

Darstellung und Struktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Synthesis and Structure of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Petra Runge, Mathias Schulze und Werner Urland*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-3000 Hannover

Herrn Prof. Dr. Dirk Reinen zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **45b**, 603–606 (1990); eingegangen am 3. Juli 1989

Tris(methylammonium) Praseodymium Hexachloride Dihydrate, Preparation,
Crystal Structure, Magnetism

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been prepared as light green, air sensitive crystals by the reaction of $\text{PrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ with $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ in ethanol. The compound was characterized by crystal structure determination. Crystal data: monoclinic space group $I2/a$, $Z = 8$. Lattice constants: $a = 1963.3(4)$, $b = 925.9(3)$, $c = 1954.3(4)$ pm, $\beta = 90.56(1)^\circ$. The compound forms $[\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -chains where two Pr^{3+} -ions are connected *via* two chlorine atoms. The magnetic behaviour of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been studied.

Einleitung

Komplexe wasserhaltige Chloride der Lanthanoide mit raumerfüllenden Kationen wie z. B. Tetraphenylphosphonium- oder Tetraphenylarsoniumionen sind sowohl strukturchemisch als auch magnetochemisch von Interesse. So ist die charakteristische Baueinheit in der Struktur der Chloride vom Typ $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{E}]\text{MCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $\text{M} = \text{La} - \text{Gd}$) das Kation $[\text{MCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, wobei die Anordnung der komplexen Kationen einem zweidimensionalen Ausschnitt der $\text{MCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Struktur ($\text{Nd} - \text{Lu}$) entspricht [1, 2]. Das magnetische Verhalten von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{PrCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ließ sich mit ligandenfeldtheoretischen Rechnungen nach dem Angular-Overlap-Modell verstehen [2].

Ziel unserer weiteren Arbeiten auf diesem Gebiet ist die Darstellung neuer komplexer wasserhaltiger und wasserfreier Halogenide mit weniger raumerfüllenden Kationen. Hier wird erstmals über die Darstellung, röntgenographische und magnetische Untersuchung des komplexen Chlorids mit der Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berichtet. Der Arbeit lag dabei das Interesse zugrunde, wie das kleinvolumige Methylammoniumion sich strukturell auf den Bau des Koordinationspolyeders des Praseodymiums auswirkt.

Experimenteller Teil

Eine Lösung von 0,5 g (0,5 mmol) Praseodymiumoxid („ Pr_6O_{11} “) in konzentrierter Salzsäure wird vorsichtig bis zur Trockene eingedampft. Das so erhaltene Produkt, mit der ungefähren Zusammensetzung $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, wird in Ethanol gelöst und mit einer Lösung von Methylammoniumchlorid in Ethanol, im Molverhältnis 1:2, versetzt. Es wird über Nacht gerührt und anschließend bis auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt. Nach einigen Tagen fallen hellgrüne, stäbchenförmige Kristalle aus, welche sehr hygroskopisch sind und nach kurzer Zeit an der Luft zerfließen.

Elementaranalyse:

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ber. Pr 29,00 C 7,42 H 4,56 N 8,65
O 6,59 Cl 43,78,

Gef. Pr 30,8 C 7,4 H 4,4 N 8,2
O 6,1 Cl 41,6.

Kristallstrukturanalyse

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. II die Lageparameter, Tab. III die Bindungsabstände und -winkel. Verfeinerungen der Struktur in höhersymmetrischen Raumgruppen führten entweder zu wesentlich höheren R -Werten oder konvergierten nicht.

Die Wasserstoffatome konnten zum Teil durch Differenz-Fourier-Analyse ermittelt werden und wurden isotrop verfeinert. Die fehlenden Wasser-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Urland.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/90/0500-0603/\$ 01.00/0

Gitterkonstanten	$a = 1963,3(4) \text{ pm}$, $b = 925,9(3) \text{ pm}$, $c = 1954,3(4) \text{ pm}$, $\beta = 90,56(1)^\circ$
Zellvolumen	$3,55 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	8
Röntg. Dichte	$1,772 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $I2/a$
Kristallabmessungen	$0,7 \times 0,1 \times 0,1 \text{ mm}$
Meßgerät	Siemens-Stoe AED 2
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator)
Abtastverfahren	variabel, learnt profile method [3]
Meßbereich	$2^\circ < 2\theta < 46^\circ$
Gemessene Reflexe	5679
Symmetrieunabhängige Reflexe	2479
Verfeinerte Parameter	150
Linearer Absorptions- koeffizient	$34,45 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturmodell	Pr aus Patterson-Synthese, Cl, N, O, C aus Differenz-Fourier-Synthesen
R-Werte	$R = 0,0309$ $R_w = 0,0258$ $R_g = 0,0269$
max./min. Restelektronen- dichte ($\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$)	0,565 / -0,595

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung.

stoffatome wurden aus geometrischen Überlegungen ermittelt.*

Magnetische Messungen

Die Verbindung $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PrCl}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde mit einem SQUID-Magnetometer sowie mit einer Faraday-Waage im Temperaturbereich von 4 bis 260 K und bei magnetischen Feldstärken von 0,25–1,7 Tesla (Faraday-Waage) magnetisch untersucht. In Abb. 3 sind die beobachteten reziproken Suszeptibilitätswerte $1/\chi$ gegen die Temperatur aufgetragen. Eine Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität wurde im gesamten untersuchten Temperaturbereich praktisch nicht beobachtet.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54329, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Elementarzelle von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PrCl}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist in Abb. 1 gezeigt. Die anionische Teilstruktur besteht aus leicht gewinkelten $[\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Ketten (Abb. 2), wobei zwei Pr^{3+} -Ionen über zwei Cl-Atome miteinander verbrückt sind. Der

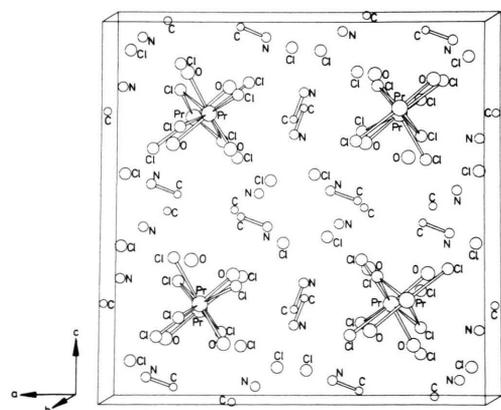
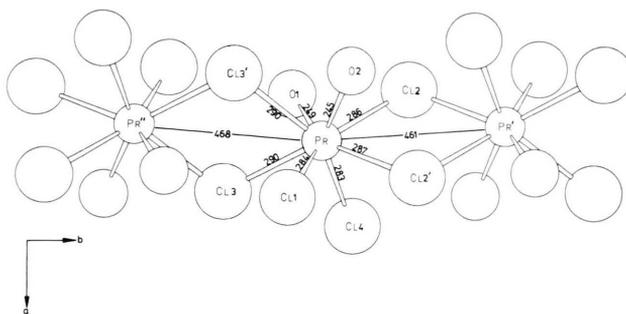
Tab. II. Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (10^4 pm^2).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pr	0,75975(1)	0,50190(4)	0,25125(1)	0,0182
Cl(1)	0,8329(1)	0,4106(2)	0,3693(1)	0,0434
Cl(2)	0,6934(1)	0,7378(2)	0,1835(1)	0,0367
Cl(3)	0,8261(1)	0,2374(1)	0,2087(1)	0,0329
Cl(4)	0,8694(1)	0,5879(2)	0,1674(1)	0,0449
Cl(5)	0,4588(1)	0,5193(2)	0,5904(1)	0,0486
Cl(6)	0,5539(1)	0,5032(2)	0,0858(1)	0,0450
O(1)	0,6998(2)	0,4202(4)	0,1451(2)	0,0302
O(2)	0,6698(2)	0,5808(5)	0,3288(4)	0,0519
N(1)	0,4042(2)	0,8391(6)	0,5558(5)	0,0425
N(2)	0,5241(3)	0,2727(6)	0,6878(2)	0,0571
N(3)	0,5996(2)	0,6743(6)	0,5433(2)	0,0427
C(1)	0,3339(3)	0,8099(8)	0,5298(3)	0,0589
C(2)	0,4954(3)	0,2999(10)	0,7595(3)	0,0714
C(3)	0,6607(3)	0,7108(9)	0,5037(3)	0,0651

Tab. III. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$).

Pr-Pr'	461,0(0)	Cl(5)-O(2')	313(4)
-Pr''	468,0(0)	-N(1)	322(6)
-Cl(1)	283,6(2)	-N(2)	323(5)
-Cl(2)	286,0(2)	-N(3)	326(5)
-Cl(2')	287,4(2)	-N(3')	336(5)
-Cl(3)	290,0(1)		
-Cl(3')	289,6(2)	Cl(6)-O(1)	317(4)
-Cl(4)	283,2(2)	-N(3'')	323(6)
-O(1)	249,1(4)	-N(1')	327(5)
-O(2)	245,0(4)	-N(2')	330(5)
		-N(1'')	333(5)
N(1)-C(1)	149(7)		
N(2)-C(2)	154(7)		
N(3)-C(3)	147(7)		
O(2)-Pr-O(1)	105,6(1)	Cl(1)-Pr-Cl(2)	146,0(1)
O(2)-Pr-Cl(4)	146,2(1)	Cl(1)-Pr-Cl(2')	74,4(1)
O(2)-Pr-Cl(1)	87,0(1)	Cl(1)-Pr-Cl(3)	75,9(1)
O(2)-Pr-Cl(2)	74,4(1)	Cl(1)-Pr-Cl(3')	81,0(1)
O(2)-Pr-Cl(2')	72,8(1)	Cl(2)-Pr-Cl(2')	73,0(1)
O(2)-Pr-Cl(3)	139,3(1)	Cl(2)-Pr-Cl(3)	135,8(1)
O(2)-Pr-Cl(3')	68,7(1)	Cl(2)-Pr-Cl(3')	116,5(1)
O(1)-Pr-Cl(4)	87,7(1)	Cl(2')-Pr-Cl(3)	133,8(1)
O(1)-Pr-Cl(1)	144,9(1)	Cl(2')-Pr-Cl(3')	134,9(1)
O(1)-Pr-Cl(2)	68,8(1)	Cl(3)-Pr-Cl(3)	72,3(1)
O(1)-Pr-Cl(2')	140,4(1)	Pr-Cl(2)-Pr'	107,0(1)
O(1)-Pr-Cl(3)	73,4(1)	Pr-Cl(3)-Pr''	107,7(1)
O(1)-Pr-Cl(3')	73,9(1)		
Cl(4)-Pr-Cl(1)	99,9(1)		
Cl(4)-Pr-Cl(2)	82,1(1)		
Cl(4)-Pr-Cl(2')	77,2(1)		
Cl(4)-Pr-Cl(3)	74,1(1)		
Cl(4)-Pr-Cl(3')	145,0(1)		

Die symmetrieverknüpften Atome befinden sich auf folgenden Lagen: Pr', Cl(2'): $1-x+1/2, 1-y+1/2, 1/2-z$; Cl(3'): $1-x+1/2, 1/2-y, 1/2-z$; N(1'): $1-x, y-1/2, 1/2-z$; N(2'): $x, 1/2-y, z-1/2$; N(3'), O(2'): $1-x, 1-y, 1-z$; Pr'': $1-x+1/2, 1/2-y, 1/2-z$; N(1''), N(3''): $x, 1-y+1/2, z-1/2$.

Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PrCl}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.Abb. 2. Ausschnitt aus der $[\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Kette, Projektion auf die a,b -Ebene (bezüglich der symmetrieverknüpften Atome vgl. Tab. III).

Pr''-Pr-Pr'-Winkel in der a,b -Ebene beträgt $170,5^\circ$. Jedes Pr^{3+} -Ion ist von 6 Cl-Atomen (Cl(1)-Cl(4)) und 2 H_2O -Molekülen verzerrt dodekaedrisch umgeben (Abstände vgl. Tab. III).

Die kationische Teilstruktur $[(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]^+$ wird von den Chloratomen, die nicht am Praseodymion gebunden sind (Cl(5), Cl(6)), und den Methylammoniumionen gebildet. Jedes Cl-Atom ist von vier Stickstoffatomen der Methylammoniumgruppen und einem Wassermolekül umgeben (Abstände vgl. Tab. III). Es ist nicht auszuschließen, daß es dabei zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken kommt. Das H_2O -Molekül stellt die Verbindung der kationischen mit der anionischen Teilstruktur dar.

Während also im Falle von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{E}]\text{PrCl}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (E = P, As), einem wasserhaltigen ternären Chlorid mit großvolumigem Kation, sich das isolierte Kation $[\text{PrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ bildet, das näherungsweise die Form eines quadratischen Antiprismas hat [1, 2], liegt hier in Gegenwart des kleinvolumigen Methylammoniumions die Kette $[\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ vor, wobei diesmal das Pr^{3+} -Ion verzerrt dodekaedrisch umgeben ist.

Die Deutung des magnetischen Verhaltens von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PrCl}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erfolgte unter Verwendung eines Rechenprogramms [4], über dessen theoretische Grundlagen bereits früher berichtet wurde [5]. Der Einfluß des Ligandenfeldes wird dabei unter Zugrundelegung der komplexen Einheit $[\text{PrCl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ nach dem Angular-Overlap-Modell für f-Elektronen [6] mit Einführung der Angular-Overlap-Parameter e_σ und e_π , z. B. [2], beschrieben. Zur Berechnung der magnetischen Suszeptibilität wurden die Parameterwerte für die

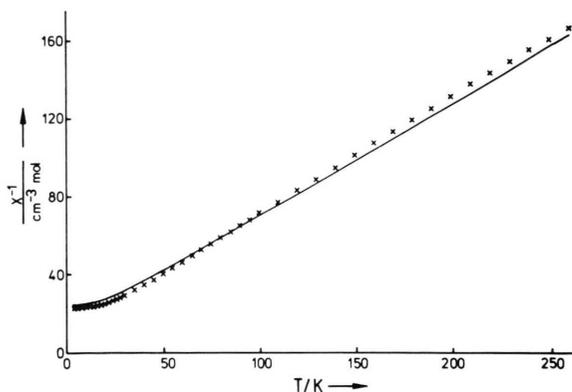


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PrCl}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (durchgezogene Linie: berechnete Werte).

Elektronenwechselwirkung und Spin-Bahn-Kopplung von [7], das Verhältnis e_σ/e_π von [2] übernommen. Der Wert für e_σ ergab sich, indem man e_σ -Werte aus früheren Arbeiten über Chloride [8] und

Hydrate [9] mit Pr^{3+} nahm, auf die hier vorliegenden mittleren Abstände $R_{\text{Pr-Cl}} = 287$ pm und $R_{\text{Pr-H}_2\text{O}} = 247$ pm mit R^{-7} korrigierte und schließlich entsprechend der Zusammensetzung des komplexen Anions $[\text{PrCl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ mittelte. Man erhielt $e_\sigma = 241 \text{ cm}^{-1}$. Die mit den so erhaltenen Parametern berechneten $1/\chi$ -Werte sind in Abb. 3 wiedergegeben. Die recht gute Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Suszeptibilitätswerten (vgl. Abb. 3) läßt schließen, daß magnetische Wechselwirkungen zwischen den Pr^{3+} -Ionen in der $[\text{PrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Kette schwach sind und hier bei den Modellrechnungen unberücksichtigt bleiben können.

Herrn Prof. Dr. R. Hoppe (Universität Gießen) und Herrn Dr. R. Kremer (MPI für Festkörperforschung Stuttgart) danken wir für die magnetischen Messungen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte finanzielle Unterstützung.

- [1] W. Urland und U. Schwanitz-Schüller, *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1399.
 [2] W. Urland, *Z. Naturforsch.* **40b**, 496 (1985).
 [3] W. Clegg, *Acta Crystallogr.* **A 37**, 22 (1981).
 [4] W. Urland, unveröffentlicht.

- [5] W. Urland, *Chem. Phys. Lett.* **46**, 457 (1977).
 [6] W. Urland, *Chem. Phys.* **14**, 393 (1976).
 [7] J. S. Margolis, *J. Chem. Phys.* **35**, 1367 (1961).
 [8] W. Urland, *Chem. Phys. Lett.* **53**, 296 (1978).
 [9] W. Urland, *Chem. Phys. Lett.* **62**, 525 (1979).