

Die Struktur des PrCl₃ bei verschiedenen Temperaturen

The Structure of PrCl₃ at Different Temperatures

Harald Gunsilius^a, Horst Borrmann^a, Bernhard Hettich^a, Reinhold Müller^a, Arndt Simon^a und Werner Urland^{b,*}

^a Stuttgart, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

^b Hannover, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Callinstraße 9, D-3000 Hannover

Herrn Prof. Dr. Albrecht Rabenau zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **42b**, 1369–1372 (1987); eingegangen am 22. Juli 1987

Structure, Low Temperature Investigations, Coordination Geometry, Lanthanide Trichlorides

Structural investigations on PrCl₃ were performed from room temperature down to 40 K (powder) and from room temperature down to 83 K (single crystal). Special interest was focussed on the changes of the coordination geometry of the Pr³⁺-ion.

Einleitung

Die Lanthanidtrichloride in der Reihe von LaCl₃ bis GdCl₃ (vermutlich auch TbCl₃ [1]) kristallisieren bei Standardbedingungen in der UCl₃-Struktur [2]. Einkristalldaten lagen bisher von LaCl₃, NdCl₃, EuCl₃ und GdCl₃ vor [3]. Als Grundlage für spektroskopische Untersuchungen benötigten wir genaue Strukturdaten des PrCl₃ bei verschiedenen Temperaturen. Für PrCl₃ waren bisher nur Gitterkonstanten aus Pulverdaten bei Raumtemperatur [2] bekannt. Kürzlich sind Gitterkonstanten und Lageparameter bei 293 K und 4,2 K an Pulvern mit Neutronenstreuung [4] und bei Raumtemperatur am Einkristall mit Röntgenbeugung [5] bestimmt worden. Wir ermittelten die Gitterkonstanten am Pulver von 298 K bis 40 K und die Lageparameter an einem Einkristall von 298 K bis 83 K.

Experimentelles

Die PrCl₃-Proben wurden über chemischen Transport mit Aluminiumchlorid dargestellt [6, 7]; Praseodymoxid (99,9%, Fa. Rare Earth Products Limited), Aluminium Band (p.A., Fa. Merck) und Chlor (99,8%, Fa. Messer-Griesheim, getrocknet über CaCl₂) wurden als Ausgangssubstanzen verwendet.

Zur Untersuchung der Pulverproben wurde das modifizierte Verfahren nach Guinier [8] und für die Tieftemperaturpulveruntersuchungen die in [9] beschriebene Technik z.T. unter Verwendung eines He-Durchflußkryostaten [10] benutzt. Als interner Standard wurde Si verwendet, wobei dessen Struk-

turdaten nach [11] und die thermische Ausdehnung nach [12] zugrundegelegt wurden. Für die Einkristalluntersuchung wurden die Kristalle in Röntgenkapillaren mit etwas Siliconfett unter Ar eingeschmolzen. Zur Bestimmung der Reflexintensitäten für die Strukturaufklärung und -verfeinerung wurden Einkristalle auf automatischen Vierkreisdiffraktometern (P2₁, Fa. Syntex; CAD4, Fa. Enraf-Nonius) vermessen. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL [13]*.

Ergebnisse und Diskussion

Die Gitterkonstanten bei verschiedenen Temperaturen sind in Tab. I und Abb. 1 dargestellt. Die in der Strukturverfeinerung eingesetzten Gitterkonstanten sind nach der in Abb. 1 angepaßten Geraden errechnet.

Tab. I. Gitterkonstanten von PrCl₃ bei verschiedenen Temperaturen aus Pulverdaten.

T [K]	a [pm]	c [pm]
40	739,01(11)	426,34(9)
60	739,12(9)	426,68(6)
89	739,58(3)	426,75(2)
132	739,98(2)	426,97(1)
171	740,51(2)	427,20(1)
209	740,85(3)	427,40(2)
252	741,55(2)	427,65(1)
298	742,20(2)	427,95(1)

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52637, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Urland.

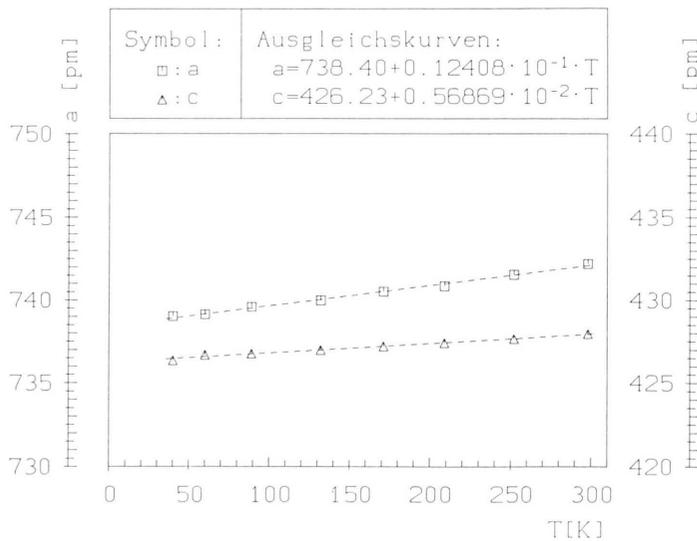


Abb. 1. Gitterkonstanten von PrCl_3 bei verschiedenen Temperaturen und Ausgleichsgerade (kleinste Fehlerquadrate).

Die Ergebnisse der Einkristalluntersuchungen sind in Tab. II und III zusammengefaßt. Zum Vergleich sind in Tab. IV Strukturdaten nach [4, 5] und [14] wiedergegeben.

Die Strukturverfeinerung konvergierte für alle Datensätze problemlos auf Zuverlässigkeitswerte $R \approx 0,02$. Lediglich der Datensatz bei 83 K führte zu einem unbefriedigend hohen R -Wert und, im Vergleich zu den übrigen Datensätzen, signifikant erhöhten Temperaturfaktoren. Die Probleme sind auf

mangelhafte Korrektur der Absorptionsfehler zurückzuführen.

Das Pr^{3+} im PrCl_3 ist von 9 Cl^- -Ionen in Form eines trigonalen, dreifach überdachten Prismas koordiniert (Abb. 2). Die jeweils äquivalenten Cl^- -Ionen werden im folgenden als äquatorial (3 $\text{Cl}_{\text{äq}}$) und apikal (6 Cl_{ap}) bezeichnet [15].

Die Bindung der apikalen Cl^- -Ionen zum Pr^{3+} schließt mit der 3-zähligen Achse den Winkel θ ein. In der Abb. 3 sind die aus den Strukturdaten errech-

Tab. II. Strukturuntersuchung von PrCl_3 bei verschiedenen Temperaturen.

	Meßtemperaturen [K]							
	83	113	143	171	201	232	260	298
Formel	PrCl_3							
Formelgewicht	246,46							
Raumgruppe	$\text{P}6_3/\text{m}$							
Z	2							
Dichte (röntg.) [g/cm^3]	4,05	4,05	4,04	4,03	4,03	4,02	4,02	4,01
Molvolumen [cm^3/mol]	60,84	60,93	61,01	61,09	61,18	61,28	61,35	61,45
$\mu(\text{MoK}\alpha_1)$ [cm^{-1}]	137,77	137,58	137,39	137,21	137,02	136,82	136,64	136,40
Wellenlänge [pm]	71,069							
Meßgerät	CAD 4 P2 ₁							
Meßbereich	$3^\circ < 2\theta < 65^\circ$							
Gemessene Reflexe	860	876	876	879	879	879	878	1575
Symmetrieunabhängig	275	276	276	278	278	278	276	278
Absorptionskorrektur	numerisch							
Verfeinerung	Startparameter nach [3], kleinste Fehlerquadrate							
Zahl der Parameter	10							
R_{aniso}	0,047	0,018	0,021	0,017	0,018	0,018	0,018	0,018
R_{w}	0,051	0,020	0,022	0,021	0,020	0,019	0,019	0,020

Tab. III. Strukturuntersuchung von PrCl₃ bei verschiedenen Temperaturen: Lageparameter und Temperaturfaktoren.

Temperatur [K]	Atom	x	y	z	U _{iso} [pm ²]	U ₁₁ [pm ²]	U ₂₂ [pm ²]	U ₃₃ [pm ²]	U ₁₂ [pm ²]	U ₁₃ [pm ²]	U ₂₃ [pm ²]
83	Pr	0,33333(0)	0,66667(0)	0,25000(0)	60(4)	52(5)	52(5)	75(5)	26(2)	0(0)	0(0)
	Cl	0,6985(3)	0,0863(2)	0,25000(0)	72(5)	63(8)	54(8)	87(8)	20(6)	0(0)	0(0)
113	Pr	0,33333(0)	0,66667(0)	0,25000(0)	37(2)	36(2)	36(2)	38(3)	18(1)	0(0)	0(0)
	Cl	0,6988(1)	0,0862(1)	0,25000(0)	48(3)	45(3)	37(3)	56(4)	15(2)	0(0)	0(0)
143	Pr	0,33333(0)	0,66667(0)	0,25000(0)	44(2)	42(2)	42(2)	48(3)	21(1)	0(0)	0(0)
	Cl	0,6988(1)	0,0865(1)	0,25000(0)	58(3)	50(3)	42(3)	74(4)	18(2)	0(0)	0(0)
171	Pr	0,33333(0)	0,66667(0)	0,25000(0)	54(2)	57(3)	57(3)	49(3)	28(1)	0(0)	0(0)
	Cl	0,6988(1)	0,0862(1)	0,25000(0)	69(3)	73(4)	62(4)	64(4)	22(3)	0(0)	0(0)
201	Pr	0,33333(0)	0,66667(0)	0,25000(0)	63(2)	66(2)	66(2)	57(3)	33(1)	0(0)	0(0)
	Cl	0,6988(1)	0,0863(1)	0,25000(0)	80(3)	81(3)	69(3)	79(4)	30(2)	0(0)	0(0)
232	Pr	0,33333(0)	0,66667(0)	0,25000(0)	71(2)	76(2)	76(2)	61(3)	38(1)	0(0)	0(0)
	Cl	0,69864(9)	0,08621(9)	0,25000(0)	91(3)	91(3)	80(3)	91(4)	36(2)	0(0)	0(0)
260	Pr	0,33333(0)	0,66667(0)	0,25000(0)	80(2)	85(2)	85(2)	70(3)	43(1)	0(0)	0(0)
	Cl	0,69844(9)	0,0862(1)	0,25000(0)	102(3)	105(3)	92(3)	101(4)	42(2)	0(0)	0(0)
298	Pr	0,33333(0)	0,66667(0)	0,25000(0)	88(2)	95(2)	95(2)	73(3)	48(1)	0(0)	0(0)
	Cl	0,6985(1)	0,0864(1)	0,25000(0)	112(3)	114(4)	92(4)	117(4)	42(3)	0(0)	0(0)

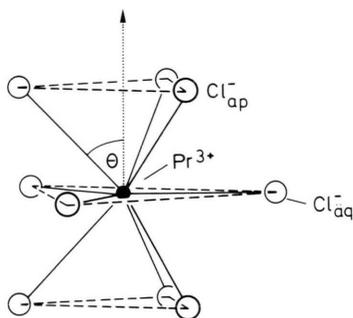


Abb. 2. 3-fach überdichtetes trigonales Prisma als Koordinationspolyeder des Pr-Atoms in der Struktur von PrCl₃.

Tab. IV. Gitterkonstanten und Lageparameter von PrCl₃ nach [4, 5, 14] (RT = Raumtemperatur).

T [K]	a [pm]	c [pm]	x _{Cl}	y _{Cl}	Zitat
4,2	739,95(8)	427,15(6)	0,6967(4)	0,0824(4)	[4]
293	741,64(3)	427,60(2)	0,6985(4)	0,0866(4)	[4]
RT	743,02(4)	428,89(4)	0,6984(1)	0,0864(1)	[5]
RT	742,2(5)	427,5(4)			[14]

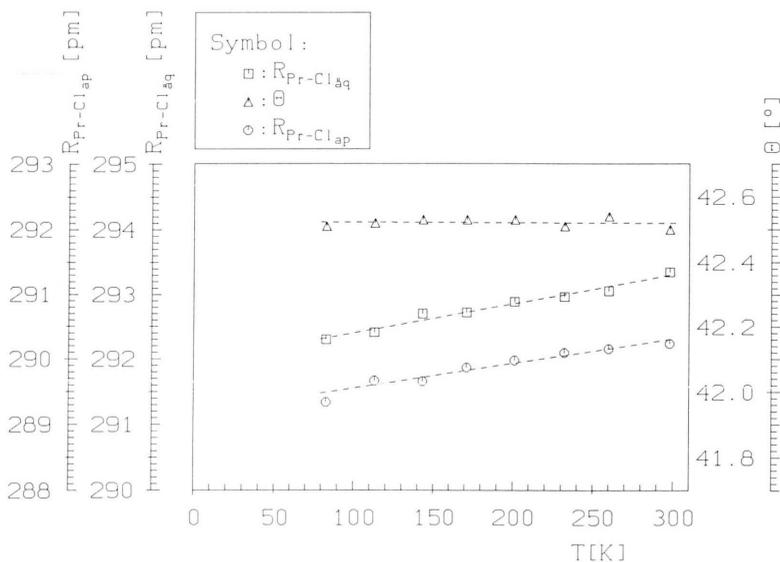


Abb. 3. Abstände $R_{Pr-Cl_{aq}}$, $R_{Pr-Cl_{ap}}$ und Winkel θ in PrCl₃.

neten Abstände $R_{\text{Pr}-\text{Cl}_{\text{äq}}}$, $R_{\text{Pr}-\text{Cl}_{\text{ap}}}$ und die Winkel Θ in Abhängigkeit von der Temperatur zusammen mit den nach kleinsten Fehlerquadraten angepaßten Geraden aufgetragen.

Aus der Ausgleichsgeraden für die Gitterkonstanten a und c errechnet man die thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\Delta a/a_{298\text{K}} \cdot \text{T}^{-1} = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ und $\Delta c/c_{298\text{K}} \cdot \text{T}^{-1} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Die Lageparameter ändern sich innerhalb der Standardabweichun-

gen praktisch nicht (Tab. III). Daraus ergibt sich, wie in Abb. 3 dargestellt, daß die äquatorialen und apikalen $\text{Pr}-\text{Cl}$ -Abstände $R_{\text{Pr}-\text{Cl}_{\text{äq}}}$ und $R_{\text{Pr}-\text{Cl}_{\text{ap}}}$ sich mit der Temperatur ungefähr im gleichen Ausmaß ändern. Für die strukturbezogene Diskussion der Spektren [1] ist der Befund wichtig, daß der Winkel Θ innerhalb der Meßgenauigkeit temperaturunabhängig ist.

-
- [1] H. Gunsilius, unveröffentlicht.
 [2] H. Bergmann (Herausg.): Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry; Sc, Y, La-Lu. Rare Earth Elements, Syst. No. 39, Part C4a, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1982).
 [3] B. Morosin, J. Chem. Phys. **49**, 3007 (1968).
 [4] B. Schmid, B. Hälg, A. Furrer, W. Urland und R. Kremer, vorgestellt auf der 31. jährlichen MMM Konferenz, 17.–20. November (1986) Baltimore.
 [5] G. Meyer und T. Schleid, unveröffentlicht.
 [6] G. N. Papatheodorou und G. H. Kucera: Inorg. Chem. **18**, 385 (1979).
 [7] H. Gunsilius, W. Urland und R. Kremer, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
 [8] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. **3**, 11 (1970).
 [9] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. **3**, 18 (1970).
 [10] R. Müller, Diplomarbeit, Stuttgart (1983).
 [11] P. Becker, P. Seyfried und H. Siebert, Z. Phys. **B48**, 17 (1982).
 [12] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor und T. Y. R. Lee, Thermophysical Properties of Matter, Vol. 13, New York/Washington (1977).
 [13] G. M. Sheldrick, SHELXTL, An Integrated System for Solving Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Göttingen (1983).
 [14] D. H. Templeton und C. H. Dauben, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5237 (1954).
 [15] H. P. Beck und E. Gladrow, Z. Anorg. Allg. Chem. **453**, 79 (1979).