

# $\text{CsPr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$ , ein caesiumarmes wasserfreies ternäres Caesium-Praseodym-Acetat

$\text{CsPr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$ ,

a Cesium Poor Anhydrous Ternary Cesium Praseodymium(III) Acetate

Adalbert Lossin und Gerd Meyer\*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover, Callinstraße 9,  
D-30167 Hannover

Z. Naturforsch. **48b**, 886–892 (1993); eingegangen am 8. März 1993

Cesium Praseodym Acetate, Synthesis, Crystal Structure

Single crystals of  $\text{CsPr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$  were obtained from an acetic acid solution of  $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  in a molar ratio of 4:1 at 120 °C. It crystallizes in the triclinic system,  $P\bar{1}$  (no. 2),  $Z = 2$ ,  $a = 1028.1(5)$ ,  $b = 1034.6(5)$ ,  $c = 1199.4(6)$  pm,  $\alpha = 84.82(2)$ ,  $\beta = 67.07(3)$ ,  $\gamma = 76.01(2)^\circ$ ,  $V_m = 343.3(3)$  cm<sup>3</sup>/mol,  $R = 0.031$ ,  $R_w = 0.027$ . The crystal structure contains infinite chains,  ${}^1_7[\text{Pr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ , running along the [110] direction. The chains are built up by bridging acetate ions coordinated to two crystallographically different  $\text{Pr}^{3+}$  ions which are both surrounded by 9 oxygen ligands. These chains are linked by "intercalated"  $\text{Cs}(\text{CH}_3\text{COO})$  to layers parallel (100).  $\text{Cs}^+$  has contacts to oxygen atoms of neighbouring layers, such that a three-dimensional network is formed.

## Einleitung

Binäre Lanthanid-Acetate sind in Form ihrer Hydrate,  $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 1, 1.5, 3, 4$ ) [1], seit geraumer Zeit bekannt. Charakteristisch für diese Verbindungen ist ihre thermische Unbeständigkeit: Schon ab 350 °C beginnt die Zersetzung, die letztlich zu den Oxiden,  $\text{M}_2\text{O}_3$ , führt. Ternäre Lanthanid-Acetate mit Alkalimetallen (Caesium) könnten unter ähnlichen Reaktionsbedingungen Precursoren für ternäre Lanthanid-Oxide wie  $\text{CsMO}_2$  oder  $\text{Cs}_2\text{MO}_3$  sein, die anders nur schwierig darzustellen sind [2]. Am thermischen Abbau von Nickel-Eisen-Acetat konnte gezeigt werden, daß diese Precursoren schon bei 300 °C in Ferrite wie  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  übergehen [3]. Im „System“ Caesium-Seltenerd-Acetat wurden zunächst caesiumreiche ternäre Praseodym-Acetate wie  $\text{Cs}_2(\text{H}_3\text{O})\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  und  $\text{Cs}_2\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_5$  [4] gewonnen. Im Gegensatz zu den Kristallstrukturen der Lanthanid-Acetat-Hydrate (Dimere, Ketten) ist ihre Struktur durch monomere Lanthanid-Einheiten gekennzeichnet. Aus ähnlichen Versuchen mit Lutetium- und Caesium-Acetat entstanden die Verbindungen  $\text{CsLu}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  und  $\text{Cs}_2\text{Lu}_3(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$  [5], die aus

Ketten-Fragmenten der  $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ -Struktur [6] aufgebaut sind. Auf der weiteren Suche nach einem Precursor für  $\text{CsPrO}_2$  erhielten wir  $\text{CsPr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$ , ein caesiumarmes Praseodym-Acetat.

## Experimentelles

Grüne, lattenförmige Kristalle von  $\text{CsPr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$  wurden beim langsamen Eindunsten einer essigsauren Lösung von  $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  im molaren Verhältnis 2:1 bei 100–120 °C erhalten. Außerdem kristallisiert  $\text{Cs}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  aus.  $\text{CsPr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$  kann aber auch ohne überschüssiges Caesiumacetat dargestellt werden: Man löst z. B. 500 mg  $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und 121,3 mg  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (molares Verhältnis 4:1) in 50 ml 30-proz. Essigsäure und läßt die Mutterlauge bei 120 °C (Sandbad) verdunsten. Aus Lösungen mit überschüssigem Caesiumacetat entsteht bei Raumtemperatur  $\text{Cs}_2(\text{H}_3\text{O})\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  [4].  $\text{CsPr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$  zieht bei längerem Lagern an Luft Feuchtigkeit an. Einige Einkristalle wurden daher unter trockenem Paraffin ausgewählt und in Markröhrchen eingeschmolzen. Ihre Qualität wurde mit Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen überprüft. Ein geeigneter Kristall wurde auf dem Vierkreisdiffraktometer vermessen, der erstellte Datensatz diente zur Strukturanalyse. Meß- und Lageparameter sowie äquivalente Temperaturfaktoren sind in Tab. I zusammengefaßt; Tab. II enthält Abstände, Winkel und Effektive Koordina-

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Meyer.

Tab. I. CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub>: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung\*.Gitterkonstanten [pm, Grad]; molares Volumen, V<sub>m</sub> [cm<sup>3</sup>/mol]; Vierkreis-Diffraktometerdaten:

$$\begin{array}{lll} a = 1028,1(5) & b = 1034,6(5) & c = 1199,4(6) \\ \alpha = 84,82(2) & \beta = 67,07(3) & \gamma = 76,01(2) \\ V_m = 343,3(3) & & \end{array}$$

Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: P $\bar{1}$  (Nr. 2); Z = 2Datensammlung: Vierkreis-Diffraktometer Siemens-Stoe AED2, Mo–K $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\lambda = 71,07$  pm,  $\omega$ -scan, Scangeschwindigkeit und -breite: variabel („learnt-profile“-Methode [7]),  $2 \leq 2\theta \leq 48^\circ$ ,  $F(000) = 738$ ,  $\mu = 58,34$  cm<sup>-1</sup>Datenkorrektur: Untergrund, Polarisations- und Lorentz-Faktoren, empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -scans für 20 Reflexe)Datenstatistik: 7178 Reflexe gemessen, davon 3562 symmetrieunabhängig;  $R_{\text{int}} = 0,028$ ; 3532 mit  $|F_o| \geq 2\sigma(F_o)$ Strukturbestimmung und -verfeinerung: Programme SHELXS-86 und SHELX-76 [8], Streufaktoren nach Cromer *et al.* [9], Pr: direkte Methoden; Cs, O, C: sukzessive Differenz-Fourier-Synthesen, „full-matrix least-squares“-Verfeinerung;  $R = 0,031$ ;  $R_w = 0,027$ ;  $w = 0,5536/(\sigma^2(F_o))$ 

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 400008, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Die Pulverdaten wurden dem International Centre for Diffraction Data, Newton Square, Pennsylvania, 19073-3273, USA, zur Aufnahme in den Powder Diffraction File übersandt.

Tab. I. (Fortsetzung). Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren U<sub>eq</sub> [pm<sup>2</sup>]: (Alle Teilchen besetzen die Lage 2a).

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
Pr1	0,43224(4)	0,44812(4)	0,68751(3)	219(2)
Pr2	0,39333(4)	0,08846(4)	0,86739(3)	222(1)
Cs	0,10170(5)	0,80293(5)	0,90253(5)	420(2)
O1	0,6402(5)	0,5047(4)	0,4996(4)	268(20)
O2	0,1998(5)	0,5857(5)	0,6718(4)	384(23)
C1	0,7625(8)	0,4339(7)	0,4397(6)	292(30)
C11	0,1318(9)	0,6254(10)	0,5001(8)	573(44)
O3	0,4786(5)	0,7335(4)	0,1739(4)	329(22)
O4	0,3894(6)	0,5562(5)	0,2132(5)	440(28)
C2	0,5829(8)	0,3437(7)	0,8525(6)	339(35)
C22	0,6109(12)	0,3205(9)	0,9681(8)	706(59)
O5	0,7413(5)	0,5235(4)	0,0979(4)	328(21)
O6	0,7750(6)	0,7190(4)	0,0077(4)	378(23)
C3	0,7948(8)	0,5949(7)	0,0077(6)	308(31)
C33	0,1075(9)	0,4787(8)	0,1123(7)	486(37)
O7	0,5839(6)	0,2554(4)	0,5636(4)	417(21)
O8	0,5532(6)	0,0609(5)	0,6576(4)	412(23)
C4	0,6045(8)	0,1322(7)	0,5665(6)	363(34)
C44	0,7038(11)	0,0579(8)	0,4470(7)	666(49)
O9	0,7080(5)	0,7282(4)	0,2685(4)	320(22)
O10	0,8316(5)	0,8817(5)	0,1864(4)	366(21)
C5	0,1894(8)	0,2203(7)	0,7439(6)	301(31)
C55	0,0954(9)	0,2734(8)	0,6754(7)	434(38)
O11	0,3750(5)	0,0207(5)	0,0973(4)	359(23)
O12	0,1942(5)	0,0045(5)	0,0503(4)	335(21)
C6	0,2464(8)	0,0074(7)	0,1274(6)	308(32)
C66	0,1555(10)	0,9953(11)	0,2602(7)	652(47)
O13	0,5826(5)	0,3220(4)	0,2685(4)	346(23)
O14	0,5931(5)	0,1344(4)	0,1893(4)	350(23)
C7	0,4795(8)	0,7620(6)	0,7459(6)	311(32)
C77	0,6411(9)	0,7411(8)	0,6874(8)	571(42)

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j [10].$$

tionszahlen, ECoN [11], für CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub>. Die isotypen Verbindungen CsM<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> (M = La, Ce) wurden hergestellt und durch Guinier-Aufnahmen (Guinier-Kamera, Fa. Huber, 621) charakterisiert. Ihre Gitterkonstanten und Winkel wurden mit dem Programm SOS [12] verfeinert, vgl. Tab. III. Zur Indizierung wurden die Einkristalldaten von CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> verwendet (LAZY-PULVERIX [13]). Die Thermolyse von CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> wurde mit Hilfe von Guinier-Simon-Aufnahmen [14] und DTA/TG-Messungen (Netzsch STA 429, Ar-Atmosphäre, Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min) untersucht.

## Ergebnisse und Diskussion

In der Kristallstruktur von CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> (triklin, P $\bar{1}$ ) verlaufen eindimensional-unendliche acetatverbrückte Praseodym-Ketten,  $\frac{1}{2}[\text{Pr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ , zickzackförmig in Richtung [101]. Die Ketten werden durch „eingelagertes“ Caesiumacetat verknüpft: Die an Cs<sup>+</sup> koordinierte Acetatgruppe bildet Brückenbindungen zu Pr<sup>3+</sup>-Ionen benachbarter Ketten aus, wodurch Schichten parallel (100) entstehen (Abb. 1). Weitere Kontakte Cs–O sorgen für eine Verbindung zwischen den Schichten in Richtung [100]. Die Ketten werden von zwei kristallographisch unterschiedlichen Pr<sup>3+</sup> (Pr1, Pr2) als Zentralteilchen aufgebaut, die bezüglich ihrer Koordinationssphären sehr ähnlich sind: Beide

Abstände				Tab. II. Internukleare Abstände [pm], Winkel [Grad] und Effektive Koordinationszahlen, ECoN [11] für CsPr <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>7</sub> .
Pr 1–O 7	241,7(5)	Pr 2–O 8	240,7(5)	
Pr 1–O 13	243,9(5)	Pr 2–O 14	241,9(5)	
Pr 1–O 9	248,8(7)	Pr 2–O 3	242,3(6)	
Pr 1–O 5	249,0(5)	Pr 2–O 6	246,2(5)	
Pr 1–O 2	253,6(8)	Pr 2–O 11	255,5(8)	
Pr 1–O 4	253,7(9)	Pr 2–O 10	257,6(9)	
Pr 1–O 1	257,0(6)	Pr 2–O 12	260,3(6)	
Pr 1–O 1	259,9(6)	Pr 2–O 9	267,3(6)	
Pr 1–O 3	263,1(5)	Pr 2–O 11	272,7(5)	
$\bar{d}(\text{Pr 1–O})$	252,3 (C.N. 9)	$\bar{d}(\text{Pr 2–O})$	253,8 (C.N. 9)	
ECoN(Pr 1) = 8,7		ECoN(Pr 2) = 8,3		
Cs–O 12	307,8(7)	Pr 1–Pr 1	427,71(5)	
Cs–O 14	310,5(8)	Pr 1–Pr 2	415,43(6)	
Cs–O 13	311,1(7)	Pr 2–Pr 2	455,24(7)	
Cs–O 12	336,7(7)			
Cs–O 5	337,2(5)	Pr 1–Cs	453,03(7)	
Cs–O 6	339,7(8)	Pr 2–Cs	457,89(9)	
Cs–O 2	340,3(5)			
Cs–O 10	346,5(6)			
Cs–O 10	348,4(5)			
$\bar{d}(\text{Cs–O})$	330,9 (C.N. 9)			
ECoN(Cs) = 8,7				
C 1–O 1	125,6(11)			
C 1–O 2	126,0(9)	C 1–C 11	151,3(17)	
C 2–O 3	126,0(13)			
C 2–O 4	126,3(9)	C 2–C 22	150,9(15)	
C 3–O 5	126,7(9)			
C 3–O 6	125,0(8)	C 3–C 33	153,7(10)	
C 4–O 7	123,9(8)			
C 4–O 8	126,9(9)	C 4–C 44	153,9(11)	
C 5–O 9	124,7(14)			
C 5–O 10	129,2(8)	C 5–C 55	148,0(16)	
C 6–O 11	126,6(15)			
C 6–O 12	124,2(13)	C 6–C 66	151,3(11)	
C 7–O 13	125,4(12)			
C 7–O 14	127,3(8)	C 7–C 77	149,8(18)	
Winkel				
Pr 2–Pr 1–Pr 1	132,57(1)	Pr 1–Pr 2–Pr 2	125,28(2)	
O 1–C 1–O 2	120,5(10)			
O 1–C 1–C 11	120,4(7)	O 2–C 1–C 11	119,1(9)	
O 3–C 2–O 4	119,5(9)			
O 3–C 2–C 22	118,9(8)	O 4–C 2–C 22	121,4(10)	
O 5–C 3–O 6	126,0(6)			
O 5–C 3–C 33	116,6(6)	O 6–C 3–C 33	117,4(6)	
O 7–C 4–O 8	127,0(7)			
O 7–C 4–C 44	116,5(7)	O 8–C 4–C 44	116,6(6)	
O 9–C 5–O 10	119,7(9)			
O 9–C 5–C 55	119,8(7)	O 10–C 5–C 55	120,4(10)	
O 11–C 6–O 12	121,4(7)			
O 11–C 6–C 66	118,8(10)	O 12–C 6–C 66	119,8(11)	
O 13–C 7–O 14	120,8(10)			
O 13–C 7–C 77	120,2(7)	O 14–C 7–C 77	118,9(9)	

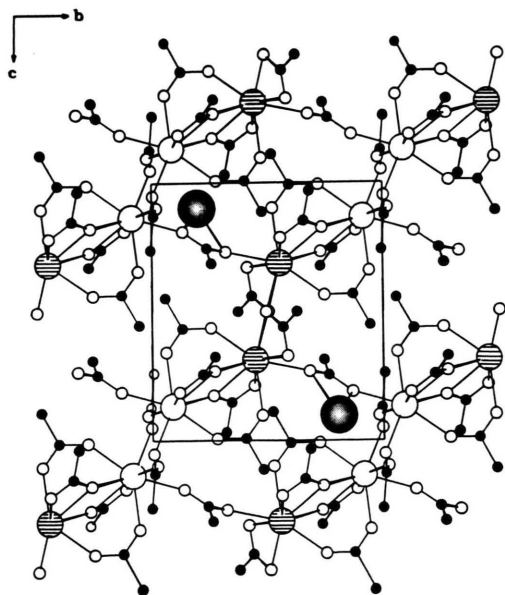
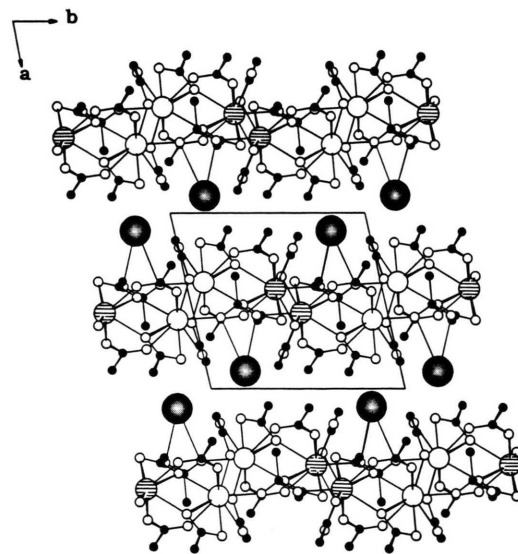
Tab. III. Gitterkonstanten [pm, Grad] und molare Volumina, V<sub>m</sub> [cm<sup>3</sup>/mol], der ternären Acetate CsM<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> (triklin, P $\bar{1}$ , Z = 2).

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	V <sub>m</sub>
La	1033,6(8)	1038,0(7)	1188,5(7)	84,54(6)	67,27(6)	76,11(7)	343,8(3)
Ce	1032,5(6)	1034,2(7)	1190,0(6)	84,69(6)	67,29(4)	76,08(5)	342,6(3)
Pr	1026,8(9)	1034,3(8)	1192,9(8)	84,80(7)	67,07(6)	75,95(8)	340,9(4)

haben neun Sauerstoffatome als nächste Nachbarn, die mittleren Abstände,  $\bar{d}(\text{Pr1}-\text{O}) = 252$  bzw.  $\bar{d}(\text{Pr2}-\text{O}) = 254$  pm, sind nahezu gleich lang. In Kettenrichtung sind die kristallographisch äquivalenten Lanthanid-Ionen in Form zentrosymmetrischer Paare abwechselnd angeordnet. Dies hat unterschiedliche Abstände Pr-Pr entlang der Kette zur Folge:  $d(\text{Pr1}-\text{Pr1}) = 428$  pm,  $d(\text{Pr2}-\text{Pr2}) = 455$  pm,  $d(\text{Pr1}-\text{Pr2}) = 415$  pm. Aufgebaut werden die Ketten durch Acetationen unterschiedlicher Koordinationsmuster: So findet man dreizählig-überbrückende („tridentate bridging“) [15] Acetationen, wie z. B. {O1, O2, C1, C11}, die an Pr1 zweizählig angreifen und zusätzlich mit O1 zum benachbarten Zentralatom (Pr1) überbrücken. Zweizählig-überbrückende („Z,Z-type bidentate bridging“) Acetationen, wie z. B. {O5, O6, C3, C33} (Abb. 2), wirken nur als Brück-

kenglieder zwischen Pr1 und Pr2. Solche, die nur zweizählig chelatisierend an Pr<sup>3+</sup> angreifen, also keine Brückenliganden sind, gibt es in CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> nicht. Sowohl an Pr1 als auch an Pr2 koordinieren je zwei „tridentate bridging“-Acetatgruppen, wovon eine zwei äquivalente Pr<sup>3+</sup>-Ionen zu zentrosymmetrischen Dimeren verknüpft. Die zweite dreizählige Acetatgruppe verbindet Pr1 und Pr2 über ein gemeinsames Sauerstoffatom.

Insgesamt findet man folgendes Verknüpfungsschema in den Ketten: Benachbarte gleichartige Pr<sup>3+</sup>-Ionen werden von zwei Acetationen verknüpft, während zwischen Pr1 und Pr2 zusätzlich noch zwei weitere Acetatbrücken vorhanden sind. Die Abstände Pr-Pr spiegeln dies wieder: Am nächsten kommen sich Pr1 und Pr2 (415 pm), zwischen ihnen gibt es vier „Bindungen“, deutlich grö-

Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> auf (100).Abb. 2. Ausschnitt aus einer eindimensional-unendlichen Kette,  $\frac{1}{2}[\text{Pr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  in CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub>.

Bere Abstände liegen zwischen Pr 1 und Pr 1 bzw. Pr 2 und Pr 2 vor (Tab. II), die nur zweifach verbunden sind.

Auch die Abstände C–O und Winkel O–C–O innerhalb der Acetationen geben Aufschluß über deren Koordinationsverhalten: Acetatgruppen vom „Z,Z bidentate bridging“-Typ zeichnen sich durch annähernd gleich lange Bindungen Pr–O und auch C–O sowie einen großen Winkel O–C–O aus. So findet man z. B. für die Acetatgruppe {O5, O6, C3, C33} Abstände Pr–O von 249 und 246 pm, 125 und 127 pm für die Bindung C–O, wobei der Winkel O5–C3–O6 mit 126° gegenüber dem idealen sp<sup>2</sup>-Winkel (120°) deutlich aufgeweitet ist. Diese leichten „Verzerrungen“ sind schon von den Kristallstrukturen der Lanthanid-Acetat-Monohydrate, M(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O [1a], und auch der wasserfreien Lanthanid-Acetate mit Kettenstruktur [6] bekannt. Demgegenüber ist für die „tridentate bridging“-Acetatgruppe die Bindung Pr–O vom zentralen Pr<sup>3+</sup>-Ion zum zweifach angreifenden Sauerstoffatom länger als zum einfach koordinierten derselben Acetatgruppe und zur „Brückenbindung“ charakteristisch, wie Tab. II und der Vergleich mit der Kristallstruktur von Pr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·1,5H<sub>2</sub>O [1b] zeigt. Die größten Unterschiede diesbezüglich weist hier die an Pr 2 gebundene Acetatgruppe {O11, O12, C6, C66} auf: hier ist der Abstand Pr2–O11 um 13 pm länger als der Abstand Pr2–O12, während die „Brückenbindung“ Pr2–O11 mit 256 pm die kürzeste ist.

Zwischen den unendlichen Praseodymacetatketten,  $\frac{1}{\infty}$ [Pr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>], ist Cs(CH<sub>3</sub>COO) „eingelagert“.

Das Acetation {O13, O14, C7, C77} ist chelatförmig an Cs<sup>+</sup> gebunden und unterhält zusätzlich recht kurze Bindungen zu Pr 1 und Pr 2 benachbarter Ketten, Pr 1–O13: 244 pm, Pr 2–O14: 242 pm. Man kann es als „tetradentate double bridging“ [16] bezeichnen. Auf diese Weise entstehen leicht gewellte Schichten der Zusammensetzung [CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub>] parallel (100). Weitere sieben Kontakte hat Cs<sup>+</sup> zu Sauerstoffatomen, die zu an Pr<sup>3+</sup> koordinierten Acetationen gehören, so daß es insgesamt neun nächste Sauerstoffnachbarn mit unregelmäßiger Umgebung hat (Abb. 3). Der mittlere Abstand  $\bar{d}(\text{Cs}-\text{O}) = 331$  pm ist im Vergleich zu jenem in Caesiumacetat [17] ( $\bar{d}(\text{Cs}-\text{O}) =$

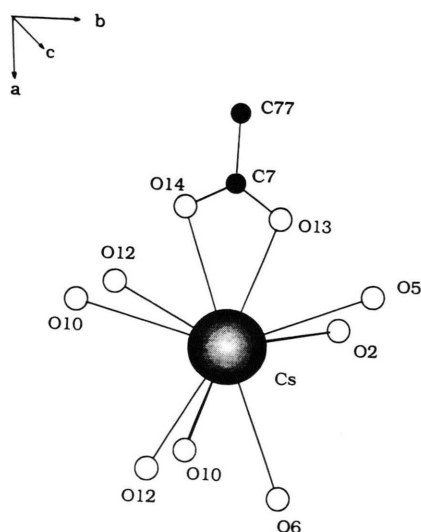


Abb. 3. Die Koordinationssphäre um Cs<sup>+</sup> in CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub>.

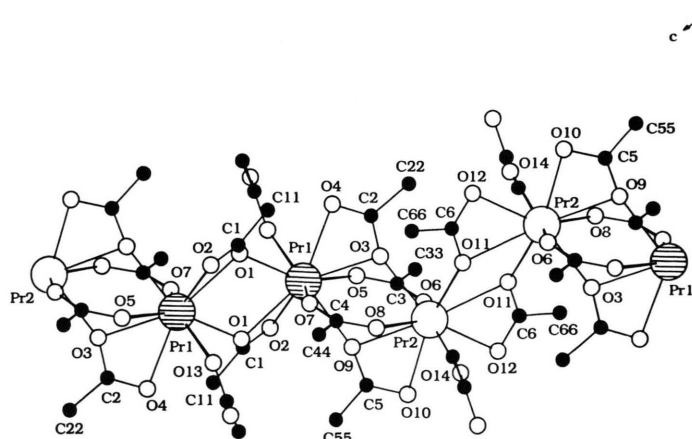


Abb. 4. Projektion der Kristallstruktur von CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> auf (001); Verknüpfung der Schichten.

322 pm) zwar um 9 pm länger, jedoch ist Cs<sup>+</sup> dort auch nur von acht Sauerstoffatomen umgeben. Die Projektion der Kristallstruktur auf (001) zeigt, daß die Caesiumionen auf der Ober- und Unterseite der Schichten angeordnet sind und gewissermaßen Zwischenschichten bilden (Abb. 4). Die genaue Betrachtung der Kontakte Cs–O ergibt dann auch, daß Cs<sup>+</sup> die Ketten nicht nur zu Schichten verknüpft, sondern gleichzeitig Brücken zwischen den Schichten bildet. Das Ergebnis ist eine Struktur, in der die Kationen dreidimensional über Sauerstoffbrücken verknüpft sind, was für eine hohe „Stabilität“ von CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> sorgt.

Die Anordnung der Lanthanidkationen zu acetatverbrückten unendlichen Ketten war bisher bei den ternären Lanthanid-Acetat mit Alkalimetallen (K, Cs) unbekannt. Hingegen sind Kettenstrukturen bei den Lanthanid-Acetat-Monohydraten [1a], verschiedenen Acetat-Halogenid-Hydraten [18] und den wasserfreien Acetaten der Lanthanide gut bekannt. Das hier für CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> beschriebene Verknüpfungsschema tritt jedoch in keiner der bekannten Verbindungen auf. Aber es besteht eine enge Verwandtschaft mit den Monohydraten: Dort sind alle M<sup>3+</sup>-Ionen äquivalent und über zwei „tridentate bridging“- und eine „Z,Z-type bridging bidentate“-Acetatgruppe verbunden. Die Kationen sind neunfach von Sauerstoff umgeben, wobei ein Wassermolekül zur ersten Koordinationssphäre gehört. Die mittleren Abstände  $\bar{d}(\text{Pr}-\text{O})$  sind mit 252 pm (Monohydrat) und 252 bzw. 254 pm in CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> nahezu gleich lang. Die Pr<sup>3+</sup>-Ionen sind im Monohydrat 422 pm voneinander entfernt, hier hingegen durch die unterschiedliche Verbrückung teilweise aufeinander zu, teilweise voneinander weggerückt.

Ausgehend von Pr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O kann man sich die Bildung von CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> als Austausch des Hydratwassermoleküls gegen ein Acetatsauerstoffatom in der Koordinationssphäre von Pr<sup>3+</sup> vorstellen. Um den nötigen Raum für die Cs<sup>+</sup>-Ionen zu schaffen, mußte sich die Hälfte der zweizählig-überbrückenden Acetatgruppen umorientieren und die Ketten werden stärker gewinkelt (Pr1–Pr2–Pr2: 125,3°, Pr2–Pr1–Pr1: 132,6°,

im Vergleich zu Pr–Pr–Pr = 141,8° im Monohydrat), was zu unterschiedlich langen Abständen Pr–Pr führt. Die Bildung der neuen Verbindung scheint energetisch von Vorteil zu sein, da die van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ketten im Monohydrat zugunsten von Kation-Sauerstoff-Kontakten aufgegeben werden können. Das Stabilitätsgebiet der Verbindungen CsM<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> ist eng mit dem Vorkommen der Lanthanid-Acetat-Monohydrate, die nur mit Lanthan bis Neodym bekannt sind, verbunden: Bisher konnten lediglich isotype Acetate CsM<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> mit Lanthan und Cer dargestellt werden, vgl. Tab. III.

Ein Strukturvergleich von CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> mit den übrigen bekannten Caesium-Praseodym-Acetat ist nur bedingt möglich. Im Gegensatz zu CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> findet man dort monomere Pr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>-Einheiten, die von Cs(CH<sub>3</sub>COO) zu Schichten oder Ketten verbunden werden. Allerdings ist Pr<sup>3+</sup> auch dort von neun Sauerstoffatomen umgeben, die mittleren Abstände  $\bar{d}(\text{Pr}-\text{O})$  betragen 253 bzw. 254 pm. Wie die Röntgenstrukturanalyse im Falle von CsLu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> und Cs<sub>2</sub>Lu<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>10</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O) gezeigt hat, werden die ternären Lanthanid-Acetate mit abnehmendem Gehalt an Alkalimetall der Struktur des binären Acetates immer ähnlicher. Dementsprechend sollte CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> besser mit Pr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> vergleichbar sein als mit den alkalimetallreichen Verbindungen.

Die Thermolyse von CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub> setzt bei 285 °C ein. Im Temperaturintervall zwischen 300 und 540 °C wird das ternäre Acetat zu Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. PrO<sub>2-x</sub> (je nach Reaktionsführung unter Schutzgas, Ar, bzw. an Luft) abgebaut, wie die Simon-Aufnahme zeigt. Die große Bildungsenthalpie von Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> scheint die Bildung von ternären Oxiden nicht zuzulassen, wie auch schon Untersuchungen an den übrigen ternären Caesium-Lanthanid-Acetat ergaben.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, für wertvolle Unterstützung.

- [1] a) S. Ganapathy, V. P. Chacko, R. G. Bryant und M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3159 (1986);  
b) A. Lossin und G. Meyer, *Z. Naturforsch.* **47b**, 1602 (1992);  
c) M. C. Favas, D. L. Kepert, B. W. Skelton und A. H. White, *J. Chem. Soc.* **1980**, 454;  
d) J. W. Bats, R. Kalus und H. Fuess, *Acta Crystallogr.* **B35**, 1225 (1979);  
e) F. Ribot, P. Toledano und C. Sanchez, *Inorg. Chim. Acta* **185**, 239 (1991).
- [2] a) R. Hoppe und H. Brunn, *Rev. Chim. Min.* **13**, 41 (1976);  
b) H. Brunn und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **433**, 189 (1977).
- [3] H. Langbein und P. Eichhorn, *J. Therm. Anal.* **37**, 993 (1991).
- [4] A. Lossin und G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [5] A. Lossin und G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] A. Lossin und G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [7] W. Clegg, *Acta Crystallogr.* **A37**, 22 (1981).
- [8] G. M. Sheldrick, Programm SHELX-76, Cambridge (U. K.) (1976); Programm SHELXS-86, Göttingen (1986).
- [9] a) D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968);  
b) D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [10] R. X. Fischer und E. Tillmanns, *Acta Crystallogr.* **C44**, 775 (1988).
- [11] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **150**, 23 (1979).
- [12] J. Soose und G. Meyer, SOS, Programme zur Auswertung von Guinier-Aufnahmen, Universität Gießen, 1980.
- [13] K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthe, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 73 (1977).
- [14] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **3**, 11 (1970).
- [15] A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki und Y. Koizumi, *Coord. Chem. Rev.* **92**, 29 (1988).
- [16] Th. Schleid, A. Lossin und G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **598/599**, 299 (1991).
- [17] A. Lossin und G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [18] A. Lossin und G. Meyer, *J. Less-Comm. Met.* **175**, 301 (1991).