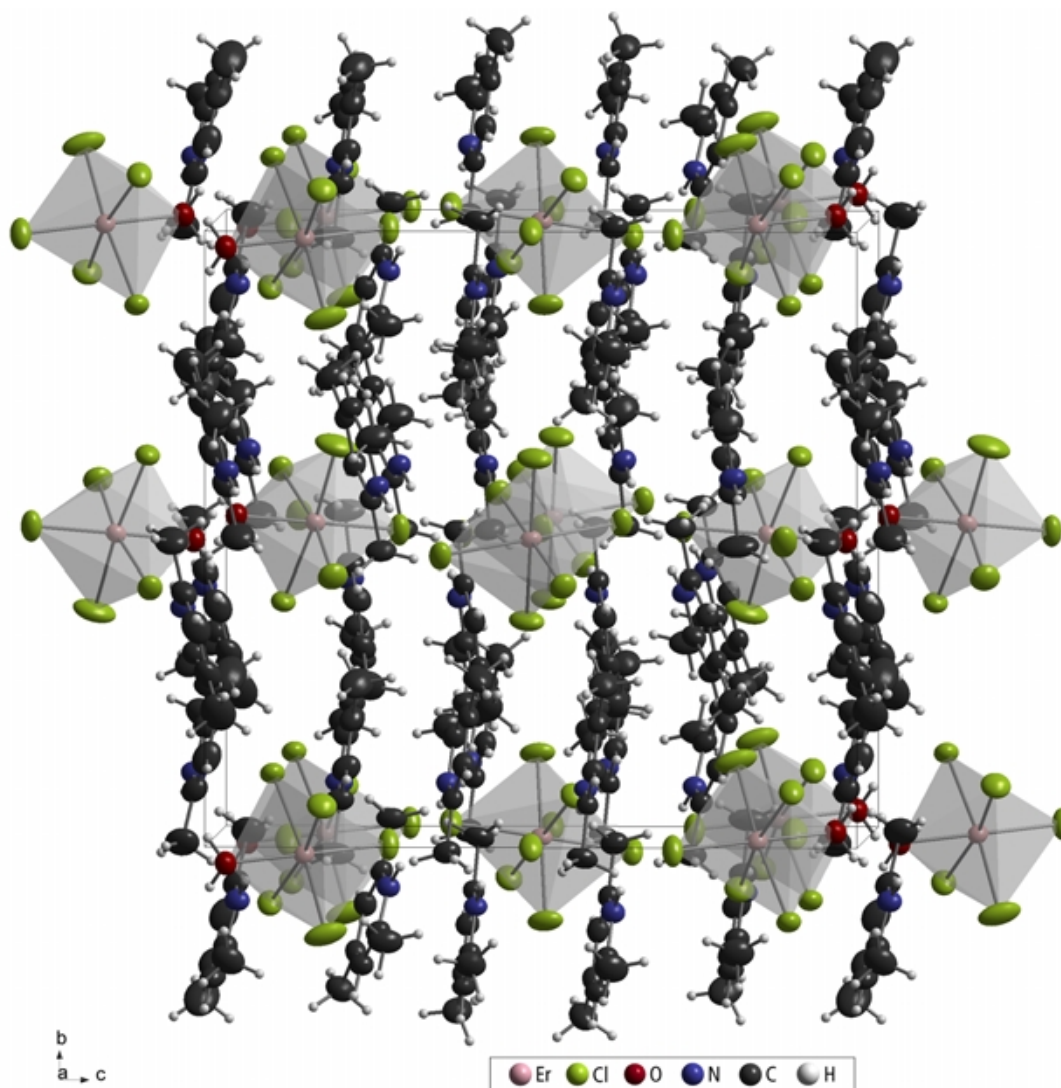


Abbildung 7.16 Elementarzelle von  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$

Die Anionenteilstruktur wird aus isolierten Chloridionen und den beiden oktaedrischen Koordinationspolyedern der Zusammensetzung  $[\text{ErCl}_6]^{3-}$  und  $[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  aufgebaut (Abb. 7.17).



Die Erbiumionen sind durch Chloridionen im Abstand von 256,35 bis 267,69 pm sowie durch das Sauerstoffatom des Wassermoleküls mit einem Abstand von 232,1 pm koordiniert, dabei zeigt sich eine relativ starke Verzerrung der Koordinationsfigur um Er2. Je zwei dieser Polyeder werden über Wasserstoffbrückenbindungen zu Paaren mit einem relativ geringen Er–Er-Abstand von 567 pm verknüpft (vgl. Tab. 7.12).

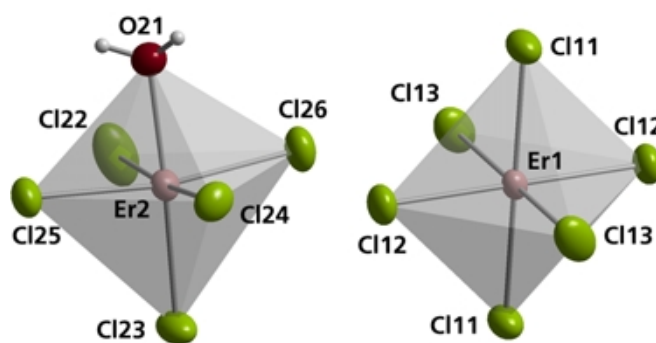


Abbildung 7.17 Oktaedrische Umgebung beider Erbiumlagen in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$

Tabelle 7.12 Ausgewählte interatomare Abstände  $d$  und Bindungswinkel  $\alpha$  für  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$

Atome	$d$ / pm	Atome	$d$ / pm	Atome	$\alpha$ / °	Atome	$\alpha$ / °
Er1–Cl11	267,69(12)	Er2–Er2 <sup>a)</sup>	567(3)	Cl12–Er1–Cl11	88,61(4)	O21–Er2–Cl25	83,54(7)
Er1–Cl11 <sup>a)</sup>	267,69(12)	Er1–Er2	1016(13)	Cl13–Er1–Cl11	89,12(4)	O21–Er2–Cl24	86,14(7)
Er1–Cl12	260,6(10)	Er1–Er1 <sup>b)</sup>	1202,5(1)	Cl12–Er1–Cl13	89,22(4)	O21–Er2–Cl26	86,47(7)
Er1–Cl12 <sup>a)</sup>	260,6(10)			Cl12–Er1–Cl13	90,78(4)	O21–Er2–Cl22	87,87(8)
Er1–Cl13	261,06(10)	N1–Cl11	320(3)	Cl13–Er1–Cl11	90,88(4)	Cl26–Er2–Cl24	88,7(4)
Er1–Cl13 <sup>a)</sup>	261,06(10)	N2–Cl2 <sup>a)</sup>	311(3)	Cl12–Er1–Cl11	91,39(4)	Cl25–Er2–Cl24	89,15(4)
		N3–Cl2	307(3)	Cl11–Er1–Cl11 <sup>a)</sup>	180	Cl22–Er2–Cl25	90,06(4)
Er2–O21	232,1(3)	N4–Cl1	321(3)	Cl12–Er1–Cl12 <sup>a)</sup>	180(4)	Cl22–Er2–Cl26	91,05(4)
Er2–Cl22	256,35(11)	N4–Cl23	324(3)	Cl13–Er1–Cl13 <sup>a)</sup>	180	Cl23–Er2–Cl24	91,55(4)
Er2–Cl23	258,94(11)	N5–Cl1	316(3)			Cl23–Er2–Cl25	92,74(4)
Er2–Cl24	264,62(9)	N5–Cl23 <sup>c)</sup>	327(3)			Cl22–Er2–Cl23	94,42(5)
Er2–Cl25	262,48(10)	O21–Cl24 <sup>b)</sup>	313(2)			Cl26–Er2–Cl23	97,18(4)
Er2–Cl26	258,18(10)	O21–Cl25 <sup>b)</sup>	310,9(3)			Cl26–Er2–Cl25	169,9(4)

Symmetrieeoperationen: a)  $-x, 1-y, 1-z$  b)  $1-x, 1-y, -z$  c)  $1-x, 1-y, 1-z$

Die Struktur enthält zwei kristallographisch verschiedene freie Chloridionen, die sich in der Art der Anbindung an benachbarte Ionen unterscheiden. Mit der fast quadratisch planaren Umgebung des Cl1 (Abb. 7.18) tritt ein Packungsmotiv auf, das an die Umgebung des Cl4 in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$  (vgl. Abb. 7.13) erinnert.

Die Restelektronendichteverteilung in einer von den Lagen der Atome Cl23, Cl1, N4 und N5 festgelegten Ebene (Abb. 7.19)\* deutet auf einen bifurkalen Charakter der Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von dem Proton des Stickstoffatoms N5 hin.

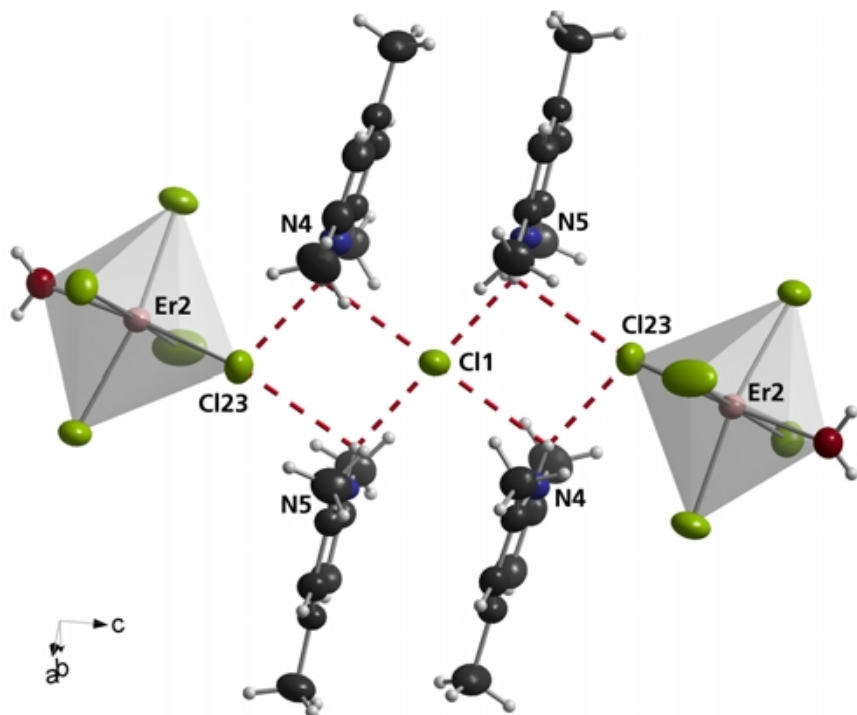


Abbildung 7.18 Umgebung von Cl1 in (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[ErCl<sub>6</sub>][ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>

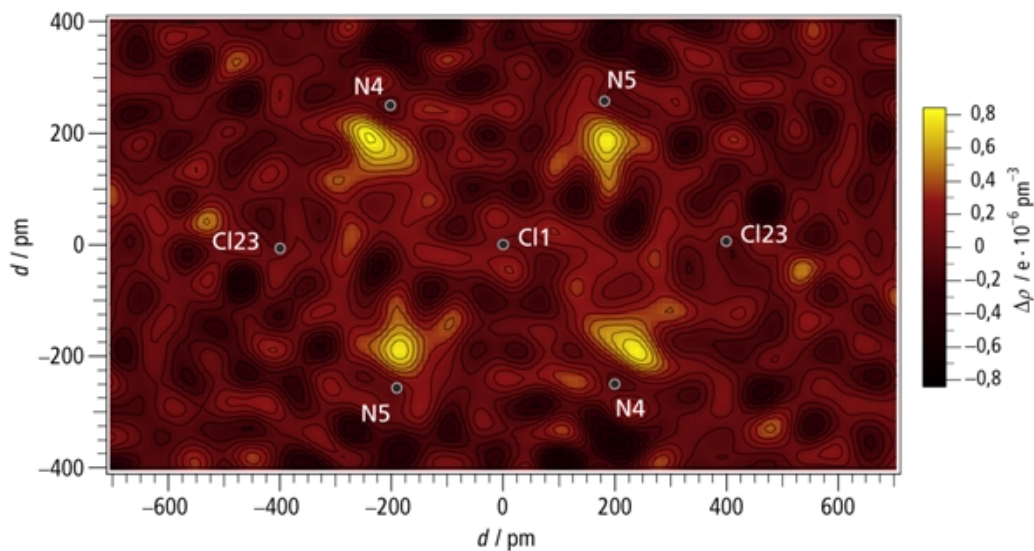


Abbildung 7.19 Restelektronendichte um Cl1 in (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[ErCl<sub>6</sub>][ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>

\* Vor der Berechnung der Restelektronendichte [37] wurden die an ein Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatome entfernt.

Die Umgebung von Cl2 (Abb. 7.20) zeigt dagegen eine deutlichere Ausrichtung der Protonen der Stickstoffatome zu je einem Chloridion. Abbildung 7.21 zeigt die Restelextronendichteverteilung\*\* um Cl11 und Cl2.

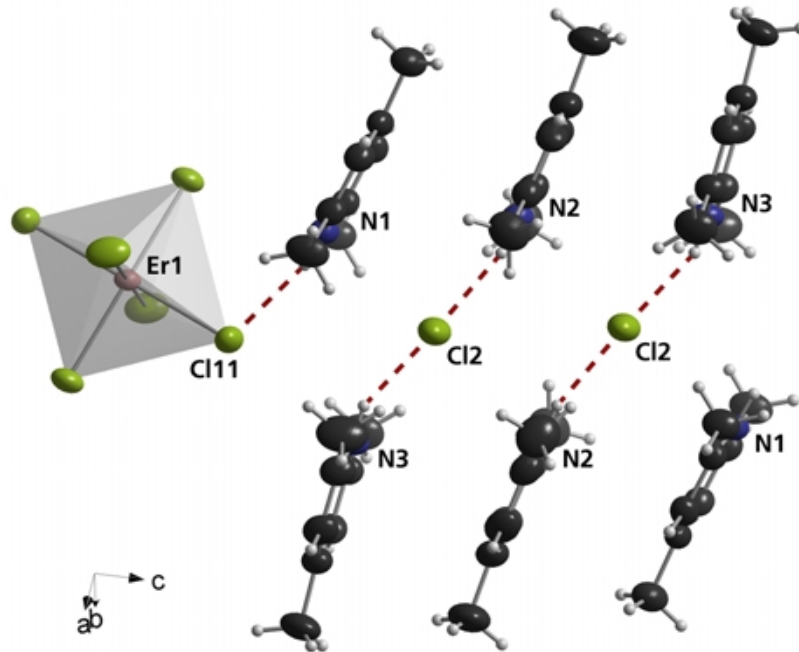


Abbildung 7.20 Umgebung von Cl2 in (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[ErCl<sub>6</sub>][ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>

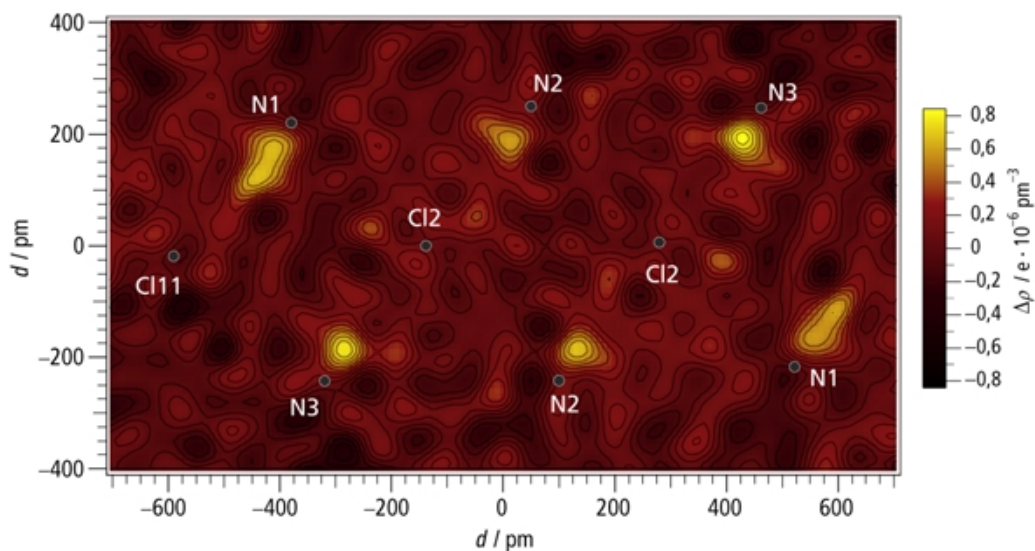


Abbildung 7.21 Restelextronendichte um Cl2 in (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[ErCl<sub>6</sub>][ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>

\*\* Siehe Fußnote auf S. 62.

Die oktaedrischen Einheiten bilden damit zusammen mit den organischen 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen und den isolierten Chloridionen Stränge, die sich parallel  $[001]$  erstrecken (Abb. 7.22).

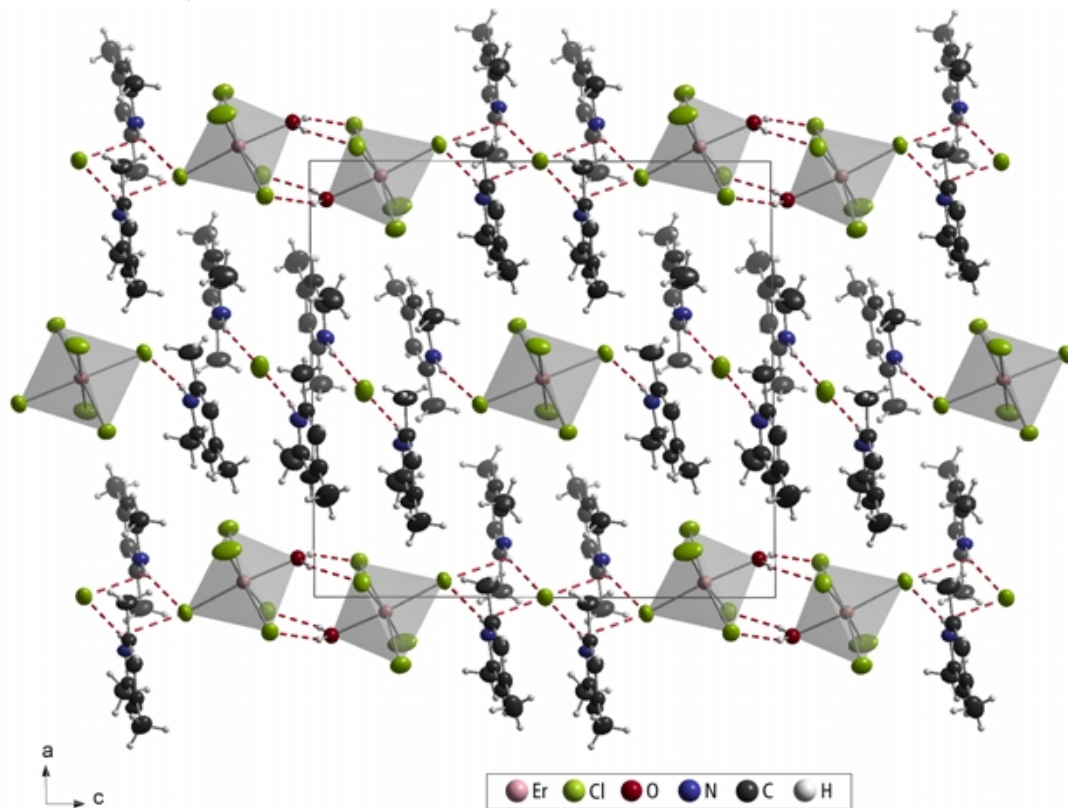


Abbildung 7.22 Verknüpfung der kationischen und anionischen Teilstruktur in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$

In der Struktur finden sich Beispiele für eine parallele Anordnung von  $\pi$ -Systemen (der kürzeste Abstand zweier Ebenen beträgt hier  $350,6\text{ pm}$ ). Insgesamt ist die Stapelung weniger einheitlich als in der Verbindung  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$  (Abb. 7.15). Dies hängt möglicherweise mit dem weniger einheitlichen Aufbau der anionischen Teilstruktur zusammen.

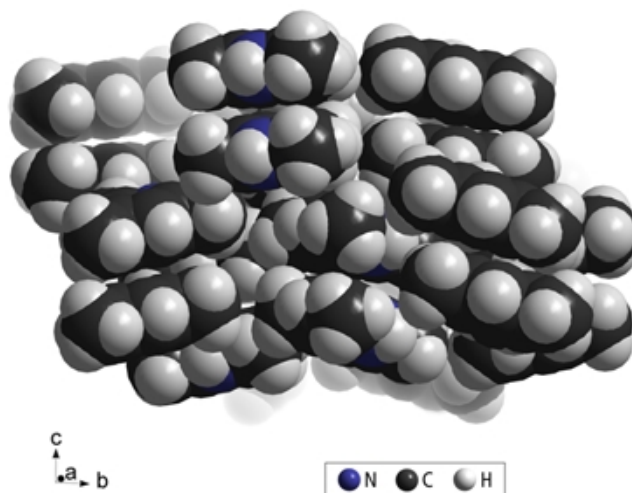


Abbildung 7.23 Packung der organischen Kationen in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$

7.2.5 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LnCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl,  
Ln = Er, Lu

7.2.5.1 Kristallstrukturanalyse

Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 7.13 wiedergegeben.

Tabelle 7.13 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
(2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LnCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl, Ln = Er (**15**) bzw. Lu (**16**)

Verbindung	15	16
Lanthanid	Er	Lu
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i> , Nr. 14	<i>P2<sub>1</sub>/n</i> , Nr. 14
Gitterparameter		
<i>a</i> / pm	1 362,6(4)	1 357,4(3)
<i>b</i> / pm	1 707,4(3)	1 706,2(4)
<i>c</i> / pm	1 470,8(4)	1 466,3(3)
$\beta$ / °	105,73(3)	105,56(2)
Zellvolumen / (pm <sup>3</sup> · 10 <sup>6</sup> )	3 293,5(14)	3 271,4(12)
<i>Z</i>	4	4
Röntgenogr. Dichte / (g · cm <sup>-3</sup> )	1,542	1,568
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	3,056	3,529
Kristallabmessungen / mm <sup>3</sup>	0,204 × 0,352 × 0,204	0,296 × 0,407 × 0,518
Meßtemperatur / K	300(2)	300(2)
Strahlungsart	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)
$\theta$ -Bereich / °	2,17 ≤ $\theta$ ≤ 26,06	2,17 ≤ $\theta$ ≤ 26,01
<i>hkl</i> -Bereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Anzahl der gemessenen Reflexe	46 301	45 950
Anzahl der unabhängigen Reflexe	6 155	6 042
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0635	0,1026
<i>R</i> <sub>int</sub> nach Absorptionskorrektur	0,0619	0,0896
Anzahl der verfeinerten Parameter	334	334
Absorptionskorrektur	numerisch [32, 33]	numerisch [32, 33]
<i>R</i> <sub><i>i</i></sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0292; 0,0614	0,0332; 0,0780
<i>R</i> <sub><i>i</i></sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0518; 0,0651	0,0485; 0,0852
<i>Goof</i> = <i>S</i>	0,840	0,935
Min.; max. Restelektronendichte		
$\Delta\rho$ / e · pm <sup>-3</sup> · 10 <sup>-6</sup>	-0,661; 0,610	-1,130; 1,042
Verwendete Programme	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]

### 7.2.5.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindungen (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LnCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl (Ln = Er, Lu) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14,  $Z = 4$ ). Der Strukturtyp beider miteinander isomeren Verbindungen wird anhand von (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl vorgestellt.

Abbildung 7.24 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur.

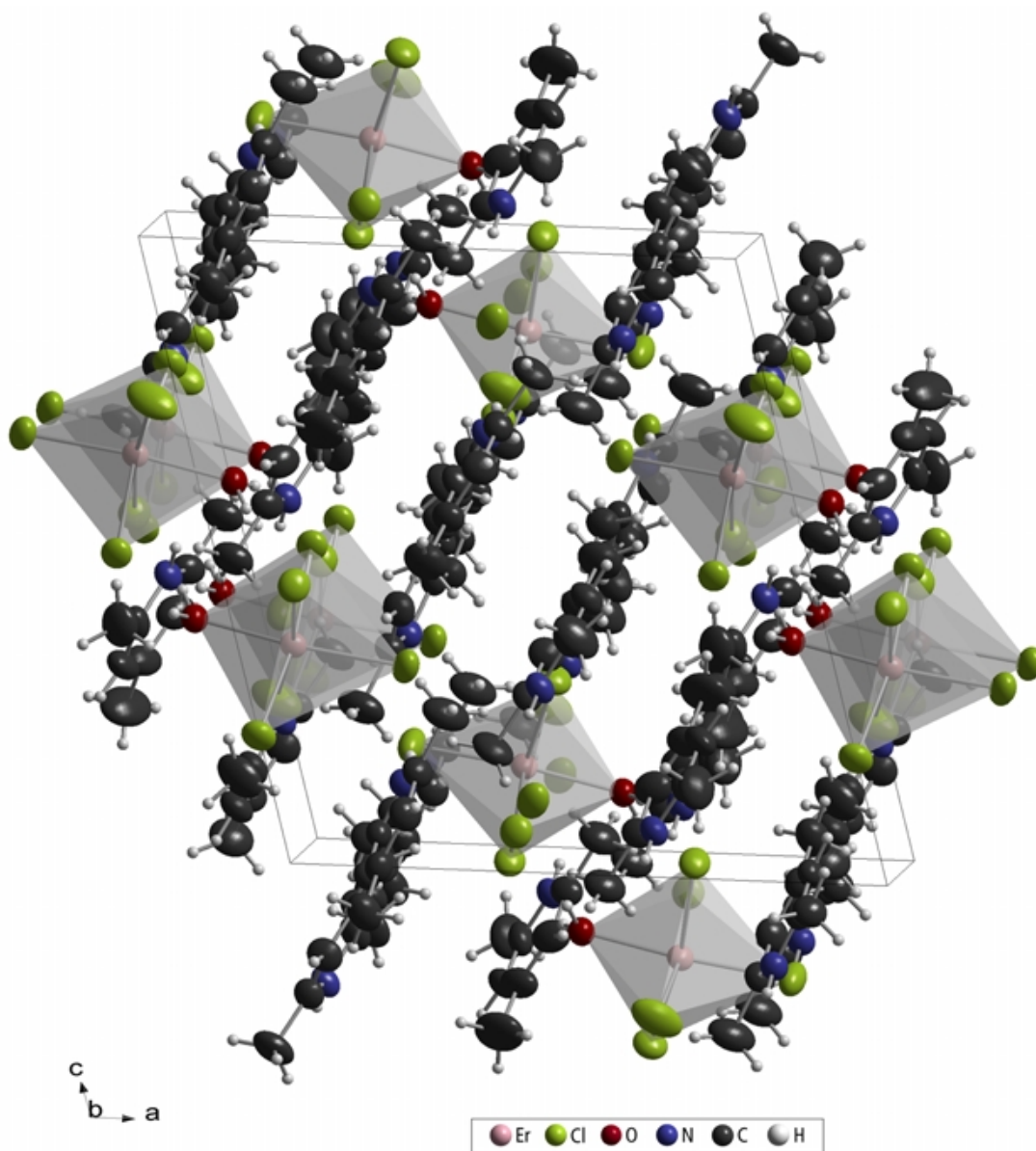


Abbildung 7.24 Elementarzelle von (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl

Das Erbiumion ist verzerrt oktaedrisch von fünf Chloridionen und einem Wassermolekül umgeben. Abbildung 7.11 zeigt die  $[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Einheit.

Die Er–Cl-Abstände variieren von 256,44 bis 264,84 pm; das Sauerstoffatom wird im Abstand von 233,3 pm koordiniert. Auch die Bindungswinkel deuten auf eine leichte Verzerrung der Koordinationsfigur hin. Es finden sich O–Cl bzw. N–Cl-Abstände, die auf mögliche Wasserstoffbrückenbindungen hinweisen. Tabelle 7.14 faßt ausgewählte geometrische Details des Polyeders zusammen.

Die Struktur enthält isolierte Chloridionen, die über Wasserstoffbrückenbindungen mit zwei organischen Kationen verbunden sind. Abbildung 7.26 zeigt die Anknüpfung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumionen an freie sowie koordinierte Chloridionen.

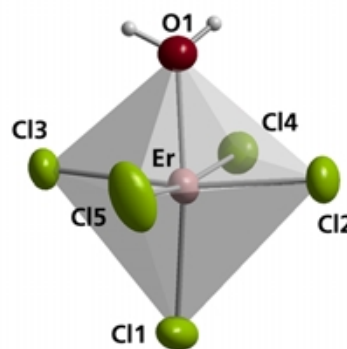


Abbildung 7.25 Oktaedrische Umgebung des Erbiums in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$

Tabelle 7.14 Ausgewählte interatomare Abstände  $d$  und Bindungswinkel  $\alpha$  für  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$

Atome	$d$ / pm	Atome	$\alpha$ / °
Er–O1	233,3(3)	O1–Er–Cl3	84,09(9)
Er–Cl1	260,92(13)	O1–Er–Cl5	85,34(10)
Er–Cl2	258,49(13)	O1–Er–Cl4	86,46(9)
Er–Cl3	262,64(12)	O1–Er–Cl2	87,24(9)
Er–Cl4	264,84(13)	Cl2–Er–Cl4	87,77(5)
Er–Cl5	256,44(15)	Cl3–Er–Cl4	89,22(4)
Er–Er <sup>a)</sup>	566(6)	Cl1–Er–Cl3	90,51(4)
Er–Er <sup>b)</sup>	997(8)	Cl5–Er–Cl3	90,83(5)
		Cl5–Er–Cl2	90,93(5)
O1–Cl3 <sup>a)</sup>	309(2)	Cl1–Er–Cl4	94,1(5)
O1–Cl4 <sup>a)</sup>	314(2)	Cl5–Er–Cl1	94,15(6)
N1–Cl6	309(2)	Cl2–Er–Cl1	98,18(5)
N2–Cl1	323(2)	Cl2–Er–Cl3	170,99(4)
N3–Cl6	313(2)	Cl5–Er–Cl4	171,75(5)
		O1–Er–Cl1	174,57(9)

Symmetrioperationen: a)  $-x, -y, 1-z$

b)  $-x, -y, -z$

Die entsprechende Restelektronendichteverteilung\* in der durch die Positionen von Cl1, Cl6, N1, N2 und N3 festgelegten Ebene (Abb. 7.27) deutet auf die nahezu lineare Anbindung zweier organischer Einheiten an ein freies Chloridion hin. Auch die N–Cl-Abstände sprechen gegen das Vorliegen gegabelter Wasserstoffbrückenbindungen.

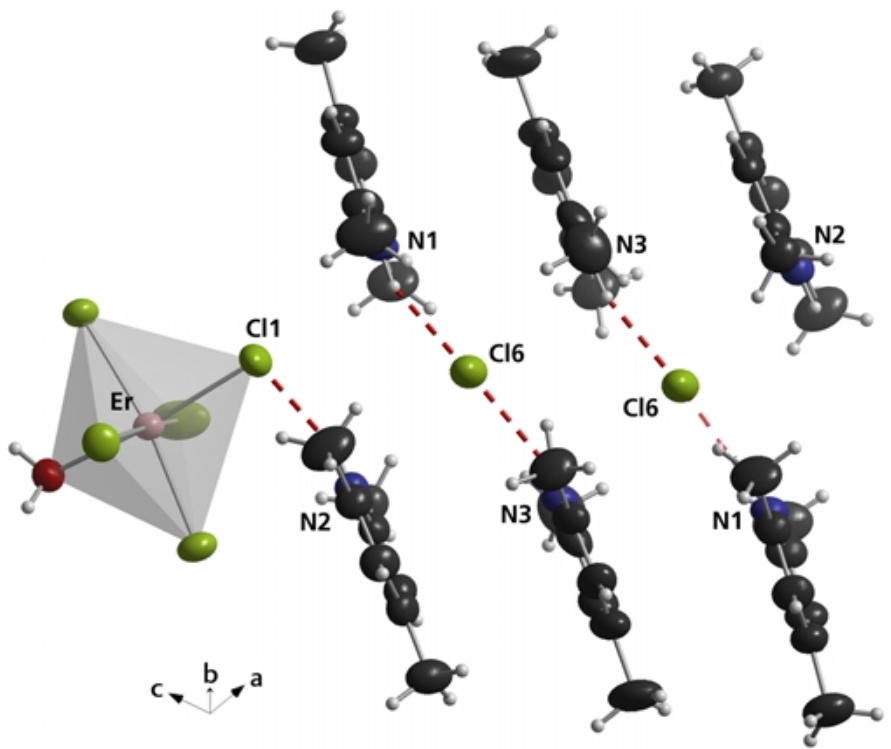


Abbildung 7.26 Umgebung von Cl6 in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$

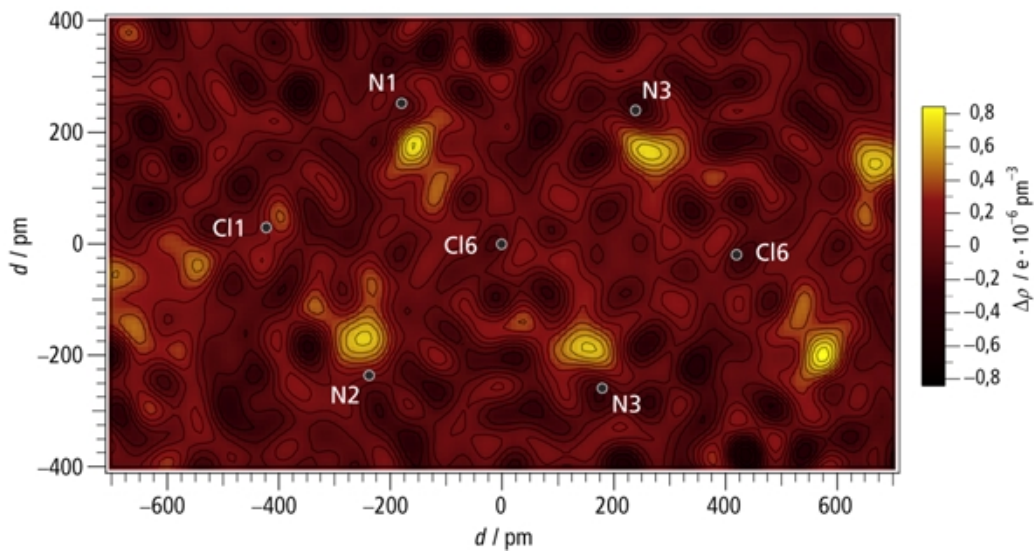


Abbildung 7.27 Restelektronendichte um Cl6 in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$

\* Vor der Berechnung der Restelektronendichte [37] wurden die an ein Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatome entfernt.



Die oktaedrischen Einheiten werden über Wasserstoffbrückenbindungen zu Paaren verknüpft (Abb. 7.28). Daraus resultiert ein relativ geringer Er–Er-Abstand von 566 pm.

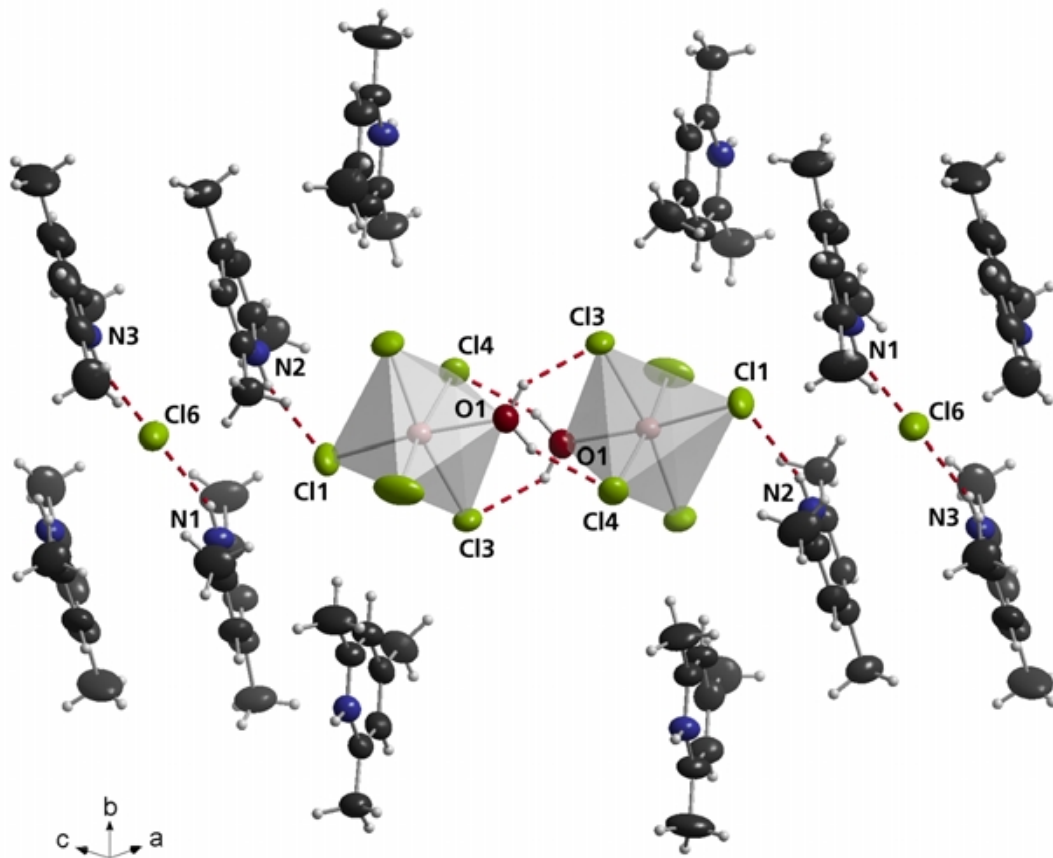


Abbildung 7.28 Verknüpfung der oktaedrischen Einheiten und Anbindung der organischen Kationen in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$

In der organischen Teilstruktur findet sich das Packungsmotiv des „ $\pi$ -stackings“ [85, 86] (vgl. Abb. 7.29). Der kürzeste Abstand zweier benachbarter Ebenen durch einzelne  $\pi$ -Systeme beträgt hier 364,8 pm.

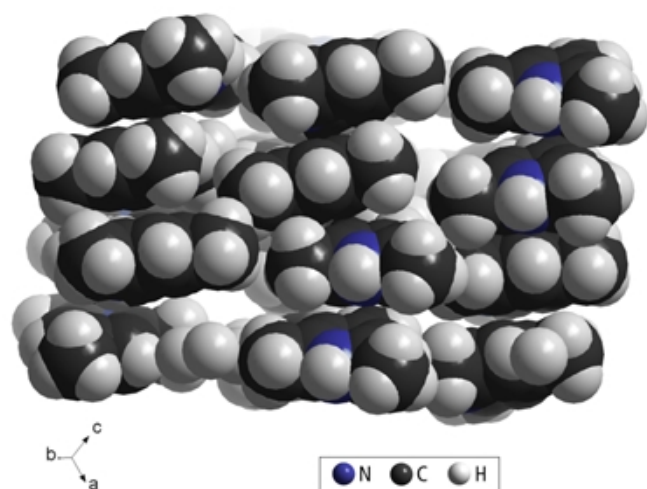


Abbildung 7.29 Packung der organischen Kationen in  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$

### 7.3 Verbindungen des 3,5-Dimethylpyridiniums

#### 7.3.1 (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>2</sub>[LnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl, Ln = La, Pr

##### 7.3.1.1 Kristallstrukturanalyse

Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 7.15 wiedergegeben.

Tabelle 7.15 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>2</sub>[LnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl, Ln = La (**17**) bzw. Pr (**18**)

Verbindung	17	18
Lanthanid	La	Pr
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ , Nr. 2	$P\bar{1}$ , Nr. 2
Gitterparameter		
<i>a</i> / pm	883,1(2)	876,6(2)
<i>b</i> / pm	1183,7(3)	1182,0(3)
<i>c</i> / pm	1246,8(3)	1240,9(3)
$\alpha$ / °	69,60(3)	69,68(3)
$\beta$ / °	72,66(3)	72,73(3)
$\gamma$ / °	69,10(3)	69,16(3)
Zellvolumen / (pm <sup>3</sup> · 10 <sup>6</sup> )	1118,5(5)	1104,6(5)
<i>Z</i>	2	2
Röntgenogr. Dichte / (g · cm <sup>-3</sup> )	1,688	1,715
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	2,516	2,819
Kristallabmessungen / mm <sup>3</sup>	0,241 × 0,130 × 0,093	0,444 × 0,204 × 0,130
Meßtemperatur / K	300(2)	300(2)
Strahlungsart	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)
$\theta$ -Bereich / °	2,23 ≤ $\theta$ ≤ 26,10	2,24 ≤ $\theta$ ≤ 25,99
<i>hkl</i> -Bereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Anzahl der gemessenen Reflexe	16018	15656
Anzahl der unabhängigen Reflexe	4091	4002
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0416	0,0383
Anzahl der verfeinerten Parameter	238	238
Absorptionskorrektur	keine	keine
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,0273; 0,0617	0,0275; 0,0692
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0375; 0,0643	0,0314; 0,0704
<i>Goof</i> = <i>S</i>	0,963	1,016
Min.; max. Restelektronendichte		
$\Delta\rho$ / e · pm <sup>-3</sup> · 10 <sup>-6</sup>	-0,941; 0,646	-1,680; 1,126
Verwendete Programme	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]

### 7.3.1.2 Strukturbeschreibung

Die komplexen Chloride  $(3,5\text{-Dimethylpyridinium})_2[\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) kristallisieren triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 14,  $Z = 2$ ). Die Verbindungen sind miteinander isotyp. Die Lanthanverbindung wird im folgenden als Beispiel für diesen Strukturtyp beschrieben.

Abbildung 7.30 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur

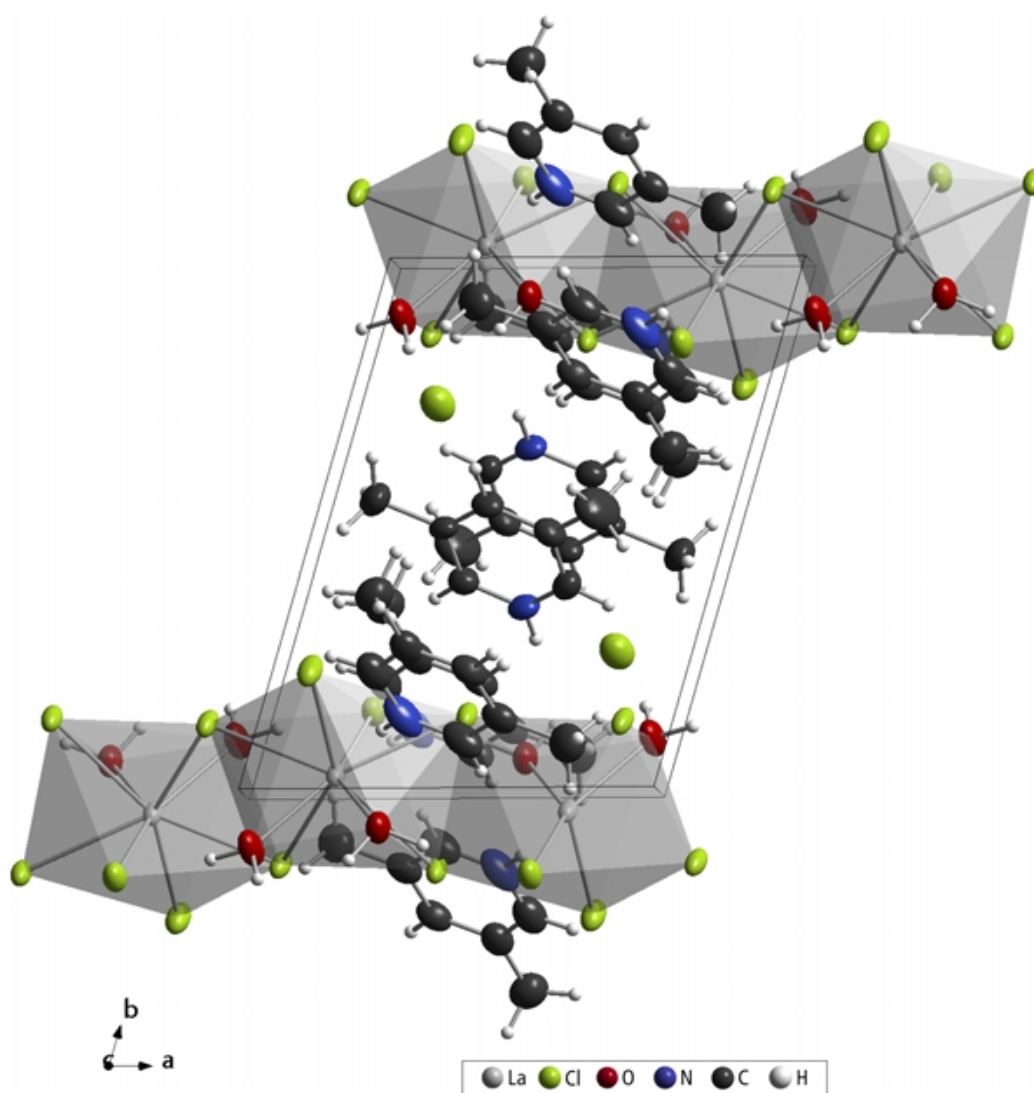


Abbildung 7.30 Elementarzelle von  $(3,5\text{-Dimethylpyridinium})_2[\text{LaCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$

Die Koordinationsfigur um das Lanthanion stellt ein verzerrtes\* Trigondodekaeder dar (vgl. Abb. 7.31).

In Tabelle 7.16 sind ausgewählte Abstände, auch für mögliche Wasserstoffbrückenbindungen bei Abständen zwischen Donor und Akzeptor unter 335 pm, sowie Winkel aufgeführt.

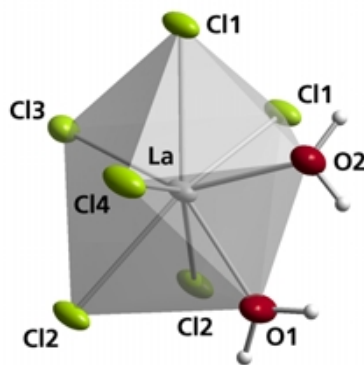


Abbildung 7.31 Koordinationspolyeder um Lanthan in  $(3,5\text{-Dimethylpyridinium})_2[\text{LaCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$

Tabelle 7.16 Ausgewählte interatomare Abstände  $d$  und Bindungswinkel  $\alpha$  für  $(3,5\text{-Dimethylpyridinium})_2[\text{LaCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$

Atome	$d / \text{pm}$	Atome	$d / \text{pm}$	Atome	$\alpha / ^\circ$	Atome	$\alpha / ^\circ$
La–O1	249,6(3)	N1–Cl4 <sup>a)</sup>	325(5)	O1–La–O2	67,75(11)	Cl3–La–Cl1 <sup>d)</sup>	83,56(5)
La–O2	260,6(3)	N1–O2 <sup>b)</sup>	309(3)	Cl1 <sup>d)</sup> –La–Cl2	70,96(3)	O1–La–Cl4	92,6(9)
La–Cl1	297,21(13)	N2–Cl2 <sup>f)</sup>	319(6)	O1–La–Cl2	71,33(8)	O1–La–Cl1 <sup>d)</sup>	101,56(9)
La–Cl1 <sup>a)</sup>	289,96(14)	O1–Cl3 <sup>b)</sup>	321(2)	Cl2 <sup>b)</sup> –La–Cl2	71,54(4)	Cl4–La–Cl3	104,7(4)
La–Cl2	297,1(11)	O1–Cl5	302(6)	O2–La–Cl1	72,21(8)	O2–La–Cl2	117,92(7)
La–Cl2 <sup>b)</sup>	291,63(13)	O2–Cl3 <sup>d)</sup>	321(4)	Cl1 <sup>d)</sup> –La–Cl1	72,39(3)	O2 <sup>b)</sup> –La–Cl2 <sup>b)</sup>	133,11(8)
La–Cl3	285,68(14)	O2–Cl5	309(6)	O2–La–Cl1 <sup>d)</sup>	73,93(7)	Cl2–La–Cl1	135,1(3)
La–Cl4	281,69(13)			O1–La–Cl2 <sup>b)</sup>	74,01(9)	Cl2–La–Cl1	136,46(3)
La–La <sup>c)</sup>	477(4)			Cl4–La–Cl1	74,31(4)	O1–La–Cl1	139,49(8)
La–La <sup>d)</sup>	474(5)			Cl4–La–Cl2 <sup>b)</sup>	75,73(4)	Cl1 <sup>d)</sup> –La–Cl2 <sup>b)</sup>	141,54(3)
La–La <sup>e)</sup>	1002(11)			Cl3–La–Cl1	75,97(4)	Cl4–La–Cl1 <sup>d)</sup>	142,46(3)
				Cl3–La–Cl2	77,33(4)	O1–La–Cl3	144,29(8)
				O2–La–Cl4	79,85(7)	O2–La–Cl3	145,26(8)
				Cl3–La–Cl2 <sup>b)</sup>	80,25(5)	Cl4–La–Cl2	146,38(3)

Symmetrieoperationen: a)  $x, 1+y, z$       b)  $2-x, -y, 1-z$       c)  $-x, -y, 1-z$   
d)  $1-x, -y, 1-z$       e)  $-x, 1-y, 1-z$       f)  $1-x, 1-y, 1-z$

\* Das Polyeder zeigt eine Verzerrung vom Trigondodekaeder in Richtung eines quadratischen Antiprismas; die Positionen von Cl1, Cl2, Cl3 und Cl4 liegen dabei annähernd auf einer Ebene (Abb. 7.31).

Die  $[\text{LaCl}_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Polyeder sind über zwei Kanten zu Strängen verknüpft (Abb. 7.32), dabei weisen die verbrückenden Chloridionen mit 289,96 bis 297,21 pm größere La–Cl-Abstände als die übrigen koordinierten Chloridionen (hier liegen die Abstände bei 281,69 und 285,68 pm) auf.

Die Sauerstoffatome sind im Abstand von 249,6 und 260,6 pm an das Lanthanion gebunden. Daneben liegen in der Struktur isolierte Chloridionen vor, die über Wasserstoffbrückenbindungen an koordinierte Wassermoleküle gebunden sind (vgl. Abb. 7.32).

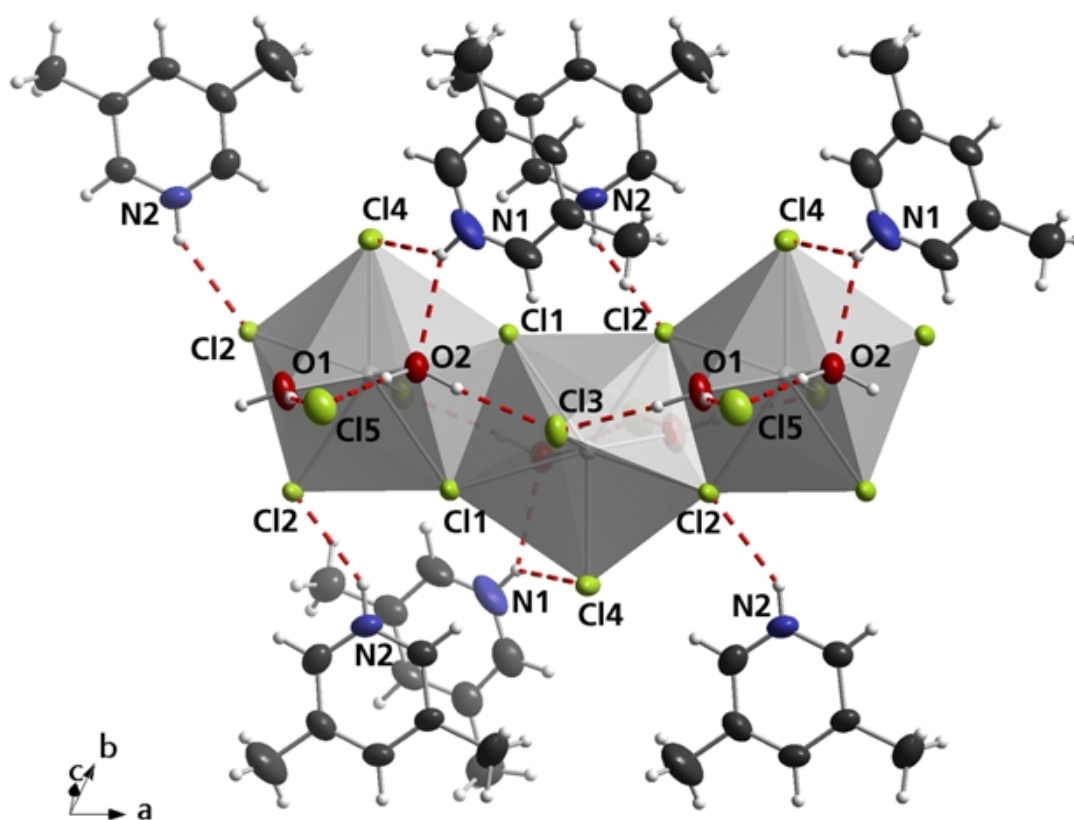


Abbildung 7.32 Anbindung der organischen Kationen und freien Chloridionen in der Verbindung  $(3,5\text{-Dimethylpyridinium})_2[\text{LaCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$

Die kationische Teilstruktur besteht aus 3,5-Dimethylpyridiniumionen, die nach Art eines „ $\pi$ -stackings“ [85, 86] angeordnet sind. Die Ebenen der organischen Kationen nehmen annähernd parallele Positionen bei orthogonalen Abständen ab 339,1 pm zwischen den Ebenen ein (vgl. Abb. 7.33). In den Lücken der hexagonartigen Anordnung befinden sich die Stränge aus den verknüpften Polyedern.

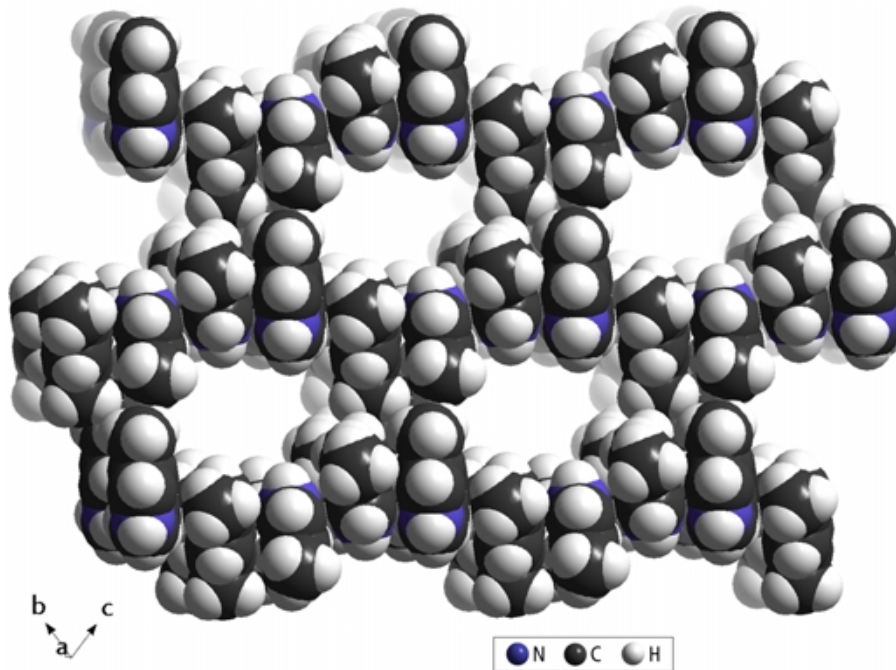


Abbildung 7.33 Packung der organischen Teilstruktur in  $(3,5\text{-Dimethylpyridinium})_2[\text{LaCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$

In den aromatischen Ringen werden C–N-Abstände von 131,2 pm bis 134,2 pm und C–C-Abstände von 136,8 pm bis 139,4 pm beobachtet, die C–C-Bindungen zu den Methylgruppen sind mit Abständen von 148,6 pm bis 149,9 pm länger. Als Beispiel sind in Abbildung 7.34 für eine organische Einheit ausgewählte Abstände in pm eingezeichnet.

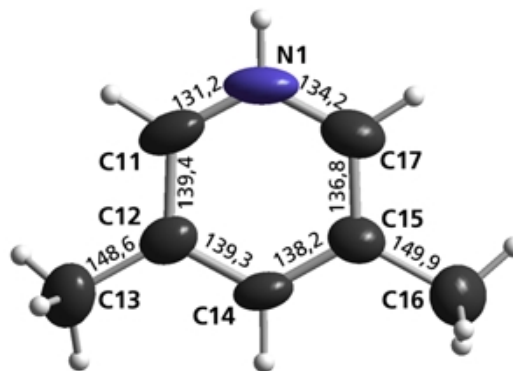


Abbildung 7.34 Beispiel eines 3,5-Dimethylpyridiniumkations in  $(3,5\text{-Dimethylpyridinium})_2[\text{LaCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$

7.3.2 (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>]

## 7.3.2.1 Kristallstrukturanalyse

Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 7.17 wiedergegeben

Tabelle 7.17 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>] (19)

Verbindung	19
Lanthanid .....	Tb
Kristallsystem .....	monoklin
Raumgruppe .....	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> , Nr. 14
Gitterparameter	
<i>a</i> / pm .....	874,9(2)
<i>b</i> / pm .....	1 917,5(3)
<i>c</i> / pm .....	1 731,5(4)
$\beta$ / ° .....	98,83(3)
Zellvolumen / (pm <sup>3</sup> · 10 <sup>6</sup> ) .....	2 870,4(10)
<i>Z</i> .....	4
Röntgenogr. Dichte / (g · cm <sup>-3</sup> ) .....	1,611
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup> .....	3,036
Kristallabmessungen / mm <sup>3</sup> .....	0,555 × 0,481 × 0,555
Meßtemperatur / K .....	300(2)
Strahlungsart .....	Mo-K $_{\alpha 1}$ ( $\lambda$ = 71,073 nm)
$\theta$ -Bereich / ° .....	2,12 ≤ $\theta$ ≤ 26,02
<i>hkl</i> -Bereich .....	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Anzahl der gemessenen Reflexe .....	40 466
Anzahl der unabhängigen Reflexe .....	5 602
<i>R</i> <sub>int</sub> .....	0,050 3
<i>R</i> <sub>int</sub> nach Absorptionskorrektur .....	0,048 9
Anzahl der verfeinerten Parameter .....	287
Absorptionskorrektur .....	numerisch [32, 33]
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] .....	0,022 8; 0,049 6
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten) .....	0,033 8; 0,051 5
<i>Goof</i> = <i>S</i> .....	0,898
Min.; max. Restelektronendichte	
$\Delta\rho$ / e · pm <sup>-3</sup> · 10 <sup>-6</sup> .....	-0,663; 0,480
Verwendete Programme .....	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]

### 7.3.2.2 Strukturbeschreibung

(3,5-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>] kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $Z = 4$ ). Abbildung 7.35 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur.

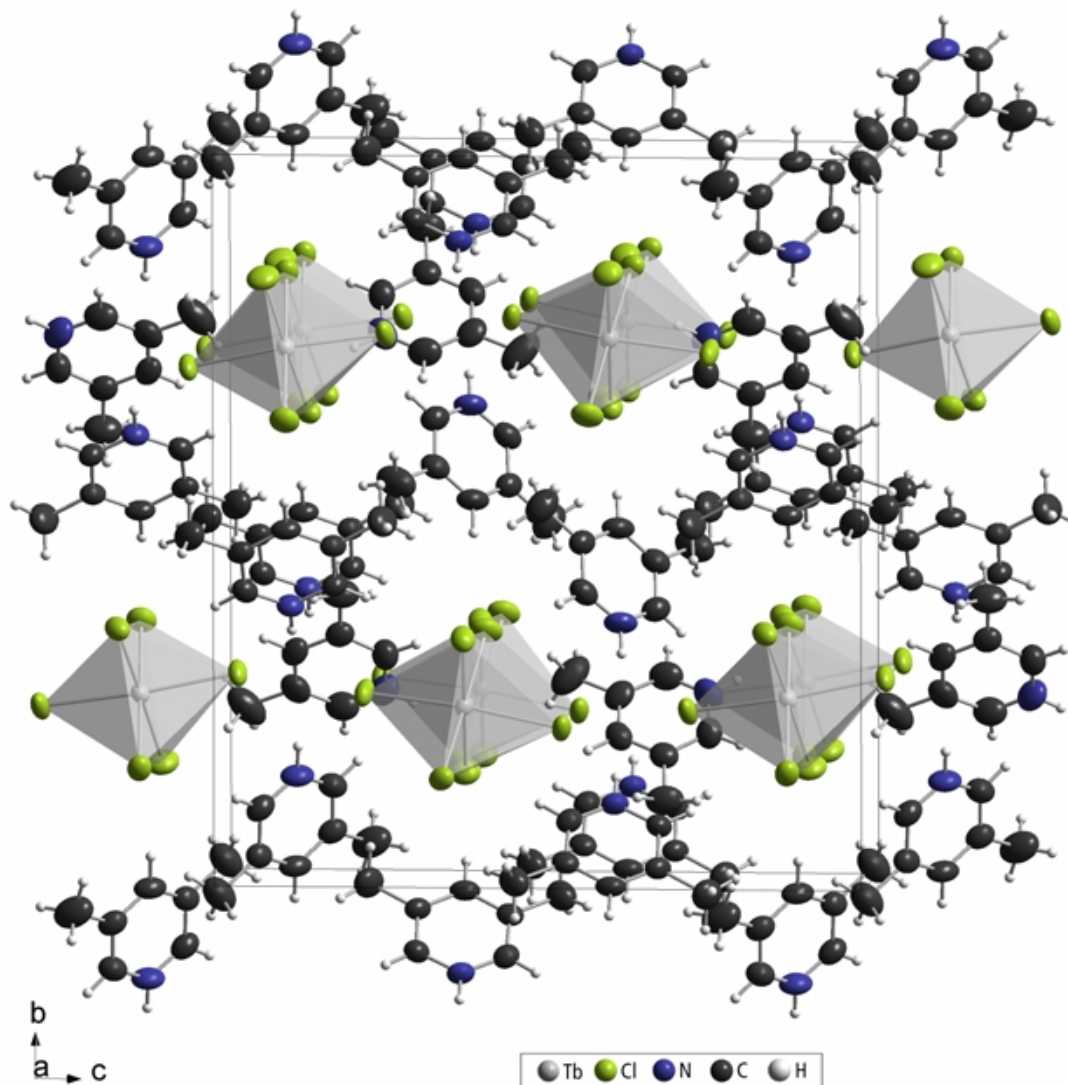


Abbildung 7.35 Elementarzelle von (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>]

Die anionische Teilstruktur ist aus isolierten, leicht verzerrten oktaedrischen Koordinationspolyedern der Zusammensetzung  $[\text{TbCl}_6]^{3-}$  aufgebaut (vgl. Abb. 7.36). Die Tb–Cl-Abstände zwischen 262,65 pm und 270,08 pm sowie die in Tabelle 7.18 aufgeführten Winkel deuten auf eine leichte Verzerrung des Polyeders hin.



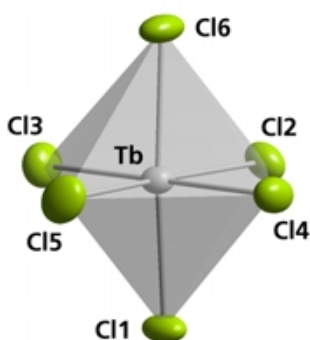


Abbildung 7.36 Oktaedrische Umgebung des Terbioms in (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>]

Die oktaedrischen Einheiten sind mit den 3,5-Dimethylpyridiniumkationen über z.T. bifurkale N-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen parallel *c* verknüpft (vgl. Abb. 7.37).

Tabelle 7.18 Ausgewählte interatomare Abstände *d* und Bindungswinkel  $\alpha$  für (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>]

Atome	<i>d</i> / pm	Atome	$\alpha$ / °
Tb–Cl1	266,11(9)	Cl1–Tb–Cl2	86,08(3)
Tb–Cl2	270,08(9)	Cl4–Tb–Cl2	87,1(3)
Tb–Cl3	264,52(9)	Cl5–Tb–Cl4	87,83(4)
Tb–Cl4	267,46(9)	Cl6–Tb–Cl2	87,88(3)
Tb–Cl5	262,65(9)	Cl3–Tb–Cl1	89,4(3)
Tb–Cl6	265,71(9)	Cl6–Tb–Cl4	89,44(3)
Tb–Tb <sup>a)</sup>	866,2(2)	Cl3–Tb–Cl6	90,62(3)
		Cl1–Tb–Cl4	90,63(3)
N1–Cl11	319(1)	Cl5–Tb–Cl3	91,37(4)
N1–Cl16 <sup>b)</sup>	321(2)	Cl5–Tb–Cl6	92,3(4)
N2–Cl12 <sup>b)</sup>	315(3)	Cl3–Tb–Cl2	93,7(3)
N3–Cl11	320(3)	Cl5–Tb–Cl1	93,75(3)
N3–Cl16 <sup>b)</sup>	330(3)	Cl6–Tb–Cl1	173,95(3)
		Cl5–Tb–Cl2	174,93(3)
		Cl3–Tb–Cl4	179,2(3)

Symmetrieeoperationen: a)  $x, -\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$

b)  $x, -\frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$

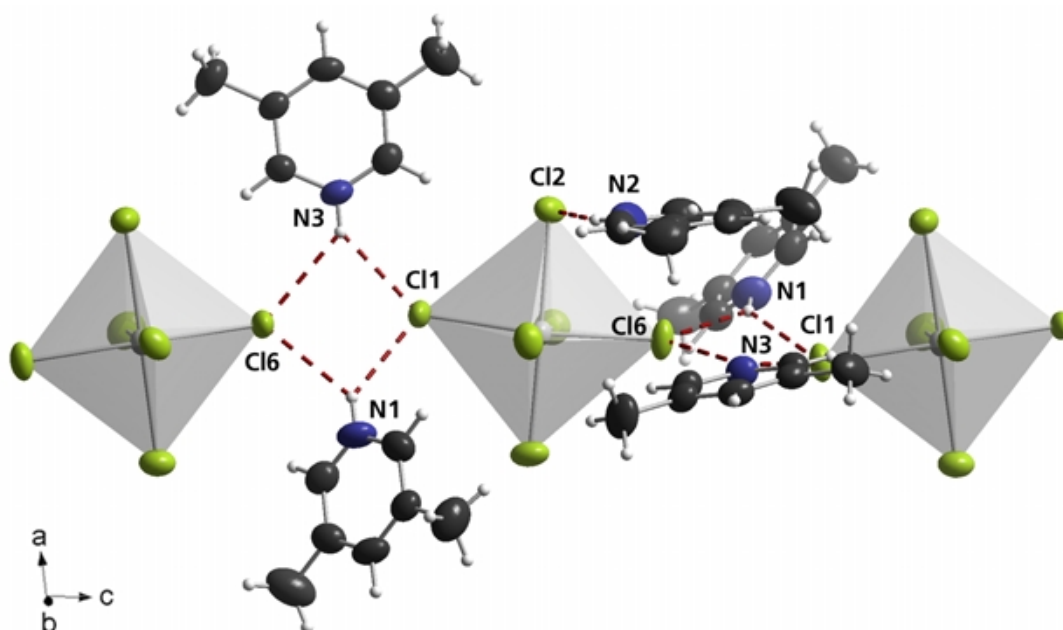


Abbildung 7.37 Anbindung der organischen Kationen in (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>]

Abbildung 7.38 zeigt die Restelektronendichte\* in der über die Positionen N1, N3, Cl1 und Cl6 gemittelten Ebene. Der bifurkale Charakter der Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von N1 und N3 wird in dieser Darstellung durch die Lage der Maxima bestätigt.

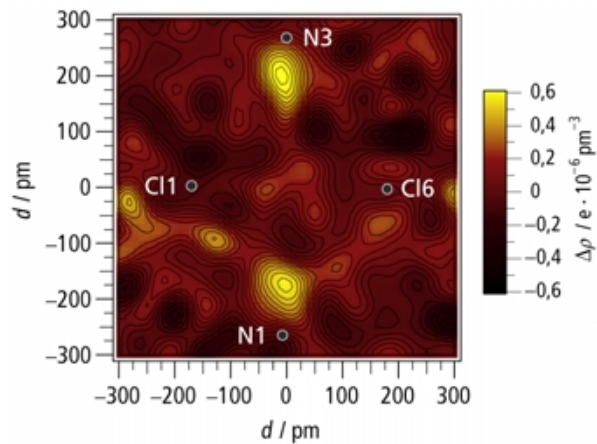


Abbildung 7.38 Restelektronendichte zwischen N1, N3, Cl1 und Cl6 in  $(3,5\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{TbCl}_6]$

Die organische Teilstruktur zeigt eine weniger regelmäßige Anordnung der aromatischen Kationen. Kationen- und Anionenteilstruktur sind in dieser Struktur durch Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt. Vereinzelt tritt auch hier „ $\pi$ -stacking“ [85, 86] auf (vgl. Abb. 7.39):

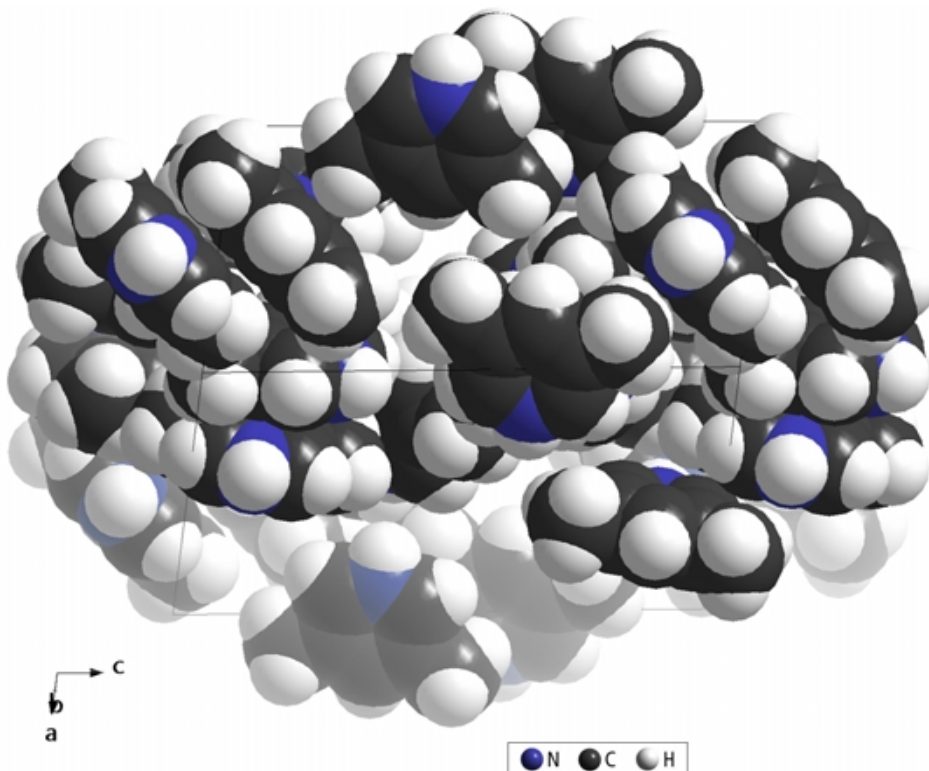


Abbildung 7.39 Packung der organischen Teilstruktur in  $(3,5\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{TbCl}_6]$

\* Vor der Berechnung der Restelektronendichte [37] wurden die an ein Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatome entfernt.

Der kleinste Abstand zwischen zwei Ebenen durch organische Kationen beträgt 335,6 pm. Daneben werden auch Abstände beobachtet, die auf C–H... $\pi$ -Ring-Wechselwirkungen hindeuten. Ein solcher C–H... $\pi$ -Kontakt liegt beispielsweise zwischen C33, H33A und dem Ring mit N1 vor\*\* (vgl. Abb. 7.40).

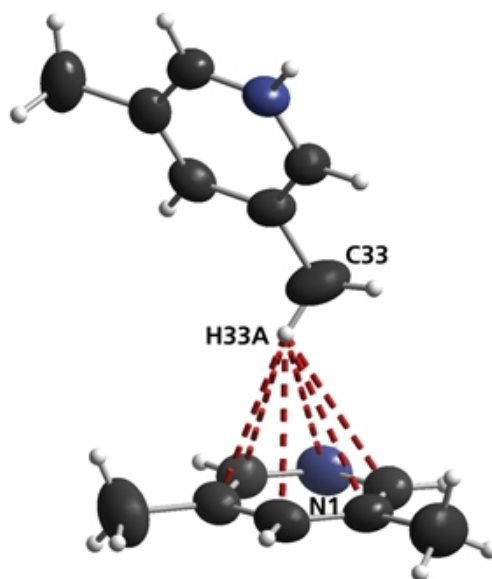


Abbildung 7.40 Beispiel eines C–H... $\pi$ -Kontaktes in (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>]

\*\* Das Kohlenstoffatom ist hier 359,7 pm von dem Schwerpunkt des  $\pi$ -Systems entfernt; der Abstand des Protons beträgt 295,39 pm.

## 7.4 Verbindungen des 2,6-Dimethylpyridiniums

### 7.4.I (2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

#### 7.4.I.I Kristallstrukturanalyse

Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 7.19 wiedergegeben.

Tabelle 7.19 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
(2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**20**)

Verbindung	20
Lanthanid .....	La
Kristallsystem .....	monoklin
Raumgruppe .....	<i>P2<sub>1</sub>/n</i> , Nr. 14
Gitterparameter	
<i>a</i> / pm .....	1 348,6(4)
<i>b</i> / pm .....	846,89(15)
<i>c</i> / pm .....	1 350,8(4)
$\beta$ / ° .....	112,93(3)
Zellvolumen / (pm <sup>3</sup> · 10 <sup>6</sup> ) .....	1 420,9(6)
<i>Z</i> .....	4
Röntgenogr. Dichte / (g · cm <sup>-3</sup> ) .....	1,986
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup> .....	3,740
Kristallabmessungen / mm <sup>3</sup> .....	0,241 × 0,259 × 0,326
Meßtemperatur / K .....	300(2)
Strahlungsart .....	Mo-K $_{\alpha 1}$ ( $\lambda = 71,073$ nm)
$\theta$ -Bereich / ° .....	2,73 ≤ $\theta$ ≤ 26,03
<i>hkl</i> -Bereich .....	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16,
.....	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10,
.....	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Anzahl der gemessenen Reflexe .....	19714
Anzahl der unabhängigen Reflexe .....	2 636
<i>R</i> <sub>int</sub> .....	0,0970
<i>R</i> <sub>int</sub> nach Absorptionskorrektur .....	0,0970
Anzahl der verfeinerten Parameter .....	155
Absorptionskorrektur .....	numerisch [32, 33]
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] .....	0,023 7; 0,064 5
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten) .....	0,028 7; 0,086 0
<i>Goof</i> = <i>S</i> .....	1,119
Min.; max. Restelektronendichte	
$\Delta\rho$ / e · pm <sup>-3</sup> · 10 <sup>-6</sup> .....	-0,991; 0,731
Verwendete Programme .....	SHELXS-97 [31],
.....	SHELXL-97 [27],
.....	Stoe IPDS Software [84]

### 7.4.1.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung (2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  ( $Z = 4$ ). Bemerkenswert ist das Verhältnis von organischem Kation zu Lanthanidion von 1 : 1, das zu der höchsten Dichte aller in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen führte.

Abbildung 7.41 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur.

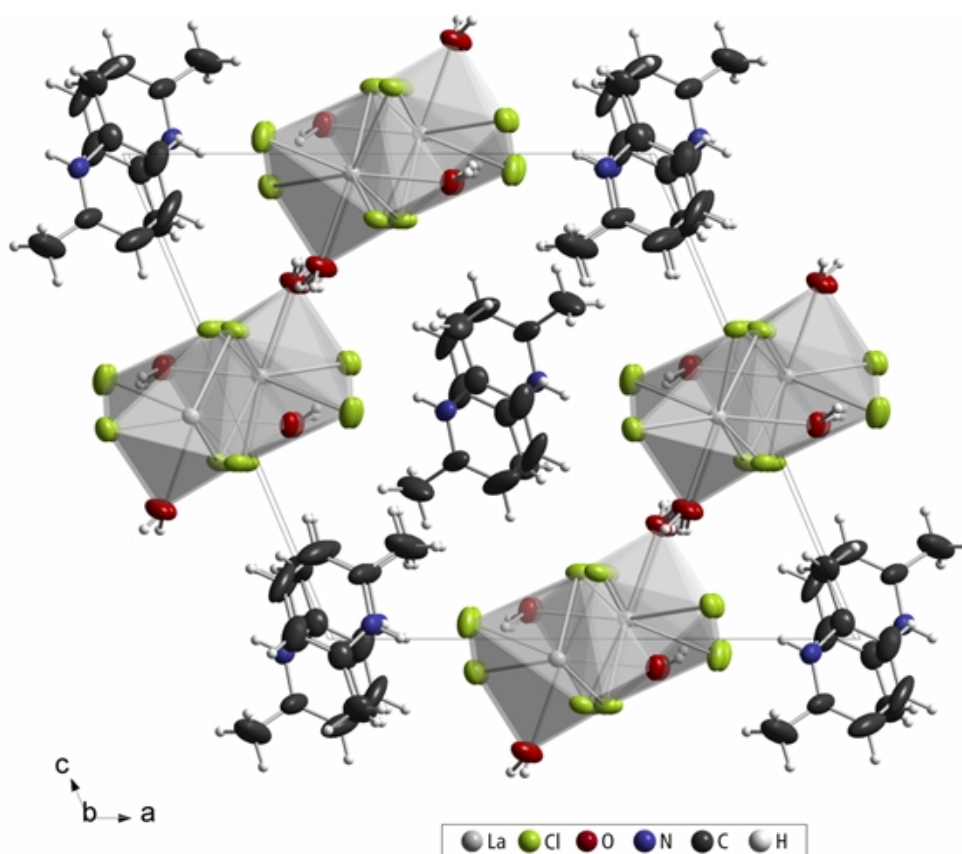


Abbildung 7.41 Elementarzelle von (2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

Das Lanthanion wird von einem verzerrten\* quadratischen Antiprisma [LaCl<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> umgeben (vgl. Abb. 7.42).

In Tabelle 7.20 sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgeführt.

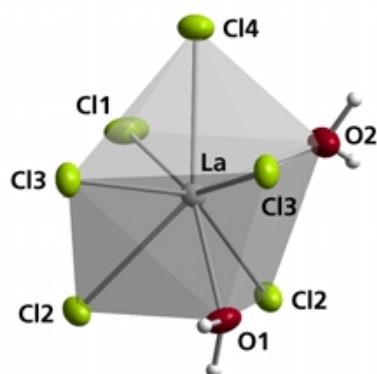


Abbildung 7.42 Umgebung des Lanthans in (2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

\* Das Polyeder zeigt eine Verzerrung vom quadratischen Antiprismas in Richtung eines Trigondodekaeders; die Positionen von O1, O2, Cl2 und Cl3 liegen dabei annähernd auf einer Ebene (vgl. Abb. 7.41).

Tabelle 7.20 Ausgewählte interatomare Abstände  $d$  und Bindungswinkel  $\alpha$  für  
(2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

Atome	$d$ / pm	Atome	$d$ / pm	Atome	$\alpha$ / °	Atome	$\alpha$ / °
La–O1	253,4(3)	N1–Cl4	312(2)	O1–La–Cl3	67,4(6)	O1–La–Cl3 <sup>b)</sup>	86,36(8)
La–O2	253,6(3)	O1–Cl4 <sup>b)</sup>	314(3)	O2–La–Cl2 <sup>a)</sup>	69,52(6)	O2–La–Cl1	91,2(9)
La–Cl1	283,27(12)	O1–Cl5 <sup>a)</sup>	314,3(5)	O1–La–Cl2 <sup>a)</sup>	71,22(6)	Cl1–La–Cl3 <sup>b)</sup>	100,43(4)
La–Cl2 <sup>a)</sup>	290,43(9)	O2–Cl2 <sup>d)</sup>	330(4)	O2–La–Cl4	71,27(8)	O1–La–O2	104,04(12)
La–Cl2	299,47(12)	O2–Cl4 <sup>c)</sup>	332(1)	O1–La–Cl2	71,45(8)	Cl2 <sup>a)</sup> –La–Cl3	117,65(3)
La–Cl3 <sup>b)</sup>	286,95(11)			Cl3–La–Cl4	72,81(3)	Cl3–La–Cl2	129,47(3)
La–Cl3	294,91(10)			Cl2 <sup>a)</sup> –La–Cl2	72,96(3)	Cl2 <sup>a)</sup> –La–Cl4	135,35(3)
La–Cl4	295,13(10)			Cl3 <sup>b)</sup> –La–Cl2	74(3)	Cl4–La–Cl2	136,73(3)
La–La <sup>a)</sup>	474,4(14)			Cl3 <sup>b)</sup> –La–Cl3	75,37(3)	O1–La–Cl4	139,91(6)
La–La <sup>b)</sup>	460,5(14)			Cl1–La–Cl2	75,75(4)	O2–La–Cl2	141,38(6)
La–La <sup>c)</sup>	712(10)			Cl1–La–Cl4	76,63(3)	O1–La–Cl1	143,17(6)
				O2–La–Cl3	77,74(7)	Cl3 <sup>b)</sup> –La–Cl2 <sup>a)</sup>	144,53(3)
				Cl3 <sup>b)</sup> –La–Cl4	79,05(4)	O2–La–Cl3 <sup>b)</sup>	144,61(6)
				Cl1–La–Cl2 <sup>a)</sup>	83,64(3)	Cl1–La–Cl3	149,4(3)

Symmetrieoperationen: a)  $-x, -y, 1-z$       b)  $-x, 1-y, 1-z$   
 c)  $1/2-x, -1/2+y, -1/2-z$       d)  $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$

Die Polyeder werden über je zwei Kanten zu Strängen entlang  $b$  verknüpft; diese Stränge werden ihrerseits über Wasserstoffbrückenbindungen zu Schichten verbunden (vgl. Abb. 7.43).

Ein Vergleich der Bindungslängen zeigt die größeren La–Cl–Abstände von 290,47 pm bis 299,47 pm bei den verbrückenden  $\mu$ -Positionen. Die La–La–Abstände sind mit wenigstens 460,5 pm kurz. Der kleinste Abstand zweier Lanthanionen, die unterschiedlichen Strängen angehören beträgt 712 pm.

Es kommt zu einer deutlichen Separation von organischer und anorganischer Teilschicht. Abbildung 7.44 zeigt die Verknüpfung der kationischen mit der anionischen Teilschicht durch N–H...Cl–Wasserstoffbrückenbindungen.

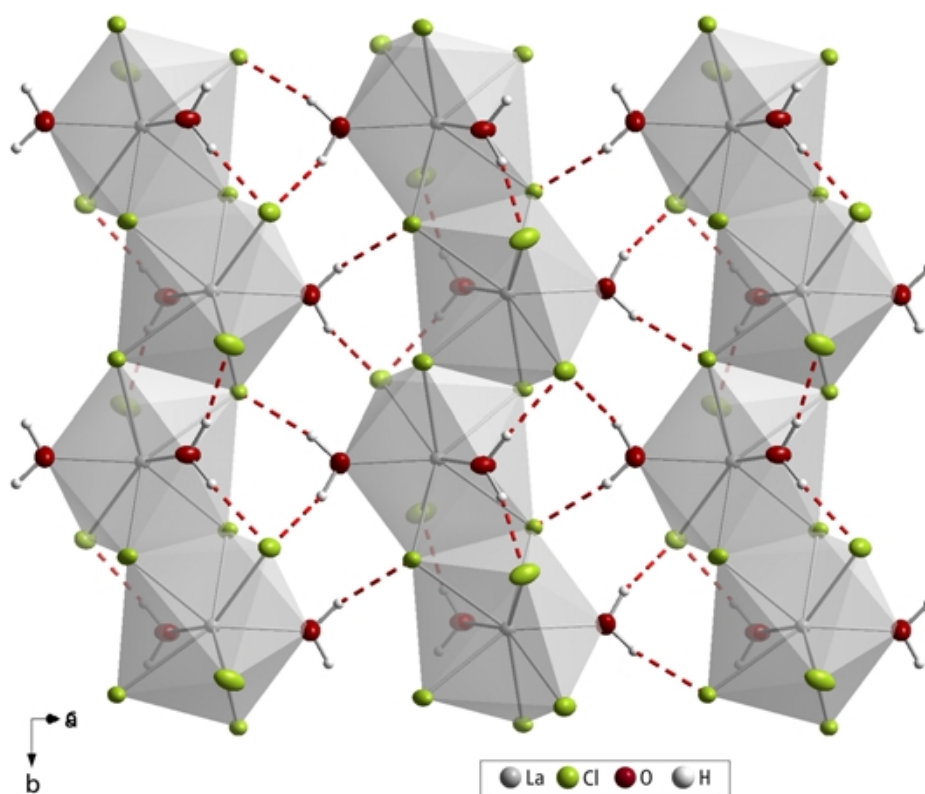


Abbildung 7.43 Bildung einer Schicht durch Verknüpfung der Polyederstränge in  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})[\text{LaCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

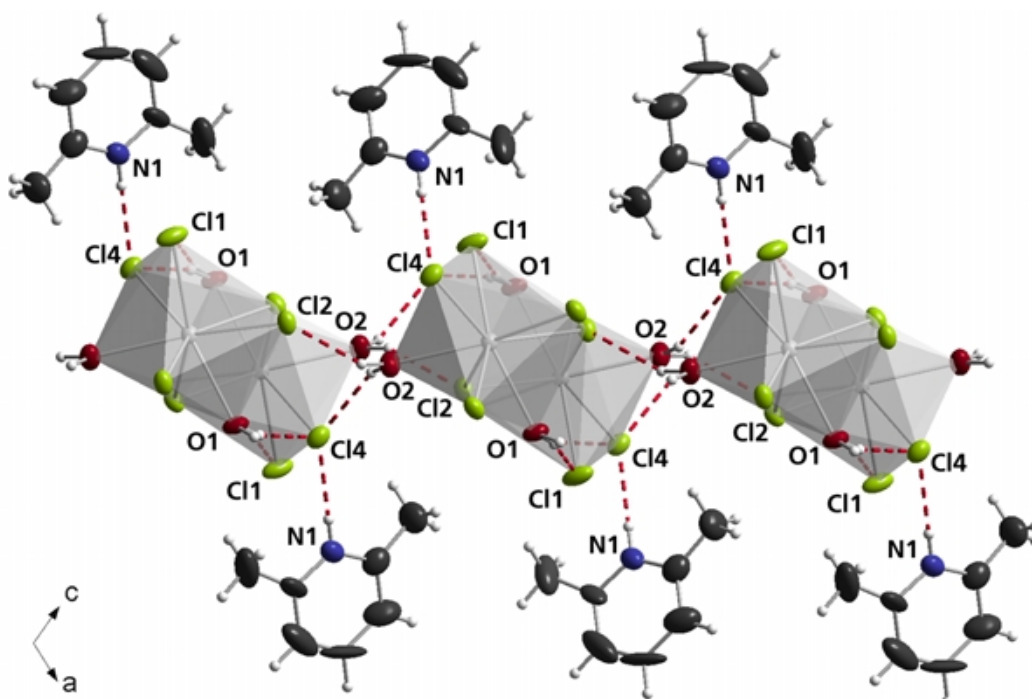


Abbildung 7.44 Anbindung der organischen Kationen in  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})[\text{LaCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

Abbildung 7.45 zeigt die Staffe-  
lung der organischen Kationen.  
Dabei wird eine paarweise An-  
ordnung ( $\pi \cdots \pi$ -Kontakt) der aro-  
matischen Einheiten beobachtet.  
Der orthogonale Abstand der  
zwei Ebenen durch ein organi-  
sches Kation und das entspre-  
chende Symmetrieäquivalente be-  
trägt 344,8 pm. Daneben werden  
auch Abstände beobachtet, die  
auf C–H $\cdots\pi$ -Ring-Wechselwir-  
kungen (vgl. Abb. 7.46) hindeu-  
ten\*.

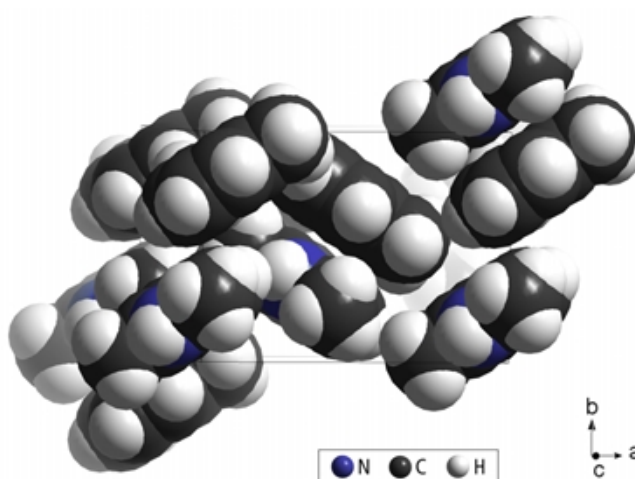


Abbildung 7.45 Packung der organischen Katio-  
nen in der (2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

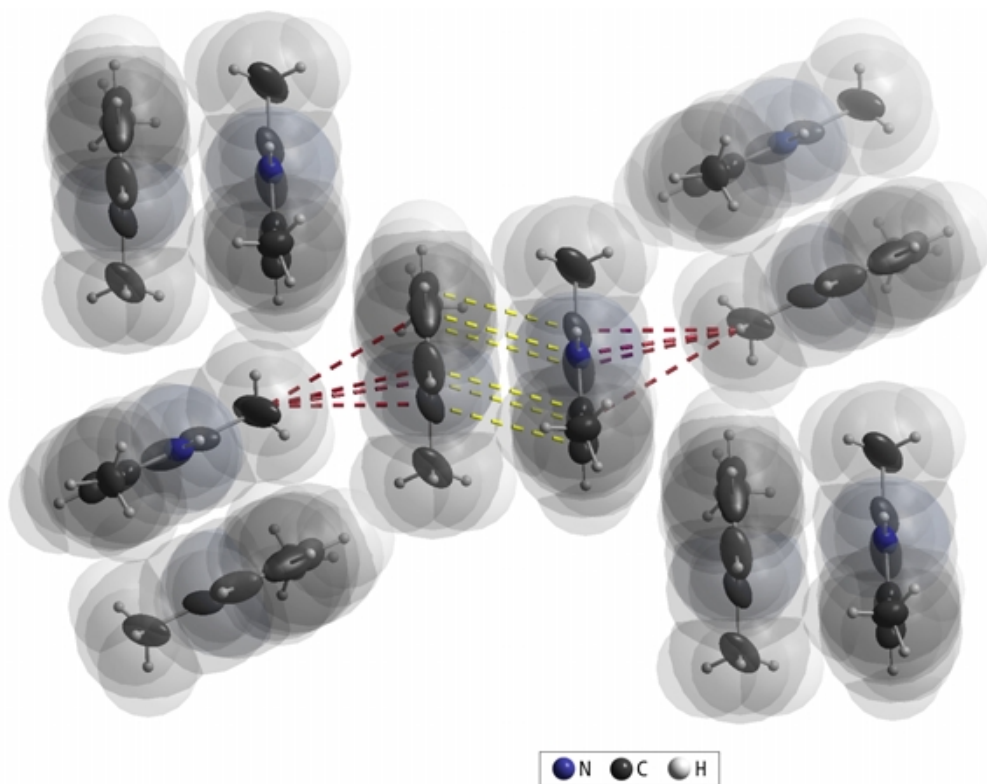


Abbildung 7.46 Beispiele für einen  $\pi \cdots \pi$ -Kontakt (gelb)  
und C–H $\cdots\pi$ -Kontakte (rot) in (2,6-Dimethylpyridi-  
nium)[LaCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

\* Das Kohlenstoffatom ist hier 359,7 pm von dem Schwerpunkt des  $\pi$ -Systems entfernt;  
der Abstand des Protons beträgt 295,39 pm.



7.4.2 (2,6-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LnCl<sub>6</sub>] · H<sub>2</sub>O,  
Ln = Pr, Tb

7.4.2.1 Kristallstrukturanalyse

Informationen zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 7.21 wiedergegeben

Tabelle 7.21 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von (2,6-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LnCl<sub>6</sub>] · H<sub>2</sub>O, Ln = Pr (**21**) bzw. Tb (**22**)

Verbindung	21	22
Lanthanid	Pr	Tb
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pc2<sub>1</sub>n</i> , Nr. 33	<i>Pc2<sub>1</sub>n</i> , Nr. 33
Gitterparameter		
<i>a</i> / pm	968,66(17)	963,97(16)
<i>b</i> / pm	1 671,8(4)	1 660,9(4)
<i>c</i> / pm	1 857,6(3)	1 848,9(4)
Zellvolumen / (pm <sup>3</sup> · 10 <sup>6</sup> )	3 008,2(10)	2 960,2(10)
<i>Z</i>	4	4
Röntgenogr. Dichte / (g · cm <sup>-3</sup> )	1,537	1,602
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	2,170	2,949
Kristallabmessungen / mm <sup>3</sup>	0,296 × 0,333 × 0,370	0,407 × 0,148 × 0,137
Meßtemperatur / K	300(2)	300(2)
Strahlungsart	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)	Mo-K <sub><math>\alpha</math>1</sub> ( $\lambda$ = 71,073 nm)
$\theta$ -Bereich / °	2,19 ≤ $\theta$ ≤ 25,94	2,20 ≤ $\theta$ ≤ 25,98
<i>hkl</i> -Bereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Anzahl gemessener Reflexe	39434	39218
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5568	5224
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0490	0,0536
<i>R</i> <sub>int</sub> nach Absorptionskorrektur	0,0501	0,0391
Anzahl der verfeinerten Parameter	296	296
Absorptionskorrektur	numerisch [32, 33]	numerisch [32, 33]
<i>R</i> <sub><i>i</i></sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0,021 9; 0,045 3	0,023 2; 0,053 7
<i>R</i> <sub><i>i</i></sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,046 4; 0,049 4	0,037 1; 0,057 7
<i>Goof</i> = <i>S</i>	0,784	0,920
<i>Flack</i> <i>x</i>	0,51(4)	0,52(3)
Min.; max. Restelektronendichte		
$\Delta\rho$ / e · pm <sup>-3</sup> · 10 <sup>-6</sup>	-0,481; 0,361	-0,584; 0,357
Verwendete Programme	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]	SHELXS-97 [31], SHELXL-97 [27], Stoe IPDS Software [84]

### 7.4.2.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindungen (2,6-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LnCl<sub>6</sub>] · H<sub>2</sub>O (Ln = Pr, Tb) kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pc2<sub>1</sub>n* (Nr. 33, *Z* = 4). Die Verbindungen sind miteinander isotyp. Die Terbiumverbindung wird im folgenden als Beispiel für diesen Strukturtyp beschrieben.

Abbildung 7.47 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur.

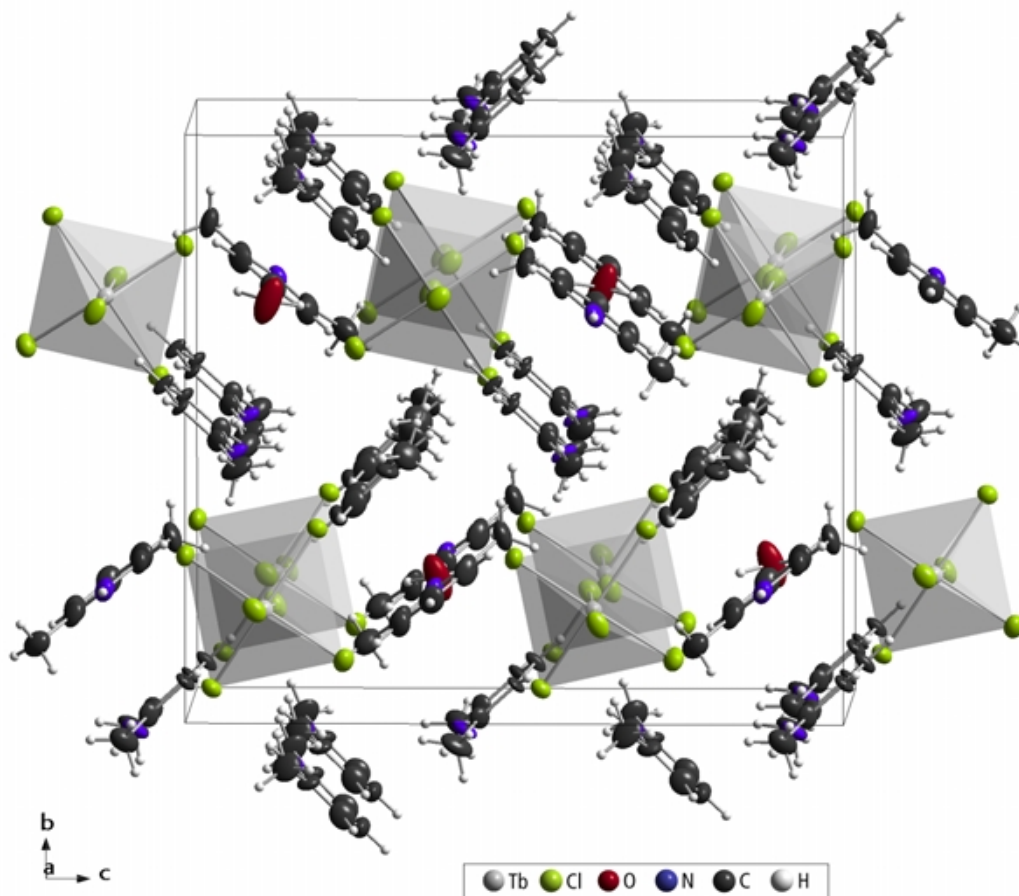


Abbildung 7.47 Elementarzelle von (2,6-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>] · H<sub>2</sub>O

Das Terbiumion ist oktaedrisch von den Chloridionen umgeben. Abbildung 7.48 zeigt das [TbCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Polyeder.

Die Tb–Cl-Abstände von 262,61 pm bis 270,8 pm und die in Tabelle 7.22 aufgeführten Winkel deuten auf eine leichte Verzerrung des Polyeders hin.

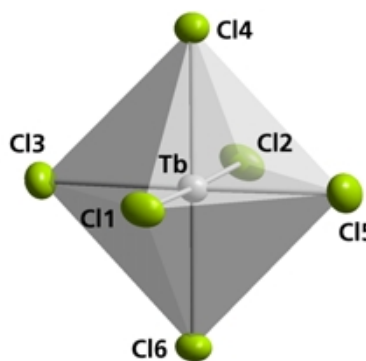


Abbildung 7.48 Oktaedrische Umgebung des Terbiums in (2,6-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>] · H<sub>2</sub>O

Das freie Wassermolekül fungiert in der Struktur als Bindeglied zwischen zwei  $[\text{TbCl}_6]^{3-}$ -Einheiten und dient zusätzlich als Protonenakzeptor einer N–H...O-Wasserstoffbrückenbindung (vgl. Abb. 7.49 und 7.50). Dabei beträgt der Abstand N–O1 lediglich 271,7 pm.

Bemerkenswert ist der Winkel  $\angle(\text{H12–O1–H11})$  von  $112,89^\circ$ , der damit zwischen den  $104,5^\circ$  des reinen Wassers und dem  $120^\circ$ -Winkel eines  $\text{sp}^2$ -Hybrids liegt.\*

Über N–H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen werden weitere organische Kationen mit der oktaedrischen Einheit verbunden.

Tabelle 7.22 Ausgewählte interatomare Abstände  $d$  und Bindungswinkel  $\alpha$  für  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{TbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atome	$d / \text{pm}$	Atome	$\alpha / ^\circ$
Tb–Cl1	263,33(16)	Cl1–Tb–Cl4	89,03(8)
Tb–Cl2	262,61(15)	Cl5–Tb–Cl4	89,3(11)
Tb–Cl3	268,1(3)	Cl2–Tb–Cl4	89,41(10)
Tb–Cl4	270,8(4)	Cl2–Tb–Cl3	89,66(8)
Tb–Cl5	266,9(3)	Cl3–Tb–Cl4	89,76(11)
Tb–Cl6	269(4)	Cl1–Tb–Cl3	89,84(8)
Tb–Tb <sup>a)</sup>	924,5(2)	Cl1–Tb–Cl5	89,9(7)
		Cl3–Tb–Cl6	89,99(11)
O1–Cl3 <sup>a)</sup>	322,4(0)	Cl2–Tb–Cl5	90,57(9)
O1–Cl5	324,6(0)	Cl2–Tb–Cl6	90,6(9)
N1–Cl6	318	Cl5–Tb–Cl6	90,95(12)
N2–O1	271,7(0)	Cl1–Tb–Cl6	90,95(8)
N3–Cl4	314,8(0)	Cl2–Tb–Cl1	178,37(18)
		Cl5–Tb–Cl3	179,03(15)
		Cl6–Tb–Cl4	179,75(16)
		H12–O1–H11	112,89(1)

Symmetrieoperationen: a)  $1/2-x, y, 1/2+z$

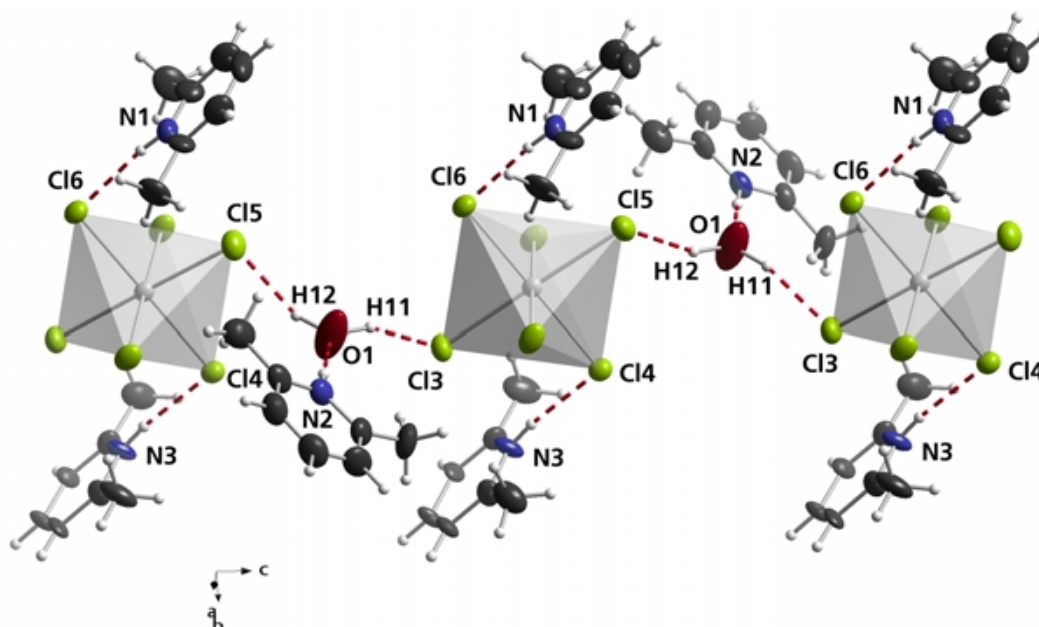


Abbildung 7.49 Anbindung der organischen Kationen in  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{TbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

\* Die Verfeinerung der Lagen von H11 und H12 (vgl. Abb. 7.49) erfolgte ohne Vorgabe von geometrischen Kriterien wie Abständen und Winkeln aus dem gleichen Datensatz, der auch der Restelektronendichtekarte in Abbildung 7.51 zugrunde liegt.

Die Verteilung der Restelektronendichte\* in der durch die Lagen von N2, O1, Cl3 und Cl5 festgelegten Ebene zeigt deutliche Maxima auf den N–O- bzw. O–Cl-Kernverbindungsli-nien (Abb. 7,51); Abbildung 7,50 zeigt den entsprechenden Ausschnitt aus der Kristall-  
struktur.

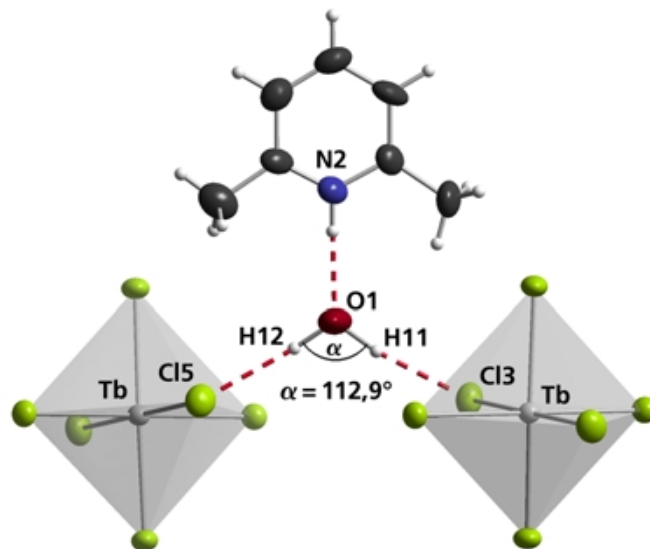


Abbildung 7.50 Umgebung des freien Wassermoleküls  
in  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{TbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

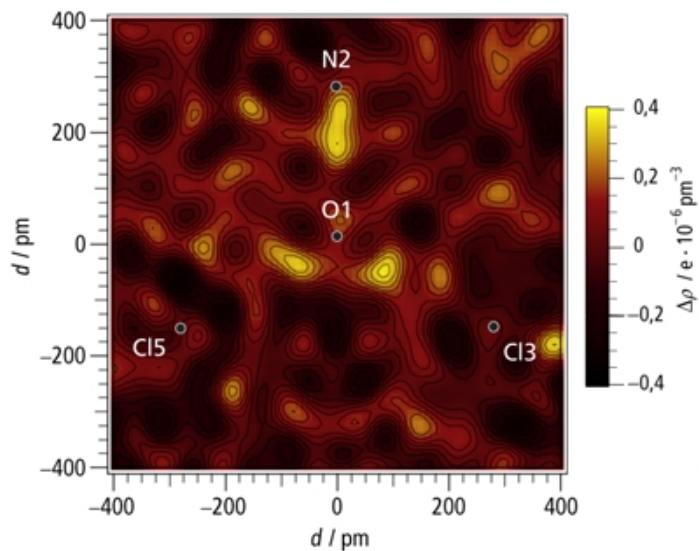


Abbildung 7.51 Restelektronendichte um das freie Was-  
sermolekül in  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{TbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

\* Vor der Berechnung der Restelektronendichte [37] wurden die an  
Stickstoff- und Sauerstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome entfernt.

Die Packung der aromatischen Kationen erfolgt unter Bildung von Stapeln aus je drei organischen Einheiten (Abb. 7.52).

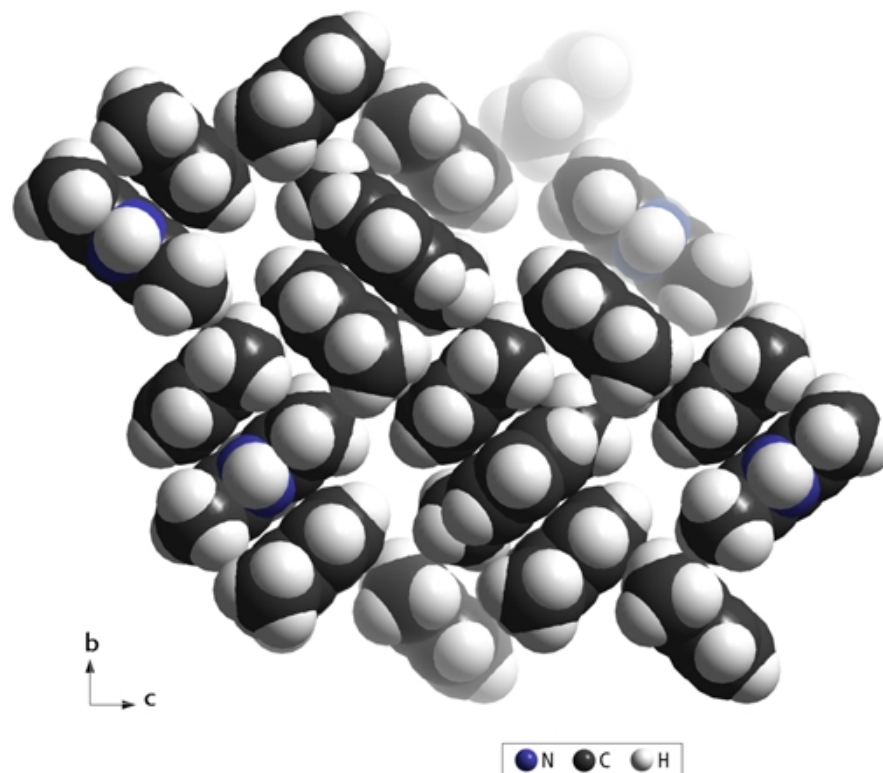


Abbildung 7.52 Packung der organischen Kationen in  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{TbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

In den aromatischen Einheiten werden C–N-Abstände von 132,2 pm bis 136,0 pm und C–C-Abstände von 137,9 pm bis 138,6 pm beobachtet, die C–C-Bindungen zu den Methylgruppen sind mit Abständen von 148,9 pm länger. Als Beispiel sind in Abbildung 7.53 für eine organische Einheit ausgewählte Abstände in pm eingezeichnet.

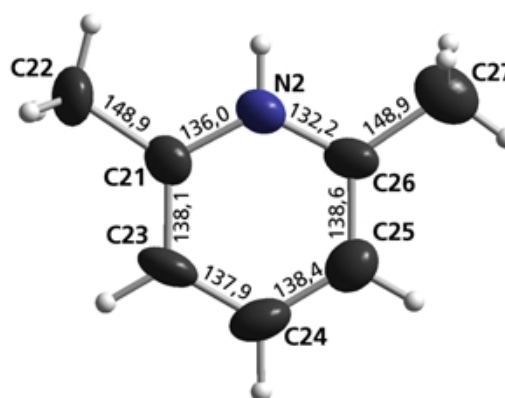


Abbildung 7.53 Beispiel eines 2,6-Dimethylpyridiniumkations in  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{TbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$



## 8 MAGNETISCHE UNTERSUCHUNGEN

Das magnetische Verhalten der Verbindungen  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  (Strukturtyp I) und  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$  wurde mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers (*Quantum Design*, MPMS5) untersucht.

### 8.1 Vorbemerkungen

Vor den magnetischen Messungen wurde die Reinheit der Proben mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die in Anhang A.2 wiedergegebenen Röntgenpulverdiffraktogramme gaben keine Hinweise auf Verunreinigungen.

Zur Untersuchung des magnetischen Verhaltens wurden polykristalline Proben der oben genannten feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen im Temperaturbereich von 1,7 bis 300 K bei verschiedenen magnetischen Feldstärken  $H$  vermessen. Die einzelnen Pulverproben wurden zuvor in einer „glove-box“ unter Argonatmosphäre in Gelatinekapseln eingewogen, mit konventioneller Viscosewatte fixiert und mit einem Baumwollfaden in Kunststoffhalmen befestigt. Die gemessenen magnetischen Rohdaten setzen sich aus Beiträgen des „Leerköchersystems“ (Gelatinekapsel, Haushaltswatte, Kunststoffhalm und Faden) sowie den diamagnetischen und den paramagnetischen Anteilen der Substanz zusammen. Darauf wurden die Daten zunächst um den Beitrag des „Leerköchersystems“ korrigiert, anschließend erfolgte die diamagnetische Inkrementkorrektur nach *Selwood* [61]. Als Ergebnis liegen die korrigierten Werte für  $\mu$ ,  $\chi_g$ ,  $\chi_{\text{mol}}$  und  $\chi_{\text{mol}}^{-1}$  in Einheiten des nichtrationalen CGS-emu-Systems vor.

Zur eingehenden Interpretation des magnetischen Verhaltens wurden ligandenfeldtheoretische Rechnungen durchgeführt [87]. Die magnetische Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  wurde unter Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, der Spin-Bahn-Kopplung und des Kristallfeldes nach dem Angular-Overlap-Modell [54–58, 88] berechnet (s. Kapitel 3.3). Für das  $\text{Er}^{3+}$ -Ion mit einer Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}] 4f^{11}$  liegt in den untersuchten Verbindungen ein  ${}^4\text{I}_{15/2}$ -Grundzustand vor.

## 8.2 Magnetische Messungen

### 8.2.1 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Für die Titelverbindung wird im untersuchten Bereich paramagnetisches Verhalten beobachtet. Abbildung 8.1 zeigt die gemessenen reziproken Suszeptibilitätswerte  $\chi_{\text{mol}}^{-1}$  in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur für  $H = 1 \text{ kOe}$  sowie die nach der unten beschriebenen Methode berechneten Werte.

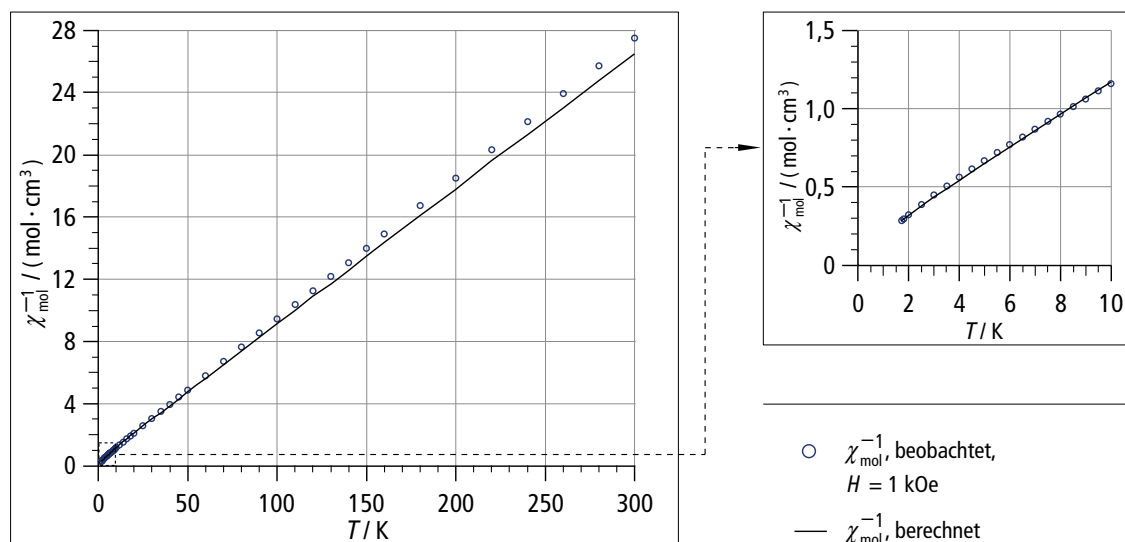


Abbildung 8.1 Vergleich der beobachteten und berechneten reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Zur Interpretation des magnetischen Verhaltens wurden ligandenfeldtheoretische Rechnungen durchgeführt. Die AO-Parameter  $e_{\sigma}$  und  $e_{\pi}$  für die Wechselwirkung von  $\text{Tb}^{3+}$  mit  $\text{Cl}^{-}$  wurden abgeschätzt, indem Werte aus einer früheren Arbeit über oktaedrische Lanthanidkomplexe [18] nach einer  $d^{-7}$ -Abhängigkeit [89]

$$e_{\lambda_1} \cdot d_1^7 = e_{\lambda_2} \cdot d_2^7, \quad \lambda = \sigma, \pi \quad (46),$$

auf den mittleren Abstand  $\bar{d}(\text{Er-Cl}) = 263,36 \text{ pm}$  umgerechnet wurden. Tabelle 8.1 enthält die zur Berechnung verwendeten AO-Parameter. Die Parameter ( $F_2$ ,  $F_4$  und  $F_6$ ) für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die Spin-Bahn Kopplungskonstante  $\zeta^*$  und der zugrunde gelegte Basissatz für  $\text{Er}^{3+}$  \*\* wurden der Literatur [90, 91] entnommen.

Weitere Details zum Vergleich der korrigierten magnetischen Meßwerte mit berechneten Werten sind in Anhang A.3.1 tabellarisch zusammengestellt.

Tabelle 8.1 AO-Parameter  $e_{\sigma}$  und  $e_{\pi}$  für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

$e_{\sigma} / \text{cm}^{-1}$	284
$e_{\pi} / \text{cm}^{-1}$	105

\*  $F_2 = 433,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F_4 = 6713 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F_6 = 7356 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\zeta = 2393,3 \text{ cm}^{-1}$  [90].

\*\* Basissatz für  $\text{Er}^{3+}$ :  $4\text{S}$ ,  $4\text{D}$ ,  $4\text{F}$ ,  $4\text{G}$ ,  $4\text{I}$ ,  $2\text{P}$ ,  $2\text{D}(1)$ ,  $2\text{D}(2)$ ,  $2\text{F}(1)$ ,  $2\text{F}(2)$ ,  $2\text{G}(1)$ ,  $2\text{G}(2)$ ,  $2\text{H}(1)$ ,  $2\text{H}(2)$ ,  $2\text{I}$ ,  $2\text{K}$ ,  $2\text{L}$  [91].



### 8.2.2 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[ErCl<sub>6</sub>][ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>

Für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[ErCl<sub>6</sub>][ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> wird im untersuchten Bereich paramagnetisches Verhalten beobachtet. Abbildung 8.2 gibt die gemessenen reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte ( $H = 5$  kOe) und die berechneten (vgl. Kap. 8.2.1) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Die für beide kristallographische Er-Lagen einzeln errechneten reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte stimmen nahezu überein und wurden für den Vergleich mit den gemessenen Werten gemittelt.

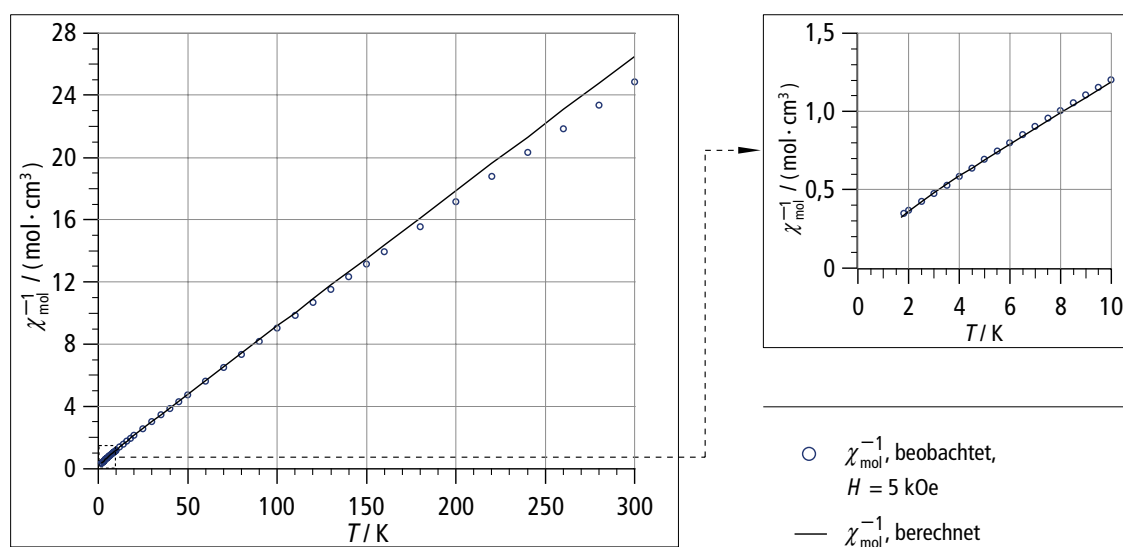


Abbildung 8.2 Vergleich der beobachteten und berechneten reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[ErCl<sub>6</sub>][ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>

Die AO-Parameter des [ErCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Polyeders mit dem Zentralatom Er1 wurden von der Verbindung (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I) übernommen; die Parameter für die [ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup>-Einheit um Er2 wurden entsprechend nach der in Kap. 8.2.1 beschriebenen  $d^{-7}$ -Abhängigkeit (vgl. Gl. 46) errechnet. Tabelle 8.2 enthält die zur Berechnung verwendeten AO-Parameter.

Weitere Details zum Vergleich der korrigierten magnetischen Meßwerte mit berechneten Werten werden in Anhang A.3.2 aufgeführt.

Tabelle 8.2 AO-Parameter  $e_{\sigma}$  und  $e_{\pi}$  für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[ErCl<sub>6</sub>][ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>

	Zentralatom	
	Er1	Er2
$e_{\sigma}(\text{Cl}) / \text{cm}^{-1}$	284	308
$e_{\pi}(\text{Cl}) / \text{cm}^{-1}$	105	114
$e_{\sigma}(\text{H}_2\text{O}) / \text{cm}^{-1}$	-	178
$e_{\pi}(\text{H}_2\text{O}) / \text{cm}^{-1}$	-	0



## 9 RESULTATE DER GITTERENERGIEBERECHNUNGEN

### 9.1 Vorbemerkungen

Das Auftreten zweier Modifikationen einer Verbindung, die sich vor allem in der Art der Packung der organischen Kationen unterscheiden (vgl. Kap. 7.2.1 und 7.2.2) bietet eine willkommene Möglichkeit, die thermodynamische Stabilität anhand von theoretischen Rechnungen zu untersuchen und auch durch Experimente zu verifizieren.

Zur Abschätzung der thermodynamischen Stabilität der beiden sowohl in Strukturtyp I ( $\alpha$ -(2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>]) als auch in Strukturtyp II ( $\beta$ -(2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>]) kristallisierenden Modifikationen erfolgte eine Berechnung der Gitterenergien (vgl. Kap. 5).

### 9.2 Resultate der Minimierungsrechnungen

Die Minimierungsrechnungen ergeben eine um 31,15 kJ/mol geringere Gitterenergie ( $E_{\text{Gitter}}$ ) der  $\beta$ -Modifikation (vergl. Tab. 9.1).

Während der Minimierungsrechnungen wurden die Gitterparameter beider Elementarzellen frei verfeinert – eine Abweichung im Bereich von 1–2 % deutet auf einen geeigneten Potentialsatz hin [92]. In Tabelle 9.1 sind diese Gütekriterien in Form der relativen Abweichungen der Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  sowie des Zellvolumens  $V$  aufgeführt; mit maximal 1,5 % Abweichung liegen diese nahe an den Einkristalldaten. Diese Abweichung ist vermutlich auf die Vernachlässigung der thermalen Ausdehnung zurückzuführen – die Kristalle wurden bei einer Temperatur von ca. 300 K vermessen.

Tabelle 9.1 Ergebnisse der Minimierungsrechnungen

	Modifikation	
	$\alpha$	$\beta$
$(a-a_{\text{exp}})/a_{\text{exp}} / \%$	1,50	1,29
$(b-b_{\text{exp}})/b_{\text{exp}} / \%$	-1,35	-0,84
$(c-c_{\text{exp}})/c_{\text{exp}} / \%$	-1,01	-0,98
$(V-V_{\text{exp}})/V_{\text{exp}} / \%$	-0,87	-0,82
$E_{\text{Disp. + Rep.}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-925	-962
$E_{\text{Coul}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-9048	-9046
$E_{\text{Gitter}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-9973	-10008
$\Delta E_{\text{Gitter}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	31,15	



## 10 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

### 10.1 Vergleich der Ergebnisse von Gitterenergieberechnungen mit experimentellen Beobachtungen

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, ist das  $\beta$ -(2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] nach den Ergebnissen theoretischer Rechnungen die thermodynamisch stabilere Modifikation dieses komplexen Chlorides. Um dieses Resultat experimentell zu untersuchen wurden zwei Equilibrierungsversuche unternommen.

Zum einen wurde die Veränderung eines Gemenges von Pulverproben beider Modifikationen über einen Zeitraum von ca. 47 h in einer Glaskapillare ( $d = 0,7$  mm) mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie (Stoe Stadi P, Cu-K <sub>$\alpha$ 1</sub>-Strahlung,  $\lambda = 154,06$  pm) in ethanolischer Lösung verfolgt. Dabei wurden 18 Diffraktogramme innerhalb der ersten 16 h sowie ein weiteres nach 46,6 h mit den charakteristischen Reflexen im  $2\theta$ -Bereich von  $9,5^\circ$  bis  $11,0^\circ$  aufgenommen.

Abbildung 10.1 zeigt die simulierten Diffraktogramme beider Modifikationen neben der zeitlichen Veränderung der Reflexintensitäten. Zusätzlich sind drei Diffraktogramme bei  $t = 0$  h,  $t = 15,1$  h und  $t = 46,6$  h wiedergegeben.

Zum anderen gelang eine Umwandlung zwischen beiden Modifikationen über einen längeren Versuchszeitraum in einem Glaskolben. Dazu wurden ca. 100 mg des Gemenges in ca. 10 mL in Ethanol gesättigte (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>]-Lösung gegeben. Sowohl von der Ausgangsmischung, als auch von dem nach 15 d entstandenen Umwandlungsprodukt wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm mit oben genannter Technik im  $2\theta$ -Bereich von  $7^\circ$  bis  $21^\circ$  aufgenommen.

In Abbildung 10.2 sind berechnete Diffraktogramme beider Modifikationen den Meßwerten vor und nach der Umwandlung gegenübergestellt.

Aufgrund der sehr geringen Produktmengen der  $\beta$ -Modifikation, die für diese Umwandlungsexperimente zur Verfügung standen, betrug das Verhältnis von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -(2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] in beiden Versuchen etwa 4 : 1.

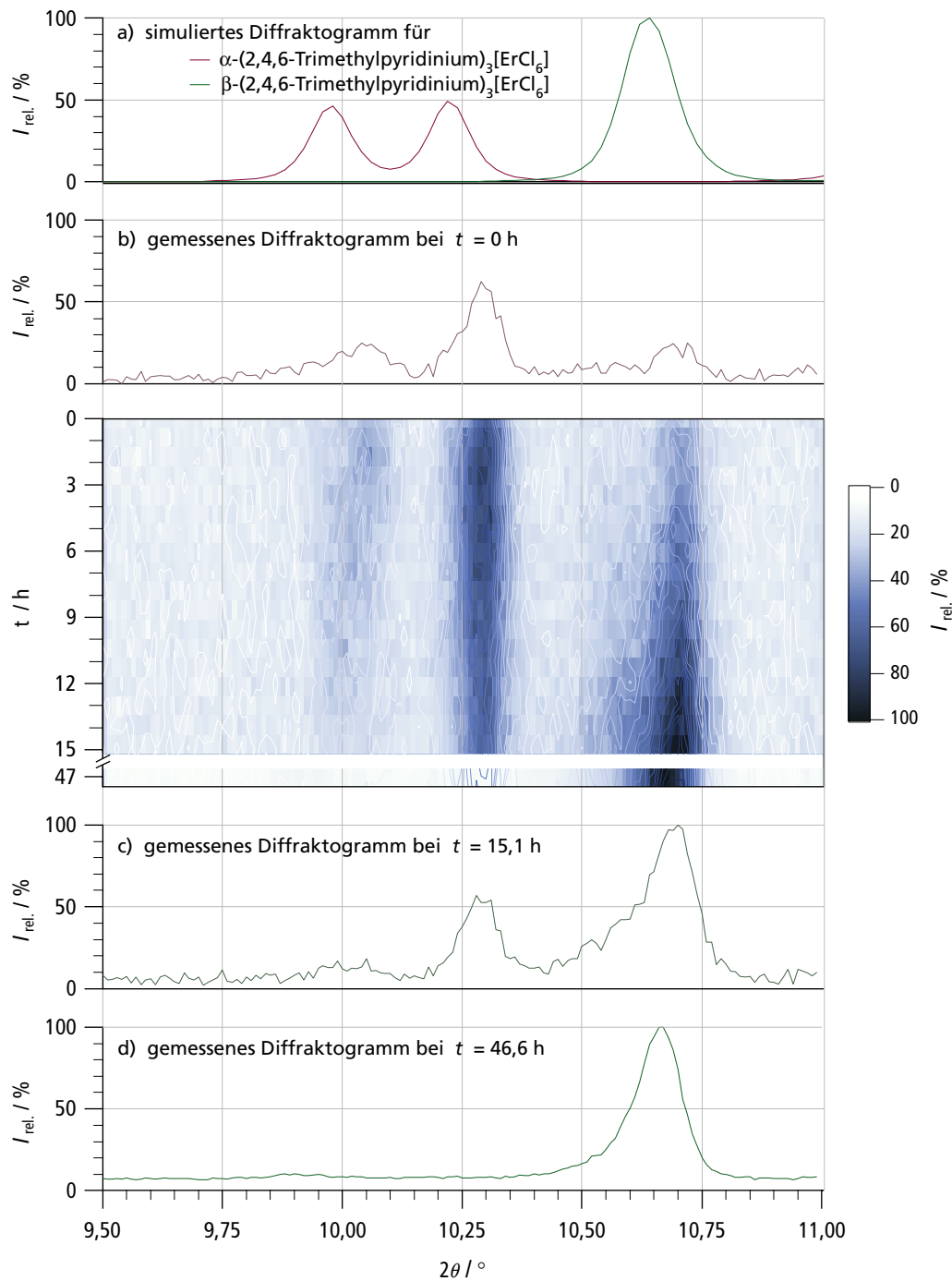


Abbildung 10.1 Zeitaufgelöste Umwandlung zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation von  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  in der Glaskapillare

Die Intensität der Reflexe der  $\alpha$ -Modifikation nimmt mit der Reaktionszeit ab, Signale der  $\beta$ -Modifikation werden stärker (vgl. Abb. 10.1).

Auch die höher aufgelösten Diffraktogramme des zweiten Umwandlungsexperimentes in Abbildung 10.2 zeigen die Bildung der  $\beta$ -Modifikation.

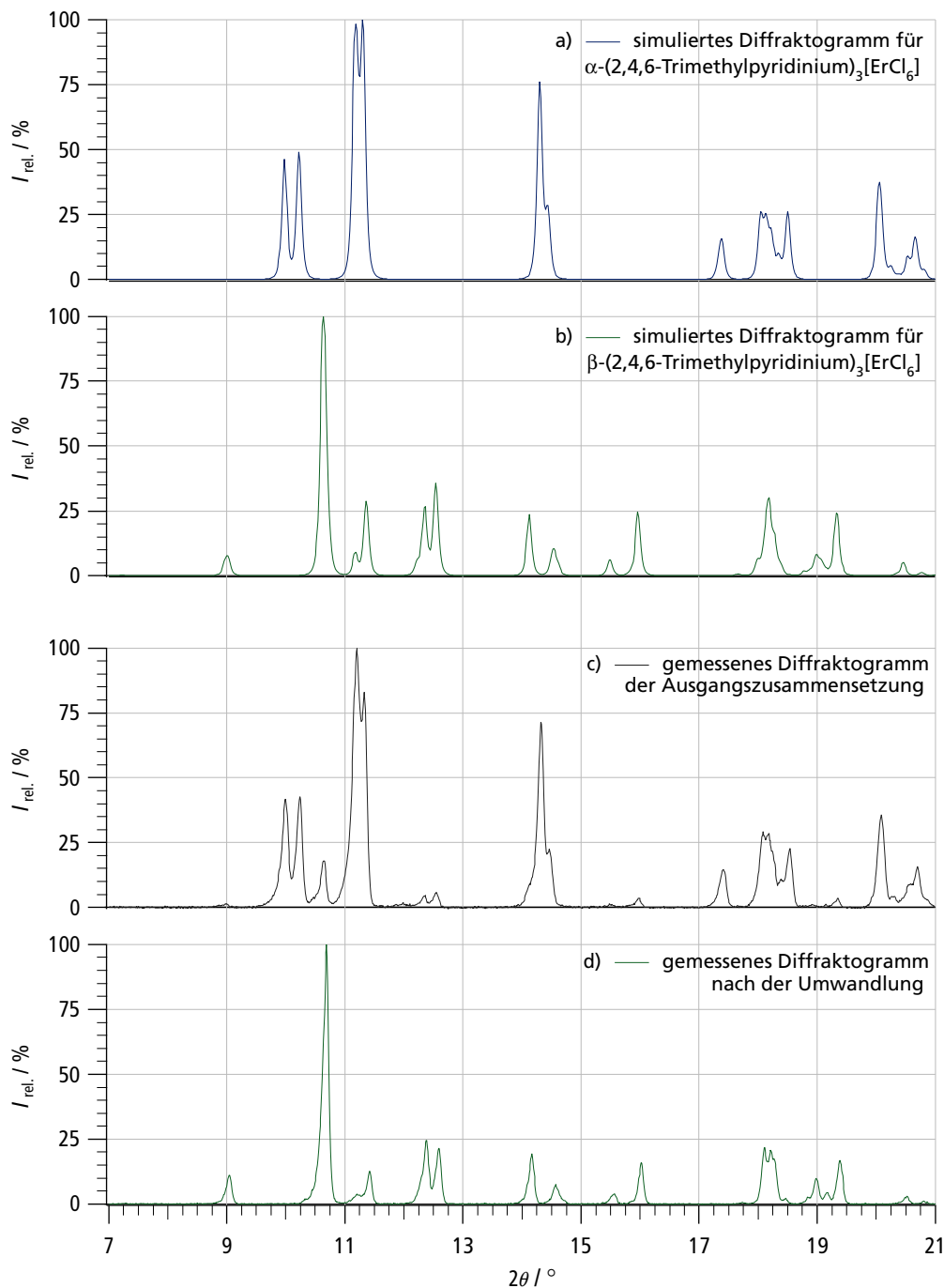


Abbildung 10.2 Röntgenpulverdiffraktogramme vor und nach Umwandlung von der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Modifikation von  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  in einem Glaskolben

Das nach 15 d gemessene Diffraktogramm (Abb. 10.2 d) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem für die  $\beta$ -Modifikation berechneten Diffraktogramm (Abb. 10.2 b). Beide Equilibrierungsversuche bestätigen damit die Ergebnisse der Gitterenergieberechnungen.

## 10.2 Diskussion der präparativen Ergebnisse

Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen zeigen eine Vielfalt unterschiedlicher Zusammensetzungen und Koordinationssphären der Lanthanidionen. Allein bei den Produkten mit  $\text{Er}^{3+}$  und 2,4,6-Trimethylpyridinium konnten vier unterschiedliche Kristallstrukturen bestimmt werden.

Obwohl sämtliche Ansätze mit einem Molverhältnis von organischem Chlorid zu Lanthanidchloridhydrat von 3:1 hergestellt worden sind, variiert dieses Verhältnis in den Reaktionsprodukten von 1:1 bei (2,6-Dimethylpyridinium)[ $\text{LaCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ] bis 5:1 für (2,4,6-Trimethylpyridinium) $_{10}$ [ $\text{LnCl}_6$ ][ $\text{LnCl}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ ] $\text{Cl}_3$ .

Während der Versuchsdauer nimmt der Wassergehalt durch das wiederholte Filtrieren der Lösung an der Umgebungsluft zu. Dies führte jedoch nicht dazu, dass bei langer Versuchsdauer nur wasserhaltige Komplexe gebildet wurden. So konnten nach 638 Tagen (!) Kristalle von (2,4,6-Trimethylpyridinium) $_3$ [ $\text{ErCl}_6$ ] (Strukturtyp I) aus einem Ansatz gewonnen werden, aus dem zuvor nach 45 Tagen die Verbindung (2,4,6-Trimethylpyridinium) $_{10}$ [ $\text{ErCl}_6$ ][ $\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ ] $\text{Cl}_3$  erhalten wurde.

Bei der Kristallisation entstehen vielmehr ähnlich wie bei der *Ostwald*schen Stufenregel zunächst die metastabilen *Ostwald*-Produkte. Zur Bildung dieser Produkte ist eine geringere Aktivierungsenergie erforderlich.

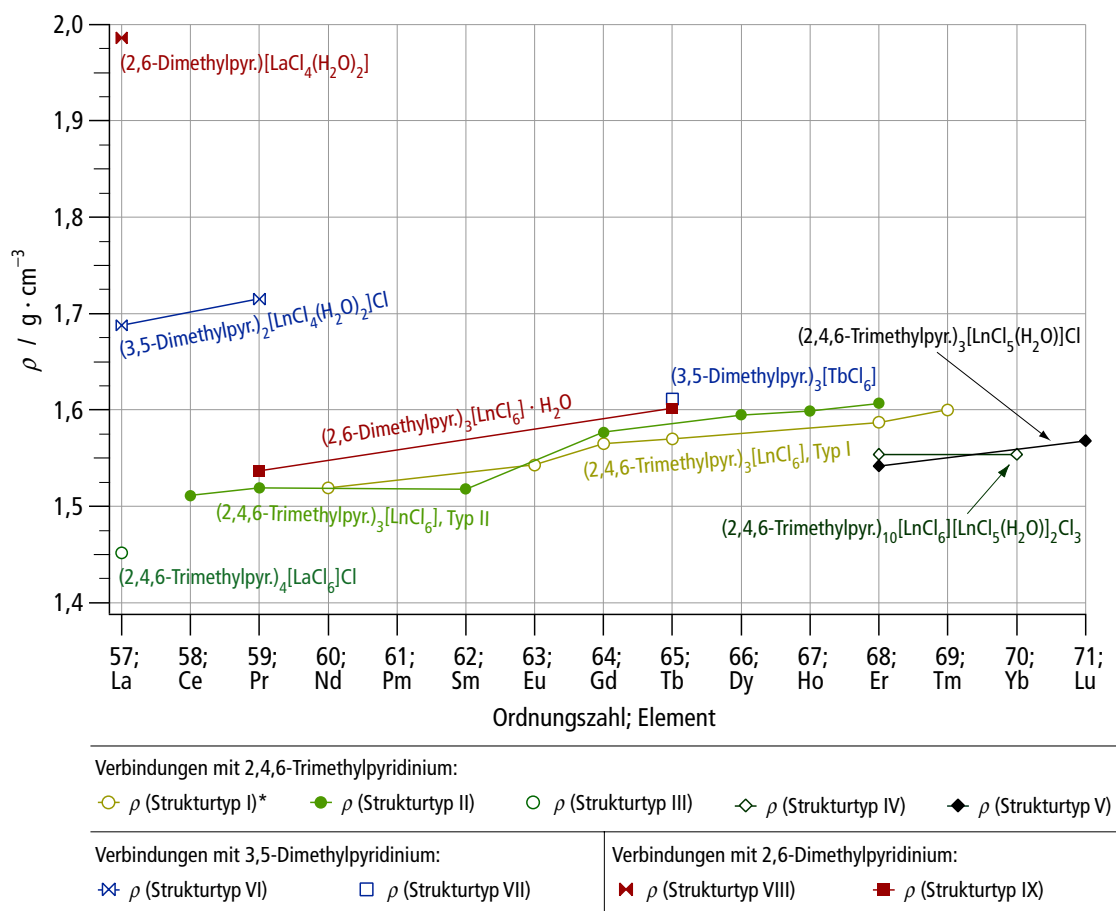
Die zunächst große Übersättigung der Lösung nach der Volumenreduktion und dem Abkühlen fördert die Bildung solcher kinetisch kontrollierter Produkte. Erst darauf werden nach der Bildung entsprechender Kristallisationskeime in Gegenwart des kinetischen Produktes weitere thermodynamisch stabilere Verbindungen bzw. Modifikationen gebildet. Die in Kapitel 10.1 beschriebene Umwandlung zweier Modifikationen des (2,4,6-Trimethylpyridinium) $_3$ [ $\text{ErCl}_6$ ] bestätigt dies.



## 10.3 Diskussion der strukturchemischen Ergebnisse

## 10.3.1 Vergleich der röntgenographische Dichten der Produkte

Betrachtet man die röntgenographische Dichte  $\rho$  (vgl. Abb. 10.3) der dargestellten Verbindungen, so wird bei gleichem organischen Kation tendenziell eine Zunahme mit der Ordnungszahl deutlich.

Abbildung 10.3 Röntgenographische Dichte  $\rho$  der Produkte

Bemerkenswert ist dabei, daß der Strukturtyp II von (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LnCl<sub>6</sub>] (grün in Abb. 10.3) ab Gd generell eine höhere Dichte als der Strukturtyp I (gelbgrün) aufweist. Die geringere Separation von organischer und anorganischer Teilstruktur im Falle des Strukturtypes II (vgl. Kap. 7.2) scheint damit bei kleineren [LnCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Einheiten zu einer höheren Dichte zu führen.

\* vgl. Tabn. 71, 10.1 und 10.2

Diese Einschätzung wird auch durch die Ergebnisse der Gitterenergierechnungen (vgl. Kap. 9) gestützt. Die Modifikation (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II) mit der größeren röntgenographische Dichte  $\rho$  erwies sich als thermodynamisch günstiger als die weniger dichte in Strukturtyp I kristallisierende Modifikation. Damit wird nicht nur die *Ostwalds*che Stufenregel, sondern auch die *Ostwald-Volmer*-Regel erfüllt.

Die großen Lanthan- und Praseodymionen zeigen zusammen mit den kleineren Dimethylpyridiniumionen eine größere Varianz der Umgebung des Lanthanids wie auch der Zusammensetzung der Produkte – entsprechend unterschiedlich sind auch die resultierenden Dichten.

### 10.3.2 Übersicht ausgewählter Strukturdetails

In den Kristallstrukturen, die in dieser Arbeit beschrieben sind, treten vier unterschiedliche Koordinationspolyeder auf. Die Baueinheiten der anorganischen Teilstrukturen sind: Das verzerrte Oktaeder mit den Zusammensetzungen [LnCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> oder [LnCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup>, das verzerrte Trigondodekaeder [LnCl<sub>4/2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> sowie das verzerrte quadratische Antiprisma [LnCl<sub>4/2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (vgl. Tabelle 10.1).

Tabelle 10.1 Übersicht über die Koordination der Lanthanidionen

Typ	Zusammensetzung	Ln	CN (Ln)	Koordinationsfigur
I	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ], Typ I	Nd, Eu, Gd, Tb, Er, Tm	6	verz. Oktaeder, [LnCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
II	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ], Typ II	Ce, Pr, Sm, Gd, Dy, Ho, Er	6	verz. Oktaeder, [LnCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
III	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>4</sub> [LaCl <sub>6</sub> ]Cl	La	6	verz. Oktaeder, [LaCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
IV	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>10</sub> [LnCl <sub>6</sub> ][LnCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	Er, Yb	6	verz. Okt., [LnCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , [LnCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>2-</sup>
V	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]Cl	Er, Lu	6	verz. Oktaeder, [LnCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>2-</sup>
VI	(3,5-Dimethylpyridinium) <sub>2</sub> [LnCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl	La, Pr	8	verz. Trigondodekaeder, [LnCl <sub>4/2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
VII	(3,5-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ]	Tb	6	verz. Oktaeder, [TbCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
VIII	(2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	La	8	verz. quadratisches Antiprisma [LaCl <sub>4/2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
IX	(2,6-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ] · H <sub>2</sub> O	Pr, Tb	6	verz. Oktaeder, [LnCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>

Der Grad der Verzerrung der Koordinationsfiguren um das Lanthanidion lässt sich an den Abständen von den Lanthanidionen zu den Liganden veranschaulichen. In der Abbildung 10.4 sind die beobachteten minimalen ( $\nabla$ ), gemittelten ( $\circ$ ) und maximalen ( $\Delta$ ) Ln–Cl- bzw. Ln–O-Abstände  $d$  neben berechneten Werten ( $\rightarrow$ )\* für die Strukturtypen I, III und V wiedergegeben.

Durch die Abnahme der Lanthanidionenradien nehmen auch die Abstände zu den Liganden mit steigender Ordnungszahl ab. Die aufgeführten gemittelten Ln–Cl-Abstände liegen generell unter den aus den Summen der einzelnen Ionenradien berechneten Werten. Bei den Verbindungen des Strukturtypes V, an deren Bau  $[\text{LnCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Polyeder beteiligt sind, sind die Ln–Cl-Abstände erwartungsgemäß klein, die Ln–O-Abstände dagegen aufgeweitet.

Die  $[\text{LnCl}_6]^{3-}$ -Einheit in Strukturtyp III zeigt eine geringere Verzerrung; die Ln–Cl-Abstände differieren hier weniger als die in Strukturtyp I (vgl. Abb. 10.4).

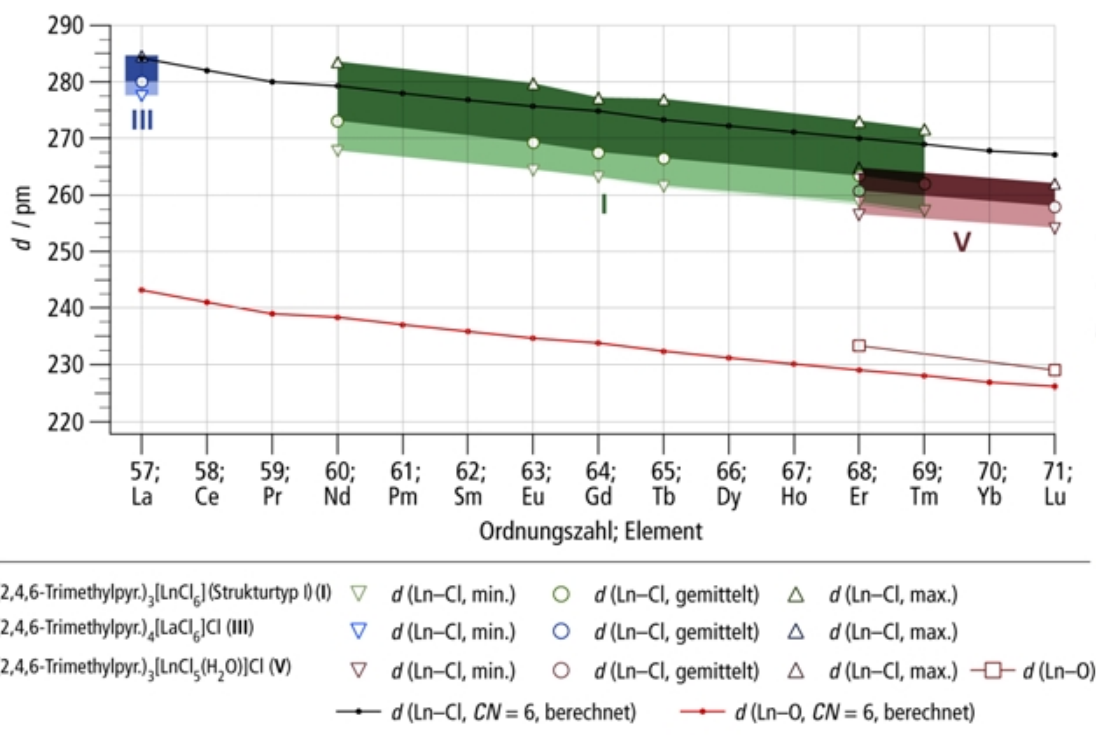


Abbildung 10.4 Ln–Cl- und Ln–O-Abstände in den Verbindungen (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LnCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I) (I), (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>4</sub>[LaCl<sub>6</sub>]Cl (III) und (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LnCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl (V)

\* Der berechnete Abstand stellt die Summe der Ionenradien  $r(\text{Ln}^{3+})$  und  $r(\text{Cl}^-)$  bzw.  $r(\text{O}^{2-})$  für die jeweilige Koordinationszahl [1] dar.

Die Verknüpfung von organischer und anorganischer Teilstruktur erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen. Tabelle 10.2 faßt diese in einer Übersicht zusammen.

Tabelle 10.2 Übersicht über die beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen (•)

Struktur- typ	Zusammensetzung	Wasserstoffbrücken		
		N–H...Cl	O–H...Cl	N–H...O
I	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ], Typ I	•		
II	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ], Typ II	•		
III	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>4</sub> [LaCl <sub>6</sub> ]Cl	•		
IV	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>10</sub> [LnCl <sub>6</sub> ][LnCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	•	•	
V	(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]Cl	•	•	
VI	(3,5-Dimethylpyridinium) <sub>2</sub> [LnCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl	•	•	•
VII	(3,5-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ]	•		
VIII	(2,6-Dimethylpyridinium)[LnCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	•	•	
IX	(2,6-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ] · H <sub>2</sub> O	•	•	•

Es treten neben den relativ schwachen Wasserstoffbrückenbindungen mit Chloridionen als Protonenakzeptor (N–H...Cl und O–H...Cl, Abstände von Protonendonor und Protonenakzeptor ca. 300 bis 335 pm) in den Kristallstrukturen von VI und IX auch solche vom Typ N–H...O auf, die als mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen einen kleinsten N–O-Abstand von 272 pm aufweisen (Abb. 10.5).

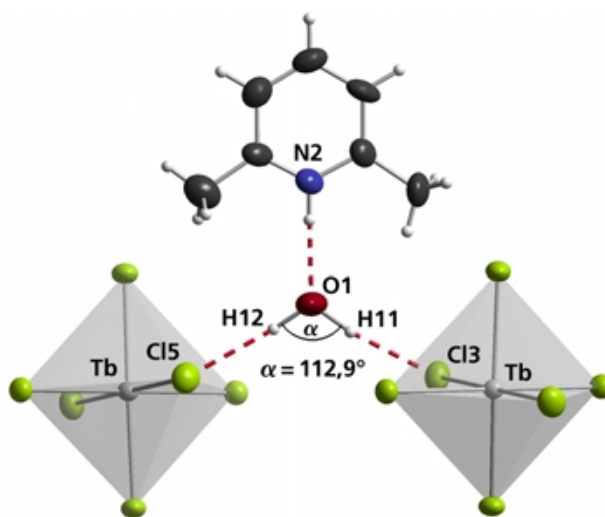


Abbildung 10.5 Umgebung des freien Wassermoleküls in (2,6-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>] · H<sub>2</sub>O

Neben einfachen Wasserstoffbrückenbindungen werden auch gegabelte („bifurkale“) Kontakte zwischen einem Protonendonator und zwei auch unterschiedlichen Protonenakzeptoren beobachtet (vgl. Abb. 10.6 und 10.7).

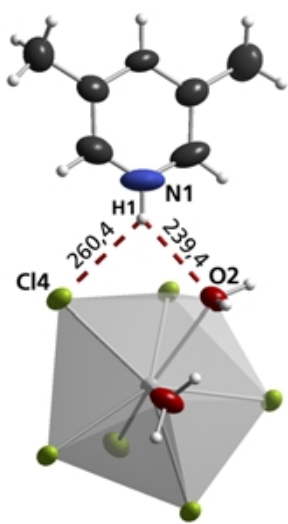


Abbildung 10.6 Bifurkale Wasserstoffbrückenbindung mit Cl und O als Protonenakzeptoren in (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>2</sub>[LaCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl (Abstände in pm)

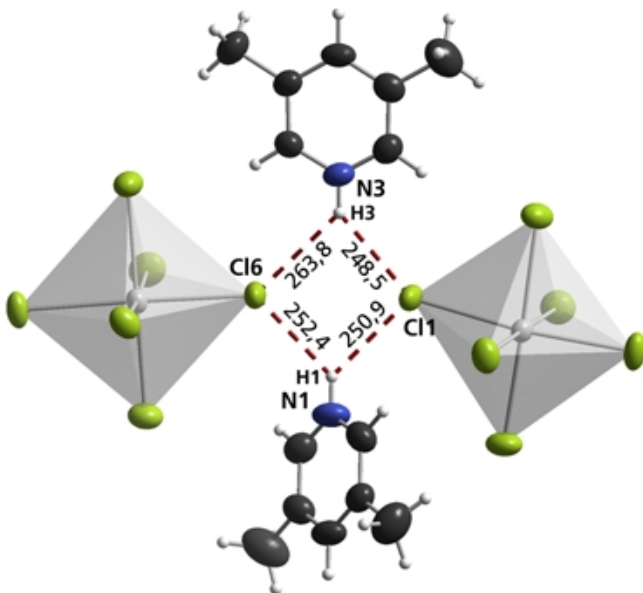


Abbildung 10.7 Bifurkale Wasserstoffbrückenbindungen in (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>] (Abstände in pm)

### 10.3.3 Einfluß des organischen Kations auf den Bau der anionischen Teilstruktur des komplexen Chlorides

Die in dieser Arbeit beschriebenen neuen komplexen Chloride der Lanthanide mit 2,4,6-Trimethylpyridinium-, 3,5-Dimethylpyridinium- und 2,6-Dimethylpyridinium-Kationen erweitern das Spektrum der bekannten Verbindungen in Richtung der größeren organischen Kationen.

Betrachtet man die Koordinationsphären um das Ln<sup>3+</sup>-Zentralion, so wird mit steigender Größe des organischen Kations eine sinkende Koordinationszahl bei den komplexen Chloriden der leichten Lanthanidionen deutlich – die Ausbildung verknüpfter Polyeder mit hoher Koordinationszahl wird zunehmend erschwert, die Packung der organischen Teilstruktur prägt immer stärker die Gesamtstruktur. Dies führt dazu, daß in einer Verbindung des 2,4,6-Trimethylpyridiniums auch mit dem großen La<sup>3+</sup>-Kation die für

dieses Lanthanid ungewöhnliche verzerrt oktaedrische  $[\text{LaCl}_6]^{3-}$ -Koordinationsseinheit gebildet wird.

Während die Koordinationspolyeder bei den wasserhaltigen Verbindungen mit den kleineren organischen Kationen Koordinationszahlen von sieben bis neun aufweisen, wird in Verbindungen mit 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen mit Koordinationspolyedern der Zusammensetzung  $[\text{LnCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  auch hier eine sechsfache Koordination beobachtet (vgl. Tab. 10.1).

Bei gleichem organischem Kation wird mit sinkenden Lanthanidionenradien, wie auch schon bei den Trichloriden  $\text{LnCl}_3$  eine Abnahme der Koordinationszahl beobachtet.

Abbildung 10.8 faßt die Koordinationszahlen der Lanthanidionen in den Trichloriden  $\text{LnCl}_3$  und von Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{A}_1[\text{LnCl}_m(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}_p \cdot q(\text{H}_2\text{O})$  in Abhängigkeit von dem Lanthanid Ln und dem organischen Kation  $\text{A}^+$  zusammen.

Verbindungen $\text{LnCl}_3$	Koordinationszahl														Lit.		
	9	9	9	9	9	9	9	8	9	8	6	6	6	6		6	6
	9	9	9	9	9	9	9	8	9	8	6	6	6	6	6	6	[93, 94]
Kation $\text{A}^+$																	
Methylammonium	9	8	8	8	6										6		[95, 96]
Dimethylammonium			8	8		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	[11, 13, 97]
Pyridinium	8	8	8	8			6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	[12, 14, 16]
2-Methylpyridinium	8	8	8	8					6	7	6	7					[98 – 102]
4-Methylpyridinium	8	8	8	8		7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	[15, 98]
3,5-Dimethylpyridinium	8		8						6								–
2,6-Dimethylpyridinium	8		6						6								–
2,4,6-Trimethylpyridinium	6	6	6	6		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	–
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	Lanthanid																

Abbildung 10.8 Die Koordinationszahlen bei komplexen Chloriden der Lanthanide  $\text{A}_1[\text{LnCl}_m(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}_p \cdot q(\text{H}_2\text{O})$  mit organischen Kationen im Vergleich mit den Koordinationszahlen der binären Trichloride  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ )

Es zeigt sich an den Koordinationszahlen der praseodymhaltigen Verbindungen  $(3,5\text{-Dimethylpyridinium})_2[\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$  und  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{PrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , daß auch die Anordnung der Methylgruppen in den organischen Einheiten einen Einfluß auf die anionische Teilstruktur hat. Das 2,6-Dimethylpyridiniumkation erscheint durch die sterische Abschirmung des Stickstoffatoms ähnlich ‚sperrig‘ wie das 2,4,6-Trimethylpyridiniumkation. Damit wird im  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{PrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  die

Bildung isolierter Polyeder  $[\text{PrCl}_6]^{3-}$  beobachtet, wie sie auch im (2,4,6-Trimethylpyridinium) $_3[\text{PrCl}_6]$  auftreten. Diese sechsfache Koordination konnte in Verbindungen des Praseodyms mit kleineren organischen Kationen bisher nicht beobachtet werden (vgl. Tab. 10.8).

Das freie Wassermolekül in (2,6-Dimethylpyridinium) $_3[\text{PrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  fungiert als Bindeglied zwischen einem 2,6-Dimethylpyridiniumkation und zwei komplex koordinierten Chloridionen und erleichtert so die Anbindung des organischen Kations (vgl. Abb. 10.5).

## 10.4 Diskussion des magnetischen Verhaltens

### 10.4.1 (2,4,6-Trimethylpyridinium) $_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$

Die Verbindung (2,4,6-Trimethylpyridinium) $_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$  zeigt im untersuchten Temperaturbereich paramagnetisches Verhalten (vgl. Kap. 8.2.1). Die reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den nach dem Angular-Overlap-Modell berechneten Werten. Die zugrunde gelegten Werte für die AO-Parameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  erwiesen sich damit als geeignet.

Die Interpretation des magnetischen Verhaltens deutet darauf hin, daß magnetische Wechselwirkungen zwischen den  $\text{Er}^{3+}$ -Kationen auch bei den durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften Oktaedern (der kleinste Er–Er-Abstand beträgt hier 567 pm) zu vernachlässigen sind.

### 10.4.2 (2,4,6-Trimethylpyridinium) $_3[\text{ErCl}_6]$ (Strukturtyp I)

Die Verbindung (2,4,6-Trimethylpyridinium) $_3[\text{ErCl}_6]$  des Strukturtypes I zeigt ein sehr ähnliches magnetisches Verhalten wie schon das komplexe Chlorid (2,4,6-Trimethylpyridinium) $_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$ .

Im untersuchten Temperaturbereich wird paramagnetisches Verhalten (vgl. Kap. 8.2.1) bei guter Übereinstimmung mit den nach dem Angular-Overlap-Modell berechneten Suszeptibilitätswerten beobachtet.

Angeichts der großen Abstände zwischen den verzerrt oktaedrischen Einheiten in der Kristallstruktur dieser Verbindung (der kleinste Er–Er-Abstand beträgt 1000 pm) ist verständlich, daß auch hier keine Hinweise auf magnetische Wechselwirkungen vorliegen.





## 11 ZUSAMMENFASSUNG

1. Bei der Umsetzung von  $\text{LnCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Lu}$ ,  $x = 6 - 7$ ) bzw.  $\text{LaCl}_3$  mit 2,4,6-Trimethylpyridiniumchlorid in ethanolischer bzw. ethanolisch/butanolischer Lösung wurden 16 komplexe Chloride erstmals dargestellt und ihre Kristallstrukturen anhand von röntgenographischen Einkristalldaten bestimmt.

Es wurden fünf neue Strukturtypen gefunden.

- a) Die komplexen Chloride  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Tm}$ ; Strukturtyp I) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $Cc$  (Nr.9,  $Z = 4$ ).

Die Lanthanidionen sind verzerrt oktaedrisch von sechs Chloridionen umgeben. Die isolierten  $[\text{LnCl}_6]^{3-}$ -Polyeder sind über einfache  $\text{N-H}\dots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindungen mit der organischen Teilstruktur verknüpft.

- b) Die Verbindungen  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ; Strukturtyp II) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr.14,  $Z = 4$ ).

Die Anionenteilstruktur ist aus isolierten verzerrten Oktaedereinheiten der Zusammensetzung  $[\text{LnCl}_6]^{3-}$  aufgebaut; es treten einfache  $\text{N-H}\dots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrücken auf.

- c) Die Verbindungen  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$ ,  $\text{Er}$ ) treten in zwei Modifikationen auf, die jeweils in den Strukturtypen I und II kristallisieren.

- d)  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr.14,  $Z = 2$ ).

Die Anionenteilstruktur enthält neben isolierten verzerrten Oktaedereinheiten der Zusammensetzung  $[\text{LaCl}_6]^{3-}$  isolierte Chloridionen; die Struktur enthält einfache  $\text{N-H}\dots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrücken.

- e) Die Verbindungen (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[LnCl<sub>6</sub>][LnCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (Ln = Er, Yb) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/a$  (Nr. 14,  $Z = 2$ ).

Es liegen isolierte verzerrte Oktaedereinheiten der Zusammensetzung [LnCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> und [LnCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup> vor; daneben enthält die Struktur isolierte Chloridionen. Es werden einfache N–H...Cl- und O–H...Cl-Wasserstoffbrücken beobachtet.

- f) Die Verbindungen (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LnCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl (Ln = Er, Lu) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14,  $Z = 4$ ).

Die anionische Teilstruktur ist aus isolierten verzerrten Oktaedereinheiten der Zusammensetzung [LnCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup> und isolierten Chloridionen aufgebaut. Es werden einfache N–H...Cl- und O–H...Cl-Wasserstoffbrücken beobachtet.

2. Bei der Umsetzung von LnCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O (Ln = La, Pr, Tb, x = 6–7) mit 3,5-Dimethylpyridiniumchlorid in ethanolischer bzw. ethanolisch/butanolischer Lösung wurden drei komplexe Chloride erstmals dargestellt und ihre Kristallstrukturen anhand von röntgenographischen Einkristalldaten bestimmt.

Die Kristallstrukturen lassen sich in zwei Strukturtypen einteilen.

- a) Die Verbindungen (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>2</sub>[LnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl (Ln = La, Pr) kristallisieren triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2,  $Z = 2$ ).

Die Lanthanidionen werden in Form eines verzerrten Trigondodekaeders von sechs Chloridionen und zwei Wassermolekülen umgeben. Von den über zwei Kanten verknüpften [LnCl<sub>4/2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Polyedern werden einfache N–H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen sowie bifurkale N–H... $\overset{\text{O}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu der organischen Teilstruktur ausgebildet.

- b) Die Verbindung (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>] kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14,  $Z = 4$ ).

Die Lanthanidionen sind in Form eines verzerrten Oktaeders von sechs Chloridionen umgeben. Über einfache N–H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen sowie bifurkale N–H... $\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}$ -Wasserstoffbrückenbindungen werden die [TbCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Einheiten mit der organischen Teilstruktur verknüpft.

3. Bei der Umsetzung von LnCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O (Ln = La, Pr, Tb, x = 6–7) mit 2,6-Dimethylpyridiniumchlorid in ethanolischer bzw. ethanolisch/butanolischer Lösung wurden

drei komplexe Chloride erstmals dargestellt und ihre Kristallstrukturen anhand von röntgenographischen Einkristalldaten bestimmt.

Es werden zwei Strukturtypen beobachtet.

- a) Die Verbindung  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})_2[\text{LaCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14,  $Z = 4$ ).

Die Lanthanion wird in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas von sechs Chloridionen und zwei Wassermolekülen umgeben. Von den über zwei Kanten verknüpften  $[\text{LnCl}_{4/2}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Polyedern werden einfache N–H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen zu der organischen Teilstruktur ausgebildet. Die Polyederstränge sind durch einfache O–H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft.

- b) Die Verbindungen  $(2,6\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Tb}$ ) kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pc2_1n$  (Nr. 33,  $Z = 4$ ).

Die Lanthanidionen sind verzerrt oktaedrisch von sechs Chloridionen umgeben. Die Verknüpfung der  $[\text{LnCl}_6]^{3-}$ -Einheiten mit den organischen Kationen erfolgt über einfache N–H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen. Das freie Wassermolekül bindet einerseits die oktaedrischen Einheiten mittels O–H...Cl-, andererseits die organischen Kationen mittels einfacher N–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen.

4. Zur Abschätzung der thermodynamischen Stabilität der beiden sowohl im Strukturtyp I ( $\alpha$ -Modifikation, Raumgruppe  $Cc$ ) als auch im Strukturtyp II ( $\beta$ -Modifikation, Raumgruppe  $P2_1/c$ ) kristallisierenden Modifikationen von  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  erfolgte eine Berechnung der Gitterenergien unter Anwendung des Dichtefunktionalcodes DMol und anschließender Minimierungsrechnungen nach der „Rigid-Body“-Näherung.

Es ergab sich eine um  $31,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  geringere Gitterenergie für  $\beta$ - $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$ .

5. In Equilibrierungsexperimenten wurde die zeitliche Veränderung eines Gemisches beider Modifikationen von  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  untersucht.

Dabei konnte die quantitative Umwandlung der  $\alpha$ -Modifikation in die  $\beta$ -Modifikation unter Anwendung der Röntgenpulverdiffraktometrie dokumentiert werden.

Dieses Ergebnis bestätigt das Resultat der Gitterenergieberechnungen.

6. An Pulverproben von  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$  wurden magnetische Messungen im Temperaturbereich von 1,72 bis 300 K bei einer Feldstärke von 1 kOe durchgeführt.

Die Verbindung zeigt paramagnetisches Verhalten. Zur eingehenden Interpretation des magnetischen Verhaltens wurden ligandenfeldtheoretische Rechnungen unter Anwendung des Angular-Overlap-Modells vorgenommen. Es konnte eine gute Übereinstimmung mit den nach dem Angular-Overlap-Modell berechneten Suszeptibilitätswerten erreicht werden, was darauf hindeutet, daß magnetische Wechselwirkungen zwischen den  $\text{Er}^{3+}$ -Ionen zu vernachlässigen sind

7. An Pulverproben von  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  des Strukturtypes I wurden magnetische Messungen bei Temperaturen von 1,8 bis 300 K sowie einer Feldstärke von 5 kOe durchgeführt.

Es wird paramagnetisches Verhalten beobachtet. Zur Deutung des magnetischen Verhaltens wurden ligandenfeldtheoretische Rechnungen unter Anwendung des Angular-Overlap-Modells vorgenommen, wobei eine gute Übereinstimmung mit den nach dem Angular-Overlap-Modell berechneten Suszeptibilitätswerten erreicht werden konnte. Hinweise auf magnetische Wechselwirkungen zwischen den  $\text{Er}^{3+}$ -Kationen treten auch hier nicht auf.

**Stichworte:** Komplexe Chloride der Lanthanide, Kristallstrukturen, Magnetismus

## 12 SUMMARY

1. By reaction of  $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Lu}$ ,  $x = 6 - 7$ ) respectively  $\text{LaCl}_3$  with 2,4,6-trimethylpyridinium chloride in ethanol or ethanol–butanol solution 16 complex chlorides have been prepared for the first time and their structures were determined using X-ray diffractometry on single crystals.

Five structure types were found.

- a) The complex chlorides  $(2,4,6\text{-trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Tm}$ ; structure type I) crystallise monoclinically in spacegroup  $Cc$  (No.9,  $Z = 4$ ).

The lanthanide ions are surrounded by six chloride ions forming distorted octahedra. The isolated  $[\text{LnCl}_6]^{3-}$  polyhedra are linked with the organic part of the structure via  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  hydrogen bonds.

- b)  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ; structure type II) crystallise monoclinically in spacegroup  $P2_1/c$  (No.14,  $Z = 4$ ).

The anionic part of the structure is build up by isolated  $[\text{LnCl}_6]^{3-}$  units. The octahedra are slightly distorted.  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  hydrogen bonding is found.

- c) The compounds  $(2,4,6\text{-trimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}$ ) were both obtained in two polymorphs. They crystallise in structure type I, respectively in structure type II.

- d)  $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$  crystallises monoclinically in spacegroup  $P2_1/n$  (No.14,  $Z = 2$ ).

The anionic part of the structure contains isolated  $[\text{LnCl}_6]^{3-}$  polyhedra and isolated chloride ions. The octahedral units are slightly distorted.  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  hydrogen bonds are observed.

- e) The compounds (2,4,6-trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[LnCl<sub>6</sub>][LnCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (Ln = Er, Yb) crystallises monoclinically in spacegroup *P2<sub>1</sub>/a* (No. 14, *Z* = 2).

This structure type shows isolated octaedral building units [LnCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> and [LnCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup>, they are slightly distorted. Furthermore isolated chloride ions can be found. N–H...Cl- and O–H...Cl hydrogen bonds are observed.

- f) The complex chlorides (2,4,6-trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LnCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl (Ln = Er, Lu) crystallise monoclinically in spacegroup *P2<sub>1</sub>/n* (No. 14, *Z* = 4).

The anionic part of the structure is built up by isolated [LnCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup> units and isolated chloride ions. N–H...Cl and O–H...Cl hydrogen bonds are observed.

2. By reaction of LnCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O (Ln = La, Pr, Tb, x = 6–7) with 3,5-dimethylpyridinium chloride in ethanol or ethanol/butanol solution three new complex chlorides have been prepared and characterised using X-ray methods on single crystals.

Two structure types can be found.

- a) The compounds (3,5-dimethylpyridinium)<sub>2</sub>[LnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl (Ln = La, Pr) crystallise triclinically in spacegroup *P1̄* (No. 2, *Z* = 2).

The lanthanide ions are surrounded by six chloride ions and two water molecules forming distorted triangulated dodecahedra. The [LnCl<sub>4/2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> polyhedra are connected by two edges. They are linked with the organic part of the structure by N–H...Cl hydrogen bonds and N–H... $\overset{\text{O}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}$  hydrogen bonds.

- b) The complex chloride (3,5-dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>] crystallises monoclinically in spacegroup *P2<sub>1</sub>/c* (No. 14, *Z* = 4).

The structure shows isolated octaedral building units [TbCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>. The polyhedra are slightly distorted. N–H...Cl hydrogen bonds can be found as well as N–H... $\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}$  hydrogen bonds.

3. By reaction of LnCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O (Ln = La, Pr, Tb, x = 6–7) with 2,6-dimethylpyridinium chloride in ethanol or ethanol/butanol solution three new complex chlorides have been prepared and characterised using X-ray methods on single crystals.

Two structure types were observed.

- a) (2,6-Dimethylpyridinium)<sub>2</sub>[LaCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] crystallises monoclinically in spacegroup *P2<sub>1</sub>/n* (No. 14, *Z* = 4).

The lanthanide ions are surrounded by six chloride ions and two water molecules forming distorted square antiprisms. The  $[\text{LaCl}_{4/2}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  polyhedra are connected over two edges. They are linked with the organic part of the structure by  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  hydrogen bonds. The polyhedra are connected with each other by  $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$  hydrogen bonds.

- b) The compounds  $(2,6\text{-dimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Tb}$ ) crystallise in the orthorhombic spacegroup  $Pc2_1n$  (No. 33,  $Z = 4$ ).

The lanthanide ions are surrounded by six chloride ions forming distorted octahedra. The isolated  $[\text{LnCl}_6]^{3-}$  polyhedra are linked with the organic part of the structure via  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  hydrogen bonds.

The isolated water molecule is connected to the octahedral units by  $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$  hydrogen bonds as well as to the organic cations via  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  hydrogen bonds.

4. The compound  $(2,4,6\text{-trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  crystallises in structure type I ( $\alpha$ -polymorph, spacegroup  $Cc$ ) and in structure type II ( $\beta$ -polymorph, spacegroup  $P2_1/c$ ), too. The relative thermodynamic stabilities of the two polymorphs were predicted by lattice energy calculations using the density functional code DMol and lattice energy minimisations applying a rigid body approach.

The results of the calculations show a lower lattice energy of the  $\beta$ - $(2,4,6\text{-trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  by  $31.15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

5. The conversion between the  $\alpha$ - and  $\beta$ -polymorph of  $(2,4,6\text{-trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$  was examined using equilibration experiments.

The complete transformation of the  $\alpha$ -polymorph into the  $\beta$ -polymorph could be proved using X-ray powder diffractometry.

This result is in line with the lattice energy calculations.

6. Magnetic susceptibility measurements on crushed crystals of the complex chloride  $(2,4,6\text{-trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$  were performed in the temperature range from 1.7 to 300 K at a field strength of 1 kOe. The compound shows paramagnetic behavior. The interpretation of the magnetic data was performed by ligand field calculations applying the angular overlap model.

The good agreement of observed and calculated susceptibilities gives no indication for magnetic interactions between the  $\text{Er}^{3+}$ -Ions.

7. On powder samples of (2,4,6-trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] (type I) magnetic susceptibility measurements were performed at temperatures between 1,8 and 300 K and a field strength of 5 kOe. The compound shows paramagnetic behavior. The magnetic data were interpreted using ligand field calculations applying the angular overlap model.

The good agreement of observed and calculated susceptibilities does not give any indication for magnetic interactions between the Er<sup>3+</sup>-Ions in this compound.

**Keywords:** complex chlorides of the lanthanides, crystal structures, magnetism



## ANHANG A

### A.1 Lageparameter, äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter

## A.1.I Verbindungen mit 2,4,6-Trimethylpyridinium

### A.1.I.I (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[NdCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Tabelle A.1a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[NdCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
Nd	4a	-	0,06951(3)	0,223787(13)	0,29144(2)	365,1(7)
Cl1	4a	-	0,0861(2)	0,30423(10)	0,16112(9)	726(5)
Cl2	4a	-	0,02171(15)	0,3537(8)	0,36728(8)	510(4)
Cl3	4a	-	0,33995(16)	0,25072(11)	0,31876(10)	606(4)
Cl4	4a	-	-0,19342(15)	0,19212(10)	0,26212(9)	590(4)
Cl5	4a	-	0,13831(19)	0,0971(9)	0,21981(11)	706(5)
Cl6	4a	-	0,0558(2)	0,15533(10)	0,42887(9)	746(5)
N1	4a	1	-0,3098(5)	0,3169(3)	0,3675(3)	484(12)
C11	4a	1	-0,3203(7)	0,2971(4)	0,4415(4)	477(15)
C12	4a	1	0,1792(12)	0,2846(4)	-0,0405(5)	690(3)
C13	4a	1	-0,3274(6)	0,3534(3)	0,4949(4)	508(15)
C14	4a	1	-0,3241(6)	0,4284(3)	0,473(4)	464(14)
C15	4a	1	-0,3251(7)	0,4901(4)	0,5316(4)	625(18)
C16	4a	1	-0,3173(6)	0,4443(4)	0,3945(4)	555(16)
C17	4a	1	-0,3098(6)	0,3878(3)	0,341(4)	513(15)
C18	4a	1	-0,2952(9)	0,399(4)	0,2573(4)	780(2)
N2	4a	2	0,3256(5)	0,3788(2)	0,4456(3)	434(10)
C21	4a	2	0,337(6)	0,4501(3)	0,423(3)	472(13)
C22	4a	2	0,3346(7)	0,4655(4)	0,3386(3)	663(18)
C23	4a	2	0,3497(6)	0,496(3)	-0,0211(4)	538(15)
C24	4a	2	0,3541(6)	0,5166(4)	0,057(3)	531(15)
C25	4a	2	0,3693(9)	0,4575(5)	0,1181(5)	850(2)
C26	4a	2	0,3404(6)	0,4102(4)	0,5758(3)	498(15)
C27	4a	2	0,3272(6)	0,3557(3)	0,5198(3)	456(14)
C28	4a	2	0,312(9)	0,2744(4)	0,5345(4)	740(2)
N3	4a	3	0,4691(5)	0,1372(2)	0,2023(3)	412(11)
C31	4a	3	0,486(6)	0,0663(3)	0,2262(3)	436(13)
C32	4a	3	0,4804(8)	0,0534(4)	0,3112(3)	672(19)
C33	4a	3	0,5059(6)	0,0119(3)	0,1727(3)	464(13)
C34	4a	3	0,509(6)	0,0297(4)	0,0954(3)	514(15)
C35	4a	3	0,522(8)	-0,0312(5)	0,0355(4)	790(2)
C36	4a	3	0,4929(6)	0,1038(4)	0,0745(3)	539(16)
C37	4a	3	0,4724(6)	0,1584(4)	0,1272(3)	478(14)
C38	4a	3	0,4523(12)	0,2396(6)	0,1111(6)	740(3)

Tabelle A.1b Fortsetzung von Tabelle A.1a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
H1	4a	1	-0,3024	0,2813	0,3344	580
H12A	4a	1	0,1502	0,292	0,011	1040
H12B	4a	1	0,1211	0,3102	-0,0759	1040
H12C	4a	1	0,2661	0,3044	-0,0451	1040
H13	4a	1	-0,3346	0,3412	0,5466	610
H15A	4a	1	-0,3764	0,4749	0,5744	940
H15B	4a	1	-0,3625	0,5346	0,5089	940
H15C	4a	1	-0,2371	0,5004	0,549	940
H16	4a	1	-0,3179	0,494	0,3782	670
H18A	4a	1	-0,2137	0,3778	0,2416	1170
H18B	4a	1	-0,2965	0,4518	0,2459	1170
H18C	4a	1	-0,3661	0,3746	0,23	1170
H2	4a	2	0,3166	0,345	0,4105	520
H22A	4a	2	0,3826	0,427	0,3128	990
H22B	4a	2	0,374	0,5135	0,3292	990
H22C	4a	2	0,2457	0,4658	0,3197	990
H23	4a	2	0,3554	0,4456	-0,0348	650
H25A	4a	2	0,4244	0,4763	0,1592	1270
H25B	4a	2	0,4083	0,4134	0,0966	1270
H25C	4a	2	0,285	0,4451	0,1376	1270
H26	4a	2	0,3398	0,3963	0,6273	600
H28A	4a	2	0,2357	0,2562	0,5073	1110
H28B	4a	2	0,3026	0,2661	0,5886	1110
H28C	4a	2	0,3879	0,2482	0,5172	1110
H3	4a	3	0,4554	0,1712	0,2363	490
H32A	4a	3	0,5521	0,079	0,3365	1010
H32B	4a	3	0,4863	0,0006	0,3217	1010
H32C	4a	3	0,3993	0,0725	0,3299	1010
H33	4a	3	0,5175	-0,0377	0,1883	560
H35A	4a	3	0,4739	-0,0171	-0,0103	1190
H35B	4a	3	0,4877	-0,0775	0,055	1190
H35C	4a	3	0,6126	-0,0378	0,0238	1190
H36	4a	3	0,4963	0,1168	0,0228	650
H38A	4a	3	0,3667	0,2543	0,1271	1110
H38B	4a	3	0,4599	0,2486	0,057	1110
H38C	4a	3	0,5172	0,2684	0,1388	1110

Tabelle A.2 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[NdCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Nd	441,3(12)	308(10)	347(10)	-30,7(15)	29,2(8)	2,9(17)
Cl1	1049(15)	693(10)	441(8)	132(7)	117(8)	-34(10)
Cl2	573(9)	425(7)	532(8)	-150(6)	11(7)	72(6)
Cl3	468(9)	642(10)	709(10)	-304(8)	-3(7)	49(7)
Cl4	488(9)	697(12)	587(9)	-215(8)	42(7)	-64(8)
Cl5	782(12)	486(9)	846(11)	-292(8)	-35(10)	143(8)
Cl6	1104(16)	611(10)	520(9)	205(7)	-32(9)	-169(9)
N1	510(3)	460(3)	480(3)	40(2)	70(2)	40(2)
C11	520(4)	440(3)	480(3)	50(3)	40(3)	10(3)
C12	1060(7)	430(5)	590(5)	-120(3)	150(5)	-10(4)
C13	430(3)	560(4)	530(3)	50(3)	50(3)	40(3)
C14	330(3)	480(3)	590(4)	0(3)	10(3)	80(3)
C15	530(4)	600(4)	750(5)	-100(3)	-30(4)	140(3)
C16	500(4)	490(3)	680(4)	120(3)	70(3)	80(3)
C17	480(4)	540(3)	510(3)	80(3)	10(3)	100(3)
C18	1060(7)	740(5)	530(4)	220(3)	110(4)	160(4)
N2	460(3)	460(3)	380(2)	-60(19)	0(2)	-70(2)
C21	410(3)	520(3)	490(3)	10(3)	10(2)	-40(3)
C22	750(5)	750(4)	490(3)	130(3)	0(3)	10(4)
C23	460(4)	450(3)	700(4)	60(3)	30(3)	10(3)
C24	400(3)	690(4)	500(3)	180(3)	60(3)	20(3)
C25	840(6)	910(5)	800(5)	480(4)	-10(4)	-10(5)
C26	430(3)	680(4)	380(3)	-40(3)	-50(3)	-70(3)
C27	410(3)	520(3)	430(3)	30(3)	-60(3)	-60(2)
C28	930(6)	590(4)	700(4)	50(4)	-30(4)	-110(4)
N3	440(3)	360(2)	440(3)	10(19)	50(2)	40(2)
C31	480(3)	430(3)	390(3)	30(2)	40(2)	20(2)
C32	980(6)	560(4)	490(3)	90(3)	110(4)	70(4)
C33	440(3)	400(3)	560(3)	-40(2)	60(3)	30(2)
C34	400(3)	650(4)	500(3)	-170(3)	50(3)	0(3)
C35	580(5)	1050(6)	760(5)	-450(4)	80(4)	30(4)
C36	420(3)	810(5)	390(3)	-10(3)	50(3)	10(3)
C37	430(3)	540(4)	460(3)	100(3)	60(3)	20(3)
C38	910(7)	630(5)	670(5)	280(5)	150(4)	20(5)

A.I.I.2 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[EuCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Tabelle A.3a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[EuCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
Eu	4a	-	0,06956(3)	0,223883(11)	0,29149(2)	339,7(6)
Cl1	4a	-	0,0862(17)	0,30279(10)	0,16247(8)	689(4)
Cl2	4a	-	0,02145(11)	0,3521(7)	0,36636(8)	480(3)
Cl3	4a	-	0,33663(12)	0,25066(11)	0,31821(9)	579(4)
Cl4	4a	-	-0,18991(12)	0,19267(10)	0,26278(8)	560(4)
Cl5	4a	-	0,13698(15)	0,09877(9)	0,22015(10)	674(4)
Cl6	4a	-	0,05648(17)	0,15534(10)	0,42676(9)	710(4)
N1	4a	1	-0,3089(4)	0,3172(3)	0,3682(3)	456(11)
C11	4a	1	-0,3286(5)	0,3542(3)	0,4956(4)	492(14)
C12	4a	1	-0,3248(5)	0,429(3)	0,4733(3)	444(13)
C13	4a	1	-0,3249(5)	0,4904(4)	0,5321(4)	599(16)
C14	4a	1	-0,3186(5)	0,4452(3)	0,3953(4)	530(14)
C15	4a	1	-0,3092(5)	0,3886(3)	0,3419(3)	510(14)
C16	4a	1	-0,2958(7)	0,3991(4)	0,2567(4)	770(2)
C17	4a	1	0,3245(4)	0,3781(2)	0,4459(2)	403(9)
C18	4a	1	0,336(4)	0,4511(3)	0,4233(3)	431(12)
N2	4a	2	-0,3196(5)	0,2977(4)	0,4423(3)	462(14)
C21	4a	2	0,3344(6)	0,4655(4)	0,3381(3)	655(16)
C22	4a	2	0,3494(5)	0,4967(3)	-0,0201(3)	511(13)
C23	4a	2	0,3527(5)	0,5157(3)	0,0574(3)	506(14)
C24	4a	2	0,3683(7)	0,4572(4)	0,1187(4)	770(2)
C25	4a	2	0,3403(5)	0,4091(4)	0,5757(3)	501(14)
C26	4a	2	0,3267(4)	0,3553(3)	0,5201(3)	437(13)
C27	4a	2	0,3125(7)	0,2735(4)	0,5345(4)	682(17)
C28	4a	2	0,4686(4)	0,1368(2)	0,2022(2)	403(10)
N3	4a	3	0,1794(10)	0,2855(4)	-0,0406(5)	670(2)
C31	4a	3	0,4853(5)	0,0666(3)	0,2265(3)	433(12)
C32	4a	3	0,4783(7)	0,0541(4)	0,3124(3)	644(16)
C33	4a	3	0,5065(5)	0,0112(3)	0,1729(3)	476(13)
C34	4a	3	0,5084(5)	0,029(3)	0,095(3)	472(13)
C35	4a	3	0,5228(6)	-0,0325(4)	0,0363(4)	770(2)
C36	4a	3	0,4925(5)	0,1027(4)	0,0735(3)	504(15)
C37	4a	3	0,4722(5)	0,1578(4)	0,127(3)	461(14)
C38	4a	3	0,4504(11)	0,2392(5)	0,1107(6)	740(3)

Tabelle A.3b Fortsetzung von Tabelle A.3a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
H1	4a	1	-0,3014	0,2816	0,3349	550
H12A	4a	1	0,1747	0,2932	0,014	1010
H12B	4a	1	0,1047	0,3083	-0,0658	1010
H12C	4a	1	0,2581	0,308	-0,0592	1010
H13	4a	1	-0,3374	0,3422	0,5474	590
H15A	4a	1	-0,3771	0,4755	0,5748	900
H15B	4a	1	-0,3609	0,5353	0,5093	900
H15C	4a	1	-0,2368	0,500	0,5498	900
H16	4a	1	-0,3209	0,495	0,379	640
H18A	4a	1	-0,2062	0,3913	0,243	1150
H18B	4a	1	-0,3219	0,4492	0,2427	1150
H18C	4a	1	-0,3506	0,3634	0,2297	1150
H2	4a	2	0,3152	0,3443	0,4107	480
H22A	4a	2	0,3827	0,4267	0,3127	980
H22B	4a	2	0,374	0,5135	0,3281	980
H22C	4a	2	0,2456	0,4657	0,3188	980
H23	4a	2	0,3566	0,4463	-0,0338	610
H25A	4a	2	0,4119	0,4787	0,163	1160
H25B	4a	2	0,4194	0,4162	0,0996	1160
H25C	4a	2	0,2835	0,4391	0,1329	1160
H26	4a	2	0,3413	0,3947	0,6272	600
H28A	4a	2	0,234	0,2556	0,5093	1020
H28B	4a	2	0,3077	0,2647	0,589	1020
H28C	4a	2	0,3868	0,2474	0,5146	1020
H3	4a	3	0,4545	0,171	0,236	480
H32A	4a	3	0,5591	0,0698	0,3368	970
H32B	4a	3	0,4641	0,0017	0,3225	970
H32C	4a	3	0,4073	0,0829	0,3326	970
H33	4a	3	0,5195	-0,0382	0,1888	570
H35A	4a	3	0,4968	-0,0139	-0,0137	1160
H35B	4a	3	0,4682	-0,0742	0,0496	1160
H35C	4a	3	0,6125	-0,0485	0,0354	1160
H36	4a	3	0,4956	0,1154	0,0216	600
H38A	4a	3	0,3588	0,2506	0,1147	1120
H38B	4a	3	0,4786	0,2506	0,0596	1120
H38C	4a	3	0,4995	0,2689	0,1475	1120

Tabelle A.4 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[EuCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Eu	435,5(10)	269(9)	315,6(9)	-32,9(15)	29,7(6)	9(14)
Cl1	1009(11)	649(10)	415(7)	132(7)	122(7)	-32(8)
Cl2	547(7)	390(7)	502(7)	-147(6)	20(6)	70(5)
Cl3	445(7)	613(10)	679(9)	-310(8)	5(6)	45(6)
Cl4	502(7)	636(11)	545(8)	-208(8)	38(6)	-49(7)
Cl5	758(9)	457(8)	805(11)	-288(8)	-27(8)	126(7)
Cl6	1067(12)	572(10)	488(8)	193(8)	-18(8)	-150(8)
N1	480(2)	450(3)	440(3)	0(2)	95(19)	60(2)
C11	490(3)	440(3)	460(3)	10(3)	60(2)	-20(2)
C12	970(6)	490(5)	560(5)	-130(4)	150(4)	50(4)
C13	440(3)	560(4)	480(3)	40(3)	80(2)	60(2)
C14	330(2)	490(3)	510(3)	0(3)	30(2)	80(2)
C15	500(3)	570(4)	720(4)	-80(3)	-50(3)	130(3)
C16	420(3)	470(3)	700(4)	100(3)	40(3)	60(2)
C17	520(3)	500(3)	510(3)	90(3)	20(2)	80(3)
C18	1140(5)	650(4)	520(4)	240(3)	140(4)	140(4)
N2	450(2)	370(2)	380(2)	-92(19)	-35(17)	-20(17)
C21	360(2)	480(3)	450(3)	-20(3)	10(2)	-20(2)
C22	720(4)	760(4)	490(3)	140(3)	30(3)	20(3)
C23	440(3)	410(3)	680(4)	20(3)	30(2)	20(2)
C24	390(3)	600(4)	530(3)	150(3)	50(2)	30(3)
C25	750(4)	870(5)	700(4)	390(4)	-10(3)	20(4)
C26	430(3)	690(4)	380(3)	-70(3)	-10(2)	-80(3)
C27	390(2)	520(4)	400(3)	50(3)	-60(2)	-70(2)
C28	820(4)	580(4)	650(4)	100(4)	-30(3)	-80(3)
N3	460(2)	370(2)	370(2)	-10(2)	46(18)	28(18)
C31	510(3)	390(3)	400(3)	10(2)	40(2)	60(2)
C32	980(4)	490(3)	460(3)	150(3)	90(3)	100(3)
C33	460(3)	350(3)	620(4)	-50(3)	70(2)	70(2)
C34	350(2)	600(4)	470(3)	-80(3)	80(2)	60(2)
C35	600(4)	1000(6)	720(4)	-420(4)	70(3)	70(3)
C36	430(3)	780(5)	310(3)	-50(3)	70(2)	20(3)
C37	400(3)	510(4)	470(3)	90(3)	50(2)	30(2)
C38	1030(6)	540(5)	660(5)	250(5)	140(4)	110(5)

### A.I.I.3 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[GdCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Tabelle A.5a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[GdCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
Gd	4a	-	0,06957(3)	0,223882(15)	0,29148(2)	357,9(8)
Cl1	4a	-	0,0859(2)	0,30274(13)	0,16285(11)	702(6)
Cl2	4a	-	0,02156(16)	0,3516(10)	0,36643(9)	495(4)
Cl3	4a	-	0,33509(18)	0,25038(15)	0,31821(12)	599(5)
Cl4	4a	-	-0,1882(18)	0,19302(14)	0,26291(11)	586(5)
Cl5	4a	-	0,1367(2)	0,09922(12)	0,22047(12)	676(5)
Cl6	4a	-	0,0564(2)	0,15563(13)	0,42627(11)	723(6)
N1	4a	1	-0,3088(6)	0,3176(4)	0,3682(3)	497(14)
C11	4a	1	-0,3192(7)	0,2972(5)	0,4421(4)	477(18)
C12	4a	1	0,1818(15)	0,2852(6)	-0,0408(7)	720(3)
C13	4a	1	-0,3294(7)	0,3544(4)	0,4957(4)	487(17)
C14	4a	1	-0,3251(6)	0,4292(4)	0,4737(4)	471(17)
C15	4a	1	-0,3254(7)	0,4905(5)	0,5326(4)	597(19)
C16	4a	1	-0,3192(7)	0,4463(5)	0,395(4)	538(18)
C17	4a	1	-0,3087(7)	0,3891(4)	0,342(4)	500(17)
C18	4a	1	-0,2954(10)	0,3992(6)	0,257(5)	800(3)
N2	4a	2	0,3242(5)	0,3792(3)	0,4454(3)	430(12)
C21	4a	2	0,3357(6)	0,4504(4)	0,4236(4)	457(15)
C22	4a	2	0,334(8)	0,4663(5)	0,3381(4)	670(2)
C23	4a	2	0,35(7)	0,4963(5)	-0,0207(4)	541(17)
C24	4a	2	0,352(7)	0,5164(5)	0,0578(4)	526(18)
C25	4a	2	0,3676(9)	0,458(6)	0,1191(5)	810(3)
C26	4a	2	0,34(6)	0,4092(5)	0,5759(4)	511(18)
C27	4a	2	0,326(6)	0,3549(4)	0,5192(4)	483(18)
C28	4a	2	0,3119(10)	0,2735(6)	0,535(6)	740(2)
N3	4a	3	0,468(5)	0,1367(3)	0,2019(3)	408(13)
C31	4a	3	0,485(6)	0,0666(4)	0,2268(4)	430(15)
C32	4a	3	0,4782(9)	0,0539(5)	0,3119(4)	660(2)
C33	4a	3	0,5058(6)	0,0107(4)	0,1729(4)	474(16)
C34	4a	3	0,5082(7)	0,0286(5)	0,0958(4)	503(17)
C35	4a	3	0,5231(9)	-0,0323(6)	0,0359(5)	790(3)
C36	4a	3	0,4927(6)	0,103(5)	0,0734(4)	522(19)
C37	4a	3	0,4712(7)	0,1575(5)	0,1265(4)	496(18)
C38	4a	3	0,4534(16)	0,2379(7)	0,1099(7)	760(4)



Tabelle A.5b Fortsetzung von Tabelle A.5a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
H1	4a	1	-0,3015	0,2822	0,3345	600
H12A	4a	1	0,1855	0,2928	0,0142	1080
H12B	4a	1	0,1033	0,3078	-0,0618	1080
H12C	4a	1	0,2571	0,3079	-0,0638	1080
H13	4a	1	-0,3393	0,3424	0,5477	580
H15A	4a	1	-0,3843	0,4775	0,5733	900
H15B	4a	1	-0,3538	0,5366	0,5087	900
H15C	4a	1	-0,2384	0,4969	0,5539	900
H16	4a	1	-0,3223	0,4961	0,3785	650
H18A	4a	1	-0,2083	0,3855	0,2421	1200
H18B	4a	1	-0,3115	0,4509	0,2437	1200
H18C	4a	1	-0,358	0,3678	0,2302	1200
H2	4a	2	0,3148	0,3459	0,4096	520
H22A	4a	2	0,3869	0,4297	0,3123	1000
H22B	4a	2	0,3686	0,5158	0,3291	1000
H22C	4a	2	0,2454	0,4636	0,3184	1000
H23	4a	2	0,3586	0,4461	-0,0346	650
H25A	4a	2	0,4146	0,4789	0,1627	1220
H25B	4a	2	0,4157	0,4161	0,0991	1220
H25C	4a	2	0,2827	0,4414	0,1351	1220
H26	4a	2	0,3412	0,3947	0,6276	610
H28A	4a	2	0,238	0,2541	0,5061	1110
H28B	4a	2	0,2983	0,2659	0,5893	1110
H28C	4a	2	0,3901	0,2477	0,5199	1110
H3	4a	3	0,4541	0,1711	0,2358	490
H32A	4a	3	0,5587	0,0702	0,3363	990
H32B	4a	3	0,4653	0,0013	0,3219	990
H32C	4a	3	0,4063	0,0821	0,3323	990
H33	4a	3	0,5181	-0,0388	0,1888	570
H35A	4a	3	0,478	-0,0178	-0,011	1180
H35B	4a	3	0,4863	-0,0784	0,0549	1180
H35C	4a	3	0,6146	-0,0397	0,0258	1180
H36	4a	3	0,4972	0,1156	0,0213	630
H38A	4a	3	0,3668	0,2531	0,1244	1140
H38B	4a	3	0,4644	0,2468	0,0556	1140
H38C	4a	3	0,5173	0,2665	0,1389	1140

Tabelle A.6 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[GdCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Gd	467,8(13)	291,2(12)	315,2(11)	-33,4(17)	19,3(8)	9,2(19)
Cl1	1030(15)	655(13)	423(9)	124(8)	108(9)	-13(11)
Cl2	584(10)	409(10)	490(9)	-148(7)	1(7)	63(7)
Cl3	488(10)	634(14)	675(11)	-306(10)	0(8)	66(9)
Cl4	538(11)	674(16)	548(10)	-200(10)	25(8)	-50(10)
Cl5	782(13)	475(11)	767(12)	-280(10)	-40(10)	124(9)
Cl6	1061(16)	607(13)	499(10)	193(9)	-39(10)	-147(11)
N1	570(3)	480(4)	450(3)	40(3)	60(3)	50(3)
C11	500(4)	500(5)	440(4)	70(3)	60(3)	30(3)
C12	1060(8)	600(8)	510(6)	-80(5)	230(5)	-30(6)
C13	440(4)	530(5)	490(4)	40(3)	110(3)	50(3)
C14	300(3)	540(5)	570(4)	-40(3)	20(3)	80(3)
C15	600(5)	550(5)	640(5)	-70(4)	-50(4)	70(4)
C16	490(4)	520(5)	600(4)	80(4)	70(3)	60(3)
C17	510(4)	500(4)	500(4)	100(3)	30(3)	70(3)
C18	1180(8)	720(6)	500(4)	210(4)	70(5)	190(6)
N2	490(3)	450(3)	340(3)	-80(2)	-30(2)	-30(2)
C21	410(3)	510(4)	450(3)	10(3)	-20(3)	-20(3)
C22	830(6)	730(6)	450(4)	140(4)	30(4)	20(5)
C23	490(4)	450(4)	680(4)	90(3)	10(3)	50(3)
C24	420(4)	630(5)	520(4)	170(4)	10(3)	10(3)
C25	800(6)	870(7)	760(6)	450(5)	-10(5)	-40(5)
C26	460(4)	680(6)	390(4)	-40(3)	-50(3)	-50(3)
C27	450(4)	600(5)	400(4)	30(3)	-30(3)	-40(3)
C28	910(6)	610(7)	700(5)	100(5)	-40(4)	-140(5)
N3	470(3)	370(3)	390(3)	-10(2)	70(2)	60(2)
C31	490(4)	390(4)	410(3)	50(3)	30(3)	20(3)
C32	1000(6)	510(5)	480(4)	110(3)	110(4)	70(4)
C33	510(4)	410(4)	500(4)	-50(3)	30(3)	40(3)
C34	420(4)	620(5)	470(4)	-140(3)	30(3)	40(3)
C35	730(5)	960(7)	680(5)	-440(5)	120(4)	20(5)
C36	450(4)	770(6)	350(3)	-10(3)	60(3)	0(4)
C37	470(4)	520(5)	500(4)	110(4)	40(3)	20(3)
C38	1110(9)	580(7)	600(6)	240(6)	140(5)	0(6)

A.I.I.4 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)Tabelle A.7a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
Tb	4a	-	0,06958(2)	0,223889(11)	0,2915(2)	335,9(7)
Cl1	4a	-	0,086(2)	0,30232(11)	0,16338(10)	670(5)
Cl2	4a	-	0,02142(14)	0,35108(8)	0,36584(9)	473(3)
Cl3	4a	-	0,33426(15)	0,25047(12)	0,31791(11)	567(4)
Cl4	4a	-	-0,18713(15)	0,19305(11)	0,26308(10)	548(4)
Cl5	4a	-	0,13634(18)	0,0998(10)	0,22041(12)	645(5)
Cl6	4a	-	0,0567(2)	0,1554(11)	0,42567(10)	692(5)
N1	4a	1	-0,309(5)	0,3173(3)	0,3683(3)	450(11)
C11	4a	1	-0,3201(6)	0,2981(4)	0,4421(4)	472(14)
C12	4a	1	0,1798(12)	0,2848(5)	-0,0395(7)	680(3)
C13	4a	1	-0,3289(6)	0,3548(4)	0,4957(4)	480(14)
C14	4a	1	-0,325(5)	0,4298(4)	0,4741(4)	456(14)
C15	4a	1	-0,3251(6)	0,4912(4)	0,5327(4)	576(17)
C16	4a	1	-0,318(6)	0,4454(4)	0,3952(4)	514(15)
C17	4a	1	-0,3085(6)	0,3891(4)	0,342(4)	475(14)
C18	4a	1	-0,293(9)	0,4005(5)	0,2571(4)	750(2)
N2	4a	2	0,3238(4)	0,3783(3)	0,4459(3)	409(10)
C21	4a	2	0,3359(5)	0,4505(3)	0,4229(3)	425(12)
C22	4a	2	0,3331(7)	0,4662(5)	0,3381(4)	645(18)
C23	4a	2	0,3496(6)	0,4959(4)	-0,0206(4)	503(14)
C24	4a	2	0,3522(6)	0,5165(4)	0,0574(4)	526(16)
C25	4a	2	0,3676(9)	0,4571(5)	0,1193(5)	800(2)
C26	4a	2	0,34(6)	0,409(4)	0,5766(3)	505(15)
C27	4a	2	0,3256(6)	0,3555(3)	0,5205(4)	445(13)
C28	4a	2	0,3111(9)	0,2723(4)	0,535(5)	700(2)
N3	4a	3	0,4686(4)	0,1371(3)	0,2017(3)	405(11)
C31	4a	3	0,4848(6)	0,0659(3)	0,2269(3)	432(13)
C32	4a	3	0,4775(8)	0,0536(4)	0,3121(4)	633(18)
C33	4a	3	0,5061(6)	0,011(3)	0,1732(4)	466(13)
C34	4a	3	0,5081(5)	0,0283(4)	0,0952(4)	474(14)
C35	4a	3	0,5221(7)	-0,033(5)	0,0368(5)	750(2)
C36	4a	3	0,4917(6)	0,1031(4)	0,0735(4)	510(15)
C37	4a	3	0,4714(6)	0,1574(4)	0,1271(4)	450(14)
C38	4a	3	0,4495(14)	0,2404(7)	0,1106(7)	760(3)

Tabelle A.7b Fortsetzung von Tabelle A.7a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
H1	4a	1	-0,3017	0,2816	0,335	540
H12A	4a	1	0,1915	0,2917	0,0153	1020
H12B	4a	1	0,0977	0,3065	-0,0562	1020
H12C	4a	1	0,2501	0,3091	-0,0659	1020
H13	4a	1	-0,3378	0,3426	0,5476	580
H15A	4a	1	-0,3423	0,4703	0,5826	860
H15B	4a	1	-0,3919	0,5274	0,5192	860
H15C	4a	1	-0,2411	0,5157	0,5341	860
H16	4a	1	-0,3197	0,4954	0,3786	620
H18A	4a	1	-0,207	0,3846	0,2427	1130
H18B	4a	1	-0,3042	0,4531	0,2449	1130
H18C	4a	1	-0,3577	0,3713	0,2292	1130
H2	4a	2	0,3143	0,3444	0,4106	490
H22A	4a	2	0,4045	0,4404	0,3144	970
H22B	4a	2	0,3413	0,5196	0,3296	970
H22C	4a	2	0,2516	0,4488	0,3157	970
H23	4a	2	0,3573	0,4453	-0,0342	600
H25A	4a	2	0,4316	0,4735	0,1573	1200
H25B	4a	2	0,3961	0,4107	0,0964	1200
H25C	4a	2	0,2851	0,4493	0,1436	1200
H26	4a	2	0,3415	0,3947	0,6283	610
H28A	4a	2	0,2325	0,2543	0,5095	1050
H28B	4a	2	0,3059	0,2634	0,5896	1050
H28C	4a	2	0,3854	0,2461	0,5151	1050
H3	4a	3	0,4557	0,1718	0,2355	490
H32A	4a	3	0,5603	0,066	0,3363	950
H32B	4a	3	0,4572	0,0016	0,3221	950
H32C	4a	3	0,4102	0,0852	0,3327	950
H33	4a	3	0,5194	-0,0386	0,1892	560
H35A	4a	3	0,4953	-0,0145	-0,0133	1130
H35B	4a	3	0,4679	-0,0751	0,0505	1130
H35C	4a	3	0,612	-0,0489	0,0357	1130
H36	4a	3	0,4948	0,1162	0,0215	610
H38A	4a	3	0,4661	0,2505	0,0572	1140
H38B	4a	3	0,508	0,27	0,1426	1140
H38C	4a	3	0,3605	0,2535	0,1216	1140

Tabelle A.8 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Tb	437,7(11)	265,4(10)	306(10)	-33,9(13)	38,2(7)	12,3(13)
Cl1	990(13)	625(10)	399(8)	124(7)	124(8)	-19(9)
Cl2	546(8)	374(7)	500(8)	-144(6)	18(6)	70(6)
Cl3	443(8)	598(11)	661(10)	-300(9)	14(7)	47(7)
Cl4	492(8)	623(12)	529(9)	-207(8)	41(6)	-41(7)
Cl5	731(10)	443(9)	759(11)	-263(8)	-8(8)	124(7)
Cl6	1041(14)	548(10)	487(9)	191(8)	-13(9)	-147(9)
N1	490(3)	430(3)	440(3)	10(2)	80(2)	50(2)
C11	510(3)	440(3)	470(4)	70(3)	110(3)	0(2)
C12	960(7)	460(5)	640(6)	-160(4)	180(5)	60(4)
C13	460(3)	490(3)	500(4)	20(3)	90(3)	30(2)
C14	310(3)	520(4)	540(4)	-20(3)	30(2)	90(2)
C15	480(4)	530(4)	710(5)	-100(3)	-40(3)	110(3)
C16	490(3)	410(3)	640(4)	110(3)	60(3)	80(3)
C17	470(3)	480(3)	470(3)	90(3)	60(3)	80(3)
C18	1110(6)	660(5)	490(4)	180(4)	170(4)	200(4)
N2	420(2)	440(3)	360(2)	-80(2)	-47(18)	-26(19)
C21	410(3)	480(3)	390(3)	10(2)	20(2)	0(2)
C22	710(4)	780(5)	450(4)	150(3)	20(3)	30(4)
C23	440(3)	390(3)	680(4)	80(3)	30(3)	30(2)
C24	390(3)	660(4)	530(4)	230(3)	60(2)	10(3)
C25	810(5)	840(6)	750(5)	450(5)	-40(4)	-20(4)
C26	470(3)	710(5)	340(3)	-30(3)	0(2)	-70(3)
C27	420(3)	470(3)	440(3)	30(3)	-50(2)	-20(2)
C28	860(5)	500(5)	730(5)	130(4)	-30(4)	-120(4)
N3	460(3)	350(2)	410(3)	-30(2)	80(2)	59(19)
C31	490(3)	390(3)	410(3)	20(2)	20(2)	30(2)
C32	990(5)	470(4)	440(4)	120(3)	140(3)	140(3)
C33	490(3)	370(3)	550(4)	-30(3)	80(3)	40(2)
C34	320(3)	620(4)	480(3)	-130(3)	60(2)	10(3)
C35	600(4)	950(6)	710(5)	-450(5)	90(3)	40(4)
C36	420(3)	770(5)	340(3)	30(3)	80(2)	10(3)
C37	420(3)	480(4)	450(3)	130(3)	70(2)	0(3)
C38	980(7)	590(6)	710(6)	200(6)	160(5)	160(6)

### A.1.1.5 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Tabelle A.9a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
Er	4a	-	0,06962(2)	0,22398(8)	0,291482(17)	334,9(5)
Cl1	4a	-	0,08565(15)	0,30142(8)	0,16448(7)	650(3)
Cl2	4a	-	0,02134(10)	0,34972(6)	0,3652(6)	469(3)
Cl3	4a	-	0,33058(11)	0,25003(9)	0,31759(8)	567(3)
Cl4	4a	-	-0,18386(11)	0,19393(8)	0,26356(7)	541(3)
Cl5	4a	-	0,13495(13)	0,10113(7)	0,2212(8)	616(3)
Cl6	4a	-	0,0575(15)	0,15558(7)	0,42388(7)	674(4)
N1	4a	1	-0,309(3)	0,3179(2)	0,3682(2)	438(8)
C11	4a	1	-0,3199(5)	0,2979(3)	0,4428(3)	461(11)
C12	4a	1	0,1819(10)	0,2845(3)	-0,0392(5)	690(2)
C13	4a	1	-0,3282(4)	0,3553(3)	0,4966(3)	483(11)
C14	4a	1	-0,3247(4)	0,4306(3)	0,4741(3)	419(10)
C15	4a	1	-0,3258(5)	0,4924(3)	0,5337(3)	562(12)
C16	4a	1	-0,3195(4)	0,4467(3)	0,3962(3)	489(11)
C17	4a	1	-0,3089(4)	0,39(3)	0,3425(3)	494(11)
C18	4a	1	-0,2941(7)	0,4003(3)	0,2572(3)	743(16)
N2	4a	2	0,3223(3)	0,3779(2)	0,4454(2)	407(8)
C21	4a	2	0,335(4)	0,4504(2)	0,4235(2)	412(9)
C22	4a	2	0,3326(5)	0,4661(3)	0,3387(3)	618(13)
C23	4a	2	0,3488(4)	0,4959(3)	-0,0194(3)	487(11)
C24	4a	2	0,352(4)	0,5164(3)	0,0582(3)	503(11)
C25	4a	2	0,3681(6)	0,4574(4)	0,1199(3)	759(17)
C26	4a	2	0,3407(4)	0,4089(3)	0,5771(3)	477(11)
C27	4a	2	0,3254(4)	0,3547(3)	0,5204(3)	440(11)
C28	4a	2	0,3109(7)	0,2724(3)	0,5354(4)	715(15)
N3	4a	3	0,4673(3)	0,13688(19)	0,2018(2)	391(8)
C31	4a	3	0,4839(4)	0,0662(2)	0,227(3)	420(10)
C32	4a	3	0,4775(6)	0,0536(3)	0,3123(3)	644(14)
C33	4a	3	0,5058(4)	0,0106(2)	0,1732(3)	464(10)
C34	4a	3	0,5075(4)	0,0279(3)	0,0951(3)	459(10)
C35	4a	3	0,5219(5)	-0,0337(4)	0,0364(3)	712(16)
C36	4a	3	0,4923(4)	0,1023(3)	0,0731(3)	511(12)
C37	4a	3	0,4706(4)	0,1572(3)	0,1272(3)	456(11)
C38	4a	3	0,4519(10)	0,2392(5)	0,1105(6)	780(2)

Tabelle A.9b Fortsetzung von Tabelle A.9a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$
H1	4a	1	-0,3016	0,2825	0,3345	530
H12A	4a	1	0,1774	0,2915	0,0157	1030
H12B	4a	1	0,108	0,3085	-0,064	1030
H12C	4a	1	0,2615	0,3064	-0,0577	1030
H13	4a	1	-0,3363	0,3434	0,5487	580
H15A	4a	1	-0,3602	0,4731	0,5811	840
H15B	4a	1	-0,3799	0,5332	0,5153	840
H15C	4a	1	-0,238	0,5103	0,5427	840
H16	4a	1	-0,3232	0,4966	0,3798	590
H18A	4a	1	-0,2091	0,3827	0,2423	1120
H18B	4a	1	-0,3029	0,4528	0,2444	1120
H18C	4a	1	-0,3607	0,3719	0,2301	1120
H2	4a	2	0,3117	0,3443	0,4099	490
H22A	4a	2	0,3911	0,432	0,3133	930
H22B	4a	2	0,3602	0,5171	0,3298	930
H22C	4a	2	0,2452	0,4592	0,3183	930
H23	4a	2	0,3562	0,4453	-0,033	580
H25A	4a	2	0,4167	0,4781	0,163	1140
H25B	4a	2	0,4145	0,4149	0,0995	1140
H25C	4a	2	0,2832	0,4414	0,1367	1140
H26	4a	2	0,3433	0,3945	0,6289	570
H28A	4a	2	0,2228	0,257	0,5228	1070
H28B	4a	2	0,3294	0,2623	0,5891	1070
H28C	4a	2	0,3711	0,2448	0,5041	1070
H3	4a	3	0,4536	0,1715	0,2355	470
H32A	4a	3	0,5544	0,0744	0,3371	970
H32B	4a	3	0,4732	0,0004	0,3226	970
H32C	4a	3	0,4008	0,0778	0,3319	970
H33	4a	3	0,5195	-0,0389	0,1894	560
H35A	4a	3	0,4996	-0,0145	-0,014	1070
H35B	4a	3	0,4643	-0,0747	0,0487	1070
H35C	4a	3	0,6109	-0,0513	0,0371	1070
H36	4a	3	0,4967	0,1153	0,0212	610
H38A	4a	3	0,3635	0,2535	0,1221	1170
H38B	4a	3	0,468	0,2487	0,0569	1170
H38C	4a	3	0,512	0,2682	0,1419	1170

Tabelle A.10 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Er	419,5(8)	273,1(7)	312,7(7)	-32,2(11)	21,5(5)	15,3(11)
Cl1	932(10)	613(7)	409(6)	121(5)	102(6)	-10(6)
Cl2	518(6)	387(5)	500(6)	-148(5)	5(5)	56(4)
Cl3	452(6)	597(8)	652(8)	-289(6)	4(5)	60(5)
Cl4	469(7)	620(9)	534(7)	-203(6)	29(5)	-43(6)
Cl5	680(8)	434(6)	732(8)	-248(6)	-33(6)	119(5)
Cl6	984(10)	546(7)	490(7)	184(6)	-33(7)	-133(7)
N1	430(2)	450(2)	430(2)	27(17)	59(16)	42(17)
C11	470(3)	430(3)	480(3)	40(2)	60(2)	24(18)
C12	970(5)	550(4)	560(4)	-190(3)	210(4)	-60(3)
C13	430(2)	540(3)	480(3)	60(2)	90(2)	20(2)
C14	290(2)	470(2)	500(3)	-40(2)	16(19)	83(18)
C15	480(3)	520(3)	680(3)	-80(2)	-70(2)	80(2)
C16	430(2)	430(2)	610(3)	30(2)	70(2)	100(19)
C17	460(3)	520(3)	500(3)	130(2)	40(2)	60(2)
C18	1080(5)	650(3)	510(3)	200(3)	70(3)	190(3)
N2	404(19)	448(19)	365(18)	-68(16)	-58(14)	-37(15)
C21	320(2)	480(2)	440(2)	-8(19)	5(17)	-26(17)
C22	700(3)	720(3)	430(3)	120(2)	30(2)	50(3)
C23	410(2)	440(2)	610(3)	60(2)	10(2)	41(19)
C24	350(2)	620(3)	550(3)	190(2)	31(19)	30(2)
C25	670(4)	880(4)	730(4)	430(3)	-60(3)	-30(3)
C26	430(2)	650(3)	360(2)	-20(2)	-24(19)	-80(2)
C27	350(2)	540(3)	430(3)	70(2)	-44(18)	-58(18)
C28	840(4)	580(4)	730(3)	100(3)	-60(3)	-110(3)
N3	440(2)	368(19)	360(2)	-31(15)	72(16)	44(15)
C31	440(2)	410(2)	420(2)	43(19)	1(18)	19(18)
C32	950(4)	520(3)	470(3)	90(2)	70(3)	100(3)
C33	430(2)	360(2)	610(3)	-60(2)	80(2)	23(18)
C34	330(2)	600(3)	450(3)	-100(2)	49(18)	20(2)
C35	570(3)	930(4)	640(3)	-380(3)	60(3)	90(3)
C36	410(2)	780(4)	350(2)	0(2)	73(19)	0(2)
C37	420(2)	460(3)	490(3)	70(2)	80(2)	20(2)
C38	990(6)	600(4)	740(5)	270(4)	130(4)	-30(4)



A.I.I.6 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TmCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)Tabelle A.11a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TmCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
Tm	4a	-	0,06971(4)	0,224026(17)	0,29149(4)	330,8(11)
Cl1	4a	-	0,0855(3)	0,30113(18)	0,16511(16)	646(7)
Cl2	4a	-	0,0208(2)	0,34936(13)	0,36491(14)	465(5)
Cl3	4a	-	0,3302(2)	0,2499(2)	0,31762(18)	565(7)
Cl4	4a	-	-0,1833(2)	0,19427(19)	0,26356(16)	542(6)
Cl5	4a	-	0,1348(3)	0,10165(15)	0,22152(18)	611(7)
Cl6	4a	-	0,0576(3)	0,15565(17)	0,4232(16)	663(8)
N1	4a	1	-0,3091(8)	0,318(5)	0,3684(5)	457(19)
C11	4a	1	-0,3202(10)	0,2982(7)	0,4426(6)	450(2)
C12	4a	1	0,181(2)	0,2844(9)	-0,0395(10)	660(5)
C13	4a	1	-0,3299(10)	0,3554(6)	0,4969(6)	470(2)
C14	4a	1	-0,326(9)	0,4303(6)	0,4747(6)	460(2)
C15	4a	1	-0,3257(10)	0,4919(7)	0,5332(7)	550(3)
C16	4a	1	-0,319(10)	0,447(6)	0,396(7)	490(2)
C17	4a	1	-0,3088(9)	0,39(6)	0,3422(6)	450(2)
C18	4a	1	-0,294(15)	0,4015(7)	0,2569(7)	700(3)
N2	4a	2	0,3232(7)	0,3781(5)	0,4461(5)	417(17)
C21	4a	2	0,3358(9)	0,4504(6)	0,4233(6)	440(2)
C22	4a	2	0,3324(12)	0,4667(8)	0,3381(6)	650(3)
C23	4a	2	0,3494(10)	0,4964(6)	-0,02(7)	510(2)
C24	4a	2	0,3516(9)	0,5165(7)	0,0586(6)	490(2)
C25	4a	2	0,3678(14)	0,4579(9)	0,1211(8)	780(4)
C26	4a	2	0,3392(9)	0,408(7)	0,5778(6)	490(2)
C27	4a	2	0,3248(9)	0,3543(6)	0,5205(6)	440(2)
C28	4a	2	0,3113(17)	0,2717(7)	0,5361(9)	700(4)
N3	4a	3	0,467(8)	0,1365(4)	0,2018(5)	402(17)
C31	4a	3	0,4831(9)	0,0663(6)	0,2274(6)	420(2)
C32	4a	3	0,4759(14)	0,0534(7)	0,3123(6)	630(3)
C33	4a	3	0,5057(9)	0,0111(6)	0,1739(6)	460(2)
C34	4a	3	0,5064(9)	0,027(6)	0,0955(6)	460(2)
C35	4a	3	0,5225(13)	-0,0338(9)	0,0369(9)	770(4)
C36	4a	3	0,4922(10)	0,1023(7)	0,0731(6)	500(2)
C37	4a	3	0,4701(9)	0,1571(6)	0,1264(6)	450(2)
C38	4a	3	0,448(3)	0,2388(11)	0,1092(13)	760(5)

Tabelle A.11b Fortsetzung von Tabelle A.11a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
H1	4a	1	-0,3015	0,2825	0,3349	550
H12A	4a	1	0,1759	0,2916	0,0155	990
H12B	4a	1	0,107	0,3082	-0,0646	990
H12C	4a	1	0,261	0,3064	-0,058	990
H13	4a	1	-0,3392	0,3433	0,5489	570
H15A	4a	1	-0,3622	0,4735	0,5806	820
H15B	4a	1	-0,3777	0,5333	0,5141	820
H15C	4a	1	-0,237	0,5086	0,5426	820
H16	4a	1	-0,3213	0,497	0,3797	590
H18A	4a	1	-0,2072	0,3864	0,242	1060
H18B	4a	1	-0,3071	0,4538	0,2446	1060
H18C	4a	1	-0,3581	0,3715	0,2295	1060
H2	4a	2	0,3134	0,3444	0,4106	500
H22A	4a	2	0,4004	0,4386	0,3131	980
H22B	4a	2	0,3462	0,5197	0,3298	980
H22C	4a	2	0,2483	0,4524	0,3167	980
H23	4a	2	0,3574	0,4459	-0,0337	610
H25A	4a	2	0,3982	0,4816	0,168	1170
H25B	4a	2	0,4307	0,4208	0,1052	1170
H25C	4a	2	0,2847	0,4338	0,1299	1170
H26	4a	2	0,3406	0,3934	0,6295	590
H28A	4a	2	0,233	0,253	0,5108	1060
H28B	4a	2	0,3054	0,2635	0,5909	1060
H28C	4a	2	0,3866	0,2456	0,5166	1060
H3	4a	3	0,4537	0,1713	0,2355	480
H32A	4a	3	0,555	0,0716	0,3371	950
H32B	4a	3	0,4665	0,0004	0,3223	950
H32C	4a	3	0,4015	0,08	0,3325	950
H33	4a	3	0,5209	-0,0381	0,1906	550
H35A	4a	3	0,4688	-0,0228	-0,0079	1160
H35B	4a	3	0,4961	-0,0813	0,0587	1160
H35C	4a	3	0,6131	-0,0366	0,0222	1160
H36	4a	3	0,4978	0,1151	0,021	600
H38A	4a	3	0,363	0,2536	0,127	1150
H38B	4a	3	0,4529	0,247	0,0543	1150
H38C	4a	3	0,5147	0,2683	0,1351	1150

Tabelle A.12 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TmCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Tm	443,6(16)	267,5(14)	281,3(16)	-33(2)	5,8(10)	17(2)
Cl1	950(2)	629(16)	367(13)	116(12)	83(13)	-15(15)
Cl2	544(13)	393(12)	458(13)	-147(10)	-8(10)	81(10)
Cl3	449(13)	591(17)	653(17)	-289(14)	-4(11)	65(12)
Cl4	492(14)	620(2)	516(15)	-220(13)	15(11)	-34(12)
Cl5	706(16)	435(14)	692(18)	-231(12)	-34(13)	120(12)
Cl6	1000(2)	538(16)	443(15)	171(12)	-43(14)	-128(14)
N1	490(4)	480(5)	400(5)	10(4)	50(3)	100(4)
C11	440(5)	450(5)	450(6)	50(5)	70(4)	10(4)
C12	930(11)	570(10)	480(9)	-140(6)	110(8)	20(7)
C13	470(5)	550(6)	400(6)	40(4)	50(4)	50(4)
C14	320(4)	510(6)	540(6)	-30(5)	0(4)	80(4)
C15	460(5)	530(6)	650(7)	-60(5)	-80(5)	30(5)
C16	440(5)	450(5)	580(7)	130(5)	30(4)	60(4)
C17	440(5)	450(5)	460(6)	70(4)	-20(4)	50(4)
C18	1000(9)	620(7)	490(7)	200(6)	20(6)	180(7)
N2	480(4)	440(4)	330(4)	-90(3)	-70(3)	-20(3)
C21	420(5)	500(5)	400(5)	10(4)	0(4)	-20(4)
C22	750(8)	800(8)	400(6)	160(6)	-20(5)	-50(7)
C23	460(5)	470(5)	590(6)	60(5)	-10(5)	30(4)
C24	380(5)	620(6)	480(6)	150(5)	-40(4)	10(5)
C25	850(9)	830(9)	650(8)	360(7)	-30(7)	-60(8)
C26	450(5)	670(7)	360(5)	10(5)	-40(4)	-10(5)
C27	420(5)	530(6)	380(5)	30(4)	-30(4)	-30(4)
C28	920(9)	540(8)	650(8)	130(6)	-140(6)	-130(7)
N3	490(4)	370(4)	350(4)	-30(3)	60(3)	50(3)
C31	470(5)	400(5)	390(5)	0(4)	10(4)	50(4)
C32	960(9)	490(6)	450(6)	90(5)	100(6)	100(6)
C33	440(5)	420(5)	530(6)	-30(4)	20(4)	10(4)
C34	350(4)	650(6)	390(5)	-110(5)	10(4)	50(4)
C35	630(7)	950(10)	730(9)	-480(8)	100(6)	40(7)
C36	420(5)	720(7)	370(5)	20(5)	60(4)	0(5)
C37	430(5)	450(6)	480(6)	110(5)	60(4)	40(4)
C38	980(12)	620(10)	700(11)	250(9)	140(9)	100(9)

### A.I.I.7 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[CeCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)I

Tabelle A.13a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[CeCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
Ce	4e	-	0,317173(17)	0,743624(9)	0,101569(9)	323,6(6)
Cl1	4e	-	0,46828(9)	0,87445(5)	0,05173(5)	528(2)
Cl2	4e	-	0,25527(11)	0,85573(7)	0,19162(7)	809(4)
Cl3	4e	-	0,41508(12)	0,63894(5)	0,0134(5)	622(3)
Cl4	4e	-	0,09798(9)	0,79472(6)	0,00362(6)	617(3)
Cl5	4e	-	0,53874(10)	0,69915(6)	0,19956(6)	626(2)
Cl6	4e	-	0,16502(10)	0,61495(6)	0,13565(5)	587(2)
N1	4e	1	0,7267(3)	0,86308(15)	0,1711(15)	407(6)
C11	4e	1	0,7254(3)	0,91592(18)	0,22283(18)	408(8)
C12	4e	1	0,6046(4)	0,9713(2)	0,2172(2)	543(9)
C13	4e	1	0,1649(4)	0,41362(19)	0,22318(18)	458(8)
C14	4e	1	-0,0573(3)	0,8591(2)	0,27812(19)	476(8)
C15	4e	1	0,0599(4)	0,8558(3)	0,3368(2)	721(12)
C16	4e	1	0,9372(3)	0,8072(2)	0,22239(19)	471(8)
C17	4e	1	0,8273(4)	0,80844(19)	0,16905(19)	454(8)
C18	4e	1	0,8119(4)	0,7529(2)	0,1078(2)	654(11)
N2	4e	2	0,2488(3)	0,92637(15)	-0,07968(14)	417(6)
C21	4e	2	0,152(3)	0,98298(19)	-0,07364(18)	435(8)
C22	4e	2	0,1774(4)	1,0327(2)	-0,0098(2)	622(11)
C23	4e	2	-0,041(3)	1,0102(2)	0,12552(19)	475(8)
C24	4e	2	-0,0272(3)	1,06029(19)	0,18312(19)	467(8)
C25	4e	2	0,0959(4)	1,0552(2)	0,2402(2)	680(12)
C26	4e	2	0,1322(4)	0,6159(2)	0,314(2)	511(9)
C27	4e	2	0,2414(4)	0,87641(19)	-0,13386(18)	446(8)
C28	4e	2	0,3557(4)	0,8157(3)	-0,132(2)	671(11)
N3	4e	3	0,3564(3)	0,45576(15)	0,06442(14)	392(6)
C31	4e	3	0,5591(3)	0,58089(18)	-0,11651(17)	371(7)
C32	4e	3	0,4304(3)	0,5346(2)	-0,1469(2)	510(9)
C33	4e	3	0,5943(3)	0,8413(19)	0,36185(17)	415(7)
C34	4e	3	0,713(3)	0,80159(18)	0,39458(18)	434(8)
C35	4e	3	0,7515(5)	0,7164(2)	0,3722(2)	650(11)
C36	4e	3	-0,2039(4)	0,6571(2)	-0,05123(18)	478(8)
C37	4e	3	0,2393(3)	0,42091(19)	0,0302(18)	428(8)
C38	4e	3	0,159(4)	0,4697(2)	-0,0278(2)	632(11)

Tabelle A.13b Fortsetzung von Tabelle A.13a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
H1	4e	1	0,6582	0,8645	0,1371	490
H12A	4e	1	0,5844	0,9991	0,1743	810
H12B	4e	1	0,6229	1,0133	0,2523	810
H12C	4e	1	0,5282	0,9373	0,2215	810
H13	4e	1	0,163	0,4494	0,1868	550
H15A	4e	1	0,0599	0,9055	0,3641	1080
H15B	4e	1	0,1428	0,8538	0,3216	1080
H15C	4e	1	0,0532	0,8058	0,3629	1080
H16	4e	1	1,0096	0,7712	0,2215	570
H18A	4e	1	0,7538	0,7057	0,1112	980
H18B	4e	1	0,8995	0,7322	0,1048	980
H18C	4e	1	0,7727	0,7855	0,0684	980
H2	4e	2	0,3194	0,922	-0,047	500
H22A	4e	2	0,1861	0,9944	0,0275	930
H22B	4e	2	0,1027	1,0708	-0,0108	930
H22C	4e	2	0,2597	1,0649	-0,0051	930
H23	4e	2	0,027	0,9714	0,1227	570
H25A	4e	2	0,1543	1,1028	0,2382	1020
H25B	4e	2	0,1439	1,0032	0,2369	1020
H25C	4e	2	0,0684	1,0562	0,282	1020
H26	4e	2	0,1273	0,6484	0,2755	610
H28A	4e	2	0,4406	0,844	-0,1144	1010
H28B	4e	2	0,3529	0,7958	-0,1767	1010
H28C	4e	2	0,3471	0,7682	-0,1038	1010
H3	4e	3	0,3782	0,505	0,0518	470
H32A	4e	3	0,4505	0,4761	-0,1541	760
H32B	4e	3	0,3879	0,5604	-0,1891	760
H32C	4e	3	0,3701	0,5376	-0,1171	760
H33	4e	3	0,5377	0,8152	0,3249	500
H35A	4e	3	0,843	0,7031	0,3954	980
H35B	4e	3	0,7453	0,7176	0,3246	980
H35C	4e	3	0,6909	0,6738	0,3821	980
H36	4e	3	-0,1231	0,6826	-0,0288	570
H38A	4e	3	0,148	0,5273	-0,0142	950
H38B	4e	3	0,0713	0,4438	-0,0431	950
H38C	4e	3	0,2058	0,4696	-0,0636	950

Tabelle A.14 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[CeCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Ce	329,2(9)	330,5(8)	308,7(10)	-2,1(7)	69,1(7)	-13,8(7)
Cl1	443(5)	574(5)	494(6)	185(4)	-40(4)	-112(4)
Cl2	632(6)	907(7)	925(9)	-534(7)	255(7)	-46(5)
Cl3	946(7)	476(4)	577(6)	-26(4)	446(6)	49(4)
Cl4	431(5)	658(5)	672(7)	227(5)	-52(5)	-76(4)
Cl5	562(5)	661(5)	547(7)	85(4)	-88(5)	37(4)
Cl6	627(6)	561(5)	571(6)	140(4)	132(5)	-177(4)
N1	353(14)	466(14)	395(17)	-26(11)	72(13)	-68(11)
C11	428(18)	389(15)	440(2)	-6(13)	163(18)	-104(13)
C12	510(2)	533(19)	630(3)	-48(17)	210(2)	9(15)
C13	540(2)	439(16)	390(2)	53(14)	100(19)	140(14)
C14	447(19)	493(18)	460(2)	47(15)	40(18)	-156(14)
C15	650(3)	780(3)	610(3)	40(2)	-90(2)	-110(2)
C16	406(18)	488(17)	470(2)	26(15)	4(18)	4(14)
C17	479(19)	429(16)	480(2)	-5(14)	167(19)	-28(14)
C18	740(3)	660(2)	570(3)	-190(2)	170(2)	80(2)
N2	405(15)	469(14)	363(17)	88(11)	61(14)	60(11)
C21	468(19)	402(15)	460(2)	82(14)	154(19)	23(13)
C22	700(3)	600(2)	590(3)	-75(18)	180(2)	73(18)
C23	438(19)	434(16)	570(3)	135(15)	143(19)	75(14)
C24	448(19)	445(17)	470(2)	147(15)	32(18)	-24(14)
C25	580(2)	640(2)	690(3)	140(2)	-100(2)	-59(19)
C26	640(2)	436(17)	460(2)	-32(15)	130(2)	-1(16)
C27	490(2)	430(16)	420(2)	77(14)	119(19)	69(14)
C28	660(3)	690(2)	650(3)	0(2)	130(2)	274(19)
N3	384(14)	419(13)	373(17)	-10(11)	89(14)	-2(11)
C31	332(16)	447(15)	340(2)	-65(13)	99(15)	54(12)
C32	396(19)	602(19)	520(3)	-27(16)	72(18)	-63(15)
C33	427(18)	451(16)	360(2)	32(13)	65(17)	-70(13)
C34	500(2)	409(15)	400(2)	69(14)	116(18)	0(13)
C35	780(3)	481(19)	660(3)	-10(18)	100(2)	113(18)
C36	453(19)	535(18)	460(2)	-128(15)	136(19)	-90(15)
C37	436(18)	487(17)	370(2)	-35(14)	105(17)	3(14)
C38	530(2)	740(2)	530(3)	127(19)	-70(2)	-46(18)

A.I.I.8 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[PrCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)Tabelle A.15a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[PrCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
Pr	4e	-	0,317129(13)	0,743561(6)	0,101469(6)	312,4(5)
Cl1	4e	-	0,46754(7)	0,87394(4)	0,05187(4)	513,2(17)
Cl2	4e	-	0,25549(9)	0,85532(6)	0,19087(5)	772(3)
Cl3	4e	-	0,41445(9)	0,63957(4)	0,01355(4)	603(2)
Cl4	4e	-	0,09917(7)	0,79416(4)	0,00401(4)	591,9(19)
Cl5	4e	-	0,53748(8)	0,69936(4)	0,19892(4)	600,4(19)
Cl6	4e	-	0,16601(8)	0,61542(4)	0,13545(4)	565,1(19)
N1	4e	1	0,7263(2)	0,86287(12)	0,17097(11)	386(5)
C11	4e	1	0,7257(3)	0,91619(13)	0,2229(13)	387(6)
C12	4e	1	0,6046(3)	0,97147(16)	0,21734(16)	525(7)
C13	4e	1	0,1647(3)	0,41367(14)	0,2233(14)	434(6)
C14	4e	1	-0,0571(3)	0,85912(15)	0,27777(14)	460(6)
C15	4e	1	0,0609(4)	0,8556(2)	0,33708(18)	690(9)
C16	4e	1	0,9369(3)	0,80719(15)	0,22193(14)	461(6)
C17	4e	1	0,8276(3)	0,8082(14)	0,16888(14)	420(6)
C18	4e	1	0,8112(4)	0,75286(17)	0,10756(16)	630(8)
N2	4e	2	0,2485(2)	0,92614(12)	-0,07975(11)	413(5)
C21	4e	2	0,1519(3)	0,98294(14)	-0,07378(14)	416(6)
C22	4e	2	0,1773(4)	1,03268(18)	-0,00946(16)	618(8)
C23	4e	2	-0,0404(3)	1,01008(15)	0,12562(15)	462(7)
C24	4e	2	-0,0265(3)	1,06007(15)	0,18317(15)	453(6)
C25	4e	2	0,0967(3)	1,05499(19)	0,24005(18)	665(9)
C26	4e	2	0,1315(3)	0,61583(15)	0,31354(14)	481(7)
C27	4e	2	0,241(3)	0,87638(15)	-0,13408(14)	441(6)
C28	4e	2	0,3561(3)	0,81586(19)	-0,13232(18)	659(9)
N3	4e	3	0,3559(2)	0,45612(11)	0,06448(11)	377(5)
C31	4e	3	0,5589(2)	0,58089(14)	-0,11692(13)	363(5)
C32	4e	3	0,4309(3)	0,53458(17)	-0,14673(15)	496(7)
C33	4e	3	0,5942(3)	0,84153(14)	0,36172(13)	413(6)
C34	4e	3	0,7135(3)	0,80157(14)	0,3946(14)	423(6)
C35	4e	3	0,7524(4)	0,71602(17)	0,37208(18)	637(9)
C36	4e	3	-0,2034(3)	0,657(15)	-0,05115(14)	444(6)
C37	4e	3	0,2389(3)	0,42078(15)	0,03044(13)	409(6)
C38	4e	3	0,158(3)	0,46984(19)	-0,02776(17)	623(8)

Tabelle A.15b Fortsetzung von Tabelle A.15a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
H1	4e	1	0,6576	0,8638	0,137	460
H12A	4e	1	0,5827	0,998	0,1736	790
H12B	4e	1	0,6234	1,0146	0,2517	790
H12C	4e	1	0,5294	0,9375	0,2231	790
H13	4e	1	0,1625	0,4495	0,1866	520
H15A	4e	1	0,0599	0,9047	0,3651	1040
H15B	4e	1	0,1433	0,8549	0,3216	1040
H15C	4e	1	0,0554	0,8049	0,3627	1040
H16	4e	1	1,009	0,7711	0,2208	550
H18A	4e	1	0,7537	0,7054	0,1115	940
H18B	4e	1	0,8983	0,7322	0,1039	940
H18C	4e	1	0,7712	0,7854	0,068	940
H2	4e	2	0,3188	0,9217	-0,0469	500
H22A	4e	2	0,1819	0,9945	0,0279	930
H22B	4e	2	0,1049	1,0726	-0,0112	930
H22C	4e	2	0,2614	1,0629	-0,0037	930
H23	4e	2	0,0273	0,9714	0,1224	550
H25A	4e	2	0,1553	1,1023	0,2374	1000
H25B	4e	2	0,1437	1,0026	0,2369	1000
H25C	4e	2	0,07	1,0568	0,2824	1000
H26	4e	2	0,1264	0,6483	0,2747	580
H28A	4e	2	0,4402	0,8443	-0,1138	990
H28B	4e	2	0,3547	0,797	-0,1774	990
H28C	4e	2	0,347	0,7676	-0,1047	990
H3	4e	3	0,3772	0,5055	0,0518	450
H32A	4e	3	0,4514	0,4766	-0,1559	740
H32B	4e	3	0,3858	0,5619	-0,1881	740
H32C	4e	3	0,3731	0,5354	-0,1154	740
H33	4e	3	0,5378	0,8152	0,3247	500
H35A	4e	3	0,8462	0,7053	0,392	960
H35B	4e	3	0,7379	0,7154	0,3237	960
H35C	4e	3	0,6979	0,6727	0,3861	960
H36	4e	3	-0,1227	0,6824	-0,0287	530
H38A	4e	3	0,1433	0,5266	-0,0134	930
H38B	4e	3	0,0723	0,4422	-0,0442	930
H38C	4e	3	0,2062	0,4723	-0,0632	930



Tabelle A.16 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[PrCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Pr	309,5(7)	324,1(7)	302,7(7)	-1,1(5)	69(6)	-14,5(5)
Cl1	418(4)	565(3)	488(4)	182(3)	-37(4)	-113(3)
Cl2	596(5)	873(5)	889(7)	-505(5)	257(5)	-46(4)
Cl3	917(6)	460(3)	558(5)	-29(3)	430(5)	43(3)
Cl4	398(4)	652(4)	638(5)	222(3)	-61(4)	-79(3)
Cl5	532(5)	641(4)	526(5)	84(3)	-88(4)	35(3)
Cl6	598(5)	542(3)	556(5)	134(3)	134(4)	-171(3)
N1	321(11)	462(10)	361(12)	-13(8)	48(11)	-70(8)
C11	414(15)	363(11)	418(15)	-9(10)	164(14)	-97(10)
C12	500(18)	503(14)	620(2)	-17(12)	228(17)	-15(12)
C13	486(17)	440(12)	387(16)	57(10)	124(15)	139(11)
C14	427(16)	468(13)	442(16)	59(11)	12(15)	-138(11)
C15	610(2)	760(2)	590(2)	45(16)	-100(2)	-106(16)
C16	385(16)	486(13)	493(18)	49(11)	62(15)	14(11)
C17	424(15)	424(12)	425(16)	-10(10)	123(14)	-21(10)
C18	680(2)	665(18)	540(19)	-177(14)	128(19)	80(15)
N2	407(13)	465(10)	365(12)	95(9)	84(12)	66(9)
C21	446(16)	398(11)	435(16)	87(10)	163(15)	38(10)
C22	710(2)	614(16)	550(2)	-56(14)	190(19)	89(15)
C23	394(16)	438(12)	561(18)	141(12)	124(15)	74(10)
C24	429(16)	431(12)	462(17)	152(11)	28(15)	-48(11)
C25	580(2)	651(17)	660(2)	137(15)	-70(2)	-44(15)
C26	584(19)	442(13)	410(16)	-52(11)	102(16)	-1(12)
C27	503(17)	420(12)	422(16)	89(10)	155(15)	65(11)
C28	660(2)	642(17)	690(2)	6(15)	190(2)	260(15)
N3	381(12)	398(9)	360(12)	-8(8)	102(11)	4(8)
C31	326(14)	421(11)	356(14)	-66(10)	108(13)	49(9)
C32	384(16)	615(15)	469(17)	-28(12)	57(15)	-49(12)
C33	443(16)	421(12)	381(15)	37(10)	109(14)	-63(10)
C34	507(17)	388(11)	402(15)	72(10)	162(14)	14(10)
C35	760(2)	488(14)	640(2)	2(14)	111(19)	123(14)
C36	417(16)	518(13)	393(16)	-113(11)	86(14)	-85(11)
C37	392(15)	494(13)	338(15)	-41(10)	75(13)	3(10)
C38	530(2)	740(18)	510(2)	96(15)	-48(18)	-60(14)

### A.I.I.9 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[SmCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Tabelle A.17a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[SmCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
Sm	4e	-	0,317097(18)	0,743582(10)	0,101439(10)	321,1(8)
Cl1	4e	-	0,46738(10)	0,87387(6)	0,05188(6)	477(3)
Cl2	4e	-	0,25551(13)	0,85525(9)	0,1909(8)	727(4)
Cl3	4e	-	0,41436(14)	0,6396(6)	0,01356(6)	568(3)
Cl4	4e	-	0,09924(11)	0,7941(7)	0,00408(6)	553(3)
Cl5	4e	-	0,53719(12)	0,6993(7)	0,1988(6)	556(3)
Cl6	4e	-	0,16598(11)	0,61549(7)	0,13537(6)	526(3)
N1	4e	1	0,7268(3)	0,86292(18)	0,17131(17)	353(7)
C11	4e	1	0,7257(4)	0,916(2)	0,2229(2)	345(8)
C12	4e	1	0,6047(4)	0,9714(3)	0,2178(3)	485(11)
C13	4e	1	0,1649(4)	0,4136(2)	0,2235(2)	412(9)
C14	4e	1	-0,0578(4)	0,8592(2)	0,2778(2)	417(10)
C15	4e	1	0,0609(5)	0,8554(3)	0,3369(3)	634(14)
C16	4e	1	0,9368(4)	0,8069(2)	0,2217(2)	442(10)
C17	4e	1	0,8264(4)	0,8081(2)	0,1686(2)	403(9)
C18	4e	1	0,8114(5)	0,7528(3)	0,1077(3)	598(13)
N2	4e	2	0,2484(3)	0,92642(19)	-0,08005(17)	380(8)
C21	4e	2	0,1518(4)	0,983(2)	-0,0737(2)	395(9)
C22	4e	2	0,1767(5)	1,0331(3)	-0,0096(3)	570(12)
C23	4e	2	-0,0409(4)	1,01(2)	0,1257(2)	420(10)
C24	4e	2	-0,0272(4)	1,0604(2)	0,1829(2)	423(10)
C25	4e	2	0,0968(5)	1,0552(3)	0,2405(3)	631(14)
C26	4e	2	0,1317(4)	0,6161(2)	0,3137(2)	449(10)
C27	4e	2	0,2407(4)	0,8761(2)	-0,1337(2)	417(9)
C28	4e	2	0,3562(5)	0,8158(3)	-0,1322(3)	626(13)
N3	4e	3	0,3561(3)	0,45557(19)	0,06419(17)	349(7)
C31	4e	3	0,5585(4)	0,5809(2)	-0,1169(2)	349(8)
C32	4e	3	0,4311(4)	0,5346(3)	-0,1471(2)	468(10)
C33	4e	3	0,5938(4)	0,8415(2)	0,3614(2)	370(9)
C34	4e	3	0,7136(4)	0,8015(2)	0,3945(2)	411(9)
C35	4e	3	0,7531(5)	0,7164(3)	0,3722(3)	604(13)
C36	4e	3	-0,2035(4)	0,6567(2)	-0,051(2)	413(9)
C37	4e	3	0,2385(4)	0,4206(2)	0,0302(2)	380(9)
C38	4e	3	0,1585(5)	0,4698(3)	-0,0278(3)	579(13)

Tabelle A.17b Fortsetzung von Tabelle A.17a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$
H1	4e	1	0,659	0,8643	0,1379	420
H12A	4e	1	0,5801	0,996	0,174	730
H12B	4e	1	0,6243	1,0164	0,2504	730
H12C	4e	1	0,5317	0,9372	0,2258	730
H13	4e	1	0,1635	0,4496	0,1873	490
H15A	4e	1	0,0603	0,9051	0,3644	950
H15B	4e	1	0,1426	0,8543	0,3213	950
H15C	4e	1	0,055	0,8044	0,3623	950
H16	4e	1	1,0085	0,7708	0,2203	530
H18A	4e	1	0,7431	0,7105	0,1076	900
H18B	4e	1	0,8951	0,7246	0,1081	900
H18C	4e	1	0,7866	0,7879	0,0685	900
H2	4e	2	0,3186	0,9225	-0,048	460
H22A	4e	2	0,1724	0,9951	0,0266	860
H22B	4e	2	0,1096	1,077	-0,0128	860
H22C	4e	2	0,2639	1,0592	-0,0018	860
H23	4e	2	0,0263	0,9709	0,1226	500
H25A	4e	2	0,1553	1,1027	0,2378	950
H25B	4e	2	0,1433	1,0022	0,2377	950
H25C	4e	2	0,0696	1,0575	0,2822	950
H26	4e	2	0,1277	0,6484	0,2753	540
H28A	4e	2	0,4381	0,8424	-0,1089	940
H28B	4e	2	0,3623	0,8027	-0,177	940
H28C	4e	2	0,342	0,7637	-0,1098	940
H3	4e	3	0,378	0,5049	0,0511	420
H32A	4e	3	0,4504	0,4751	-0,1531	700
H32B	4e	3	0,3911	0,5598	-0,1895	700
H32C	4e	3	0,3702	0,5391	-0,1179	700
H33	4e	3	0,5386	0,815	0,3248	440
H35A	4e	3	0,842	0,7022	0,3966	910
H35B	4e	3	0,7517	0,7186	0,3254	910
H35C	4e	3	0,6913	0,6733	0,38	910
H36	4e	3	-0,1238	0,6824	-0,029	500
H38A	4e	3	0,14	0,5263	-0,0134	870
H38B	4e	3	0,0755	0,4404	-0,0453	870
H38C	4e	3	0,2086	0,4743	-0,0618	870

Tabelle A.18 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[SmCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Sm	325,8(12)	319,2(10)	312,4(12)	-0,8(8)	59,6(8)	-13,8(7)
Cl1	394(5)	500(5)	464(6)	177(5)	-56(4)	-106(4)
Cl2	581(7)	783(8)	855(11)	-478(8)	241(7)	-36(6)
Cl3	898(9)	402(5)	524(7)	-26(5)	413(6)	40(5)
Cl4	376(6)	590(6)	605(8)	223(5)	-78(5)	-73(4)
Cl5	499(6)	580(6)	486(7)	76(5)	-104(5)	36(5)
Cl6	563(7)	481(5)	531(7)	133(5)	113(5)	-167(5)
N1	313(16)	386(15)	347(19)	-4(13)	46(13)	-53(12)
C11	370(2)	301(16)	390(2)	-5(15)	153(17)	-79(14)
C12	460(2)	430(2)	590(3)	-20(2)	200(2)	-4(17)
C13	490(2)	386(19)	360(2)	51(16)	104(19)	154(17)
C14	400(2)	409(19)	400(3)	58(17)	11(18)	-139(16)
C15	540(3)	690(3)	560(3)	40(2)	-110(2)	-90(2)
C16	370(2)	430(2)	510(3)	68(19)	59(19)	24(16)
C17	420(2)	387(18)	410(2)	-6(17)	105(18)	-35(16)
C18	640(3)	560(3)	590(3)	-180(2)	110(3)	50(2)
N2	384(19)	384(16)	370(2)	111(14)	84(15)	61(13)
C21	430(2)	352(18)	430(3)	89(17)	150(19)	33(15)
C22	690(3)	550(3)	470(3)	-30(2)	140(2)	90(2)
C23	380(2)	385(19)	510(3)	128(18)	129(19)	74(16)
C24	430(2)	389(19)	420(3)	129(17)	43(19)	-45(16)
C25	540(3)	570(3)	640(4)	120(2)	-160(2)	-60(2)
C26	570(3)	350(18)	410(3)	-23(17)	80(2)	25(17)
C27	500(2)	362(18)	400(3)	101(17)	141(19)	78(16)
C28	650(3)	570(3)	670(4)	0(2)	160(3)	260(2)
N3	354(17)	349(15)	350(2)	-21(13)	93(14)	16(12)
C31	300(2)	403(18)	340(2)	-59(16)	65(16)	58(14)
C32	370(2)	550(2)	450(3)	-7(19)	18(19)	-54(17)
C33	380(2)	344(17)	370(2)	31(16)	55(17)	-63(15)
C34	520(2)	351(18)	390(2)	83(16)	157(19)	7(16)
C35	750(3)	430(2)	600(3)	-30(2)	100(3)	150(2)
C36	390(2)	480(2)	360(2)	-104(17)	67(18)	-61(17)
C37	380(2)	421(19)	330(2)	-25(16)	57(17)	16(15)
C38	470(3)	680(3)	490(3)	100(2)	-70(2)	-50(2)

### A.1.1.10 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[GdCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Tabelle A.19a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[GdCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
Gd	4e	-	0,316561(13)	0,743221(8)	0,100996(8)	282,4(5)
Cl1	4e	-	0,46333(8)	0,87107(5)	0,05267(5)	474(2)
Cl2	4e	-	0,25538(9)	0,85329(6)	0,18829(6)	691(3)
Cl3	4e	-	0,41088(10)	0,64144(5)	0,01421(5)	557(2)
Cl4	4e	-	0,10274(8)	0,79216(5)	0,0053(5)	546(2)
Cl5	4e	-	0,53287(8)	0,69997(5)	0,19639(5)	534(2)
Cl6	4e	-	0,16994(8)	0,61764(5)	0,13505(5)	519(2)
N1	4e	1	0,7251(2)	0,86279(14)	0,17094(13)	349(6)
C11	4e	1	0,7247(3)	0,91656(16)	0,22262(16)	338(7)
C12	4e	1	0,6027(3)	0,97188(18)	0,21722(19)	484(9)
C13	4e	1	0,1655(3)	0,41464(17)	0,2235(17)	381(8)
C14	4e	1	-0,0573(3)	0,85928(18)	0,27762(17)	407(8)
C15	4e	1	0,0602(3)	0,8557(2)	0,3372(2)	630(11)
C16	4e	1	0,9368(3)	0,80695(18)	0,2214(17)	412(8)
C17	4e	1	0,8263(3)	0,80793(17)	0,16807(17)	391(8)
C18	4e	1	0,8113(4)	0,7521(2)	0,10765(19)	604(9)
N2	4e	2	0,2463(2)	0,92517(14)	-0,08007(14)	383(6)
C21	4e	2	0,1501(3)	0,98332(18)	-0,07352(18)	392(8)
C22	4e	2	0,1771(4)	1,0325(2)	-0,0088(2)	606(11)
C23	4e	2	-0,0386(3)	1,00969(18)	0,12592(18)	410(8)
C24	4e	2	-0,0249(3)	1,05944(18)	0,18347(18)	421(8)
C25	4e	2	0,0992(3)	1,0539(2)	0,2407(2)	634(11)
C26	4e	2	0,1294(3)	0,61599(18)	0,31253(18)	445(8)
C27	4e	2	0,2389(3)	0,87591(18)	-0,13444(17)	396(8)
C28	4e	2	0,3542(3)	0,8146(2)	-0,1332(2)	627(11)
N3	4e	3	0,3561(2)	0,4561(14)	0,06486(13)	338(6)
C31	4e	3	0,5582(3)	0,581(17)	-0,11717(16)	320(7)
C32	4e	3	0,4298(3)	0,534(19)	-0,14713(18)	468(8)
C33	4e	3	0,593(3)	0,84091(17)	0,36113(17)	381(8)
C34	4e	3	0,7127(3)	0,80093(17)	0,39393(17)	384(8)
C35	4e	3	0,7518(4)	0,71521(19)	0,371(2)	604(11)
C36	4e	3	-0,2037(3)	0,65754(18)	-0,05194(17)	405(8)
C37	4e	3	0,2388(3)	0,42035(18)	0,03086(16)	365(7)
C38	4e	3	0,1572(3)	0,4698(2)	-0,0274(19)	561(10)

Tabelle A.19b Fortsetzung von Tabelle A.19a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
H1	4e	1	0,6556	0,8635	0,1372	420
H12A	4e	1	0,5802	0,9983	0,1732	730
H12B	4e	1	0,6217	1,0155	0,2516	730
H12C	4e	1	0,5275	0,9376	0,2233	730
H13	4e	1	0,1631	0,4511	0,1869	460
H15A	4e	1	0,0576	0,9045	0,3658	950
H15B	4e	1	0,1435	0,8563	0,322	950
H15C	4e	1	0,0553	0,8041	0,3624	950
H16	4e	1	1,0094	0,7707	0,2202	490
H18A	4e	1	0,7397	0,7114	0,1071	910
H18B	4e	1	0,895	0,7222	0,1094	910
H18C	4e	1	0,7893	0,7866	0,0673	910
H2	4e	2	0,3164	0,9198	-0,047	460
H22A	4e	2	0,187	0,9935	0,0287	910
H22B	4e	2	0,1024	1,0706	-0,0089	910
H22C	4e	2	0,2592	1,0652	-0,0045	910
H23	4e	2	0,0294	0,9707	0,1228	490
H25A	4e	2	0,1581	1,1015	0,2383	950
H25B	4e	2	0,1465	1,0013	0,2372	950
H25C	4e	2	0,0724	1,0553	0,2832	950
H26	4e	2	0,1243	0,6483	0,2734	530
H28A	4e	2	0,4392	0,8441	-0,118	940
H28B	4e	2	0,3482	0,7924	-0,178	940
H28C	4e	2	0,3488	0,7682	-0,1027	940
H3	4e	3	0,3771	0,5059	0,0521	410
H32A	4e	3	0,451	0,4762	-0,1573	700
H32B	4e	3	0,3834	0,5621	-0,1881	700
H32C	4e	3	0,3725	0,5334	-0,1153	700
H33	4e	3	0,5359	0,8144	0,3241	460
H35A	4e	3	0,849	0,7091	0,3834	910
H35B	4e	3	0,721	0,7108	0,3226	910
H35C	4e	3	0,7105	0,6708	0,3922	910
H36	4e	3	-0,1225	0,6831	-0,0296	490
H38A	4e	3	0,1487	0,5282	-0,0138	840
H38B	4e	3	0,0684	0,4447	-0,0415	840
H38C	4e	3	0,2019	0,4685	-0,0645	840

Tabelle A.20 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[GdCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Gd	254,3(6)	295(7)	293,8(8)	0,3(7)	54,4(5)	-16,6(7)
Cl1	366(4)	509(4)	482(6)	181(4)	-39(4)	-103(3)
Cl2	515(5)	765(6)	833(9)	-427(6)	237(5)	-40(4)
Cl3	839(6)	423(4)	526(7)	-24(4)	401(5)	36(4)
Cl4	335(4)	612(5)	608(7)	201(4)	-64(4)	-87(3)
Cl5	441(5)	583(5)	487(6)	87(4)	-79(4)	25(4)
Cl6	532(5)	490(4)	537(7)	116(4)	129(4)	-158(4)
N1	259(12)	430(14)	343(17)	-10(12)	39(10)	-53(10)
C11	327(16)	316(15)	410(2)	16(13)	154(14)	-96(12)
C12	421(19)	479(18)	600(3)	-12(16)	212(17)	-9(14)
C13	416(18)	406(16)	330(2)	73(14)	106(15)	161(14)
C14	401(18)	399(17)	410(2)	52(15)	66(15)	-134(14)
C15	520(2)	690(2)	560(3)	41(19)	-101(19)	-124(18)
C16	336(17)	439(17)	460(2)	62(15)	92(15)	12(13)
C17	365(17)	375(16)	440(2)	-6(14)	104(15)	-36(13)
C18	610(2)	640(2)	550(3)	-180(2)	113(16)	50(2)
N2	347(14)	435(14)	363(19)	102(12)	73(12)	51(11)
C21	423(18)	362(16)	440(2)	66(15)	202(16)	12(13)
C22	640(2)	580(2)	600(3)	-41(19)	160(2)	82(18)
C23	337(17)	386(17)	520(3)	140(16)	122(16)	74(13)
C24	393(17)	370(16)	480(3)	170(15)	48(15)	-51(14)
C25	510(2)	640(2)	640(3)	139(19)	-99(19)	-46(17)
C26	540(2)	382(16)	410(2)	-33(14)	91(17)	23(15)
C27	457(18)	386(16)	370(2)	69(15)	142(16)	68(13)
C28	560(2)	610(2)	720(3)	-10(19)	170(2)	246(17)
N3	329(13)	344(13)	351(18)	-12(11)	99(11)	6(10)
C31	248(14)	380(16)	340(2)	-71(13)	76(13)	48(12)
C32	309(17)	568(19)	500(3)	-28(16)	36(15)	-43(14)
C33	401(17)	372(16)	370(2)	28(14)	88(14)	-75(13)
C34	422(19)	338(15)	420(2)	61(14)	156(16)	18(13)
C35	680(2)	425(17)	690(3)	5(17)	110(2)	96(16)
C36	376(17)	459(18)	390(2)	-115(15)	112(15)	-96(14)
C37	290(16)	440(17)	360(2)	-42(14)	61(14)	-4(13)
C38	450(2)	700(2)	460(3)	53(18)	-57(17)	-71(16)

### A.I.I.II (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[DyCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Tabelle A.21a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[DyCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
Dy	4e	-	0,316376(16)	0,743055(9)	0,100838(8)	288,1(6)
Cl1	4e	-	0,46176(10)	0,86994(6)	0,05287(5)	467(2)
Cl2	4e	-	0,2553(12)	0,85224(8)	0,18726(7)	668(4)
Cl3	4e	-	0,40942(13)	0,64214(6)	0,01455(6)	550(3)
Cl4	4e	-	0,10465(11)	0,7914(7)	0,0059(6)	542(3)
Cl5	4e	-	0,53048(11)	0,70041(7)	0,19538(6)	529(3)
Cl6	4e	-	0,17141(11)	0,61825(7)	0,13491(6)	513(3)
N1	4e	1	0,7243(3)	0,86249(18)	0,17044(16)	356(7)
C11	4e	1	0,7241(4)	0,9161(2)	0,22247(19)	340(8)
C12	4e	1	0,6024(4)	0,9724(2)	0,2169(2)	489(11)
C13	4e	1	0,1666(4)	0,415(2)	0,2233(2)	411(9)
C14	4e	1	-0,0571(4)	0,8594(2)	0,2778(2)	428(9)
C15	4e	1	0,062(5)	0,8557(3)	0,3374(2)	631(13)
C16	4e	1	0,9364(4)	0,807(2)	0,2213(2)	430(9)
C17	4e	1	0,8269(4)	0,8076(2)	0,1683(2)	391(9)
C18	4e	1	0,8099(5)	0,7518(3)	0,1065(2)	616(13)
N2	4e	2	0,2461(3)	0,92531(18)	-0,07984(16)	381(7)
C21	4e	2	0,1507(4)	0,9831(2)	-0,0731(2)	395(9)
C22	4e	2	0,1769(5)	1,033(3)	-0,0086(2)	600(12)
C23	4e	2	-0,0387(4)	1,0092(2)	0,1258(2)	418(9)
C24	4e	2	-0,0238(4)	1,0593(2)	0,1836(2)	418(9)
C25	4e	2	0,0994(5)	1,0541(3)	0,2408(3)	646(13)
C26	4e	2	0,1292(4)	0,6156(2)	0,3124(2)	448(10)
C27	4e	2	0,2392(4)	0,8754(2)	-0,1347(2)	405(9)
C28	4e	2	0,3544(5)	0,8144(3)	-0,133(3)	617(13)
N3	4e	3	0,3557(3)	0,45628(18)	0,06466(15)	347(7)
C31	4e	3	0,5583(4)	0,581(2)	-0,11731(19)	342(8)
C32	4e	3	0,4292(4)	0,5339(3)	-0,1469(2)	466(10)
C33	4e	3	0,5929(4)	0,8406(2)	0,3608(2)	382(9)
C34	4e	3	0,7121(4)	0,8002(2)	0,3935(2)	384(9)
C35	4e	3	0,7504(5)	0,7144(3)	0,3703(3)	601(12)
C36	4e	3	-0,2025(4)	0,6576(2)	-0,0516(2)	414(9)
C37	4e	3	0,238(4)	0,421(2)	0,03108(19)	378(9)
C38	4e	3	0,1564(5)	0,47(3)	-0,0274(2)	579(12)



Tabelle A.21b Fortsetzung von Tabelle A.21a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
H1	4e	1	0,6549	0,8632	0,1365	430
H12A	4e	1	0,5808	0,9993	0,173	730
H12B	4e	1	0,6216	1,0158	0,2515	730
H12C	4e	1	0,5262	0,9384	0,2225	730
H13	4e	1	0,1649	0,4514	0,1867	490
H15A	4e	1	0,0588	0,9039	0,3666	950
H15B	4e	1	0,1451	0,8575	0,3219	950
H15C	4e	1	0,0585	0,8033	0,362	950
H16	4e	1	1,0092	0,7708	0,2201	520
H18A	4e	1	0,7408	0,7094	0,107	920
H18B	4e	1	0,8947	0,7236	0,1065	920
H18C	4e	1	0,7832	0,7866	0,0665	920
H2	4e	2	0,3164	0,9199	-0,0467	460
H22A	4e	2	0,1769	0,9948	0,0286	900
H22B	4e	2	0,1067	1,0754	-0,0111	900
H22C	4e	2	0,2639	1,0609	-0,0018	900
H23	4e	2	0,0287	0,9695	0,1228	500
H25A	4e	2	0,1571	1,1028	0,2394	970
H25B	4e	2	0,1486	1,0022	0,2369	970
H25C	4e	2	0,0717	1,0538	0,2832	970
H26	4e	2	0,1242	0,6475	0,273	540
H28A	4e	2	0,4396	0,8439	-0,117	930
H28B	4e	2	0,3496	0,7926	-0,1778	930
H28C	4e	2	0,3482	0,7676	-0,1029	930
H3	4e	3	0,3774	0,5059	0,0516	420
H32A	4e	3	0,4497	0,475	-0,1542	700
H32B	4e	3	0,3853	0,5598	-0,1894	700
H32C	4e	3	0,3696	0,5368	-0,1162	700
H33	4e	3	0,5358	0,8145	0,3235	460
H35A	4e	3	0,8465	0,7052	0,3872	900
H35B	4e	3	0,7289	0,7128	0,3216	900
H35C	4e	3	0,7005	0,6702	0,3871	900
H36	4e	3	-0,1213	0,6833	-0,029	500
H38A	4e	3	0,1476	0,5285	-0,0141	870
H38B	4e	3	0,0675	0,4447	-0,0416	870
H38C	4e	3	0,2016	0,4685	-0,0643	870

Tabelle A.22 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[DyCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Dy	277,2(9)	308,6(9)	280,3(10)	1,1(7)	67,5(7)	-16,7(7)
Cl1	375(5)	519(5)	446(6)	161(4)	-33(5)	-102(4)
Cl2	532(7)	734(7)	785(9)	-399(6)	246(7)	-30(5)
Cl3	836(8)	426(5)	507(7)	-28(4)	401(6)	25(5)
Cl4	352(5)	618(6)	576(7)	196(5)	-56(5)	-87(4)
Cl5	450(6)	582(6)	475(6)	84(5)	-54(5)	29(5)
Cl6	544(6)	502(5)	504(6)	112(4)	148(6)	-158(5)
N1	288(16)	432(17)	345(18)	-8(13)	65(15)	-59(13)
C11	330(2)	352(18)	360(2)	3(15)	138(19)	-82(14)
C12	450(2)	470(2)	600(3)	-45(19)	240(2)	-4(17)
C13	450(2)	430(2)	370(2)	54(16)	140(2)	135(17)
C14	390(2)	440(2)	420(2)	98(16)	0(2)	-141(17)
C15	560(3)	690(3)	550(3)	60(2)	-70(3)	-90(2)
C16	340(2)	490(2)	460(3)	28(18)	80(2)	1(17)
C17	390(2)	400(2)	410(2)	-11(16)	140(2)	-18(15)
C18	660(3)	680(3)	530(3)	-200(2)	180(3)	80(2)
N2	388(19)	446(17)	312(18)	103(13)	85(16)	60(13)
C21	440(2)	362(19)	420(2)	79(15)	180(2)	36(16)
C22	690(3)	580(3)	550(3)	-40(2)	180(3)	90(2)
C23	340(2)	420(2)	500(3)	142(17)	120(2)	68(16)
C24	400(2)	430(2)	400(2)	145(17)	40(2)	-30(17)
C25	530(3)	630(3)	690(4)	140(2)	-40(3)	-10(2)
C26	550(3)	390(2)	410(2)	-36(17)	120(2)	16(18)
C27	440(2)	400(2)	400(2)	64(16)	150(2)	41(16)
C28	630(3)	590(3)	660(3)	30(2)	210(3)	260(2)
N3	346(17)	362(15)	346(19)	-9(12)	106(16)	-5(13)
C31	290(2)	406(19)	340(2)	-83(15)	101(18)	68(15)
C32	330(2)	560(2)	500(3)	-40(19)	70(2)	-36(17)
C33	410(2)	400(2)	340(2)	37(15)	100(2)	-74(16)
C34	460(2)	346(18)	380(2)	70(15)	180(2)	3(16)
C35	700(3)	480(2)	610(3)	20(2)	110(3)	120(2)
C36	390(2)	500(2)	370(2)	-121(17)	120(2)	-109(17)
C37	360(2)	490(2)	280(2)	-45(15)	63(19)	-4(16)
C38	480(3)	720(3)	490(3)	60(2)	10(2)	-50(2)

A.1.1.12 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[HoCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)Tabelle A.23a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[HoCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
Ho	4e	-	0,316224(13)	0,742973(7)	0,100757(6)	327,7(6)
Cl1	4e	-	0,46082(9)	0,86948(5)	0,05301(4)	507(2)
Cl2	4e	-	0,25531(10)	0,85198(6)	0,18691(6)	707(3)
Cl3	4e	-	0,40883(11)	0,64238(5)	0,01464(5)	591(2)
Cl4	4e	-	0,10524(9)	0,79096(6)	0,00622(5)	585(2)
Cl5	4e	-	0,52983(10)	0,70046(6)	0,19496(5)	572(2)
Cl6	4e	-	0,17202(9)	0,61875(5)	0,13479(5)	549(2)
N1	4e	1	0,724(3)	0,86221(15)	0,17056(13)	398(6)
C11	4e	1	0,7233(3)	0,91634(17)	0,22245(16)	400(7)
C12	4e	1	0,6018(3)	0,9722(2)	0,21686(18)	520(8)
C13	4e	1	0,1658(3)	0,41473(19)	0,22343(16)	450(8)
C14	4e	1	-0,0578(3)	0,85965(19)	0,27766(17)	453(7)
C15	4e	1	0,0611(4)	0,8559(3)	0,3368(2)	678(11)
C16	4e	1	0,9361(3)	0,807(2)	0,22115(18)	481(8)
C17	4e	1	0,8257(3)	0,80759(19)	0,16824(17)	437(7)
C18	4e	1	0,8097(4)	0,7516(2)	0,1067(2)	648(11)
N2	4e	2	0,2459(3)	0,92537(15)	-0,07972(13)	426(6)
C21	4e	2	0,1499(3)	0,98293(19)	-0,07321(16)	436(7)
C22	4e	2	0,1769(4)	1,033(2)	-0,0085(19)	649(10)
C23	4e	2	-0,0383(3)	1,00912(19)	0,12567(17)	464(8)
C24	4e	2	-0,024(3)	1,05927(19)	0,18385(17)	455(8)
C25	4e	2	0,0995(4)	1,0534(3)	0,241(2)	706(11)
C26	4e	2	0,1288(4)	0,6158(2)	0,31239(17)	497(8)
C27	4e	2	0,2383(3)	0,87534(19)	-0,1348(16)	451(8)
C28	4e	2	0,3528(4)	0,814(2)	-0,1332(2)	651(10)
N3	4e	3	0,356(3)	0,45603(15)	0,06478(13)	393(6)
C31	4e	3	0,5578(3)	0,58115(18)	-0,11745(15)	382(7)
C32	4e	3	0,4294(3)	0,5343(2)	-0,14675(18)	497(8)
C33	4e	3	0,5931(3)	0,84058(18)	0,36075(16)	416(7)
C34	4e	3	0,7126(3)	0,80039(19)	0,39339(16)	439(7)
C35	4e	3	0,7517(4)	0,7145(2)	0,3702(2)	646(10)
C36	4e	3	-0,2033(3)	0,6582(2)	-0,05205(16)	461(8)
C37	4e	3	0,2384(3)	0,42056(19)	0,03102(15)	420(7)
C38	4e	3	0,1558(4)	0,4701(2)	-0,02744(19)	618(10)

Tabelle A.23b Fortsetzung von Tabelle A.23a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
H1	4e	1	0,6546	0,8627	0,1367	480
H12A	4e	1	0,5798	0,9987	0,1728	780
H12B	4e	1	0,6209	1,0158	0,2513	780
H12C	4e	1	0,5261	0,9381	0,2228	780
H13	4e	1	0,1633	0,4514	0,1868	540
H15A	4e	1	0,0603	0,9052	0,3652	1020
H15B	4e	1	0,1438	0,8555	0,3209	1020
H15C	4e	1	0,056	0,8046	0,3625	1020
H16	4e	1	1,0089	0,771	0,2198	580
H18A	4e	1	0,7568	0,7019	0,112	970
H18B	4e	1	0,8978	0,7339	0,1015	970
H18C	4e	1	0,7642	0,7831	0,0672	970
H2	4e	2	0,3162	0,9203	-0,0467	510
H22A	4e	2	0,1839	0,9944	0,0292	970
H22B	4e	2	0,1035	1,0726	-0,0094	970
H22C	4e	2	0,2606	1,0642	-0,0037	970
H23	4e	2	0,0292	0,9697	0,1225	560
H25A	4e	2	0,1588	1,101	0,2386	1060
H25B	4e	2	0,1464	1,0006	0,2375	1060
H25C	4e	2	0,0725	1,055	0,2835	1060
H26	4e	2	0,1237	0,648	0,2731	600
H28A	4e	2	0,4377	0,8422	-0,1146	980
H28B	4e	2	0,3511	0,7948	-0,1785	980
H28C	4e	2	0,343	0,7655	-0,1053	980
H3	4e	3	0,3773	0,5057	0,0518	470
H32A	4e	3	0,4501	0,4758	-0,1556	750
H32B	4e	3	0,3838	0,5613	-0,1885	750
H32C	4e	3	0,3715	0,5355	-0,1151	750
H33	4e	3	0,5362	0,8142	0,3236	500
H35A	4e	3	0,8479	0,706	0,3864	970
H35B	4e	3	0,7286	0,7123	0,3215	970
H35C	4e	3	0,7035	0,6701	0,388	970
H36	4e	3	-0,1225	0,6841	-0,0295	550
H38A	4e	3	0,1407	0,5272	-0,0128	930
H38B	4e	3	0,0698	0,4421	-0,0438	930
H38C	4e	3	0,2037	0,4729	-0,0633	930

Tabelle A.24 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[HoCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Ho	334,7(9)	329,1(8)	318,1(8)	2,1(5)	72,2(6)	-16,4(5)
Cl1	435(5)	529(4)	490(5)	162(3)	-31(4)	-104(3)
Cl2	587(6)	756(6)	817(7)	-387(5)	239(6)	-27(4)
Cl3	898(7)	447(4)	538(5)	-26(3)	393(5)	20(4)
Cl4	408(5)	651(5)	616(6)	200(4)	-50(5)	-88(4)
Cl5	511(5)	613(5)	510(5)	98(4)	-53(5)	23(4)
Cl6	601(6)	520(4)	537(5)	109(4)	155(5)	-148(4)
N1	357(14)	454(13)	372(14)	-6(10)	56(13)	-47(10)
C11	442(19)	383(15)	409(17)	-8(12)	167(17)	-93(12)
C12	480(2)	514(18)	610(2)	-32(15)	208(19)	-29(14)
C13	510(2)	441(16)	407(18)	41(13)	118(18)	151(14)
C14	419(19)	466(17)	423(18)	72(13)	-7(17)	-117(13)
C15	620(3)	730(3)	580(2)	61(18)	-90(2)	-101(19)
C16	420(2)	463(17)	560(2)	32(14)	104(19)	0(13)
C17	426(19)	452(16)	442(19)	1(13)	118(17)	-20(13)
C18	730(3)	650(3)	560(2)	-171(17)	140(2)	56(18)
N2	440(16)	473(14)	361(14)	95(11)	83(14)	60(11)
C21	470(2)	412(16)	455(19)	66(12)	172(18)	59(13)
C22	750(3)	650(2)	560(2)	-72(17)	180(2)	90(19)
C23	416(19)	431(16)	560(2)	119(14)	153(18)	77(13)
C24	436(19)	432(16)	466(19)	153(13)	38(17)	-26(13)
C25	600(3)	660(2)	740(3)	152(19)	-80(2)	-47(19)
C26	610(2)	451(17)	425(19)	-34(13)	116(19)	41(15)
C27	520(2)	423(16)	430(18)	78(13)	160(18)	53(13)
C28	670(3)	610(2)	680(3)	20(18)	170(2)	247(18)
N3	393(15)	399(13)	394(14)	-2(10)	103(13)	-10(10)
C31	342(17)	448(16)	363(16)	-68(12)	97(15)	55(12)
C32	400(2)	568(19)	510(2)	-29(14)	71(18)	-53(14)
C33	448(19)	408(15)	393(17)	28(12)	102(16)	-68(13)
C34	530(2)	387(15)	434(18)	83(12)	171(17)	17(13)
C35	780(3)	468(19)	680(3)	2(17)	140(2)	127(18)
C36	426(19)	535(18)	431(19)	-112(14)	114(17)	-94(14)
C37	408(18)	505(17)	347(17)	-43(12)	87(16)	-7(13)
C38	500(2)	770(2)	510(2)	63(18)	-60(2)	-40(18)

### A.I.I.13 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Tabelle A.25a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
Er	4e	-	0,316102(15)	0,742905(8)	0,100689(8)	324,4(7)
Cl1	4e	-	0,4602(10)	0,86905(6)	0,05321(5)	500(2)
Cl2	4e	-	0,25544(12)	0,85153(7)	0,18653(7)	696(3)
Cl3	4e	-	0,40797(13)	0,64285(6)	0,01469(6)	578(3)
Cl4	4e	-	0,10579(11)	0,79073(7)	0,00652(6)	575(3)
Cl5	4e	-	0,529(11)	0,70052(6)	0,19453(6)	558(3)
Cl6	4e	-	0,17268(11)	0,61905(6)	0,13473(6)	540(3)
N1	4e	1	0,7235(3)	0,86213(17)	0,17033(16)	399(7)
C11	4e	1	0,7236(4)	0,9163(2)	0,22248(19)	393(8)
C12	4e	1	0,6012(4)	0,9721(2)	0,2168(2)	507(10)
C13	4e	1	0,1658(4)	0,4151(2)	0,2235(2)	439(9)
C14	4e	1	-0,0582(4)	0,8597(2)	0,2778(2)	445(9)
C15	4e	1	0,0609(5)	0,8556(3)	0,3369(3)	674(13)
C16	4e	1	0,9366(4)	0,8069(2)	0,2212(2)	464(9)
C17	4e	1	0,8262(4)	0,8075(2)	0,1681(2)	438(9)
C18	4e	1	0,8096(5)	0,7515(3)	0,1066(2)	641(13)
N2	4e	2	0,2457(3)	0,92533(17)	-0,07964(16)	420(7)
C21	4e	2	0,1499(4)	0,9829(2)	-0,0735(2)	439(9)
C22	4e	2	0,1773(5)	1,0328(3)	-0,008(2)	634(12)
C23	4e	2	-0,0382(4)	1,0091(2)	0,1257(2)	468(9)
C24	4e	2	-0,0233(4)	1,0592(2)	0,1842(2)	467(9)
C25	4e	2	0,0992(5)	1,0533(3)	0,241(3)	669(13)
C26	4e	2	0,1285(4)	0,6159(2)	0,3122(2)	494(10)
C27	4e	2	0,2378(4)	0,8753(2)	-0,1347(2)	442(9)
C28	4e	2	0,3526(5)	0,8141(3)	-0,1331(3)	645(12)
N3	4e	3	0,3562(3)	0,45594(17)	0,06474(16)	390(7)
C31	4e	3	0,5576(4)	0,5808(2)	-0,11734(19)	374(8)
C32	4e	3	0,4285(4)	0,5344(2)	-0,1471(2)	489(9)
C33	4e	3	0,5926(4)	0,8404(2)	0,3604(2)	420(8)
C34	4e	3	0,7133(4)	0,8002(2)	0,3932(2)	451(9)
C35	4e	3	0,7515(5)	0,7143(3)	0,3697(3)	655(13)
C36	4e	3	-0,2023(4)	0,6582(2)	-0,0521(2)	454(9)
C37	4e	3	0,2386(4)	0,4207(2)	0,03092(19)	417(8)
C38	4e	3	0,156(5)	0,4697(3)	-0,0275(2)	590(11)

Tabelle A.25b Fortsetzung von Tabelle A.25a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
H1	4e	1	0,6538	0,8626	0,1366	480
H12A	4e	1	0,5804	0,9998	0,1733	760
H12B	4e	1	0,6194	1,0149	0,2519	760
H12C	4e	1	0,5248	0,9377	0,2217	760
H13	4e	1	0,1633	0,4522	0,1873	530
H15A	4e	1	0,0596	0,9045	0,3657	1010
H15B	4e	1	0,1439	0,8558	0,3211	1010
H15C	4e	1	0,056	0,8038	0,3621	1010
H16	4e	1	1,0099	0,771	0,22	560
H18A	4e	1	0,7482	0,7052	0,1097	960
H18B	4e	1	0,8968	0,7285	0,104	960
H18C	4e	1	0,7731	0,7849	0,0667	960
H2	4e	2	0,3161	0,9201	-0,0466	500
H22A	4e	2	0,1821	0,9939	0,0293	950
H22B	4e	2	0,1049	1,0734	-0,0091	950
H22C	4e	2	0,2624	1,0629	-0,0024	950
H23	4e	2	0,0294	0,9696	0,1224	560
H25A	4e	2	0,1584	1,1011	0,2392	1000
H25B	4e	2	0,1468	1,0007	0,2374	1000
H25C	4e	2	0,0716	1,0541	0,2834	1000
H26	4e	2	0,1238	0,648	0,2731	590
H28A	4e	2	0,4379	0,843	-0,1163	970
H28B	4e	2	0,3488	0,7932	-0,1781	970
H28C	4e	2	0,345	0,7667	-0,1038	970
H3	4e	3	0,3776	0,5056	0,0517	470
H32A	4e	3	0,4489	0,4759	-0,1563	730
H32B	4e	3	0,3833	0,5619	-0,1886	730
H32C	4e	3	0,3701	0,5354	-0,1157	730
H33	4e	3	0,5353	0,814	0,3234	500
H35A	4e	3	0,8311	0,693	0,4011	980
H35B	4e	3	0,7705	0,72	0,3256	980
H35C	4e	3	0,6773	0,6748	0,3674	980
H36	4e	3	-0,1209	0,6838	-0,0297	540
H38A	4e	3	0,1443	0,5277	-0,0138	890
H38B	4e	3	0,0682	0,443	-0,0424	890
H38C	4e	3	0,2023	0,4699	-0,0641	890

Tabelle A.26 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp II)

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Er	330,3(10)	319(8)	315,9(10)	2,5(6)	57,4(7)	-17,8(6)
Cl1	419(5)	521(5)	482(6)	161(4)	-54(5)	-105(4)
Cl2	587(7)	722(6)	810(9)	-372(6)	224(7)	-31(5)
Cl3	869(8)	435(5)	532(6)	-18(4)	369(6)	28(4)
Cl4	405(5)	624(6)	608(7)	195(5)	-64(5)	-83(4)
Cl5	503(6)	586(5)	500(6)	95(4)	-64(5)	22(4)
Cl6	595(6)	496(5)	532(6)	100(4)	135(6)	-147(4)
N1	348(17)	455(15)	366(17)	0(12)	25(15)	-47(12)
C11	430(2)	369(16)	400(2)	1(14)	130(2)	-83(14)
C12	460(2)	490(2)	590(3)	-51(17)	160(2)	-5(16)
C13	510(2)	424(18)	380(2)	47(14)	100(2)	141(15)
C14	420(2)	448(18)	430(2)	61(15)	10(2)	-113(15)
C15	640(3)	680(3)	610(3)	50(2)	-70(3)	-100(2)
C16	410(2)	434(18)	540(3)	44(16)	90(2)	9(15)
C17	430(2)	417(17)	470(2)	-9(15)	120(2)	-18(14)
C18	690(3)	660(3)	550(3)	-180(2)	110(3)	80(2)
N2	448(19)	443(15)	362(18)	80(12)	79(17)	60(13)
C21	470(2)	419(17)	450(2)	60(15)	160(2)	37(15)
C22	730(3)	620(2)	570(3)	-70(2)	180(3)	100(2)
C23	430(2)	414(18)	570(3)	117(16)	130(2)	88(15)
C24	470(2)	408(18)	490(3)	150(16)	50(2)	-29(15)
C25	560(3)	660(3)	680(3)	140(2)	-100(3)	-40(2)
C26	610(3)	415(18)	440(2)	-29(16)	100(2)	49(17)
C27	480(2)	415(17)	430(2)	86(15)	120(2)	47(15)
C28	680(3)	590(2)	670(3)	30(2)	180(3)	220(2)
N3	381(17)	405(14)	378(18)	-3(12)	77(16)	-15(12)
C31	330(19)	444(17)	350(2)	-77(14)	83(18)	47(14)
C32	400(2)	550(2)	490(3)	-19(17)	50(2)	-41(16)
C33	460(2)	395(17)	400(2)	13(14)	79(19)	-58(15)
C34	550(2)	390(17)	440(2)	71(15)	150(2)	36(15)
C35	800(3)	470(2)	680(3)	20(2)	140(3)	100(2)
C36	440(2)	508(19)	420(2)	-119(16)	110(2)	-95(16)
C37	370(2)	516(19)	350(2)	-41(15)	68(19)	1(15)
C38	510(3)	680(3)	500(3)	60(2)	-40(2)	-48(19)



A.I.I.14 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>4</sub>[LaCl<sub>6</sub>]ClTabelle A.27a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>4</sub>[LaCl<sub>6</sub>]Cl

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
La	2 <i>d</i>	-	½	0	0	291(8)
Cl1	4 <i>e</i>	-	0,63779(7)	0,01125(6)	0,24391(6)	548(2)
Cl2	4 <i>e</i>	-	0,29042(8)	0,07497(5)	0,0603(8)	546(2)
Cl3	4 <i>e</i>	-	0,60649(12)	0,14223(5)	-0,04905(10)	713(3)
Cl4	2 <i>b</i>	-	0	0	½	571(3)
N1	4 <i>e</i>	1	0,7562(2)	0,09723(15)	0,5154(2)	371(5)
C11	4 <i>e</i>	1	0,7669(3)	0,1723(19)	0,4827(3)	395(7)
C12	4 <i>e</i>	1	0,8569(5)	0,1898(3)	0,4022(5)	606(10)
C13	4 <i>e</i>	1	0,6952(3)	0,22794(19)	0,5259(3)	415(7)
C14	4 <i>e</i>	1	0,6141(3)	0,20738(19)	0,6008(3)	402(7)
C15	4 <i>e</i>	1	0,5399(4)	0,2699(3)	0,6496(5)	605(10)
C16	4 <i>e</i>	1	0,6049(3)	0,1283(2)	0,6299(3)	412(7)
C17	4 <i>e</i>	1	0,6767(3)	0,07284(18)	0,5865(3)	380(6)
C18	4 <i>e</i>	1	0,6738(5)	-0,0129(2)	0,6124(4)	603(10)
N2	4 <i>e</i>	2	1,1089(2)	0,09589(16)	0,7467(2)	401(6)
C21	4 <i>e</i>	2	1,1194(3)	0,1682(2)	0,7033(3)	447(7)
C22	4 <i>e</i>	2	1,2184(5)	0,1795(3)	0,6302(5)	666(11)
C23	4 <i>e</i>	2	1,0365(3)	0,2253(2)	0,7275(3)	493(8)
C24	4 <i>e</i>	2	0,9453(3)	0,2085(2)	0,7946(3)	453(8)
C25	4 <i>e</i>	2	0,8615(5)	0,2717(3)	0,8274(4)	623(11)
C26	4 <i>e</i>	2	0,9356(3)	0,1314(2)	0,8323(3)	453(7)
C27	4 <i>e</i>	2	1,019(3)	0,07447(19)	0,8085(3)	394(7)
C28	4 <i>e</i>	2	1,017(4)	-0,0098(3)	0,8423(4)	556(9)

Tabelle A.27b Fortsetzung von Tabelle A.27a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
H1	4e	1	0,809(4)	0,061(2)	0,497(3)	620(11)
H121	4e	1	0,822(5)	0,173(3)	0,331(5)	900(17)
H122	4e	1	0,937(5)	0,16(3)	0,424(4)	830(14)
H123	4e	1	0,868(5)	0,244(3)	0,391(5)	1020(18)
H131	4e	1	0,703(3)	0,277(2)	0,506(3)	380(8)
H151	4e	1	0,585(5)	0,315(3)	0,657(4)	870(15)
H152	4e	1	0,534(4)	0,254(2)	0,729(4)	790(15)
H153	4e	1	0,457(5)	0,277(3)	0,596(4)	980(16)
H161	4e	1	0,554(3)	0,112(2)	0,679(3)	560(10)
H181	4e	1	0,634(6)	-0,029(3)	0,68(6)	1300(2)
H182	4e	1	0,759(5)	-0,039(3)	0,62(4)	920(15)
H183	4e	1	0,614(6)	-0,04(4)	0,545(6)	1400(2)
H2	4e	2	1,163(3)	0,06(19)	0,742(3)	370(8)
H221	4e	2	1,306(5)	0,165(3)	0,679(4)	960(16)
H222	4e	2	1,2(5)	0,144(3)	0,566(5)	1010(18)
H223	4e	2	1,216(5)	0,235(3)	0,597(4)	950(16)
H231	4e	2	1,045(3)	0,268(2)	0,698(3)	510(11)
H251	4e	2	0,784(5)	0,252(3)	0,849(5)	1100(19)
H252	4e	2	0,839(4)	0,311(3)	0,765(4)	850(14)
H253	4e	2	0,917(5)	0,306(3)	0,881(5)	1100(2)
H261	4e	2	0,868(4)	0,116(2)	0,873(4)	710(12)
H281	4e	2	1,095(5)	-0,019(3)	0,882(5)	890(17)
H282	4e	2	1,031(5)	-0,042(3)	0,775(5)	990(16)
H283	4e	2	0,947(5)	-0,018(3)	0,882(5)	1070(18)

Tabelle A.28 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>4</sub>[LaCl<sub>6</sub>]Cl

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
La	327,2(12)	270,2(12)	288,6(11)	-6,3(12)	95,4(7)	27,8(11)
Cl1	479(4)	794(7)	346(3)	-87(4)	39(3)	89(4)
Cl2	501(4)	557(5)	623(5)	-41(4)	216(4)	171(4)
Cl3	1040(8)	404(5)	817(7)	-26(5)	471(6)	-187(5)
Cl4	491(5)	682(7)	510(6)	-177(7)	49(4)	169(7)
N1	395(13)	337(14)	402(14)	-15(11)	134(11)	17(10)
C11	372(15)	414(17)	402(16)	0(13)	93(13)	-39(12)
C12	620(3)	630(3)	650(3)	130(2)	340(2)	-20(2)
C13	431(17)	312(16)	500(18)	5(14)	97(14)	-44(13)
C14	329(15)	433(18)	432(17)	-89(14)	59(13)	21(13)
C15	520(2)	560(3)	760(3)	-170(2)	220(2)	69(19)
C16	380(15)	496(19)	385(16)	-27(14)	139(13)	-44(13)
C17	429(16)	361(17)	353(15)	27(13)	93(12)	-39(13)
C18	740(3)	430(3)	700(2)	107(19)	280(2)	3(19)
N2	389(14)	423(15)	406(14)	-32(12)	117(11)	3(11)
C21	444(17)	470(19)	426(17)	23(14)	95(14)	-53(14)
C22	680(3)	640(3)	780(3)	80(2)	380(2)	-60(2)
C23	550(2)	418(19)	488(19)	42(16)	58(16)	-17(15)
C24	422(17)	540(2)	361(16)	-75(15)	-1(13)	28(14)
C25	590(3)	660(3)	580(2)	-80(2)	40(2)	200(2)
C26	392(16)	600(2)	366(16)	-44(15)	82(13)	-26(15)
C27	421(16)	452(18)	307(14)	-38(13)	72(12)	-71(13)
C28	650(2)	520(2)	549(19)	10(2)	235(17)	-60(2)

**A.I.I.15 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[ErCl<sub>6</sub>][ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>**

 Tabelle A.29a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[ErCl<sub>6</sub>][ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
Er1	2b	-	0	½	½	302,7(6)
Er2	4e	-	0,466012(9)	0,510392(9)	0,15368(8)	326,5(5)
Cl11	4e	-	0,05866(6)	0,52504(6)	0,63677(5)	528(2)
Cl12	4e	-	0,12234(6)	0,57115(6)	0,44633(6)	504(2)
Cl13	4e	-	0,07494(6)	0,36619(5)	0,4914(7)	630(3)
O21	4e	-	0,41153(15)	0,52328(16)	0,03537(14)	435(6)
H212	4e	-	0,43(3)	0,5625(18)	0,01(2)	990(19)
H211	4e	-	0,402(2)	0,4814(15)	0,0081(18)	490(12)
Cl22	4e	-	0,39466(7)	0,63771(6)	0,18907(9)	851(4)
Cl23	4e	-	0,5372(6)	0,49618(7)	0,28105(5)	570(3)
Cl24	4e	-	0,53331(6)	0,38088(5)	0,10303(5)	501(2)
Cl25	4e	-	0,58076(6)	0,59354(6)	0,09749(6)	516(2)
Cl26	4e	-	0,34389(6)	0,42745(6)	0,18516(6)	577(3)
Cl1	2d	-	½	½	½	535(3)
Cl2	4e	-	0,02739(7)	0,49537(7)	0,88718(6)	742(3)
N1	4e	1	-0,05154(17)	0,41659(16)	0,73659(16)	402(7)
C11	4e	1	0,1259(2)	0,5605(2)	0,2508(2)	404(9)
C12	4e	1	0,1443(2)	0,4757(2)	0,2656(2)	542(11)
C13	4e	1	0,177(2)	0,6157(2)	0,2239(2)	436(9)
C14	4e	1	0,1526(2)	0,6926(2)	0,2103(2)	433(9)
C15	4e	1	0,2086(2)	0,7549(2)	0,1846(3)	578(11)
C16	4e	1	-0,0739(2)	0,2892(2)	0,7784(2)	464(9)
C17	4e	1	-0,0233(2)	0,3447(2)	0,7513(2)	445(9)
C18	4e	1	0,0609(2)	0,332(2)	0,7373(3)	652(13)
N2	4e	2	0,09491(18)	0,60703(17)	0,03022(17)	448(8)
C21	4e	2	0,1694(2)	0,5817(2)	0,0261(2)	522(10)
C22	4e	2	0,1843(3)	0,4972(3)	0,0447(3)	817(14)
C23	4e	2	0,2245(3)	0,6353(3)	0,0058(3)	659(13)
C24	4e	2	0,2057(3)	0,712(3)	-0,0114(3)	627(12)
C25	4e	2	0,2681(3)	0,7713(3)	-0,0297(3)	1020(2)
C26	4e	2	0,1285(3)	0,7334(2)	-0,0081(2)	557(11)
C27	4e	2	0,0725(2)	0,6809(2)	0,0133(2)	467(9)
C28	4e	2	-0,0125(3)	0,7002(3)	0,0202(3)	726(14)

Tabelle A.29b Fortsetzung von Tabelle A.29a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
N3	4e	3	0,14964(18)	0,59389(17)	0,80514(17)	453(8)
C31	4e	3	0,1294(2)	0,6699(2)	0,7957(2)	445(9)
C32	4e	3	0,0439(2)	0,6894(3)	0,7978(3)	686(13)
C33	4e	3	0,3125(2)	0,223(2)	0,2159(2)	486(10)
C34	4e	3	0,2349(2)	0,2002(2)	0,2186(2)	503(10)
C35	4e	3	0,1713(3)	0,2605(3)	0,2285(3)	789(16)
C36	4e	3	0,2183(2)	0,1209(2)	0,21(2)	531(10)
C37	4e	3	0,2236(2)	0,5676(2)	0,8017(2)	502(10)
C38	4e	3	0,2364(3)	0,4807(2)	0,8105(3)	850(16)
N4	4e	4	0,41455(17)	0,3925(17)	0,37657(16)	408(7)
C41	4e	4	0,34(2)	0,4156(2)	0,38586(19)	376(8)
C42	4e	4	0,3229(2)	0,5012(2)	0,3774(2)	514(9)
C43	4e	4	0,2867(2)	0,3585(2)	0,4039(2)	442(9)
C44	4e	4	0,3093(2)	0,2803(2)	0,4108(2)	459(10)
C45	4e	4	0,25(3)	0,2169(3)	0,4275(3)	712(14)
C46	4e	4	0,3878(3)	0,2613(2)	0,4022(2)	507(10)
C47	4e	4	0,4408(2)	0,3182(2)	0,3848(2)	464(10)
C48	4e	4	0,5266(3)	0,3054(3)	0,3754(3)	703(14)
N5	4e	5	0,37594(16)	0,40006(15)	0,58848(15)	350(7)
C51	4e	5	0,3009(2)	0,42309(19)	0,5937(19)	355(8)
C52	4e	5	0,2844(2)	0,5093(2)	0,5865(2)	566(10)
C53	4e	5	0,2451(2)	0,3667(2)	0,6051(2)	418(9)
C54	4e	5	0,2655(2)	0,2878(2)	0,6111(2)	407(9)
C55	4e	5	0,2055(3)	0,2248(2)	0,6221(3)	610(12)
C56	4e	5	0,3447(2)	0,2684(2)	0,6073(2)	425(9)
C57	4e	5	0,4(2)	0,32478(19)	0,5964(2)	366(8)
C58	4e	5	0,4864(2)	0,3097(2)	0,593(3)	578(12)

Tabelle A.29c Fortsetzung von Tabelle A.29b

Atom	Lage	Ring Nr.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
H1	4e	1	-0,0201	0,4506	0,7177	480
H12A	4e	1	0,1317	0,4631	0,3161	810
H12B	4e	1	0,1991	0,4664	0,2577	810
H12C	4e	1	0,1139	0,4431	0,2324	810
H13	4e	1	0,2286	0,6015	0,2147	520
H15A	4e	1	0,2205	0,7901	0,2249	870
H15B	4e	1	0,1852	0,7839	0,1442	870
H15C	4e	1	0,2561	0,7304	0,1681	870
H16	4e	1	-0,0555	0,2389	0,7894	560
H18A	4e	1	0,0719	0,3441	0,6864	980
H18B	4e	1	0,0741	0,2779	0,7471	980
H18C	4e	1	0,0916	0,3656	0,7693	980
H2	4e	2	0,0597	0,5742	0,0444	540
H22A	4e	2	0,1447	0,4787	0,0778	1220
H22B	4e	2	0,235	0,4922	0,0682	1220
H22C	4e	2	0,1829	0,4664	-0,0001	1220
H23	4e	2	0,2767	0,6195	0,0034	790
H25A	4e	2	0,2766	0,8056	0,012	1520
H25B	4e	2	0,2516	0,8018	-0,0721	1520
H25C	4e	2	0,316	0,7443	-0,0409	1520
H26	4e	2	0,1139	0,7845	-0,0207	670
H28A	4e	2	-0,0274	0,7372	-0,0179	1090
H28B	4e	2	-0,0217	0,7229	0,0681	1090
H28C	4e	2	-0,043	0,6529	0,0146	1090
H3	4e	3	0,1131	0,5603	0,8138	540
H32A	4e	3	0,0185	0,6701	0,7535	1030
H32B	4e	3	0,0374	0,7455	0,8007	1030
H32C	4e	3	0,0209	0,6652	0,8405	1030
H33	4e	3	0,3253	0,2758	0,2222	580
H35A	4e	3	0,1234	0,2415	0,2063	1180
H35B	4e	3	0,1863	0,3089	0,205	1180
H35C	4e	3	0,1637	0,2696	0,2806	1180
H36	4e	3	0,1666	0,1037	0,2123	640
H38A	4e	3	0,2198	0,4541	0,7659	1280
H38B	4e	3	0,2064	0,4617	0,8516	1280
H38C	4e	3	0,2911	0,4705	0,8196	1280

Tabelle A.29d Fortsetzung von Tabelle A.29c

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
H4	4e	4	0,4481	0,4279	0,3645	490
H42A	4e	4	0,3576	0,5309	0,4092	770
H42B	4e	4	0,2695	0,5113	0,3909	770
H42C	4e	4	0,3306	0,5165	0,3266	770
H43	4e	4	0,2346	0,3724	0,4115	530
H45A	4e	4	0,2017	0,2409	0,4426	1070
H45B	4e	4	0,2698	0,1839	0,4669	1070
H45C	4e	4	0,2408	0,1856	0,3838	1070
H46	4e	4	0,4043	0,2095	0,4083	610
H48A	4e	4	0,5404	0,3162	0,3248	1050
H48B	4e	4	0,5394	0,2518	0,3873	1050
H48C	4e	4	0,5552	0,3401	0,408	1050
H5	4e	5	0,4107	0,4354	0,5795	420
H52A	4e	5	0,2869	0,5335	0,6347	850
H52B	4e	5	0,2329	0,5167	0,5653	850
H52C	4e	5	0,3226	0,5331	0,5548	850
H53	4e	5	0,1928	0,3814	0,6089	500
H55A	4e	5	0,1954	0,219	0,6742	910
H55B	4e	5	0,2248	0,1758	0,6026	910
H55C	4e	5	0,1578	0,239	0,5964	910
H56	4e	5	0,36	0,2161	0,6122	510
H58A	4e	5	0,5095	0,3447	0,5575	870
H58B	4e	5	0,4954	0,2561	0,5782	870
H58C	4e	5	0,5098	0,3186	0,6411	870

Tabelle A.30a Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[ErCl<sub>6</sub>][ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Er1	267,7(11)	255,3(11)	384,7(12)	24,9(9)	-10(9)	-30,9(9)
Er2	331,5(9)	305,1(8)	343,2(8)	-22,8(7)	15,8(6)	-31,2(8)
Cl11	509(6)	660(6)	413(5)	14(4)	-59(4)	-189(5)
Cl12	411(6)	520(5)	584(6)	71(4)	57(5)	-157(5)
Cl13	509(6)	350(5)	1029(9)	-64(5)	-96(6)	101(5)
O21	430(15)	481(16)	394(15)	21(13)	3(12)	-9(13)
Cl22	614(8)	476(6)	1469(13)	-319(7)	212(8)	68(6)
Cl23	524(5)	825(7)	359(5)	9(5)	-49(4)	-152(6)
Cl24	643(7)	356(5)	503(6)	-25(4)	18(5)	81(5)
Cl25	520(6)	514(5)	514(6)	18(4)	22(5)	-208(5)
Cl26	482(6)	527(6)	725(7)	53(5)	72(5)	-173(5)
Cl1	517(7)	634(8)	452(7)	17(7)	-7(6)	-252(8)
Cl2	834(8)	815(8)	576(6)	23(6)	16(6)	-415(7)
N1	379(18)	366(16)	461(19)	20(13)	-14(14)	-28(14)
C11	380(2)	399(19)	430(2)	-38(16)	-10(17)	34(17)
C12	460(2)	390(2)	780(3)	18(19)	20(2)	72(19)
C13	350(2)	510(2)	440(2)	17(17)	-10(17)	49(18)
C14	460(2)	470(2)	370(2)	33(16)	-35(18)	-88(18)
C15	490(3)	560(2)	680(3)	120(2)	-30(2)	-70(2)
C16	500(2)	390(2)	500(2)	9(17)	-48(19)	12(19)
C17	430(2)	400(2)	500(2)	-65(17)	-25(19)	39(18)
C18	440(3)	490(2)	1030(4)	30(2)	90(3)	70(2)
N2	419(19)	394(17)	530(2)	6(14)	-67(15)	-43(15)
C21	460(3)	530(2)	570(3)	-101(19)	-80(2)	80(2)
C22	840(3)	630(3)	970(4)	0(3)	-160(3)	260(3)
C23	350(2)	920(4)	710(3)	-180(3)	10(2)	-10(3)
C24	600(3)	670(3)	610(3)	-130(2)	60(2)	-230(2)
C25	890(4)	1130(4)	1030(5)	-120(4)	200(4)	-580(4)
C26	690(3)	410(2)	570(3)	-43(18)	60(2)	-110(2)
C27	450(2)	460(2)	490(2)	1(18)	-26(19)	16(19)
C28	550(3)	710(3)	910(4)	150(3)	40(3)	160(2)



Tabelle A.30b Fortsetzung von Tabelle A.30a

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
N3	348(18)	372(16)	640(2)	28(15)	-17(15)	-45(14)
C31	410(2)	400(2)	520(2)	-7(17)	24(18)	46(18)
C32	410(3)	640(3)	1010(4)	20(3)	50(3)	140(2)
C33	560(3)	335(19)	560(3)	25(17)	20(2)	-32(19)
C34	460(2)	510(2)	540(3)	80(19)	50(2)	110(2)
C35	660(3)	740(3)	970(4)	90(3)	240(3)	320(3)
C36	320(2)	590(2)	680(3)	100(2)	-10(2)	-50(2)
C37	420(2)	420(2)	670(3)	-17(18)	-50(2)	85(19)
C38	710(3)	430(2)	1410(5)	90(3)	-90(3)	120(3)
N4	336(17)	402(16)	486(19)	20(14)	24(14)	1(14)
C41	350(2)	400(19)	380(2)	-26(15)	-47(16)	-3(17)
C42	460(2)	430(2)	650(2)	-40(2)	-26(18)	70(2)
C43	370(2)	550(2)	410(2)	-20(17)	-17(17)	-18(18)
C44	500(3)	490(2)	390(2)	19(17)	-41(19)	-130(2)
C45	840(4)	630(3)	670(3)	110(2)	-90(3)	-280(3)
C46	650(3)	370(2)	490(3)	12(17)	-40(2)	30(2)
C47	480(2)	460(2)	460(2)	-18(17)	-2(19)	71(19)
C48	490(3)	680(3)	940(4)	60(3)	150(3)	160(2)
N5	287(16)	313(15)	451(18)	-1(12)	-10(13)	-34(13)
C51	320(2)	363(18)	390(2)	15(15)	-2(16)	21(16)
C52	550(2)	370(2)	780(3)	90(2)	-10(2)	120(2)
C53	320(2)	460(2)	470(2)	-28(17)	22(17)	1(17)
C54	410(2)	420(2)	400(2)	-37(16)	31(17)	-94(17)
C55	560(3)	550(2)	720(3)	-20(2)	110(2)	-180(2)
C56	510(2)	297(18)	470(2)	-13(15)	50(19)	22(17)
C57	330(2)	368(19)	400(2)	-17(15)	3(16)	33(16)
C58	390(2)	540(2)	800(3)	40(2)	70(2)	140(2)

**A.I.I.16 (2,4,6-Trimethylpyridium)<sub>10</sub>[YbCl<sub>6</sub>][YbCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>**

 Tabelle A.31a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[YbCl<sub>6</sub>][YbCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
Yb1	2b	-	0	½	½	302,2(7)
Yb2	4e	-	0,465788(9)	0,510553(11)	0,153258(10)	323,8(5)
Cl11	4e	-	0,05869(6)	0,52456(8)	0,6364(7)	521(3)
Cl12	4e	-	0,12126(6)	0,57079(7)	0,44676(7)	500(3)
Cl13	4e	-	0,0743(7)	0,36718(7)	0,49105(9)	616(4)
O21	4e	-	0,41169(17)	0,5227(2)	0,03547(17)	430(7)
H212	4e	-	0,425(3)	0,564(2)	0,01(3)	640(17)
H211	4e	-	0,398(3)	0,484(3)	0,001(3)	1000(2)
Cl22	4e	-	0,3947(8)	0,63687(8)	0,18822(11)	811(5)
Cl23	4e	-	0,53641(6)	0,49697(9)	0,27992(6)	566(3)
Cl24	4e	-	0,53277(7)	0,38181(7)	0,10329(7)	493(3)
Cl25	4e	-	0,57999(7)	0,59314(7)	0,0977(7)	501(3)
Cl26	4e	-	0,34476(7)	0,42804(7)	0,18479(8)	558(3)
Cl1	2d	-	½	½	½	534(4)
Cl2	4e	-	0,02778(8)	0,4951(9)	0,88707(7)	735(4)
N1	4e	1	-0,05208(19)	0,4166(2)	0,7366(2)	377(8)
C11	4e	1	0,1255(2)	0,5603(2)	0,2505(3)	384(10)
C12	4e	1	0,144(3)	0,4757(3)	0,2656(3)	535(13)
C13	4e	1	0,1774(2)	0,6159(3)	0,2237(3)	428(11)
C14	4e	1	0,1527(2)	0,6926(3)	0,2099(2)	402(10)
C15	4e	1	0,2088(3)	0,7553(3)	0,1845(3)	555(13)
C16	4e	1	-0,0742(3)	0,2885(3)	0,7782(3)	440(11)
C17	4e	1	-0,0233(2)	0,3442(3)	0,751(3)	420(11)
C18	4e	1	0,0616(3)	0,3315(3)	0,7369(4)	649(16)
N2	4e	2	0,0948(2)	0,6073(2)	0,0297(2)	434(9)
C21	4e	2	0,1692(3)	0,5818(3)	0,0262(3)	522(13)
C22	4e	2	0,1843(3)	0,4968(3)	0,0443(4)	844(18)
C23	4e	2	0,2252(3)	0,6354(4)	0,0059(3)	635(15)
C24	4e	2	0,2055(3)	0,7124(4)	-0,0112(3)	607(15)
C25	4e	2	0,2684(4)	0,7719(4)	-0,0296(4)	1040(3)
C26	4e	2	0,1286(3)	0,7333(3)	-0,0089(3)	548(13)
C27	4e	2	0,0723(3)	0,6811(3)	0,013(3)	473(11)
C28	4e	2	-0,0125(3)	0,7001(4)	0,0201(4)	750(19)

Tabelle A.31b Fortsetzung von Tabelle A.31a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
N3	4e	3	0,1503(19)	0,594(2)	0,805(2)	421(9)
C31	4e	3	0,1298(2)	0,6696(3)	0,7958(3)	425(11)
C32	4e	3	0,0439(3)	0,6895(3)	0,7978(4)	671(16)
C33	4e	3	0,3123(3)	0,2234(3)	0,2156(3)	481(12)
C34	4e	3	0,2348(3)	0,2005(3)	0,2181(3)	493(12)
C35	4e	3	0,1708(3)	0,2609(3)	0,2278(4)	762(19)
C36	4e	3	0,2172(2)	0,1215(3)	0,2099(3)	505(12)
C37	4e	3	0,2241(2)	0,5676(3)	0,8016(3)	473(12)
C38	4e	3	0,2372(3)	0,4808(3)	0,8104(4)	850(2)
N4	4e	4	0,41419(19)	0,3929(2)	0,3762(2)	402(9)
C41	4e	4	0,3398(2)	0,4159(3)	0,3855(2)	378(10)
C42	4e	4	0,323(2)	0,5015(3)	0,3771(3)	502(11)
C43	4e	4	0,2867(2)	0,3586(3)	0,4039(3)	422(11)
C44	4e	4	0,309(3)	0,2805(3)	0,411(3)	458(12)
C45	4e	4	0,2501(3)	0,2164(3)	0,4276(3)	697(16)
C46	4e	4	0,3876(3)	0,2613(3)	0,4018(3)	500(12)
C47	4e	4	0,4405(3)	0,3185(3)	0,3841(3)	461(11)
C48	4e	4	0,5269(3)	0,3057(3)	0,3747(4)	683(17)
N5	4e	5	0,37584(18)	0,39985(19)	0,58855(19)	339(8)
C51	4e	5	0,3007(2)	0,4233(2)	0,5936(2)	356(10)
C52	4e	5	0,284(3)	0,5094(3)	0,5862(3)	572(12)
C53	4e	5	0,2448(2)	0,367(3)	0,6048(3)	408(10)
C54	4e	5	0,2652(2)	0,2879(3)	0,611(3)	414(11)
C55	4e	5	0,2044(3)	0,2242(3)	0,6211(3)	591(14)
C56	4e	5	0,3442(2)	0,2685(2)	0,6069(3)	410(11)
C57	4e	5	0,3997(2)	0,3248(2)	0,5962(3)	376(10)
C58	4e	5	0,486(3)	0,3095(3)	0,593(3)	577(15)

Tabelle A.31c Fortsetzung von Tabelle A.31b

Atom	Lage	Ring Nr.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
H1	4e	1	-0,0208	0,4508	0,7177	450
H12A	4e	1	0,1362	0,4646	0,3173	800
H12B	4e	1	0,1975	0,4654	0,2531	800
H12C	4e	1	0,1101	0,4426	0,2361	800
H13	4e	1	0,2291	0,6018	0,2149	510
H15A	4e	1	0,2212	0,79	0,2252	830
H15B	4e	1	0,1851	0,7852	0,1449	830
H15C	4e	1	0,2559	0,7307	0,1672	830
H16	4e	1	-0,0561	0,2377	0,7888	530
H18A	4e	1	0,0723	0,3422	0,6857	970
H18B	4e	1	0,0752	0,2777	0,7482	970
H18C	4e	1	0,092	0,3665	0,7678	970
H2	4e	2	0,0595	0,5742	0,0434	520
H22A	4e	2	0,1385	0,4742	0,0663	1270
H22B	4e	2	0,2276	0,4931	0,0786	1270
H22C	4e	2	0,1965	0,4686	-0,0004	1270
H23	4e	2	0,2773	0,6196	0,0037	760
H25A	4e	2	0,2788	0,8047	0,013	1560
H25B	4e	2	0,251	0,8043	-0,0703	1560
H25C	4e	2	0,3154	0,7445	-0,043	1560
H26	4e	2	0,114	0,7844	-0,0225	660
H28A	4e	2	-0,0425	0,6521	0,0178	1130
H28B	4e	2	-0,0285	0,7345	-0,0197	1130
H28C	4e	2	-0,0212	0,7259	0,0668	1130
H3	4e	3	0,1139	0,5602	0,8137	510
H32A	4e	3	0,0213	0,6831	0,7491	1010
H32B	4e	3	0,0374	0,7433	0,8138	1010
H32C	4e	3	0,018	0,6547	0,8318	1010
H33	4e	3	0,3252	0,2765	0,2218	580
H35A	4e	3	0,1218	0,2393	0,2107	1140
H35B	4e	3	0,1828	0,3075	0,1996	1140
H35C	4e	3	0,1669	0,2746	0,2794	1140
H36	4e	3	0,1655	0,1046	0,2123	610
H38A	4e	3	0,2288	0,4549	0,7636	1270
H38B	4e	3	0,2013	0,4601	0,8461	1270
H38C	4e	3	0,29	0,4715	0,8273	1270

Tabelle A.31d Fortsetzung von Tabelle A.31c

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
H4	4e	4	0,4477	0,4286	0,3643	480
H42A	4e	4	0,359	0,5314	0,4074	750
H42B	4e	4	0,2703	0,5121	0,3925	750
H42C	4e	4	0,3287	0,5166	0,3261	750
H43	4e	4	0,2348	0,3726	0,4119	510
H45A	4e	4	0,2038	0,2398	0,448	1050
H45B	4e	4	0,2723	0,1798	0,4627	1050
H45C	4e	4	0,2367	0,1889	0,3825	1050
H46	4e	4	0,4041	0,2092	0,4078	600
H48A	4e	4	0,5416	0,3209	0,3254	1020
H48B	4e	4	0,539	0,2508	0,3824	1020
H48C	4e	4	0,5553	0,3372	0,4103	1020
H5	4e	5	0,4107	0,4353	0,5798	410
H52A	4e	5	0,2883	0,5342	0,6341	860
H52B	4e	5	0,2319	0,5167	0,5668	860
H52C	4e	5	0,321	0,5329	0,5531	860
H53	4e	5	0,1925	0,3818	0,6083	490
H55A	4e	5	0,1936	0,2181	0,673	890
H55B	4e	5	0,2236	0,1751	0,6016	890
H55C	4e	5	0,1572	0,2389	0,5951	890
H56	4e	5	0,3594	0,2158	0,6115	490
H58A	4e	5	0,5093	0,3452	0,5582	870
H58B	4e	5	0,4949	0,2559	0,5774	870
H58C	4e	5	0,5091	0,3175	0,6412	870

Tabelle A.32a Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[YbCl<sub>6</sub>][YbCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Yb1	285,6(11)	258,9(14)	361,6(14)	26,3(13)	-11,4(10)	-31,4(10)
Yb2	346,8(9)	309,6(10)	315,3(10)	-21,3(10)	11,6(7)	-32,4(8)
Cl11	522(6)	644(8)	394(6)	9(6)	-53(5)	-189(6)
Cl12	432(6)	522(7)	545(8)	67(6)	52(5)	-162(5)
Cl13	538(7)	350(6)	959(11)	-56(7)	-96(7)	99(5)
O21	436(16)	520(2)	332(17)	47(17)	-52(13)	-12(15)
Cl22	620(8)	471(7)	1347(16)	-301(9)	186(9)	69(6)
Cl23	542(6)	820(9)	336(6)	4(8)	-51(4)	-144(7)
Cl24	644(7)	351(6)	485(8)	-11(6)	11(6)	77(5)
Cl25	527(7)	505(7)	469(7)	12(6)	13(5)	-199(5)
Cl26	488(7)	526(7)	660(9)	44(6)	65(6)	-173(5)
Cl1	545(8)	652(11)	403(8)	14(10)	-19(6)	-248(9)
Cl2	860(8)	819(10)	525(8)	4(8)	9(6)	-420(8)
N1	390(2)	370(2)	370(2)	19(17)	-11(16)	-27(15)
C11	400(2)	370(2)	390(3)	-40(2)	-69(19)	47(18)
C12	540(3)	370(3)	700(4)	60(3)	40(2)	40(2)
C13	330(2)	500(3)	450(3)	10(2)	-20(2)	23(19)
C14	450(2)	450(3)	300(3)	0(2)	-40(2)	-40(19)
C15	540(3)	550(3)	580(4)	140(3)	-30(3)	-60(2)
C16	530(3)	370(2)	410(3)	0(2)	-40(2)	-10(2)
C17	420(2)	400(3)	440(3)	-40(2)	10(2)	40(19)
C18	480(3)	510(3)	970(5)	-30(3)	90(3)	80(2)
N2	450(2)	410(2)	440(2)	-37(19)	-76(17)	-43(16)
C21	510(3)	560(3)	490(3)	-120(3)	-100(2)	110(2)
C22	860(4)	670(4)	990(5)	80(4)	-130(3)	330(3)
C23	350(3)	920(4)	630(4)	-170(3)	-20(2)	-50(3)
C24	570(3)	650(4)	600(4)	-130(3)	40(3)	-220(3)
C25	890(5)	1200(6)	1030(6)	-140(5)	160(4)	-620(4)
C26	740(4)	400(3)	490(3)	-30(2)	0(3)	-140(2)
C27	550(3)	440(3)	430(3)	-30(2)	-50(2)	10(2)
C28	550(4)	730(4)	970(6)	180(4)	40(3)	170(3)

Tabelle A.32b Fortsetzung von Tabelle A.32a

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
N3	381(19)	380(2)	500(3)	11(19)	-27(17)	-49(15)
C31	430(2)	400(3)	450(3)	-60(2)	-30(2)	72(19)
C32	450(3)	670(3)	900(5)	0(3)	60(3)	150(2)
C33	560(3)	360(2)	520(3)	0(2)	30(2)	-30(2)
C34	500(3)	500(3)	480(3)	50(2)	90(2)	110(2)
C35	710(4)	690(4)	900(5)	70(4)	220(3)	310(3)
C36	330(2)	570(3)	620(3)	60(3)	10(2)	-70(2)
C37	400(3)	400(2)	620(3)	-40(2)	-70(2)	90(2)
C38	760(4)	470(3)	1310(6)	50(4)	-80(4)	140(3)
N4	364(19)	390(2)	450(2)	10(18)	-2(16)	-5(15)
C41	380(2)	460(3)	300(2)	-70(2)	0(18)	30(19)
C42	470(2)	450(3)	590(3)	-40(3)	-20(2)	70(2)
C43	360(2)	500(3)	410(3)	0(2)	0(2)	-21(19)
C44	570(3)	510(3)	290(3)	-10(2)	-40(2)	-120(2)
C45	840(4)	640(4)	610(4)	40(3)	-20(3)	-310(3)
C46	650(3)	400(3)	440(3)	-40(2)	-20(2)	10(2)
C47	490(3)	470(3)	430(3)	-40(2)	-10(2)	70(2)
C48	550(3)	660(4)	840(5)	90(3)	120(3)	180(3)
N5	336(18)	317(19)	360(2)	10(16)	-19(15)	-26(14)
C51	340(2)	340(2)	390(3)	0(2)	-38(19)	45(17)
C52	560(3)	410(3)	750(3)	70(3)	0(2)	80(2)
C53	350(2)	490(3)	380(3)	-30(2)	46(19)	-23(19)
C54	450(3)	460(3)	330(3)	0(2)	40(2)	-104(19)
C55	630(3)	600(3)	550(4)	-20(3)	90(3)	-220(3)
C56	490(3)	310(2)	430(3)	-20(2)	20(2)	17(18)
C57	380(2)	380(2)	370(3)	-30(2)	-2(19)	37(18)
C58	390(3)	590(3)	750(4)	90(3)	60(3)	120(2)

### A.I.I.17 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl

Tabelle A.33a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
Er	4e	-	0,093764(14)	0,01721(12)	0,351284(12)	379,4(7)
Cl1	4e	-	0,2751(9)	0,01898(10)	0,3239(9)	686(4)
Cl2	4e	-	0,00275(9)	-0,06654(8)	0,20657(8)	597(3)
Cl3	4e	-	0,16128(8)	0,09745(8)	0,50819(8)	537(3)
Cl4	4e	-	0,12653(9)	-0,11383(7)	0,45133(8)	546(3)
Cl5	4e	-	0,03625(14)	0,14366(10)	0,25795(11)	935(6)
Cl6	4e	-	0,43672(10)	-0,0075(9)	0,11625(10)	738(4)
O1	4e	-	-0,0623(2)	0,0236(2)	0,3878(2)	470(7)
N1	4e	1	0,4886(2)	0,0977(2)	0,294(2)	457(9)
C11	4e	1	0,46(3)	0,1721(3)	0,277(3)	495(11)
C12	4e	1	0,3788(4)	0,1898(4)	0,1884(4)	769(17)
C13	4e	1	0,4943(4)	-0,2278(3)	0,6571(3)	572(13)
C14	4e	1	0,4205(4)	-0,2052(3)	0,5751(3)	561(13)
C15	4e	1	0,368(5)	-0,2678(4)	0,5054(4)	880(2)
C16	4e	1	0,3973(3)	-0,1278(3)	0,5614(3)	565(13)
C17	4e	1	0,5573(3)	0,0729(3)	0,373(3)	532(12)
C18	4e	1	0,5768(5)	-0,0128(4)	0,3831(5)	910(2)
N2	4e	2	0,2293(3)	-0,0927(2)	0,1401(2)	464(9)
C21	4e	2	0,1662(3)	-0,07(3)	0,0566(3)	440(11)
C22	4e	2	0,1407(4)	0,0149(3)	0,0451(3)	572(12)
C23	4e	2	0,1314(3)	-0,1277(3)	-0,0102(3)	473(11)
C24	4e	2	0,16(3)	-0,2047(3)	0,0085(3)	496(12)
C25	4e	2	0,1204(4)	-0,2688(3)	-0,0627(4)	710(16)
C26	4e	2	0,2275(4)	-0,2231(3)	0,0957(3)	569(13)
C27	4e	2	0,262(3)	-0,166(3)	0,1621(3)	514(12)
C28	4e	2	0,3342(5)	-0,1783(4)	0,2574(4)	880(2)
N3	4e	3	0,3776(3)	-0,1064(3)	-0,0702(2)	482(9)
C31	4e	3	0,3073(3)	-0,0778(3)	-0,1463(3)	574(14)
C32	4e	3	0,2823(5)	0,0064(4)	-0,1469(5)	880(2)
C33	4e	3	0,2636(4)	-0,1305(5)	-0,2171(3)	733(18)
C34	4e	3	0,2936(5)	-0,2071(5)	-0,2122(4)	745(18)
C35	4e	3	0,2434(6)	-0,2648(5)	0,7104(5)	1230(3)
C36	4e	3	0,3683(4)	-0,2314(3)	-0,1342(4)	664(15)
C37	4e	3	0,41(4)	-0,1805(3)	-0,0623(3)	528(12)
C38	4e	3	0,4891(4)	-0,204(4)	0,0262(4)	771(17)



Tabelle A.33b Fortsetzung von Tabelle A.33a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
H101	4e	-	-0,093(3)	-0,0242(16)	0,396(3)	640(16)
H102	4e	-	-0,074(6)	0,063(3)	0,43(4)	1500(3)
H1	4e	1	0,4616	0,0634	0,2519	550
H12A	4e	1	0,3882	0,1575	0,138	1150
H12B	4e	1	0,3828	0,244	0,1721	1150
H12C	4e	1	0,3131	0,1794	0,1981	1150
H13	4e	1	0,5125	-0,2802	0,6671	690
H15A	4e	1	0,2976	-0,2541	0,4796	1310
H15B	4e	1	0,3726	-0,3173	0,5373	1310
H15C	4e	1	0,4006	-0,2715	0,4553	1310
H16	4e	1	0,3497	-0,1119	0,5063	680
H18A	4e	1	0,5231	-0,0375	0,4034	1360
H18B	4e	1	0,6408	-0,0219	0,4289	1360
H18C	4e	1	0,579	-0,0342	0,3233	1360
H2	4e	2	0,2502	-0,0572	0,1824	560
H22A	4e	2	0,1032	0,0299	0,0889	860
H22B	4e	2	0,1	0,0245	-0,0183	860
H22C	4e	2	0,2024	0,0449	0,0571	860
H23	4e	2	0,0881	-0,1143	-0,0687	570
H25A	4e	2	0,0745	-0,3017	-0,0407	1070
H25B	4e	2	0,1766	-0,2995	-0,0705	1070
H25C	4e	2	0,085	-0,2459	-0,1221	1070
H26	4e	2	0,2492	-0,2745	0,1089	680
H28A	4e	2	0,3958	-0,1495	0,2619	1310
H28B	4e	2	0,3498	-0,233	0,2666	1310
H28C	4e	2	0,3034	-0,1602	0,3051	1310
H3	4e	3	0,403	-0,075	-0,0241	580
H32A	4e	3	0,2937	0,0246	-0,0831	1330
H32B	4e	3	0,212	0,0141	-0,1805	1330
H32C	4e	3	0,3248	0,0352	-0,1775	1330
H33	4e	3	0,2128	-0,1134	-0,2693	880
H35A	4e	3	0,2245	-0,2383	0,6506	1840
H35B	4e	3	0,1836	-0,2865	0,7234	1840
H35C	4e	3	0,2904	-0,3062	0,7082	1840
H36	4e	3	0,3906	-0,2831	-0,1302	800
H38A	4e	3	0,5199	-0,1579	0,0594	1160
H38B	4e	3	0,5405	-0,2352	0,01	1160
H38C	4e	3	0,4575	-0,2339	0,0658	1160

Tabelle A.34 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Er	389(10)	352,8(12)	383,1(10)	-28,7(10)	82,2(6)	-37,1(10)
Cl1	484(6)	964(11)	667(7)	-245(7)	255(5)	-217(7)
Cl2	625(7)	601(10)	508(6)	-179(6)	58(5)	-97(6)
Cl3	546(6)	524(9)	535(6)	-188(5)	138(5)	-138(5)
Cl4	606(7)	391(8)	653(7)	42(5)	188(6)	82(5)
Cl5	1191(13)	520(11)	825(10)	252(7)	-184(9)	-156(8)
Cl6	654(7)	848(12)	764(8)	-333(7)	284(6)	-246(7)
O1	410(15)	520(2)	476(16)	13(16)	115(12)	25(16)
N1	407(19)	370(3)	530(2)	-17(16)	16(16)	-16(16)
C11	490(3)	430(4)	540(3)	80(2)	100(2)	40(2)
C12	770(4)	720(5)	630(3)	200(3)	-140(3)	80(3)
C13	680(3)	340(3)	650(3)	30(2)	110(2)	30(2)
C14	580(3)	540(4)	530(3)	-80(2)	100(2)	-120(2)
C15	990(5)	710(5)	820(4)	-240(3)	50(3)	-220(4)
C16	500(3)	520(4)	560(3)	20(2)	-60(2)	-10(2)
C17	460(2)	420(4)	640(3)	70(2)	10(2)	70(2)
C18	930(4)	500(4)	1060(5)	50(3)	-130(3)	230(3)
N2	430(2)	470(3)	470(2)	-29(17)	96(16)	-5(17)
C21	380(2)	490(4)	450(2)	30(2)	111(18)	41(19)
C22	630(3)	460(3)	590(3)	60(2)	110(2)	70(3)
C23	380(2)	560(4)	450(2)	-10(2)	73(18)	50(2)
C24	460(3)	490(4)	560(3)	-60(2)	180(2)	30(2)
C25	630(3)	600(4)	830(4)	-200(3)	70(3)	20(3)
C26	570(3)	430(4)	690(3)	20(2)	140(2)	100(2)
C27	500(3)	470(4)	540(3)	30(2)	90(2)	80(2)
C28	1050(5)	750(5)	640(4)	50(3)	-90(3)	240(4)
N3	410(2)	490(3)	500(2)	-14(17)	54(16)	-56(17)
C31	370(2)	680(4)	670(3)	160(3)	120(2)	10(2)
C32	730(4)	780(6)	1130(5)	260(4)	230(3)	300(3)
C33	500(3)	1110(6)	500(3)	60(3)	-20(2)	-190(3)
C34	780(4)	880(6)	530(3)	-80(3)	110(3)	-400(4)
C35	1320(6)	1370(8)	880(5)	-440(5)	120(4)	-730(6)
C36	880(4)	500(4)	640(3)	-60(3)	260(3)	-200(3)
C37	590(3)	450(4)	520(3)	60(2)	100(2)	-100(2)
C38	850(4)	730(5)	620(3)	100(3)	0(3)	160(3)

A.I.I.18 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LuCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]ClTabelle A.35a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,4,6-Trimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LuCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
Lu	4e	-	0,093569(15)	0,017021(11)	0,351763(14)	413,4(8)
Cl1	4e	-	0,27317(11)	0,01853(10)	0,32425(11)	710(4)
Cl2	4e	-	0,00378(11)	-0,06619(8)	0,20832(10)	625(3)
Cl3	4e	-	0,16041(10)	0,09696(7)	0,50697(9)	569(3)
Cl4	4e	-	0,12634(11)	-0,11259(7)	0,45117(10)	583(3)
Cl5	4e	-	0,03716(15)	0,1424(9)	0,25899(13)	921(6)
Cl6	4e	-	0,43635(13)	-0,0076(10)	0,1163(13)	783(4)
O1	4e	-	-0,0605(3)	0,0229(2)	0,3874(2)	496(8)
N1	4e	1	0,4877(3)	0,0976(2)	0,2945(3)	511(10)
C11	4e	1	0,4591(4)	0,1723(3)	0,2778(4)	536(12)
C12	4e	1	0,3778(5)	0,19(4)	0,1899(5)	810(2)
C13	4e	1	0,4941(4)	-0,2279(3)	0,6569(4)	617(14)
C14	4e	1	0,4206(4)	-0,2062(3)	0,5753(4)	611(14)
C15	4e	1	0,3673(6)	-0,2676(4)	0,5048(5)	890(2)
C16	4e	1	0,3976(4)	-0,1272(3)	0,5604(4)	631(15)
C17	4e	1	0,5565(4)	0,0728(3)	0,3733(4)	565(13)
C18	4e	1	0,5768(6)	-0,0137(4)	0,3836(7)	1010(3)
N2	4e	2	0,2287(3)	-0,0923(2)	0,1399(3)	489(9)
C21	4e	2	0,1651(4)	-0,0701(3)	0,0563(4)	477(11)
C22	4e	2	0,1405(5)	0,0148(3)	0,0455(4)	596(13)
C23	4e	2	0,1306(4)	-0,1272(3)	-0,0107(4)	540(12)
C24	4e	2	0,1599(4)	-0,2052(3)	0,0079(4)	549(13)
C25	4e	2	0,1201(5)	-0,2683(3)	-0,0643(5)	753(18)
C26	4e	2	0,2276(4)	-0,2236(3)	0,0952(4)	602(14)
C27	4e	2	0,2617(4)	-0,1664(3)	0,1618(4)	551(13)
C28	4e	2	0,3341(6)	-0,1785(4)	0,257(5)	880(2)
N3	4e	3	0,3778(3)	-0,1064(2)	-0,0707(3)	519(10)
C31	4e	3	0,3073(4)	-0,0786(4)	-0,1468(4)	633(15)
C32	4e	3	0,2814(6)	0,0068(4)	-0,1473(7)	980(3)
C33	4e	3	0,2639(5)	-0,1308(5)	-0,2173(4)	775(19)
C34	4e	3	0,2929(6)	-0,2078(4)	-0,2126(5)	800(2)
C35	4e	3	0,2425(8)	-0,2637(6)	0,7095(6)	1320(4)
C36	4e	3	0,3688(5)	-0,2321(3)	-0,1344(5)	704(17)
C37	4e	3	0,4099(4)	-0,181(3)	-0,0626(4)	565(13)
C38	4e	3	0,4893(5)	-0,203(4)	0,0249(5)	816(19)

Tabelle A.35b Fortsetzung von Tabelle A.35a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
H101	4e	-	-0,09(5)	-0,0245(18)	0,406(4)	800(2)
H102	4e	-	-0,074(5)	0,063(2)	0,43(4)	1000(2)
H1	4e	1	0,4605	0,0633	0,2522	610
H12A	4e	1	0,3888	0,1594	0,1386	1220
H12B	4e	1	0,3799	0,2447	0,1751	1220
H12C	4e	1	0,3122	0,1775	0,1991	1220
H13	4e	1	0,5119	-0,2804	0,6675	740
H15A	4e	1	0,3051	-0,2463	0,465	1340
H15B	4e	1	0,3518	-0,3124	0,5381	1340
H15C	4e	1	0,4113	-0,2832	0,4665	1340
H16	4e	1	0,3505	-0,1111	0,505	760
H18A	4e	1	0,5169	-0,0401	0,3908	1510
H18B	4e	1	0,6329	-0,0233	0,4383	1510
H18C	4e	1	0,5937	-0,0331	0,3282	1510
H2	4e	2	0,2497	-0,0568	0,1823	590
H22A	4e	2	0,1056	0,0303	0,0915	890
H22B	4e	2	0,0974	0,0246	-0,0169	890
H22C	4e	2	0,2026	0,0444	0,0551	890
H23	4e	2	0,0872	-0,1136	-0,0692	650
H25A	4e	2	0,0642	-0,295	-0,0492	1130
H25B	4e	2	0,1738	-0,3051	-0,0638	1130
H25C	4e	2	0,0969	-0,2451	-0,126	1130
H26	4e	2	0,2497	-0,275	0,1082	720
H28A	4e	2	0,3991	-0,1556	0,2582	1320
H28B	4e	2	0,3426	-0,2336	0,2699	1320
H28C	4e	2	0,3074	-0,154	0,3042	1320
H3	4e	3	0,4034	-0,0748	-0,0248	620
H32A	4e	3	0,2976	0,0259	-0,0834	1470
H32B	4e	3	0,2098	0,0139	-0,1767	1470
H32C	4e	3	0,3203	0,0353	-0,1822	1470
H33	4e	3	0,2134	-0,1134	-0,2697	930
H35A	4e	3	0,2211	-0,2357	0,6507	1980
H35B	4e	3	0,184	-0,2871	0,7236	1980
H35C	4e	3	0,2902	-0,3039	0,7044	1980
H36	4e	3	0,3919	-0,2837	-0,1307	840
H38A	4e	3	0,4602	-0,202	0,0778	1220
H38B	4e	3	0,545	-0,1665	0,0356	1220
H38C	4e	3	0,5139	-0,2548	0,0179	1220

Tabelle A.36 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[LuCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Lu	405,9(12)	390,7(11)	440,6(12)	-28,9(8)	108,2(8)	-38,4(8)
Cl1	510(7)	976(11)	711(9)	-244(8)	281(7)	-213(7)
Cl2	631(8)	623(8)	582(8)	-178(6)	95(6)	-90(6)
Cl3	563(7)	542(7)	599(7)	-160(5)	150(6)	-133(5)
Cl4	611(8)	434(6)	721(8)	44(5)	207(7)	88(5)
Cl5	1133(14)	557(8)	851(11)	232(7)	-117(10)	-134(8)
Cl6	687(9)	899(10)	833(10)	-336(8)	326(9)	-252(8)
O1	423(18)	580(2)	487(19)	30(16)	124(15)	53(15)
N1	440(2)	420(2)	610(3)	-43(17)	30(2)	-42(16)
C11	510(3)	500(3)	570(3)	80(2)	100(3)	40(2)
C12	830(5)	670(4)	780(4)	200(3)	-40(4)	100(3)
C13	670(4)	400(3)	750(4)	20(2)	140(3)	-20(2)
C14	600(3)	590(3)	630(3)	-120(2)	140(3)	-120(2)
C15	1050(6)	780(4)	780(5)	-230(3)	120(4)	-240(4)
C16	510(3)	680(3)	620(3)	-10(3)	-10(3)	0(2)
C17	450(3)	510(3)	660(3)	100(2)	20(3)	80(2)
C18	910(5)	500(3)	1390(7)	100(4)	-70(5)	220(3)
N2	460(2)	500(2)	520(2)	-20(17)	160(2)	-3(17)
C21	390(2)	510(3)	540(3)	80(2)	140(2)	51(19)
C22	600(3)	570(3)	590(3)	10(2)	120(3)	-10(2)
C23	410(3)	670(3)	510(3)	-30(2)	70(2)	20(2)
C24	470(3)	560(3)	630(3)	-80(2)	170(3)	20(2)
C25	640(4)	630(3)	940(5)	-200(3)	120(4)	70(3)
C26	610(3)	500(3)	690(4)	30(2)	150(3)	50(2)
C27	510(3)	520(3)	610(3)	60(2)	120(3)	80(2)
C28	1030(5)	680(4)	750(4)	60(3)	-60(4)	270(4)
N3	430(2)	560(2)	560(2)	-53(18)	110(2)	-61(17)
C31	380(3)	800(4)	710(4)	150(3)	140(3)	20(2)
C32	780(5)	920(5)	1220(7)	320(4)	250(5)	300(4)
C33	490(3)	1180(6)	570(4)	140(3)	0(3)	-220(3)
C34	820(5)	960(5)	620(4)	-80(3)	180(4)	-430(4)
C35	1480(9)	1610(9)	870(6)	-450(5)	310(6)	-860(7)
C36	890(5)	530(3)	740(4)	-80(3)	320(4)	-230(3)
C37	610(3)	480(3)	600(3)	10(2)	160(3)	-70(2)
C38	930(5)	730(4)	720(4)	120(3)	100(4)	160(3)

## A.1.2 Verbindungen mit 3,5-Dimethylpyridinium

### A.1.2.1 (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>2</sub>[LaCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl

Tabelle A.37a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 3,5-Dimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>2</sub>[LaCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
La	2i	-	0,2099(3)	1,03406(2)	0,559354(19)	230,5(9)
Cl1	2i	-	0,48395(12)	1,14552(8)	0,51225(9)	330(2)
Cl2	2i	-	0,13591(12)	0,86687(9)	0,46313(9)	335(2)
Cl3	2i	-	0,24928(13)	1,15876(9)	0,31534(9)	360(2)
Cl4	2i	-	0,0795(13)	1,22952(10)	0,66947(10)	415(3)
Cl5	2i	-	0,21315(17)	0,72541(12)	0,93178(10)	517(3)
O1	2i	-	0,0611(4)	0,8939(3)	0,7227(3)	458(8)
O2	2i	-	0,3542(4)	0,9307(3)	0,7385(3)	384(7)
N1	2i	1	0,6585(7)	0,8611(5)	0,1609(4)	617(13)
C11	2i	1	0,4986(9)	0,9065(5)	0,1646(4)	557(14)
C12	2i	1	0,4236(7)	0,8665(4)	0,1063(4)	465(12)
C13	2i	1	0,2423(8)	0,915(6)	0,1108(5)	678(16)
C14	2i	1	0,527(7)	0,7779(4)	0,0467(4)	433(11)
C15	2i	1	0,6954(7)	0,7325(4)	0,0432(4)	445(11)
C16	2i	1	0,805(8)	0,6356(5)	-0,0196(5)	631(15)
C17	2i	1	0,7592(8)	0,7769(5)	0,1025(4)	547(13)
N2	2i	2	0,4501(5)	0,652(3)	0,3863(3)	407(9)
C21	2i	2	0,3598(6)	0,6121(4)	0,3457(4)	452(11)
C22	2i	2	0,4348(7)	0,5149(4)	0,2938(4)	469(11)
C23	2i	2	0,3353(11)	0,4717(7)	0,2448(7)	930(2)
C24	2i	2	0,6044(6)	0,4612(4)	0,2871(4)	435(11)
C25	2i	2	0,6954(6)	0,504(4)	0,3288(4)	386(10)
C26	2i	2	0,8802(7)	0,4495(5)	0,3196(6)	668(16)
C27	2i	2	0,6131(6)	0,6023(4)	0,3785(4)	397(10)

Tabelle A.37b Fortsetzung von Tabelle A.37a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
H101	2i	-	-0,028(5)	0,873(5)	0,711(5)	800(2)
H102	2i	-	0,1(7)	0,834(4)	0,793(3)	770(18)
H1	2i	1	0,7015	0,8868	0,1981	740
H11A	2i	1	0,4355	0,9653	0,2061	670
H13A	2i	1	0,2183	0,908	0,0436	1020
H13B	2i	1	0,205	1,0015	0,1115	1020
H13C	2i	1	0,1866	0,8667	0,1804	1020
H14	2i	1	0,4808	0,7481	0,0079	520
H16A	2i	1	0,9187	0,6282	-0,025	950
H16B	2i	1	0,7829	0,6604	-0,0967	950
H16C	2i	1	0,7836	0,556	0,0226	950
H17	2i	1	0,872	0,7488	0,1024	660
H201	2i	-	0,308(7)	0,868(4)	0,801(4)	900(2)
H202	2i	-	0,473(2)	0,897(5)	0,727(5)	670(17)
H2	2i	2	0,4009	0,7124	0,4189	490
H21A	2i	2	0,2465	0,6499	0,3526	540
H23A	2i	2	0,2891	0,4094	0,3051	1390
H23B	2i	2	0,4056	0,4362	0,1824	1390
H23C	2i	2	0,2476	0,542	0,2156	1390
H24	2i	2	0,6577	0,3946	0,2536	520
H26A	2i	2	0,935	0,5073	0,2601	1000
H26B	2i	2	0,9153	0,3714	0,2997	1000
H26C	2i	2	0,9077	0,4351	0,3931	1000
H27	2i	2	0,6712	0,6341	0,4066	480

Tabelle A.38 Anisotrope Auslenkungsparameter für (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>2</sub>[LaCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
La	158,6(13)	255,8(12)	333,7(13)	-151,6(8)	-59,3(7)	-45,6(7)
Cl1	187(5)	324(5)	572(6)	-263(4)	-67(4)	-51(4)
Cl2	191(5)	344(5)	582(6)	-293(4)	-105(4)	-20(4)
Cl3	282(6)	394(5)	413(5)	-40(4)	-120(4)	-133(4)
Cl4	259(6)	464(6)	661(7)	-385(5)	-80(5)	-47(4)
Cl5	582(8)	577(7)	443(6)	-70(5)	-171(5)	-235(6)
O1	400(2)	600(2)	464(18)	-38(15)	-173(14)	-269(16)
O2	292(18)	470(18)	426(17)	-120(14)	-97(13)	-128(13)
N1	860(4)	800(3)	470(2)	-150(2)	-180(2)	-540(3)
C11	830(5)	600(3)	400(3)	-220(2)	-20(3)	-390(3)
C12	630(4)	440(2)	360(2)	-84(19)	-50(2)	-250(2)
C13	600(4)	700(4)	700(4)	-280(3)	50(3)	-200(3)
C14	640(4)	440(2)	340(2)	-104(19)	-130(2)	-270(2)
C15	520(3)	480(3)	350(2)	-14(19)	-140(2)	-220(2)
C16	610(4)	570(3)	670(3)	-160(3)	-180(3)	-80(3)
C17	610(4)	630(3)	480(3)	-40(2)	-200(2)	-300(3)
N2	410(2)	301(18)	470(2)	-184(16)	-28(17)	-31(16)
C21	350(3)	380(2)	530(3)	-90(2)	-50(2)	-49(19)
C22	510(3)	400(2)	590(3)	-150(2)	-140(2)	-200(2)
C23	1020(7)	850(5)	1280(6)	-360(4)	-490(5)	-400(4)
C24	460(3)	330(2)	510(3)	-210(2)	10(2)	-105(19)
C25	360(3)	244(19)	490(2)	-130(17)	-18(19)	-37(17)
C26	370(3)	500(3)	990(4)	-220(3)	-40(3)	-30(2)
C27	430(3)	330(2)	430(2)	-134(18)	-68(19)	-105(19)



A.1.2.2 (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>2</sub>[PrCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]ClTabelle A.39a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 3,5-Dimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>2</sub>[PrCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
Pr	2i	-	0,21065(2)	1,03304(15)	0,558751(15)	216,8(9)
Cl1	2i	-	0,48563(11)	1,1429(8)	0,5127(8)	306,5(19)
Cl2	2i	-	0,13493(11)	0,86971(8)	0,46173(8)	315(2)
Cl3	2i	-	0,24697(12)	1,15953(8)	0,31883(8)	340(2)
Cl4	2i	-	0,08217(12)	1,22662(9)	0,66644(9)	391(2)
Cl5	2i	-	0,21303(16)	0,72611(11)	0,93022(9)	495(3)
O1	2i	-	0,0637(4)	0,8956(3)	0,7195(2)	441(7)
O2	2i	-	0,3536(4)	0,9321(3)	0,7362(2)	349(6)
N1	2i	1	0,6547(7)	0,8627(4)	0,1636(3)	585(12)
C11	2i	1	0,4932(8)	0,9085(5)	0,166(4)	549(14)
C12	2i	1	0,4184(7)	0,8687(4)	0,1066(3)	450(11)
C13	2i	1	0,2363(8)	0,9178(5)	0,1097(5)	662(15)
C14	2i	1	0,5246(6)	0,78(4)	0,0466(3)	409(10)
C15	2i	1	0,6932(6)	0,7332(4)	0,0447(3)	417(10)
C16	2i	1	0,8049(8)	0,6365(5)	-0,0185(5)	611(14)
C17	2i	1	0,7566(7)	0,7785(5)	0,1051(4)	529(12)
N2	2i	2	0,4492(5)	0,6531(3)	0,3859(3)	389(8)
C21	2i	2	0,359(6)	0,6131(4)	0,3455(4)	439(10)
C22	2i	2	0,4353(6)	0,5149(4)	0,2936(4)	445(10)
C23	2i	2	0,3358(10)	0,4718(6)	0,2437(7)	870(2)
C24	2i	2	0,6045(6)	0,4616(4)	0,2877(4)	437(10)
C25	2i	2	0,6959(5)	0,5042(3)	0,3307(3)	367(9)
C26	2i	2	0,8819(7)	0,4494(5)	0,3242(6)	666(15)
C27	2i	2	0,6126(6)	0,6034(3)	0,3803(3)	367(9)

Tabelle A.39b Fortsetzung von Tabelle A.39a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
H101	2i	-	-0,029(5)	0,871(5)	0,715(5)	900(2)
H102	2i	-	0,105(7)	0,838(5)	0,79(3)	800(19)
H1	2i	1	0,6972	0,8884	0,2017	700
H11A	2i	1	0,4291	0,9674	0,2074	660
H13A	2i	1	0,2133	0,9116	0,0414	990
H13B	2i	1	0,1988	1,0043	0,111	990
H13C	2i	1	0,1791	0,8694	0,1788	990
H14	2i	1	0,4791	0,7512	0,0059	490
H16A	2i	1	0,919	0,6288	-0,0223	920
H16B	2i	1	0,7844	0,662	-0,0964	920
H16C	2i	1	0,7826	0,557	0,0229	920
H17	2i	1	0,87	0,7508	0,1054	630
H201	2i	-	0,297(6)	0,873(4)	0,795(4)	680(17)
H202	2i	-	0,472(3)	0,893(5)	0,73(5)	700(17)
H2	2i	2	0,3993	0,7145	0,4174	470
H21A	2i	2	0,2449	0,6509	0,352	530
H23A	2i	2	0,3041	0,4003	0,3001	1310
H23B	2i	2	0,4021	0,4489	0,1735	1310
H23C	2i	2	0,2377	0,5387	0,2258	1310
H24	2i	2	0,6584	0,395	0,2539	520
H26A	2i	2	0,939	0,4732	0,2444	1000
H26B	2i	2	0,9085	0,3593	0,3518	1000
H26C	2i	2	0,9162	0,4807	0,3722	1000
H27	2i	2	0,6703	0,6351	0,4095	440

Tabelle A.40 Anisotrope Auslenkungsparameter für (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>2</sub>[PrCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Pr	148,4(13)	224,9(11)	327,6(12)	-141,6(7)	-61,2(7)	-34,6(7)
Cl1	176(4)	288(4)	542(5)	-244(4)	-71(3)	-37(3)
Cl2	184(5)	303(4)	557(5)	-269(4)	-104(4)	-10(3)
Cl3	270(5)	351(4)	404(4)	-35(3)	-123(4)	-112(4)
Cl4	241(5)	424(5)	643(6)	-366(5)	-85(4)	-38(4)
Cl5	558(8)	541(6)	440(5)	-60(5)	-176(5)	-225(5)
O1	375(19)	570(18)	451(16)	-25(13)	-170(13)	-254(14)
O2	267(16)	395(14)	421(14)	-102(11)	-99(11)	-117(11)
N1	820(4)	760(3)	440(2)	-160(2)	-170(2)	-490(3)
C11	850(5)	540(3)	390(2)	-178(19)	-50(2)	-360(3)
C12	600(3)	440(2)	345(19)	-69(17)	-49(18)	-260(2)
C13	590(4)	700(3)	670(3)	-270(3)	50(3)	-220(3)
C14	590(3)	420(2)	327(19)	-109(16)	-104(18)	-250(2)
C15	480(3)	450(2)	355(19)	-29(16)	-129(17)	-206(19)
C16	620(4)	520(3)	670(3)	-140(2)	-190(3)	-110(2)
C17	590(4)	610(3)	490(2)	-50(2)	-180(2)	-310(2)
N2	410(2)	250(15)	473(18)	-176(13)	-25(15)	-29(14)
C21	300(2)	350(2)	550(2)	-80(18)	-38(18)	-29(17)
C22	490(3)	370(2)	560(2)	-134(18)	-130(2)	-191(19)
C23	950(6)	780(4)	1200(5)	-280(4)	-480(4)	-390(4)
C24	460(3)	299(19)	540(2)	-224(17)	-15(19)	-66(17)
C25	320(2)	261(17)	480(2)	-122(15)	-17(16)	-52(15)
C26	330(3)	520(3)	1040(4)	-230(3)	-70(3)	-40(2)
C27	420(3)	260(17)	440(2)	-128(15)	-83(17)	-86(16)

### A.I.2.3 (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>]

Tabelle A.41a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 3,5-Dimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>]

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
Tb	4e	-	0,777487(17)	-0,257262(6)	1,11899(7)	315,7(6)
Cl1	4e	-	0,77698(10)	-0,28588(4)	0,96857(4)	473(2)
Cl2	4e	-	1,01015(10)	-0,35076(4)	1,14778(5)	482,7(19)
Cl3	4e	-	0,55943(11)	-0,35221(5)	1,12276(6)	567(2)
Cl4	4e	-	0,99491(10)	-0,15989(4)	1,11469(5)	502(2)
Cl5	4e	-	0,56994(12)	-0,15791(5)	1,09(6)	616(2)
Cl6	4e	-	0,80077(11)	-0,23901(4)	1,27246(4)	511(2)
N1	4e	1	0,6774(4)	-0,14378(15)	0,8796(2)	612(8)
C11	4e	1	0,5544(5)	-0,12788(19)	0,8283(2)	562(9)
C12	4e	1	0,4867(4)	-0,0637(18)	0,8304(2)	528(9)
C13	4e	1	0,3442(6)	-0,0459(3)	0,7739(3)	928(16)
C14	4e	1	0,5563(4)	-0,01715(18)	0,8863(2)	556(9)
C15	4e	1	0,6861(4)	-0,03419(18)	0,9386(2)	505(8)
C16	4e	1	0,7643(6)	0,0168(3)	0,9983(3)	855(14)
C17	4e	1	0,7441(5)	-0,10057(19)	0,9346(2)	572(9)
N2	4e	2	1,2297(4)	-0,25118(18)	0,7565(2)	695(9)
C21	4e	2	1,1928(4)	-0,2275(2)	0,8227(3)	653(10)
C22	4e	2	1,2628(4)	-0,2527(2)	0,8931(2)	592(10)
C23	4e	2	1,2239(6)	-0,2274(3)	0,9697(3)	1002(18)
C24	4e	2	1,3723(4)	-0,30597(19)	0,8909(2)	538(9)
C25	4e	2	1,4058(4)	-0,33093(18)	0,8205(2)	515(8)
C26	4e	2	1,5183(5)	-0,3897(2)	0,8165(3)	782(13)
C27	4e	2	1,3325(5)	-0,3018(2)	0,7526(2)	626(10)
N3	4e	3	0,9914(3)	-0,38365(14)	0,88086(16)	468(6)
C31	4e	3	1,0092(4)	-0,41262(16)	0,8124(2)	470(8)
C32	4e	3	1,1065(4)	-0,4684(16)	0,81161(19)	458(8)
C33	4e	3	1,1249(6)	-0,5033(2)	0,7355(2)	789(13)
C34	4e	3	1,1852(4)	-0,49208(16)	0,8824(2)	474(8)
C35	4e	3	1,168(4)	-0,46007(17)	0,9526(2)	466(8)
C36	4e	3	1,2556(5)	-0,4844(2)	1,0296(2)	737(12)
C37	4e	3	1,0655(4)	-0,4053(17)	0,9492(2)	486(8)

Tabelle A.41b Fortsetzung von Tabelle A.41a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
H1	4e	1	0,7167	-0,1847	0,8771	730
H11	4e	1	0,5138	-0,1603	0,7907	670
H13A	4e	1	0,3712	-0,0396	0,7226	1390
H13B	4e	1	0,2999	-0,0036	0,7901	1390
H13C	4e	1	0,2704	-0,0831	0,7727	1390
H14	4e	1	0,5139	0,0271	0,8886	670
H16A	4e	1	0,8134	-0,0081	1,0434	1280
H16B	4e	1	0,6886	0,0482	1,0133	1280
H16C	4e	1	0,8406	0,0429	0,9761	1280
H17	4e	1	0,829	-0,115	0,97	690
H2	4e	2	1,185	-0,233	0,7136	830
H21	4e	2	1,1178	-0,193	0,8214	780
H23A	4e	2	1,3075	-0,1994	0,9955	1500
H23B	4e	2	1,2082	-0,2667	1,0019	1500
H23C	4e	2	1,1312	-0,1999	0,9606	1500
H24	4e	2	1,423	-0,3247	0,9374	650
H26A	4e	2	1,5522	-0,3894	0,7663	1170
H26B	4e	2	1,4687	-0,4333	0,8238	1170
H26C	4e	2	1,6059	-0,3838	0,8567	1170
H27	4e	2	1,3541	-0,3171	0,7044	750
H3	4e	3	0,9285	-0,3491	0,8805	560
H31	4e	3	0,9559	-0,395	0,7659	560
H33A	4e	3	1,2287	-0,4967	0,7253	1180
H33B	4e	3	1,0536	-0,483	0,6938	1180
H33C	4e	3	1,1041	-0,5522	0,7388	1180
H34	4e	3	1,2509	-0,5302	0,883	570
H36A	4e	3	1,3559	-0,4629	1,0381	1110
H36B	4e	3	1,267	-0,5341	1,0286	1110
H36C	4e	3	1,1998	-0,4715	1,071	1110
H37	4e	3	1,0481	-0,3834	0,995	580

Tabelle A.42 Anisotrope Auslenkungsparameter für (3,5-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>]

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Tb	384,5(8)	299,8(8)	266,8(7)	-34,5(6)	63,1(5)	8,1(7)
Cl1	624(5)	520(5)	273(3)	-45(3)	57(3)	180(4)
Cl2	506(5)	421(4)	481(4)	-45(3)	-52(4)	92(4)
Cl3	546(5)	481(5)	671(5)	-33(4)	85(4)	-146(4)
Cl4	547(5)	516(5)	439(4)	29(3)	65(4)	-170(4)
Cl5	636(6)	454(5)	786(6)	69(4)	204(5)	209(4)
Cl6	713(5)	555(5)	289(3)	-76(3)	155(3)	-218(4)
N1	670(2)	355(15)	830(2)	12(15)	194(19)	130(14)
C11	630(2)	460(2)	610(2)	-53(17)	161(19)	-35(18)
C12	510(2)	470(2)	620(2)	115(16)	136(17)	10(16)
C13	740(3)	780(3)	1170(4)	220(3)	-120(3)	-10(3)
C14	610(2)	345(18)	770(2)	33(17)	270(2)	70(16)
C15	600(2)	452(19)	506(19)	-12(15)	217(17)	7(17)
C16	880(3)	880(3)	810(3)	-260(3)	180(3)	-130(3)
C17	620(2)	540(2)	580(2)	151(18)	144(18)	64(18)
N2	590(2)	750(2)	670(2)	145(18)	-148(17)	4(18)
C21	440(2)	620(2)	870(3)	-10(2)	-10(2)	9(17)
C22	470(2)	630(2)	660(2)	-146(19)	60(17)	-161(18)
C23	870(4)	1100(4)	1080(4)	-500(3)	290(3)	-250(3)
C24	440(2)	600(2)	540(2)	98(17)	-25(16)	-109(17)
C25	430(2)	490(2)	620(2)	38(16)	47(16)	-67(15)
C26	610(3)	640(3)	1090(4)	-40(2)	140(2)	90(2)
C27	630(3)	710(3)	520(2)	-18(19)	24(18)	-60(2)
N3	492(17)	367(15)	568(17)	-27(12)	152(13)	86(12)
C31	540(2)	394(18)	486(18)	53(14)	123(16)	52(15)
C32	550(2)	354(17)	504(18)	-9(14)	196(16)	17(15)
C33	1110(4)	710(3)	620(2)	-70(2)	370(3)	170(3)
C34	440(2)	307(16)	690(2)	10(15)	136(17)	40(13)
C35	463(19)	373(17)	553(19)	43(14)	52(16)	-66(14)
C36	760(3)	680(3)	700(3)	70(2)	-120(2)	-80(2)
C37	540(2)	434(19)	503(19)	-58(15)	140(16)	-45(16)

### A.1.3 Verbindungen mit 2,6-Dimethylpyridinium

#### A.1.3.1 (2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

Tabelle A.43 Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,6-Dimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{äq}} / \text{pm}^2$
La	4e	-	0,078885(15)	0,25451(18)	0,540977(15)	194,1(13)
Cl1	4e	-	0,21957(8)	0,09191(11)	0,4659(10)	423(3)
Cl2	4e	-	-0,06698(7)	0,04868(9)	0,36378(7)	280(2)
Cl3	4e	-	0,02774(8)	0,53928(9)	0,63761(7)	275(2)
Cl4	4e	-	0,25033(7)	0,48754(10)	0,56842(8)	324(2)
O1	4e	-	-0,1009(3)	0,2343(3)	0,5589(3)	320(7)
H101	4e	-	-0,156(3)	0,315(4)	0,525(4)	650(17)
H102	4e	-	-0,143(4)	0,137(3)	0,54(4)	690(18)
O2	4e	-	0,216(3)	0,2407(3)	0,7331(3)	379(9)
H201	4e	-	0,241(4)	0,145(3)	0,776(3)	570(15)
H202	4e	-	0,269(4)	0,321(5)	0,774(4)	800(2)
N1	4e	1	0,4041(3)	0,3414(4)	0,4702(3)	375(8)
C11	4e	1	0,487(5)	0,2531(4)	0,5335(5)	470(14)
C12	4e	1	0,4967(6)	0,2236(7)	0,6437(5)	603(16)
C13	4e	1	0,5563(5)	0,1954(7)	0,4891(6)	657(16)
C14	4e	1	0,5394(8)	0,2313(8)	0,3844(8)	830(3)
C15	4e	1	0,452(8)	0,3227(10)	0,3226(5)	880(3)
C16	4e	1	0,3821(4)	0,3773(7)	0,3664(4)	563(14)
C17	4e	1	0,2821(5)	0,4751(9)	0,3093(5)	950(3)
H1	4e	1	0,3613	0,3782	0,498	450
H12A	4e	1	0,4746	0,3159	0,671	900
H12B	4e	1	0,5703	0,1995	0,6882	900
H12C	4e	1	0,4517	0,1361	0,6443	900
H13	4e	1	0,6142	0,1323	0,53	790
H14	4e	1	0,5869	0,194	0,355	1000
H15	4e	1	0,4407	0,3471	0,2519	1050
H17A	4e	1	0,2201	0,4191	0,3092	1420
H17B	4e	1	0,2743	0,4941	0,2365	1420
H17C	4e	1	0,2883	0,5741	0,3459	1420

Tabelle A.44 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
La	209,9(18)	148(16)	207,5(17)	-2,1(6)	63(12)	1,1(6)
Cl1	374(5)	324(5)	692(7)	-155(5)	339(5)	-77(4)
Cl2	330(5)	194(4)	245(4)	19(3)	34(4)	-28(3)
Cl3	394(5)	197(4)	216(4)	-13(3)	99(4)	33(3)
Cl4	267(4)	262(4)	438(5)	-9(4)	131(4)	-28(3)
O1	316(16)	225(13)	473(18)	-16(10)	214(15)	-1(10)
O2	368(19)	325(17)	330(16)	69(10)	13(15)	-71(10)
N1	366(18)	470(2)	331(17)	-27(14)	178(16)	-101(15)
C11	470(3)	380(3)	590(3)	-30(18)	230(3)	-43(17)
C12	620(4)	650(3)	540(3)	220(3)	220(3)	200(3)
C13	690(4)	540(3)	960(5)	-150(3)	550(4)	-50(3)
C14	940(6)	910(5)	1090(7)	-470(4)	880(6)	-390(4)
C15	1170(6)	1150(6)	460(3)	-290(4)	470(4)	-610(5)
C16	590(3)	840(4)	320(2)	-70(2)	230(2)	-340(3)
C17	740(4)	1390(6)	470(3)	330(4)	-20(3)	-280(4)



A.1.3.2 (2,6-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[PrCl<sub>6</sub>] · H<sub>2</sub>OTabelle A.45a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,6-Dimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,6-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[PrCl<sub>6</sub>] · H<sub>2</sub>O

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
Pr	4a	-	0,75074(3)	0,21086(15)	0,12509(5)	280,4(5)
Cl1	4a	-	0,47322(16)	0,2241(2)	0,11429(14)	446(7)
Cl2	4a	-	1,02831(15)	0,1998(3)	0,13662(13)	487(8)
Cl3	4a	-	0,7815(2)	0,3017(2)	0,00218(18)	488(6)
Cl4	4a	-	0,75515(17)	0,35018(18)	0,20845(19)	401(9)
Cl5	4a	-	0,7206(2)	0,1221(2)	0,24925(18)	476(6)
Cl6	4a	-	0,74615(15)	0,07165(16)	0,04358(18)	334(8)
O1	4a	-	0,55(4)	0,2147(8)	0,375(5)	1015(18)
N1	4a	1	0,7537(5)	-0,0568(6)	0,1699(7)	380(3)
C11	4a	1	0,6251(10)	-0,0792(7)	0,1943(6)	430(3)
C12	4a	1	0,4972(8)	-0,0451(7)	0,1627(6)	650(3)
C13	4a	1	0,1269(10)	0,3664(6)	0,2563(6)	480(3)
C14	4a	1	0,2539(8)	0,3382(8)	0,2288(7)	580(4)
C15	4a	1	0,3791(10)	0,3654(6)	0,2564(7)	490(3)
C16	4a	1	0,8809(10)	-0,0805(7)	0,194(6)	470(3)
C17	4a	1	1,0097(9)	-0,0468(7)	0,1616(6)	680(3)
N2	4a	2	0,2682(4)	0,2151(12)	0,3763(8)	402(13)
C21	4a	2	0,2955(10)	0,256(5)	-0,0754(4)	453(18)
C22	4a	2	0,2094(10)	0,3027(7)	-0,02(5)	710(3)
C23	4a	2	0,4376(8)	0,2556(5)	-0,0741(4)	560(2)
C24	4a	2	0,9906(5)	0,213(9)	0,3766(7)	574(14)
C25	4a	2	0,0618(7)	0,1662(5)	0,3248(4)	538(19)
C26	4a	2	0,205(9)	0,1669(5)	0,3243(4)	427(17)
C27	4a	2	0,289(9)	0,1227(6)	0,2745(4)	570(2)
N3	4a	3	0,7554(5)	0,4756(7)	0,0834(7)	370(3)
C31	4a	3	0,8745(10)	0,5053(6)	0,0584(4)	350(2)
C32	4a	3	1,0005(10)	0,4713(7)	0,0935(6)	610(3)
C33	4a	3	0,125(10)	0,0629(5)	-0,0016(5)	360(2)
C34	4a	3	0,2468(5)	0,0891(7)	0,0271(6)	330(2)
C35	4a	3	0,3677(10)	0,0589(5)	0,0006(5)	370(2)
C36	4a	3	0,636(10)	0,5016(6)	0,0576(4)	350(2)
C37	4a	3	0,51(4)	0,4642(6)	0,0897(6)	590(3)

Tabelle A.45b Fortsetzung von Tabelle A.45a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
H12	4a	-	0,6073	0,2035	0,3281	1600
H11	4a	-	0,6148	0,2265	0,4221	1400
H1	4a	1	0,7542	-0,0233	0,1348	460
H12A	4a	1	0,5169	0,0065	0,1426	970
H12B	4a	1	0,4284	-0,0398	0,1996	970
H12C	4a	1	0,4636	-0,08	0,1256	970
H13	4a	1	0,0443	0,3458	0,2387	580
H14	4a	1	0,2538	0,3008	0,1917	700
H15	4a	1	0,4616	0,3445	0,239	590
H17A	4a	1	1,0793	-0,042	0,1981	1020
H17B	4a	1	0,9905	0,005	0,1416	1020
H17C	4a	1	1,0419	-0,0818	0,1242	1020
H2	4a	2	0,3569	0,2176	0,376	480
H22A	4a	2	0,1577	0,3437	-0,0441	1070
H22B	4a	2	0,2698	0,3267	0,0148	1070
H22C	4a	2	0,147	0,2668	0,0038	1070
H23	4a	2	0,4845	0,2847	-0,0391	680
H24	4a	2	0,8947	0,2144	0,3766	690
H25	4a	2	0,0131	0,1355	0,2916	650
H27A	4a	2	0,3843	0,1274	0,2881	860
H27B	4a	2	0,2766	0,1438	0,2269	860
H27C	4a	2	0,2624	0,0674	0,2753	860
H3	4a	3	0,7563	0,4394	0,1163	450
H32A	4a	3	1,0801	0,5014	0,0788	910
H32B	4a	3	1,0115	0,4165	0,0792	910
H32C	4a	3	0,9908	0,4742	0,1448	910
H33	4a	3	0,0417	0,0826	0,0159	430
H34	4a	3	0,2474	0,1267	0,0639	400
H35	4a	3	0,4518	0,0751	0,0199	440
H37A	4a	3	0,5121	0,4704	0,141	890
H37B	4a	3	0,5078	0,4083	0,0778	890
H37C	4a	3	0,4291	0,4899	0,0707	890

Tabelle A.46 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,6-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[PrCl<sub>6</sub>] · H<sub>2</sub>O

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Pr	248,7(8)	300,1(8)	292,4(8)	-28,1(7)	8,8(11)	-4,6(12)
Cl1	273(7)	570(2)	492(14)	-117(12)	-16(8)	31(9)
Cl2	270(7)	700(2)	490(15)	-189(14)	-17(8)	12(11)
Cl3	601(11)	470(13)	391(13)	49(10)	17(14)	-44(18)
Cl4	380(2)	402(18)	416(18)	-131(14)	-4(7)	-1(8)
Cl5	587(10)	499(13)	343(12)	29(10)	61(13)	-32(18)
Cl6	374(19)	291(15)	338(16)	18(11)	15(7)	-10(7)
O1	390(2)	1890(6)	770(2)	-530(3)	-70(4)	-50(5)
N1	540(7)	180(4)	420(5)	100(3)	-60(3)	10(2)
C11	240(5)	360(5)	700(6)	-50(4)	80(4)	10(3)
C12	490(6)	710(6)	750(7)	300(5)	-160(4)	170(5)
C13	270(5)	600(6)	570(6)	90(5)	20(4)	70(4)
C14	1060(9)	370(5)	320(5)	-30(4)	-80(4)	-50(4)
C15	230(4)	570(6)	660(6)	70(5)	-50(4)	-120(4)
C16	230(4)	410(5)	770(7)	-80(5)	-80(4)	0(3)
C17	440(5)	780(7)	820(7)	330(5)	140(4)	-200(5)
N2	340(2)	490(4)	377(15)	84(18)	-70(4)	-90(5)
C21	420(4)	560(5)	380(5)	110(4)	10(4)	50(5)
C22	750(5)	730(6)	660(6)	-20(5)	300(5)	130(6)
C23	600(6)	630(5)	470(4)	30(3)	-40(4)	-20(4)
C24	310(2)	820(4)	590(3)	60(3)	140(5)	-80(6)
C25	350(4)	750(5)	510(4)	120(3)	-150(3)	-90(3)
C26	430(4)	550(5)	300(4)	50(4)	-80(4)	-50(4)
C27	730(4)	640(5)	350(4)	20(4)	-120(4)	0(5)
N3	250(5)	450(6)	410(5)	90(4)	-20(2)	30(2)
C31	450(6)	380(5)	220(4)	90(3)	-40(3)	100(4)
C32	410(6)	700(7)	720(6)	40(5)	180(4)	40(5)
C33	500(5)	260(4)	320(4)	-190(3)	110(3)	30(3)
C34	130(3)	430(5)	430(5)	-230(3)	30(3)	0(2)
C35	560(6)	290(4)	270(3)	-180(3)	-110(3)	-70(4)
C36	480(5)	310(4)	250(4)	140(3)	10(3)	-70(4)
C37	340(5)	570(5)	870(7)	240(5)	-240(4)	40(4)

### A.I.3.3 (2,6-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>] · H<sub>2</sub>O

Tabelle A.47a Wyckoff-Symbole, Zuordnung der 2,6-Dimethylpyridiniumkationen, Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (2,6-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>] · H<sub>2</sub>O

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
Tb	4a	-	0,75079(2)	0,21027(14)	0,12501(4)	250,3(6)
Cl1	4a	-	0,47939(15)	0,22409(19)	0,11466(12)	396(6)
Cl2	4a	-	1,02184(14)	0,2008(2)	0,13642(11)	422(6)
Cl3	4a	-	0,7803(2)	0,29859(17)	0,00462(15)	411(5)
Cl4	4a	-	0,75538(14)	0,34662(17)	0,2053(2)	332(8)
Cl5	4a	-	0,7204(2)	0,12461(18)	0,24609(17)	454(5)
Cl6	4a	-	0,74632(13)	0,07523(17)	0,0447(2)	335(8)
O1	4a	-	0,5508(4)	0,2155(7)	0,3739(5)	970(19)
N1	4a	1	0,7539(5)	-0,0563(6)	0,1696(6)	400(3)
C11	4a	1	0,6299(13)	-0,0782(5)	0,1944(6)	380(2)
C12	4a	1	0,4969(9)	-0,0439(7)	0,1632(6)	570(3)
C13	4a	1	0,1296(13)	0,3661(6)	0,2545(7)	510(3)
C14	4a	1	0,2555(8)	0,3383(8)	0,2285(6)	590(4)
C15	4a	1	0,3774(12)	0,3649(6)	0,2552(7)	500(3)
C16	4a	1	0,8781(13)	-0,0786(6)	0,1943(6)	400(2)
C17	4a	1	1,0104(9)	-0,0451(7)	0,1623(6)	600(3)
N2	4a	2	0,269(4)	0,2119(19)	0,3735(7)	390(11)
C21	4a	2	0,2965(9)	0,256(4)	-0,0748(3)	413(14)
C22	4a	2	0,2104(9)	0,303(6)	-0,0229(4)	590(2)
C23	4a	2	0,4397(6)	0,2561(4)	-0,0739(3)	508(16)
C24	4a	2	0,9891(6)	0,2119(7)	0,375(6)	540(13)
C25	4a	2	0,0622(7)	0,1669(4)	0,3248(3)	522(17)
C26	4a	2	0,206(9)	0,1667(4)	0,3246(3)	418(15)
C27	4a	2	0,2919(9)	0,1215(6)	0,2714(5)	610(2)
N3	4a	3	0,7548(4)	0,475(6)	0,0801(6)	330(3)
C31	4a	3	0,8793(11)	0,5066(6)	0,0572(5)	340(2)
C32	4a	3	1,0032(10)	0,4711(7)	0,0923(6)	600(3)
C33	4a	3	0,1204(11)	0,0631(5)	-0,0011(5)	287(19)
C34	4a	3	0,2472(4)	0,0906(6)	0,0281(5)	262(18)
C35	4a	3	0,3718(11)	0,0591(5)	0,0004(5)	281(19)
C36	4a	3	0,631(12)	0,5028(6)	0,0552(5)	330(2)
C37	4a	3	0,5112(5)	0,4635(6)	0,0875(6)	580(3)

Tabelle A.47b Fortsetzung von Tabelle A.47a

Atom	Lage	Ring Nr.	x	y	z	$U_{\text{aq}} / \text{pm}^2$
H12	4a	-	0,6084	0,2041	0,3272	1500
H11	4a	-	0,6154	0,2273	0,4209	800
H1	4a	1	0,754	-0,0239	0,1334	480
H12A	4a	1	0,5125	0,0107	0,148	860
H12B	4a	1	0,4256	-0,0449	0,1995	860
H12C	4a	1	0,4684	-0,0756	0,1225	860
H13	4a	1	0,0465	0,346	0,2364	610
H14	4a	1	0,256	0,3003	0,1916	710
H15	4a	1	0,4605	0,3436	0,2382	600
H17A	4a	1	1,0803	-0,0421	0,1992	900
H17B	4a	1	0,9931	0,0077	0,1433	900
H17C	4a	1	1,0418	-0,0798	0,1241	900
H2	4a	2	0,3581	0,2135	0,3725	470
H22A	4a	2	0,2353	0,3589	-0,0256	880
H22B	4a	2	0,2264	0,2836	0,0253	880
H22C	4a	2	0,1141	0,2967	-0,0348	880
H23	4a	2	0,4877	0,2856	-0,0393	610
H24	4a	2	0,8926	0,2123	0,3743	650
H25	4a	2	0,0142	0,1365	0,2908	630
H27A	4a	2	0,344	0,0807	0,2961	920
H27B	4a	2	0,3544	0,1579	0,2478	920
H27C	4a	2	0,2325	0,0968	0,2361	920
H3	4a	3	0,7553	0,4364	0,1111	390
H32A	4a	3	1,0835	0,5026	0,0806	910
H32B	4a	3	1,016	0,4169	0,0754	910
H32C	4a	3	0,9902	0,4706	0,1438	910
H33	4a	3	0,0368	0,0825	0,0169	340
H34	4a	3	0,2483	0,1289	0,0648	310
H35	4a	3	0,4563	0,0759	0,0194	340
H37A	4a	3	0,5124	0,4717	0,1389	870
H37B	4a	3	0,5144	0,4069	0,0773	870
H37C	4a	3	0,4278	0,486	0,0676	870

Tabelle A.48 Anisotrope Auslenkungsparameter für (2,6-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>] · H<sub>2</sub>O

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Tb	212,9(10)	277,1(9)	260,9(9)	-27,1(5)	7,6(7)	-2,1(8)
Cl1	212(7)	506(15)	469(12)	-120(9)	-7(6)	9(7)
Cl2	213(7)	619(15)	432(12)	-162(11)	-25(6)	25(9)
Cl3	533(10)	416(10)	285(10)	34(7)	32(11)	18(14)
Cl4	330(2)	315(16)	355(19)	-35(12)	4(5)	9(6)
Cl5	516(10)	484(11)	363(11)	52(8)	24(12)	-89(14)
Cl6	340(2)	315(16)	348(18)	-72(12)	0(5)	-11(5)
N1	540(8)	360(5)	290(5)	-10(3)	0(2)	20(2)
C11	480(6)	190(3)	460(5)	80(3)	-40(4)	50(3)
C12	330(5)	710(6)	690(6)	130(5)	-150(4)	140(4)
C13	240(6)	690(6)	590(6)	100(5)	-30(4)	0(4)
C14	1080(10)	390(5)	290(4)	-60(3)	-10(3)	-50(3)
C15	220(6)	630(6)	630(6)	70(5)	30(4)	-20(4)
C16	450(6)	220(3)	530(5)	60(4)	20(4)	-60(3)
C17	270(5)	770(6)	760(7)	250(5)	100(4)	-180(4)
N2	360(2)	480(3)	324(17)	78(15)	60(3)	0(7)
C21	460(4)	510(4)	270(3)	60(3)	-60(3)	-10(4)
C22	650(5)	790(5)	310(4)	-160(4)	-10(4)	50(5)
C23	300(4)	750(4)	480(3)	90(3)	-150(3)	-80(3)
C24	340(3)	710(4)	570(3)	70(2)	-80(5)	-110(6)
C25	520(5)	640(4)	410(3)	40(3)	-70(3)	-70(3)
C26	320(4)	600(4)	340(4)	140(3)	70(3)	-10(4)
C27	640(5)	600(5)	600(6)	150(4)	130(5)	80(5)
N3	170(6)	290(4)	520(6)	220(4)	0(17)	8(15)
C31	160(5)	530(5)	340(4)	-10(4)	60(3)	20(3)
C32	540(7)	570(6)	700(6)	190(5)	170(4)	100(5)
C33	310(5)	260(3)	300(3)	-150(3)	60(3)	0(2)
C34	100(4)	330(3)	360(4)	-200(3)	10(18)	-13(17)
C35	400(5)	210(3)	240(3)	-140(3)	-70(3)	10(3)
C36	230(5)	430(5)	340(4)	0(4)	-100(3)	-50(3)
C37	450(6)	470(5)	830(7)	310(4)	-180(5)	40(4)
O1	320(3)	1860(6)	730(2)	-520(3)	-20(3)	0(5)

## A.2 Pulverdiffraktogramme der magnetisch charakterisierten Proben

### A.2.1 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[ErCl<sub>6</sub>][ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>

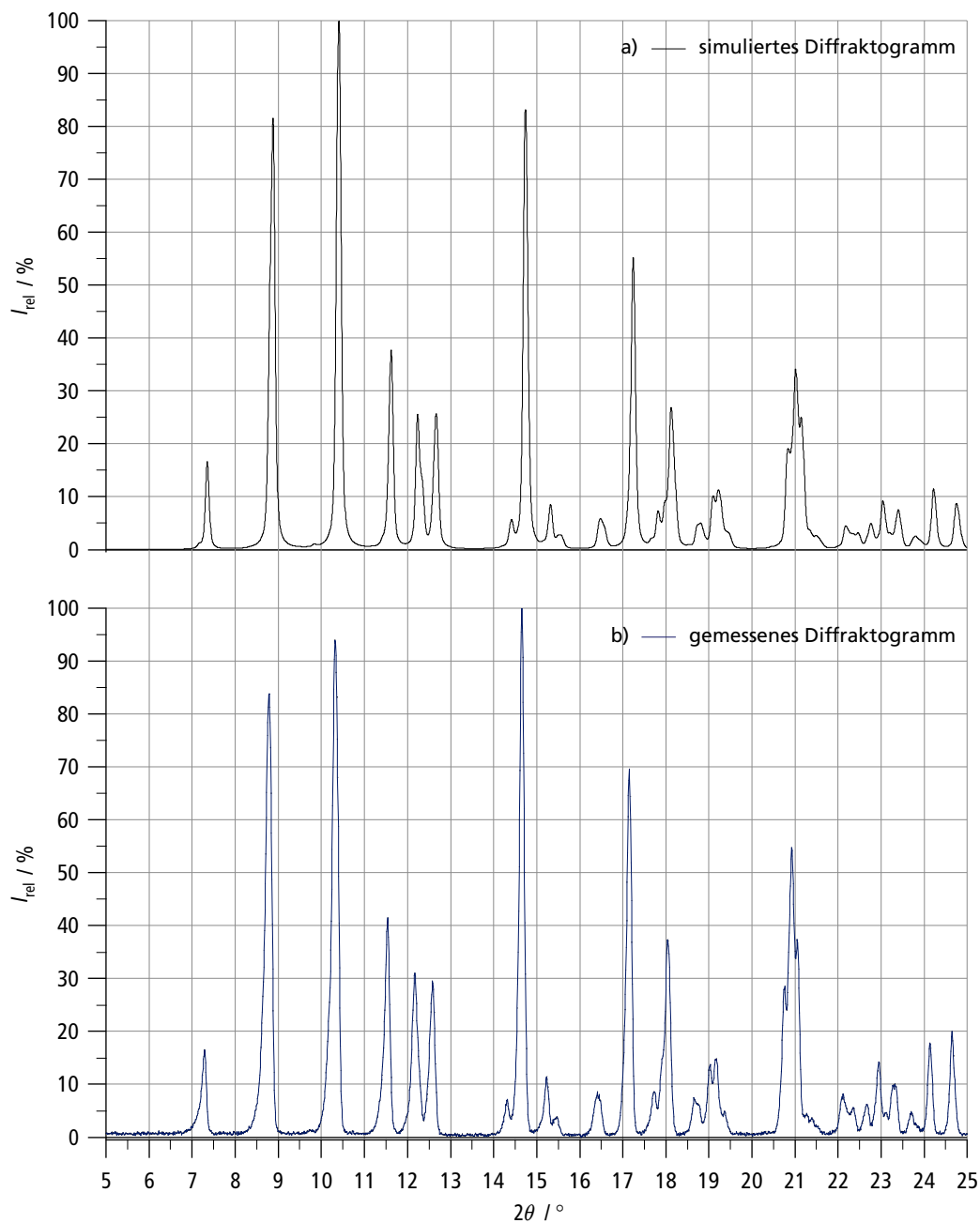


Abbildung A.1 Vergleich von simuliertem (a) und gemessenem (b) Röntgenpulverdiffraktogramm von (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[ErCl<sub>6</sub>][ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>

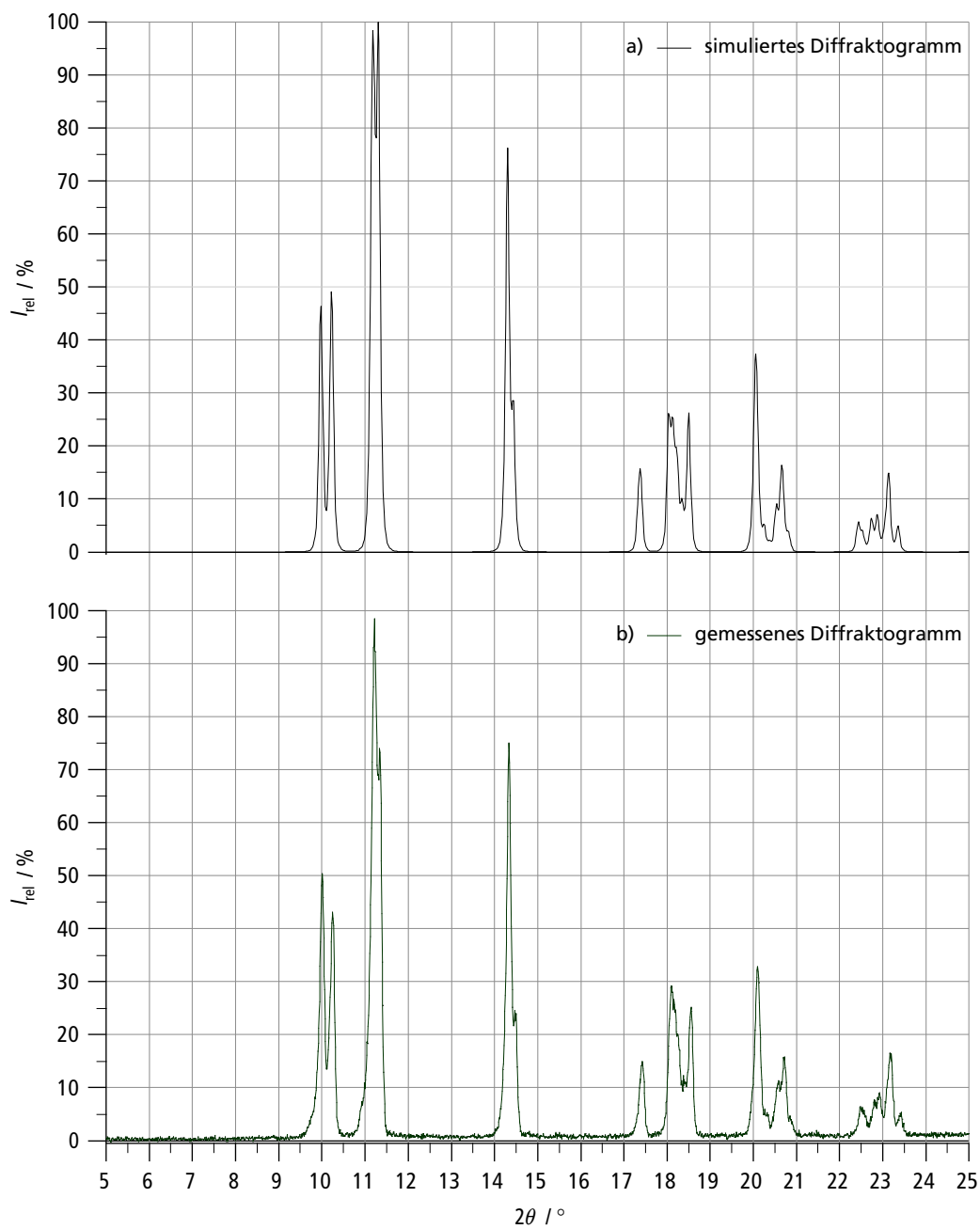
A.2.2 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Abbildung A.2 Vergleich von simuliertem (a) und gemessenem (b) Röntgenpulverdiffraktogramm von (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)



### A.3 Korrigierte Meßwerte und berechnete Werte der magnetischen Molsuszeptibilität und des magnetischen Moments

#### A.3.1 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[ErCl<sub>6</sub>][ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>

Tabelle A.49 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Molsuszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  und des magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$  bei  $H = 5 \text{ kOe}$  für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[ErCl<sub>6</sub>][ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>

$T / \text{K}$	$\chi_{\text{mol, beob.}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\chi_{\text{mol, ber.}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\mu_{\text{eff, beob.}}$	$\mu_{\text{eff, ber.}}$
1,72	3,485	3,472	6,923	6,913
1,80	3,386	3,356	6,982	6,953
2,00	3,097	3,106	7,039	7,048
2,50	2,569	2,632	7,166	7,254
3,00	2,218	2,294	7,295	7,419
3,50	1,966	2,037	7,418	7,552
4,00	1,775	1,835	7,535	7,662
4,49	1,619	1,672	7,625	7,751
4,99	1,493	1,536	7,720	7,828
5,49	1,387	1,420	7,804	7,895
5,99	1,296	1,321	7,880	7,953
6,49	1,219	1,235	7,953	8,005
6,99	1,150	1,160	8,017	8,051
7,49	1,089	1,093	8,076	8,093
7,99	1,034	1,035	8,130	8,132
8,49	0,985	0,980	8,177	8,168
8,99	0,940	0,935	8,221	8,201
9,49	0,899	0,893	8,260	8,232
9,99	0,862	0,855	8,297	8,262
11,99	0,739	0,730	8,417	8,368
13,99	0,647	0,641	8,506	8,460
15,99	0,575	0,571	8,575	8,543
17,99	0,518	0,515	8,635	8,617
19,99	0,472	0,472	8,686	8,684
25,00	0,386	0,389	8,788	8,824
30,00	0,328	0,332	8,866	8,931
35,01	0,285	0,290	8,928	9,014
40,00	0,253	0,258	8,993	9,077
45,00	0,226	0,231	9,026	9,127
50,00	0,205	0,210	9,054	9,167
60,00	0,173	0,178	9,100	9,228
70,00	0,149	0,154	9,130	9,273
79,99	0,131	0,135	9,158	9,307
89,99	0,117	0,121	9,177	9,334
100,00	0,106	0,110	9,199	9,357
110,00	0,096	0,100	9,210	9,377
120,00	0,089	0,092	9,228	9,393
130,00	0,082	0,085	9,243	9,408
140,01	0,076	0,079	9,252	9,421
150,01	0,071	0,074	9,260	9,432
160,02	0,067	0,069	9,268	9,442
180,00	0,060	0,062	9,275	9,458
199,97	0,054	0,056	9,294	9,471
220,00	0,049	0,051	9,300	9,482
240,00	0,045	0,047	9,313	9,491
260,00	0,042	0,043	9,318	9,498
279,99	0,039	0,040	9,328	9,504
299,99	0,036	0,038	9,339	9,509

### A.3.2 (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>] (Strukturtyp I)

Tabelle A.49 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Molsuszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  und des magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$  bei  $H = 5$  kOe für (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>]

$T / \text{K}$	$\chi_{\text{mol, beob.}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\chi_{\text{mol, ber.}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\mu_{\text{eff, beob.}}$	$\mu_{\text{eff, ber.}}$
1,80	2,864	3,008	6,420	6,585
2,00	2,711	2,786	6,584	6,677
2,50	2,348	2,372	6,851	6,890
3,00	2,090	2,088	7,081	7,080
3,50	1,882	1,876	7,258	7,245
4,00	1,706	1,706	7,388	7,389
4,49	1,564	1,571	7,493	7,511
4,99	1,442	1,455	7,587	7,619
5,49	1,338	1,354	7,665	7,713
5,99	1,250	1,268	7,738	7,796
6,49	1,173	1,193	7,803	7,868
6,99	1,106	1,125	7,865	7,933
7,49	1,047	1,066	7,920	7,991
7,99	0,995	1,012	7,973	8,043
8,49	0,947	0,962	8,020	8,090
8,99	0,905	0,917	8,066	8,134
9,49	0,866	0,877	8,108	8,174
9,99	0,831	0,844	8,149	8,211
11,98	0,717	0,725	8,288	8,336
13,99	0,632	0,637	8,408	8,437
15,99	0,566	0,568	8,504	8,523
17,99	0,513	0,513	8,587	8,598
20,00	0,469	0,469	8,662	8,665
25,00	0,388	0,388	8,806	8,801
30,00	0,331	0,331	8,915	8,906
35,00	0,289	0,289	9,000	8,986
39,99	0,258	0,256	9,085	9,050
45,00	0,232	0,230	9,135	9,101
50,00	0,211	0,209	9,178	9,142
60,00	0,178	0,177	9,247	9,207
69,99	0,154	0,153	9,293	9,253
79,99	0,136	0,135	9,340	9,291
89,99	0,122	0,121	9,380	9,321
99,99	0,111	0,109	9,413	9,345
110,00	0,101	0,100	9,444	9,366
120,00	0,094	0,092	9,476	9,384
130,01	0,087	0,085	9,506	9,400
139,98	0,081	0,079	9,528	9,413
150,02	0,076	0,074	9,556	9,425
160,02	0,072	0,069	9,579	9,436
180,00	0,064	0,062	9,620	9,454
200,01	0,058	0,056	9,658	9,468
220,00	0,053	0,051	9,678	9,479
240,00	0,049	0,047	9,716	9,489
259,97	0,046	0,043	9,754	9,497
280,00	0,043	0,040	9,789	9,503
300,00	0,040	0,038	9,826	9,508

## ANHANG B

### B.I Verzeichnis der Abkürzungen

°C	Grad Celsius	k (in Formeln)	Boltzmann-Konstante
Abb.	Abbildung	Kap.	Kapitel
aniso	anisotrop	Lit.	Literatur
AOM	Angular Overlap Modell	Ln	Lanthanide (Lanthan bis Lutetium)
äq	äquivalent	max.	maximal
Aufl.	Auflage	min.	minimal
Bd.	Band	No.	number
bzw.	beziehungsweise	Nr.	Nummer
c (als Index)	calculated = berechnet	o (im Index)	observed = beobachtet
cg	centimeter gramme second = Zentimeter Gramm Sekunde	p. a.	pro analysii = analysenrein
CN	Coordination number = Koordinationszahl	ppb	parts per billion
d. h.	das heißt	ppt	parts per trillion
e	Elementarladung; in Formeln: Basis der natürlichen Logarithmen	PSD	position sensitive detector
eff	effektiv	Pyr.	Pyridinium
emu	electromagnetic unit = elektromagnetische Einheit	s.	siehe
exp	experimentell	S.	Seite
Fa.	Firma	Tab.	Tabelle
gasf.	gasförmig	theo.	theoretisch
Gl.	Gleichung	u. a.	unter anderem
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung	vgl.	vergleiche
h, k, l	Millersche Indices	verz.	verzerrt
Hrsg.	Herausgeber	YAG	Yttrium Aluminium Granat
iso	isotrop	Z	Zahl der Formeleinheiten
K	Kelvin	z. T.	zum Teil
		z. B.	zum Beispiel
		$\lambda$	Wellenlänge
		$\sigma$	Standardabweichung

## B.2 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung	Inhalt	Seite
1.1	Ionenradien der Lanthanidionen $\text{Ln}^{3+}$ für Verbindungen mit der Koordinationszahl (CN) sechs bzw. acht .....	1
2.1	Organische, stickstoffhaltige Kationen und ihre Trivialnamen .....	3
4.1	Schematischer Aufbau der supraleitenden Detektorspulen, Sensoren und Signalübertragungselemente im SQUID-Magnetometer .....	26
4.2	Schematischer Aufbau des SQUID-Sensors .....	27
4.3	Josephson-Strom durch einen Doppelkontakt in Abhängigkeit eines Magnetfeldes (Registrierkurve) [70]. .....	29
6.1	Produktkristalle der Reaktion von 2,4,6-Trimethylpyridiniumchlorid mit $\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .....	34
6.2	Produktkristalle der Reaktion von 2,4,6-Trimethylpyridiniumchlorid mit $\text{NdCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .....	38
6.3	Produktkristalle der Reaktion von 2,4,6-Trimethylpyridiniumchlorid mit $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .....	38
6.4	Produktkristalle der Reaktion von 2,4,6-Trimethylpyridiniumchlorid mit $\text{PrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .....	39
6.5	Produktkristalle der Reaktion von 2,4,6-Trimethylpyridiniumchlorid mit $\text{SmCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .....	39
7.1	Elementarzelle von $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$ (Strukturtyp I) .....	45
7.2	Oktaedrische Umgebung des Erbiums in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$ (Strukturtyp I) .....	45
7.3	Anbindung der organischen Kationen in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$ (Strukturtyp I) .....	46
7.4	Packung der organischen Kationen in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$ (Strukturtyp I) .....	47
7.5	Beispiel eines 2,4,6-Trimethylpyridiniumkations in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$ (Str.-typ I) .....	47
7.6	Elementarzelle von $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$ (Strukturtyp II) .....	51
7.7	Umgebung des Erbiums in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$ (Strukturtyp II) .....	52
7.8	Anbindung der organischen Kationen in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$ (Strukturtyp II) .....	53
7.9	Packung der organischen Kationen in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_6]$ (Strukturtyp II) .....	53
7.10	Elementarzelle von $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$ .....	55
7.11	Oktaedrische Umgebung des Lanthans in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$ .....	55
7.12	Anbindung der organischen Kationen in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$ .....	56
7.13	Umgebung des freien Chloridions in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$ .....	57
7.14	Restelektronendichte um Cl4 in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$ .....	57
7.15	Packung der organischen Kationen in der Verbindung $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_4[\text{LaCl}_6]\text{Cl}$ .....	58
7.16	Elementarzelle von $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$ .....	60
7.17	Okt. Umgebung beider Erbiumlagen in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$ .....	61
7.18	Umgebung von Cl1 in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$ .....	62
7.19	Restelektronendichte um Cl1 in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$ .....	62
7.20	Umgebung von Cl2 in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$ .....	63
7.21	Restelektronendichte um Cl2 in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$ .....	63
7.22	Verknüpfung der kationischen und anionischen Teilstruktur in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$ .....	64
7.23	Packung der organischen Kationen in der $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_{10}[\text{ErCl}_6][\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_3$ .....	64
7.24	Elementarzelle von $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ .....	66
7.25	Oktaedrische Umgebung des Erbiums in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ .....	67
7.26	Umgebung von Cl6 in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ .....	68
7.27	Restelektronendichte um Cl6 in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ .....	68
7.28	Verknüpfung der oktaedrischen Einheiten und Anbindung der organischen Kationen in $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ .....	69
7.29	Packung der organischen Kationen in der $(2,4,6\text{-Trimethylpyridinium})_3[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ .....	69
7.30	Elementarzelle von $(3,5\text{-Dimethylpyridinium})_2[\text{LaCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ .....	71

7.31	Koordinationspolyeder um Lanthan in (3,5-Dimethylpyridinium) <sub>2</sub> [LaCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl .....	72
7.32	Anbindung der organischen Kationen und freien Chloridionen in der Verbindung (3,5-Dimethylpyridinium) <sub>2</sub> [LaCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl .....	73
7.33	Packung der organischen Teilstruktur von (3,5-Dimethylpyridinium) <sub>2</sub> [LaCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl .....	74
7.34	Beispiel eines 3,5-Dimethylpyridiniumkations in (3,5-Dimethylpyridinium) <sub>2</sub> [LaCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl .....	74
7.35	Elementarzelle von (3,5-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ] .....	76
7.36	Oktaedrische Umgebung des Terbioms in (3,5-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ] .....	77
7.37	Anbindung der organischen Kationen in (3,5-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ] .....	77
7.38	Restelektronendichte zwischen N1, N3, Cl1 und Cl6 in (3,5-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ] .....	78
7.39	Packung der organischen Teilstruktur von (3,5-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ] .....	78
7.40	Beispiel eines C–H···π-Kontaktes in (3,5-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ] .....	79
7.41	Elementarzelle von (2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] .....	81
7.42	Umgebung des Lanthans in (2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] .....	81
7.43	Formierung einer Schicht durch Verknüpfung der Polyederstränge in (2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] .....	83
7.44	Anbindung der organischen Kationen in (2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] .....	83
7.45	Packung der organischen Kationen in der (2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] .....	84
7.46	Beispiele für einen π···π-Kontakt (gelb) und C–H···π-Kontakte (rot) in (2,6-Dimethylpyridinium)[LaCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] .....	84
7.47	Elementarzelle von (2,6-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O .....	86
7.48	Oktaedrische Umgebung des Terbioms in (2,6-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O .....	86
7.49	Anbindung der organischen Kationen in (2,6-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O .....	87
7.50	Umgebung des freien Wassermoleküls in (2,6-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O .....	88
7.51	Restelektronendichte um das freie Wassermolekül in (2,6-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O .....	88
7.52	Packung der organischen Kationen in (2,6-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O .....	89
7.53	Beispiel eines 2,6-Dimethylpyridiniumkations in (2,6-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O .....	89
8.1	Vergleich der beobachteten und berechneten reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für (2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [ErCl <sub>6</sub> ] .....	92
8.2	Vergleich der beobachteten und berechneten reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für (2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>10</sub> [ErCl <sub>6</sub> ][ErCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> .....	93
10.1	Zeitaufgelöste Umwandlung zwischen α- und β-Modifikation von (2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [ErCl <sub>6</sub> ] in der Glaskapillare .....	98
10.2	Röntgenpulverdiffraktogramme vor und nach Umwandlung von der α- in die β-Modifikation von (2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [ErCl <sub>6</sub> ] in einem Glaskolben .....	99
10.3	Röntgenographische Dichte der Produkte .....	101
10.4	Ln–Cl-Abstände in den Verbindungen (2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp I) (I) .....	103
10.5	Umgebung des freien Wassermoleküls in (2,6-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O .....	104
10.6	Bifurkale Wasserstoffbrückenbindung mit Cl und O als Protonenakzeptoren in (3,5-Dimethylpyridinium) <sub>2</sub> [LaCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl (Abstände in pm) .....	105
10.7	Bifurkale Wasserstoffbrückenbindungen in (3,5-Dimethylpyridinium) <sub>3</sub> [TbCl <sub>6</sub> ] mit H–Cl-Abständen in pm .....	105
10.8	Die Koordinationszahlen bei komplexen Chloriden der Lanthanide A <sub>1</sub> [LnCl <sub>m</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ]Cl <sub>p</sub> ·q(H <sub>2</sub> O) mit organischen Kationen im Vergleich mit den Koordinationszahlen der binären Trichloride LnCl <sub>3</sub> (Ln = La – Lu) .....	106
A.1	Vergleich von simuliertem (a) und gemessenem (b) Röntgenpulverdiffraktogramm von (2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>10</sub> [ErCl <sub>6</sub> ][ErCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> .....	195
A.2	Vergleich von simuliertem (a) und gemessenem (b) Röntgenpulverdiffraktogramm von (2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [ErCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp I) .....	196

### B.3 Archivierungsnummern

Weitere Details zu den Kristallstrukturen sind im Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) hinterlegt\*. In den Tabellen B.1 bis B.3 werden die zugehörigen CCDC-Archivierungsnummern der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen aufgeführt.

Tabelle B.1 CCDC-Nummern der Produkte mit 2,4,6-Trimethylpyridinium

Verbindung	CCDC-Nummer
(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp I)	
Ln = Nd	225 124
Ln = Eu	225 125
Ln = Gd	225 126
Ln = Tb	225 127
Ln = Er	222 317
Ln = Tm	225 128
(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>6</sub> ] (Strukturtyp II)	
Ln = Ce	225 129
Ln = Pr	225 130
Ln = Sm	225 131
Ln = Gd	225 132
Ln = Dy	225 133
Ln = Ho	225 134
Ln = Er	222 318
(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>4</sub> [LaCl <sub>6</sub> ]Cl	225 135
(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>10</sub> [LnCl <sub>6</sub> ][LnCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	
Ln = Er	190 843
Ln = Yb	225 136
(2,4,6-Trimethylpyridinium) <sub>3</sub> [LnCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]Cl	
Ln = Er	225 139
Ln = Lu	225 140

\* 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.

Tabelle B.2 CCDC-Nummern der Produkte mit 3,5-Dimethylpyridinium

Verbindung	CCDC-Nummer
$3,5\text{-Dimethylpyridinium}_2[\text{LnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	
Ln = La	222 996
Ln = Pr	222 997
$(3,5\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{TbCl}_6]$	222 995

Tabelle B.3 CCDC-Nummern der Produkte mit 2,6-Dimethylpyridinium

Verbindung	CCDC-Nummer
$(2,6\text{-Dimethylpyridinium})[\text{LaCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	225 141
$(2,6\text{-Dimethylpyridinium})_3[\text{LnCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Ln = Pr	225 137
Ln = Tb	225 138





## ANHANG C PUBLIKATIONEN

- W. Umland, J. Hallfeldt,  
Synthese und Bau von (2-Methylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>]  
und (2-Methylpyridinium)<sub>2</sub>[TbCl<sub>5</sub>(1-Butanol)]  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2569.
- J. Hallfeldt, W. Umland,  
Synthese und Kristallstrukturen von (3-Methylpyridinium)<sub>3</sub>[DyCl<sub>6</sub>]  
und (3-Methylpyridinium)<sub>2</sub>[DyCl<sub>5</sub>(Ethanol)]  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 545.
- J. Hallfeldt, W. Umland,  
Synthese, Kristallstruktur und magnetisches Verhalten von  
(2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>10</sub>[ErCl<sub>6</sub>][ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2661.
- J. Hallfeldt, W. Umland,  
Synthesis, crystal structure of (2-methylpyridinium)<sub>2</sub>[TbCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]Cl  
and magnetic behaviour of (2-methylpyridinium)<sub>2</sub>[TbCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]Cl  
and (2-methylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>]  
*J. Alloys Compds.* **2002**, *344*, 161.
- J. Hallfeldt, W. Umland,  
Synthese und Kristallstrukturen neuer komplexer Chloride  
der Lanthanide mit 3,5-Dimethylpyridiniumkationen:  
(3,5-Dimethylpyridinium)<sub>2</sub>[LnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl (Ln = La, Pr) und  
(3,5-Dimethylpyridinium)<sub>3</sub>[TbCl<sub>6</sub>]  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 137.
- J. Brey, J. Hallfeldt, D. Huttner, W. Umland,  
Polymorphism of (2,4,6-Trimethylpyridinium)<sub>3</sub>[ErCl<sub>6</sub>]; Synthesis,  
Crystal Structures, Transformation and Lattice Energy Minimisations  
*Eur. J. Inorg. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.



## ANHANG D

### QUELLENVERZEICHNIS

- [1] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751.
- [2] W. Klemm, *Magnetochemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig **1936**.
- [3] J. H. van Vleck, *The Theorie of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London **1932**.
- [4] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 2. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart **1992**.
- [5] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York **1995**.
- [6] S. R. Lüthi, M. P. Hehlen, H. U. Güdel, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 12033.
- [7] M. K. Thompson, M. Botta, G. Nicolle, L. Helm, S. Aime, A. E. Merbach, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14274–14275.
- [8] J.-F. Pelletier, A. Mortreux, X. Olonde, K. Bujadoux, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1980.
- [9] D. T. Cromer, R. J. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5282.
- [10] P. Runge, M. Schulze, W. Urland, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 603.
- [11] A. Becker, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*; 217, 1033.
- [12] M. Schulze, Dissertation, Universität Hannover **1991**.
- [13] A. Becker, W. Urland, *J. Alloys Compds* **1998**, *275*, 62.
- [14] J. L. Ryan, Chr. Klixbüll Jørgensen, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 2845.
- [15] D. Mackenstedt, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 893, 1393.
- [16] D. Mackenstedt, W. Urland, *J. Alloys Compds* **1994**, *207/208*, 189.
- [17] J. Hallfeldt, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 545.
- [18] J. Hallfeldt, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2661.

- [19] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 2. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart 1996.
- [20] E. R. Wölfel, *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*, 3. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig 1987.
- [21] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, 5. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig, Wiesbaden 1994.
- [22] R. C. Weast (Editor-in-Chief), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 67<sup>th</sup> Edition, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida 1987, S. A-73.
- [23] D. Sayre, *Acta Cryst.* 1952, 5, 60.
- [24] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [25] S. Haussühl, *Kristallstrukturbestimmung*, Physik-Verlag, Weinheim 1979.
- [26] P. J. Becker, P. Coppens, *Acta Cryst.* 1974 A 30, 129.
- [27] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Göttingen, 1997.
- [28] P. Debye, *Ann. Phys.* 1914, 43, 49.
- [29] I. Waller, *Ann. Phys.* 1927, 83, 153.
- [30] R. X. Fischer, E. Tillmanns, *Acta Cryst.* 1988, C 44, 775.
- [31] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Göttingen, 1997.
- [32] *X-Shape*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, 1996.
- [33] *X-Red*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, 1996.
- [34] *Igor Pro 3.14 (PPC)*, WaveMetrics, Inc., 1999.
- [35] *STOE Powder Diffraction Software*, Version 3.18, Darmstadt, 1997.
- [36] G. Bergerhoff, *Diamond*, Version 2.1, 1998.
- [37] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 1990, 32, 837.
- [38] A. L. Spek, *Acta Cryst.* 1990, A 46, C-34.
- [39] J. B. Goodenough (Ed.: F. A. Cotton), *Magnetism and the Chemical Bond*, Vol. 1, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1963.
- [40] W. Urland, *Angew. Chem.* 1981, 93, 205.

- 
- [41] P. Gütlich A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109.
- [42] M. Gouy, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1889**, *109*, 935.
- [43] G. Quincke, *Ann. Phys.* **1885**, *24*, 347.
- [44] G. Quincke, *Ann. Phys.* **1888**, *34*, 401.
- [45] M. Faraday, *Pogg. Ann.* **1844**, *67*, 400.
- [46] M. Faraday, *Pogg. Ann.* **1846**, *69*, 289.
- [47] M. Faraday, *Pogg. Ann.* *70*, **1847**, 283.
- [48] M. Faraday, *Pogg. Ann. Erg. Bd.* **1852**, *3*, 73.
- [49] S. Broersma, *Rev. Sci. Instr.* **1949**, *20*, 660.
- [50] S. Foner, *Rev. Sci. Instr.* **1959**, *30*, 548.
- [51] R. L. Fagaly, *Sci. Prog.*, Oxford **1987**, *71*, 181.
- [52] J. C. Gallop, *SQUIDS, The Josephson Effects and Superconducting Electronics*, Adam Hilger, Bristol, Philadelphia, New York **1991**.
- [53] H. Bethe, *Ann. Phys.* **1929**, *3*, 133.
- [54] H. Yamatera, *Naturwiss.* **1957**, *44*, 375.
- [55] H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1958**, *31*, 95.
- [56] D. S. McClure in S. Kirschner (Editor), *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds*, McMillan, New York **1961**.
- [57] C. E. Schäffer, *Structure and Bonding* **1968**, *5*, 68.
- [58] C. E. Schäffer, Chr. Klixbüll Jørgensen, *Mol. Phys.* **1965**, *9*, 401.
- [59] W. Urland, *Habilitationsschrift*, Universität Gießen **1980**.
- [60] A. Heinrich, W. Urland, *Dissertation* Universität Hannover **1993**.
- [61] P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience Publishers, New York, London, Sydney **1956**.
- [62] B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1962**, *1*, 251.
- [63] R. Doll, M. Näbauer, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 51.
- [64] B. S. Deaver Jr., W. M. Fairbank, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 43.

- [65] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 9. Auflage, Oldenbourg-Verlag, München, Wien 1991.
- [66] W. Raith, Bergmann-Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 2, 8. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin 1999.
- [67] K. H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1981.
- [68] H. G. Zachmann, *Mathematik für Chemiker*, 5. Auflage, Wiley Verlag Chemie, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, Tokyo 1994.
- [69] W. Buckel, *Supraleitung*, 5. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1994.
- [70] R. C. Jaklevic, J. Lambe, J. E. Mercereau, A. H. Silver, *Phys. Rev.* 1965, 140A, 1628.
- [71] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 1963, 39, 1397.
- [72] M. H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 100, 6093.
- [73] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- [74] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, Teubner, Stuttgart 1994.
- [75] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory – An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer, Berlin 1990.
- [76] J. K. Andzelm, J. W. Labanowski, *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer, Berlin 1991.
- [77] H. Eschrig, *The Fundamentals of DFT*, Teubner, Stuttgart, Leipzig 1996.
- [78] Grochowski, P., Warsaw University 1995.
- [79] E. Sigfridsson, U. Ryde, *J. Comput. Chem.* 1998, 19, 377–395.
- [80] B. Delley, *J. Chem. Phys.* 1990, 92, 508–517.
- [81] Molecular Simulation, MSI, San Diego, USA 1991.
- [82] Le Page, Y., *J. Appl. Cryst.* 1987, 20, 264–269.
- [83] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Edition, Clarendon Press, Oxford (U.K.) 1986.
- [84] STOE IPDS Software, Darmstadt.

- 
- [85] T. Liljefors, I. Pettersen, *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 1139–1145.
- [86] W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768–4774.
- [87] W. Umland, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *46*, 457.
- [88] W. Umland, *Chem. Phys.* **1976**, *14*, 393.
- [89] W. Umland, *Chem. Phys.* **1979**, *38*, 407.
- [90] J. C. Eisenstein, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2128.
- [91] G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, John Wiley & Sons, New York **1968**.
- [92] J. Breu, persönliche Mitteilung, Regensburg, **2002**.
- [93] H. Bergmann, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*. **1982**, *Syst. No. 39, 4a*, 457.
- [94] H. Gunsilius, H. Borrmann, A. Simon, W. Umland, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 1023.
- [95] M. Czjzek, H. Fuess, I. Pabst, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *617*, 105.
- [96] P. Runge, *Dissertation*, Universität Hannover **1990**.
- [97] A. Becker, *Dissertation*, Universität Hannover **1999**.
- [98] D. Mackenstedt, *Dissertation*, Universität Hannover **1994**.
- [99] W. Umland, J. Hallfeldt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2569.
- [100] J. Hallfeldt, W. Umland, *J. Alloys Compds.* **2002**, *344*, 161.
- [101] J. Hallfeldt, *Diplomarbeit*, Universität Hannover **2000**.
- [102] A. Becker, *Diplomarbeit*, Universität Hannover **1994**.





## ANHANG E

### E.1 LEBENS LAUF

#### Persönliche Angaben

Name	Jens Hallfeldt
Anschrift	Schwarzer Weg 17 D-31688 Nienstädt
Telefon	0 57 21 - 7 12 61
Geburtsdatum	21.06.1972
Geburtsort	Bückeburg
Familienstand	ledig

#### Schulbesuch

1979–1983	Grundschule Nienstädt
1983–1985	Orientierungsstufe Helpsen
1985–1992	Ratsgymnasium Stadthagen
21.05.1992	Abitur

#### Studium

10.1993–06.2000	Studium Chemie (Diplom) an der Universität Hannover
01.11.1997–31.01.1998	wissenschaftliche Hilfskraft
01.09.1998–31.12.1998	wissenschaftliche Hilfskraft
05.2000	Diplom-Hauptprüfung
01.06.2000	Beginn der Dissertation
01.06.2000–31.05.2003	wissenschaftlicher Mitarbeiter



## E.2 ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln verfaßt zu haben.

---

Hannover, im Februar 2004