

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 844–845

## Struktur der hexagonalen Modifikation von Lanthan(III) trichlorid trihydrat

GERT REUTER UND GERLINDE FRENZEN

*FB 19 Anorganische Chemie, Universität Gh Kassel, Heinrich-Plett-Str.40, 34109 Kassel, Deutschland*

(Eingegangen am 27. August 1993; angenommen am 10. November 1993)

### Abstract

The crystal structure of the title compound (LaCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) in its hexagonal modification has been determined from 141 independent observed reflections. Each unit cell consists of one formula unit of LaCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, forming straight chains along [001]. The parallel chains create a structure with alternating Cl<sup>-</sup> and La<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O layers in the [001] direction. The coordination geometry of the La<sup>3+</sup> cation can be described as a trigonal prism of bridging Cl<sup>-</sup> anions with terminal water molecules capping each rectangular face of the prism. The coordination number of the La<sup>3+</sup> cation is nine.

### Kommentar

Der thermische Hydratabbau von LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, dem bei Raumtemperatur unter Normalbedingungen vorliegenden Hydrat des Lanthantrichlorids, war Gegenstand verschiedener Untersuchungen mittels Thermogravimetrie, z.B. Wendtlandt (1957) und Hässler & Matthes (1965). Die folgenden Abbauprodukte wurden gefunden: Die Bildung eines LaCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O erfolgt direkt aus dem Heptahydrat. Diese Verbindung zersetzt sich bei weiterer Temperaturerhöhung unter Abgabe von zwei Wassermolekülen zum LaCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, welches seinerseits zum wasserfreien Lanthanchlorid dehydratisiert.

Eigene Untersuchungen zeigten, daß LaCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, dessen Existenzbereich zwischen 320 und 350 K liegt, dimorph ist. Pulvergoniometeraufnahmen einer orthorhombischen Modifikation, von der keine Einkristalle erhalten werden konnten, wurden von Reuter, Fink & Seifert (1994) analog CeCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O indiziert und so die Gitterkonstanten bestimmt. Die Koordinationszahl des La<sup>3+</sup> ist in dieser Struktur acht. Diese Modifikation konnte nicht rein dargestellt werden, sondern war immer mehr oder weniger mit einer weiteren Phase vergesellschaftet. Die geringsten Verunreinigungen mit der anderen Phase wurden durch Entwässern des Heptahydrates bei 320 K im Exsikkator über Silikagel erhalten. Eine unveröffentlichte Rietveld-Analyse der zweiten Modifikation führte zu der hexagonalen Raumgruppe *P6̄2m* (Fink, 1992). Ein Ausschnitt aus der Schichtstruktur der hexagonalen Struktur

ist in Fig. 1 dargestellt. In dieser Struktur hat Lanthan die Koordinationszahl neun.

Das Heptahydrat kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P1* (Bakakin, Klevstova & Soloveva, 1974), und das wasserfreie LaCl<sub>3</sub> liegt im UCl<sub>3</sub>-Typ (hexagonal, *P6<sub>3</sub>/m*) vor (Morosin, 1968). Die Koordinationszahl des La<sup>3+</sup>-Kations ist in beiden Verbindungen wie in der hexagonalen Modifikation des Trihydrates neun.

Beim direkten Vergleich der beiden Modifikationen des LaCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O zeigt sich, daß es sich bei der orthorhombischen Form um über Cl<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-Kanten verknüpfte, gewinkelte Polyederketten handelt, während in der hexagonalen Modifikation flächenverknüpfte linear gestreckte Ketten aus dreifach überkappten Prismen vorliegen.

Der Abstand der verbrückenden Chloridionen zum LaCl<sup>3+</sup> ist in der hexagonalen Struktur mit 2,980 (2) Å (×6) im Mittel um 0,045 Å größer als in der orthorhombischen Form mit 2,93 (1) (×2) und 2,94 (1) Å (×2). Auch der Sauerstoff-Lanthan Abstand ist im gewichteten Mittel 0,053 Å größer [2,51 (1) Å (×3) in der hexagonalen Modifikation gegenüber 2,48 (1) und 2,44 (1) Å (×2) in der orthorhombischen]. Diese Änderungen der Bindungslängen entsprechen in etwa der Zunahme des effektiven Ionenradius des La<sup>3+</sup> nach Shannon (1976) von Koordinationszahlen acht mit 1,160 nach 1,215 Å (CN neun).

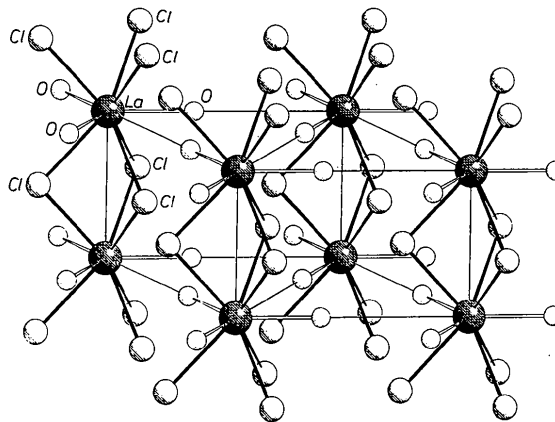


Fig. 1. Elementarzelle von LaCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O.

### Experimentelles

Einkristalle der hexagonalen Modifikation des LaCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O wurden durch Einengen einer gesättigten Lösung von La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fa. Roth, für Atomabsorptionsspektroskopie) in Salzsäure (isotherm destilliert) bei 333,5 K bis zur Kristallbildung erhalten. Der Kristallbrei wurde in vorgeheizten Glasfritten unter Schutzgas (Argon) abgesaugt und mit getrocknetem Diethylether gewaschen. Das Abfüllen eines geeigneten Kristalliten erfolgte unter Silikonöl als Sperrflüssigkeit.

### Kristalldaten

LaCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O  
M<sub>r</sub> = 299,31

Mo K $\alpha$  Strahlung  
 $\lambda$  = 0,71073 Å

Hexagonal

 $P\bar{6}2m$  $a = 6,878 (1) \text{ \AA}$  $c = 4,417 (1) \text{ \AA}$  $V = 180,96 (6) \text{ \AA}^3$  $Z = 1$  $D_x = 2,747 \text{ Mg m}^{-3}$ 

Gitterparameter aus 25 Reflexen

 $\theta = 5-25^\circ$  $\mu = 6,927 \text{ mm}^{-1}$  $T = 293 (2) \text{ K}$  $0,78 \times 0,28 \times 0,14 \text{ mm}$ 

Farblos

Die Liste der Strukturfaktoren, anisotropen Verschiebungsfaktoren, und vollständigen geometrischen Daten sind bei dem IUCr (Aktenzeichen: SE1038) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

**Datensammlung**

Enraf-Nonius CAD-4

Diffraktometer

 $\omega$ -Abtastung

Absorptionskorrektur:

numerisch, *SHELX76*

(Sheldrick, 1976)

 $T_{\min} = 0,12, T_{\max} = 0,39$ 

1252 gemessene Reflexe

141 unabhängige Reflexe

141 beobachtete Reflexe

 $[I > 2\sigma(I)]$ **Verfeinerung**Verfeinerung auf  $F^2$  $R(F) = 0,0222$  $wR(F^2) = 0,0677$  $S = 1,352$ 

141 Reflexe

11 Parameter

Berechnetes Wichtungsschema

 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0388P)^2]$ mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,013$  $R_{\text{int}} = 0,109$  $\theta_{\max} = 24,90^\circ$  $h = -8 \rightarrow 8$  $k = -8 \rightarrow 8$  $l = -5 \rightarrow 5$ 

2 Kontrollreflexe

gemessen nach je 250

Reflexen

Häufigkeit: 120 min

 $\Delta\rho_{\max} = 0,626 \text{ e \AA}^{-3}$  $\Delta\rho_{\min} = -0,813 \text{ e \AA}^{-3}$ 

Extinktionskorrektur: nein

Atomformfaktoren aus *International Tables for Crystallography* (1992), Bd. C, Tabelle 4.2.6.8 und 6.1.1.4)**Literatur**Bakakin, V. V., Klevstova, R. F. & Soloveva, L. P. (1974). *J. Struct. Chem. (USSR)*, **15**, 723-732.Enraf-Nonius (1992). *CAD-4 Software*. Enraf-Nonius, Delft, die Niederlande.

Fink, H. (1992). Unveröffentlicht.

Hässler, G. & Matthes, F. (1965). *J. Less-Common Met.* pp. 133-151.Harms, K. (1993). *XCAD4PC. Programm zur Aufbereitung von Diffraktometerdaten mit Lp-Korrektur*. Univ. Marburg, Deutschland.Keller, E. (1993). *SCHAKAL92. Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen*. Univ. Freiburg, Deutschland.Morosin, B. (1968). *J. Chem. Phys.* **46**, 3007-3012.Reuter, G., Fink, H. & Seifert, H. J. (1994). *Z. Anorg. Allg. Chem.* Im Druck.Shannon, R. B. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751-763.Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. Cambridge, England.Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*. Univ. Göttingen, Deutschland.Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*. Univ. Göttingen, Deutschland.Wendlandt, W. W. (1957). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5**, 118-122.*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 845-847Tabelle 1. *Fractionelle Atomkoordinaten und isotrope Äquivalente der Verschiebungsfaktoren ( $\text{\AA}^2$ )*

$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
La	0	0	0	0,0146 (4)
Cl	0,2910 (5)	x	1/2	0,0326 (9)
O	0,365 (2)	0	0	0,055 (5)

Tabelle 2. *Geometrische Parameter ( $\text{\AA}, ^\circ$ )*

La—O	2,51 (1)	La—Cl	2,980 (2)
O <sup>i</sup> —La—O	120,0	Cl—La—Cl <sup>iv</sup>	71,11 (8)
O <sup>ii</sup> —La—Cl	132,18 (5)	Cl—La—Cl <sup>v</sup>	95,64 (10)
O—La—Cl	70,38 (2)	La—Cl—La <sup>vi</sup>	95,64 (10)
Cl—La—Cl <sup>iii</sup>	140,77 (4)		

Symmetriebezeichnungen: (i) y, x, z; (ii) -x, -x + y, z; (iii) -x, -x + y, z - 1; (iv) -y, x - y, z; (v) x, y, z - 1; (vi) x, y, 1 + z.

Datensammlung: *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1992).

Gitterverfeinerung: *CELDIM* (Enraf-Nonius, 1992). Datenreduktion: *XCAD4PC* (Harms, 1993). Lösung der Struktur mit Programm: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Verfeinerung der Struktur mit Programm: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Zeichenprogramm: *SCHAKAL92* (Keller, 1993). Programme zur Berechnung der geometrischen Daten und zur Erstellung der Tabellen: *SHELXL93*.

G. Reuter dankt für ein Stipendium der 'Otto-Braun-Stiftung'.

**Tetraammineplatinum(II) Hexachlorostannate(IV), [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][SnCl<sub>6</sub>]**

EMMANUEL GARNIER

Laboratoire de Chimie Théorique, URA CNRS 350, Université de Poitiers, 40, Avenue du Recteur Pineau, F-86022 Poitiers CEDEX, France

ABDESSAMAD EL MOUAHID AND JURAJ ČERNÁK†

Laboratoire de Chimie Minérale, URA CNRS 350, Université de Poitiers, 40, Avenue du Recteur Pineau, F-86022 Poitiers CEDEX, France

(Received 3 June 1993; accepted 28 October 1993)

**Abstract**

A crystal of the title complex is built up from square [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> cations and octahedral SnCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> anions. In the pseudo-cubic unit cell, the complex ions occupy the positions of the NaCl structure type. As well as coulombic forces, packing involves weak

† On leave from the Department of Inorganic Chemistry, P. J. Šafárik University, Košice, Slovakia.