

Ein neues Oxopraseodymat(IV): $\text{Li}_2\text{PrO}_3^{*,1}$

VON REINHOLD WOLF UND RUDOLF HOPPE

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Justus Liebig
Universität, Giessen, Bundesrepublik Deutschland*

Received December 1, 1986

Erstmals dargestellt wurde Li_2PrO_3 aus Li_2O_2 und Pr_6O_{11} (Li:Pr = 2,2:1, Au-Rohr—Einkristalle: 770°C, 35 d; Pulver: 700°C, 6 d). Die je nach Habitus blaßgelben bis tiefbraunen, gegen Luft wenig empfindlichen Einkristalle kristallisieren in der Raumgruppe *C mmm* ($Z = 2$) mit $a = 957,37(10)$, $b = 445,30(4)$, $c = 349,44(3)$ pm. Nach der Strukturaufklärung (PW 1100, $\text{MoK}\alpha$, $R = 1,78\%$, $R_w = 1,70\%$ für 147 $I_o(hkl)$) liegt ein neuer Strukturtyp vor, mit C.N. = 5 für Li^+ (trigonale Bipyramide) sowie sechseckigen Kanälen, welche die Struktur parallel [010] durchziehen. MAPLE (Li_2PrO_3) stimmt mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Oxide gut überein ($\Delta = -0,6\%$). © 1987 Academic Press, Inc.

For the first time Li_2PrO_3 has been prepared by heating Li_2O_2 and “ Pr_6O_{11} ” (Li:Pr = 2.2:1, sealed Au tube—770°C, 35 days: single crystals; 700°C, 6 days: powder). The single crystals, which according to their shape are either pale yellow or dark brown, crystallize in space group *C mmm* ($Z = 2$) with $a = 957.37(10)$, $b = 445.30(4)$, $c = 349.44(3)$ pm. The structure determination (four-circle diffractometer PW 1100, $\text{MoK}\alpha$, $R = 1.78\%$, $R_w = 1.70\%$ for 147 unique reflections) reveals a new type of structure whose characteristic elements are C.N. = 5 for Li^+ (trigonal bipyramidal) and hexagonal channels along [010]. The Madelung part of lattice energy (MAPLE) of Li_2PrO_3 is equal to the sum of the binary oxides ($\Delta = -0.6\%$). © 1987 Academic Press, Inc.

Ternäre Oxide des vierwertigen Praseodyms mit den Alkali- oder Erdalkalimetallen sind nur wenig erforscht. Nur für Cs_2PrO_3 (2) liegen Einkristalldaten vor. Dieses Oxid gehört zum K_2PbO_3 -Typ (3). Die Koordinationszahl (C.N.) von Pr^{4+} ist hier fünf. Strukturcharakteristisch sind kantenverknüpfte Stränge alternierend ausgerichteter tetragonaler Pyramiden [$\text{PrO}_{4/2}\text{O}_{1/1}$]. Über die Tieftemperaturformen von Rb_2PrO_3 und K_2PrO_3 (4) wie auch von Cs_2PrO_3 (5) weiß man durch Guinier-

Aufnahmen, daß NaCl -Varianten vorliegen, gemäß $\text{A}_{2/3}\text{Pr}_{1/3}\text{O}$ mit statistischer Verteilung der Kationen. BaPrO_3 (6) gehört nach Pulverdaten zum GdFeO_3 -Typ, also zu den Perowskiten im weiteren Sinn.

SCHOLDER hat wohl erster Li_2PrO_3 dargestellt (7), aber nicht näher charakterisiert. Dabei kommt diesem so einfach zusammengesetzten Oxid aus heutiger Sicht besondere Bedeutung zu: Die Ionenradien von Li^+ ($R = 84$ pm) und Pr^{4+} ($R = 83$ pm), jeweils über Mittlere Fiktive Ionenradien bestimmt (8, 9), sind so ähnlich, daß auch hier eine analoge NaCl -Variante vorliegen könnte. Um diese naheliegende Annahme

* Dr. Franz Jelinek gewidmet.

¹ Sehen Ref. (1).

zu überprüfen, mußte man Einkristalle dieses Oxids züchten, eine präparativ reizvolle Aufgabe. Es kommt hinzu, daß man naheliegende Annahmen mit Vorsicht aufnehmen und besser überprüfen sollte.

I. Ausgangsmaterial, Darstellung der Präparate und Einkristalle

Eingesetzt wurde Li_2O_2 (10) und "aktives Pr_6O_{11} " (11). Guinierreine Pulver und Einkristalle von Li_2PrO_3 konnten durch Tempern inniger Gemenge der Komponenten (Li:Pr = 2,2:1) im zugeschweißten Au-Rohr dargestellt werden (Einkristalle: 35 Tage, 770°C; Pulver: 6 Tage, 700°C).

Die Farbe der Einkristalle hängt von Größe und Habitus ab: dünne Plättchen sind blaßgelb (wie Li_8PrO_6), während größere, säulenförmige Kristalle braungelb bis tiefbraun aussehen. Pulverproben haben stets braune Farbe.

Pulver wie Einkristalle sind gegen Luftfeuchtigkeit nicht sehr empfindlich. Erst nach Liegenlassen über Nacht beginnt die

Substanz, zu einer schwarzen Masse zu zerfließen.

Es ist $d_{pyk} = 4,32$ und $d_{ro} = 4,37 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

II. Röntgenographische Untersuchungen

Nach Guinier-de Wolff-Aufnahmen, vergl. Tabelle I liegt eine orthorhombische Elementarzelle vor mit

$$a = 957,37(10) \text{ pm}$$

$$b = 445,30(4)$$

$$c = 349,44(3) \text{ pm}$$

$$Z = 2$$

Über Einkristallaufnahmen [Drehkristall (um [001]), Weissenberg- ($hk0$, $hk1$), und Präzessionsaufnahmen ($0kl$, $1kl$, $h0l$, $h1l$)] wurde ein für die Messung am Vierkreisdiffraktometer geeigneter Kristall ausgesucht. Von den in Frage kommenden Raumgruppen $C 222$, $C mm2$, und $C mmm$ wurde letztere durch die Strukturbestimmung bestätigt. Die Strukturverfeinerung endete für alle 147 symmetrieunabhängigen Reflexe bei einem R-Wert von 1,78% ($R_w = 1,70\%$).

TABELLE I

AUSWERTUNG EINER GUINIER-DE WOLFF-AUFNAHME VON Li_2PrO_3 , $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 154,051 \text{ pm}$);

REFERENZ: T-QUARZ ($a = 491,30$, $c = 540,46 \text{ pm}$)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$\sin^2 \theta_0$ $\times 10^3$	$\sin^2 \theta_c$ $\times 10^3$	I_c	I_0	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$\sin^2 \theta_0$ $\times 10^3$	$\sin^2 \theta_c$ $\times 10^3$	I_c	I_0
2	0	0	25,89	25,91	83	100	5	1	0	191,75	191,78	8	10
1	1	0	36,39	36,44	100	100	2	2	1	194,16	194,20	31	50
0	0	1	48,59	48,63	22	40	0	0	2	194,35	194,32	10	10
2	0	1	74,48	74,58	60	50	2	0	2	220,24	220,20	10	10
1	1	1	84,98	85,08	40	50	4	2	0	223,25	223,16	7	10
3	1	0	88,18	88,23	18	40	1	1	2	230,74	230,75	17	10
4	0	0	103,57	103,48	10	10	6	0	0	233,03	—	7	—
0	2	0	119,68	119,75	22	20	5	1	1	240,33	240,29	15	10
3	1	1	136,76	136,81	37	50	4	2	1	271,83	271,87	24	20
2	2	0	145,57	145,58	17	20	1	3	0	275,75	275,75	7	1
4	0	1	152,16	152,23	28	20	6	0	1	281,62	—	5	—
0	2	1	168,27	168,18	9	10	3	1	2	282,52	282,51	9	10

TABELLE II

Li₂PrO₃, KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN UND IHRE BESTIMMUNG

Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>C mmm</i> (Nr. 65), <i>Z</i> = 2
Gitterkonstanten (Guinier-de Wolff-Daten, pm)	<i>a</i> = 957,37(10) <i>b</i> = 445,30(4) <i>c</i> = 349,44(3)
Molares Volumen (cm ³ · mol ⁻¹)	89,7
Kristallform, -farbe	länglich, braungelb
Datensammlung	Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, Graphitmonochromator, MoK _α ⁻ Strahlung (λ = 71,07 pm), ω-scan, Scangeschwindigkeit 0,05°/s, Scanweite 1,8°, Messbereich 3° ≤ θ ≤ 30°; <i>F</i> (000) = 178, μ = 153,1 cm ⁻¹
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations-, Lorentzfaktor Absorption
Datenstatistik	502 Reflexe vermessen, davon 147 symmetrie-unabhängig, alle Reflexe verwendet, 18 freie Parameter
Strukturbestimmung	Programmsystem SHEL-X, Pattersonsynthese (Pr ⁴⁺), Differenzfouriersynthesen (O ²⁻ , Li ⁺), Full-Matrix-Least Squares Verfeinerungen, anisotrope Temperaturfaktoren, <i>R</i> = 1,78%; <i>R</i> _w = 1,70% (<i>k</i> = 1,4276; <i>g</i> = 0,00005)

Den Gang der Strukturbestimmung und die kristallographischen Daten gibt Tabelle II, die Lageparameter und Temperaturfaktoren Tabelle III. Die Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MEFIR, sowie die wichtigsten Abstände sind in Tabelle IV zusammengestellt.

III. Beschreibung der Kristallstruktur

Gemäß Li₂PrO(1)₂O(2) liegt dem Aufbau (mit *Z* = 2) das Einfache der Bruttoformel zugrunde. Kennzeichnend für diesen neuen Strukturtyp sind die C.N. = 5 für Li⁺ (trigonale Bipyramide) und sechseckige

TABELLE III

Li₂PrO₃, LAGEPARAMETER UND "ANISOTROP" VERFEINERTE TEMPERATURFAKTOREN, RAUMGRUPPE *C mmm*; STANDARDABWEICHUNGEN IN EINHEITEN DER LETZTEN STELLE

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Pr	0	0	0	106(3)	44(3)	59(3)	0	0	0
Li	6595(14)	0	5000	100(33)	277(35)	341(36)	0	0	0
O(1)	8569(6)	0	5000	113(21)	186(23)	129(23)	0	0	0
O(2)	5000	0	0	309(30)	90(26)	158(29)	0	0	0

Notiz. Koeffizienten der Temperaturfaktoren in pm²; Lagekoordinaten × 10⁴; Der anisotrop definierte Temperaturfaktor hat die Form exp[-2π² (*U*₁₁*h*²*a*^{*2} + . . . + 2*U*₁₂*hka*^{*}*b*^{*})];

TABELLE IV
Li₂PrO₃, MOTIVE DER GEGENSEITIGEN ZUORDNUNG, ECoN UND
MEFIR (WIE ABSTÄNDE IN pm)

	4 O(1)	2 O(2)	C.N.	ECoN ^a	MEFIR
2 Pr	4/2 (222)	2/2 (223)	6	6,0	82
4 Li	1/1 + 2/2 (189) (223)	2/4 (232)	5	3,9	71
C.N.	5	6			
ECoN/MEFIR ^b	4,4/137	5,6/148			
ECoN/MEFIR ^c	7,9/153	10,8/160			
ECoN/MEFIR ^d	10,8/144	15,2/154			

Startwerte der Ionenradien: Standardwert $R(O^{2-}) = 1540$; daraus über die nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmittel $d(\text{Kation A-O})$: $R(\text{Pr}^{4+}) = 82$; $R(\text{Li}^+) = 70$.

Weitere kürzeste Abstände mit Standardabweichungen (in pm)

	Pr	Li	O(1)	O(2)
Pr	2 × 349,4(0,1) 2 × 445,3(0,1)	8 × 321,6(0,6) 4 × 369,9(1,2)	4 × 222,0(0,4) 8 × 443,7(0,4)	2 × 222,6(0,1) 4 × 414,3(0,1)
Li		2 × 282,2(1,6) 1 × 305,5(2,7)	1 × 189,0(1,5) 2 × 223,2(0,1)	2 × 232,1(0,1) 4 × 431,7(1,0)
O(1)			1 × 274,0(1,1) 2 × 302,5(0,8)	4 × 314,4(0,3) 2 × 383,8(0,5)
O(2)				2 × 349,4(0,1) 2 × 445,3(0,1)

^a ECoN (M/ΣO).

^b ECoN (O/ΣM).

^c ECoN (O/ΣO).

^d ECoN (O/Σ(M+O)).

“Kanäle,” welche die Struktur entlang [010] durchziehen.

Primärstruktur

Das Koordinationspolyeder der O²⁻ um Pr⁴⁺ [CP(Pr⁴⁺)], ist ein deutlich verzerrtes Oktaeder, vgl. Abb. 1a. Hingegen ist das CP(Li⁺) eine trigonale Bipyramide, vgl. Abb. 2a. Bei diesem wird der “Gürtel” von einem O(1) und zwei O(2) gebildet. Beide Spitzen sind O(1).

Sekundärstruktur

Das CP(Pr⁴⁺) ist gemäß ${}^1_{\infty}[\text{PrO}_{4/2}\text{O}_{2/2}]$ über parallele Gegenkanten, jeweils O(1)–O(1),

mit seinesgleichen verknüpft; es liegen Rutilanaloge Ketten vor (Abb. 1b). Über “Kopf” und “Fuß”, d.h. über O(2), erfolgt eine terminale trans-Verknüpfung zu weiteren CP(Pr⁴⁺). Aus den Lageparametern von Pr⁴⁺ und O²⁻ folgt, daß die Kantenverknüpfungen parallel [001], die terminalen Transketten parallel [010] verlaufen.

Die CP(Li⁺) sind über drei gemeinsame Kanten mit ihresgleichen derart verknüpft, daß die Zentralteilchen parallel (002) T-förmig angeordnet sind. Wegen der Spiegelebene in (200) liegen Sechsringe aus Li⁺ vor, vgl. Abb. 2b und 3.

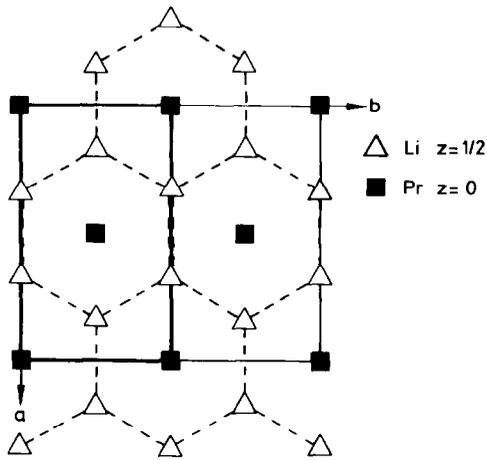


FIG. 3. Projektion der Kristallstruktur von Li_2PrO_3 auf (001). Verknüpfung der Li^+ zu Sechsringen. Die O^{2-} sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingetragen.

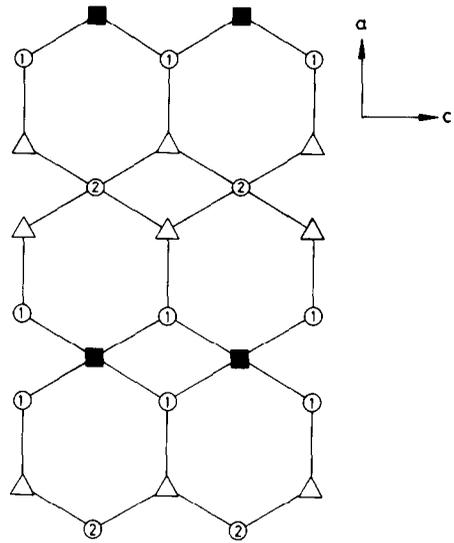


FIG. 5. Verknüpfung der "Kanäle" parallel [010].

entstehen parallel [010] sechseckige "Kanäle," die die Struktur durchziehen, vgl. Abb. 4. In Abb. 5 ist die Verknüpfung dieser Sechsringe parallel [010] dargestellt.

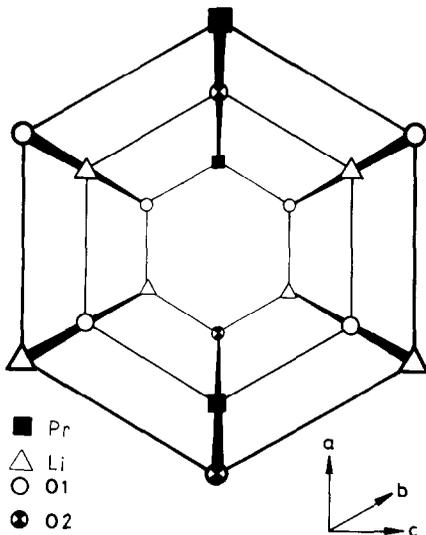


FIG. 4. Darstellung der "Kanäle" parallel [010] (schematisch in perspektivischer Darstellung).

IV. Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE (14)

Für Li_2PrO_3 wurde MAPLE berechnet und mit der Summe der binären Oxide verglichen. Die Übereinstimmung ist mit $\Delta = -0,6\%$ gut, siehe Tabelle V.

Bei den einzelnen Beiträgen findet man die erwartete Erniedrigung bei Pr^{4+} bzw. Erhöhung der Li^+ . Der Unterschied in den Koordinationszahlen von O^{2-} macht sich (wie häufiger zu beobachten) in den Beiträgen zu MAPLE nicht bemerkbar.

V. Schlußbemerkung

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung beunruhigt. Nach den gut bekannten Ionenradien wäre es durchaus möglich, eine Ordnungsvariante vom NaCl-Typ zu konstruieren.

Tatsächlich fanden wir gleichzeitig bei der Strukturaufklärung von Na_2TbO_3 bzw. Na_2PrO_3 (I) den Li_2SnO_3 -Typ, bzw. eine vorher unbekannte Ordnungsvariante.

Hierüber werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten.

TABELLE V
MAPLE-WERTE VON Li_2PrO_3 IN kcal/mol

		Binär	Ternär	Δ	$\Sigma\Delta^a$
Pr	1 ×	1862,0 ^b	1748,1	-113,9	-113,9
Li	2 ×	146,2 ^c	173,8	+ 27,6	+ 55,2
O(1)	2 ×	500,9 ^b	526,5	+ 25,6	+ 51,2
O(2)	1 ×	543,5 ^c	527,6	- 15,9	- 15,9
Σ		3700	3676		- 24 = - 0,6%

^a $\Sigma\Delta = \text{MAPLE}(\text{Li}_2\text{PrO}_3) - \text{MAPLE}(\text{PrO}_2) - \text{MAPLE}(\text{Li}_2\text{O})$.

^b Aus PrO_2 .

^c Aus Li_2O .

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemie für die Unterstützung mit Personal und Sachmitteln. Die Messung am PW 1100 führte Herr A.R. Dr. M. Serafin durch. Alle Rechnungen wurden am HRZ der Universität Giessen ausgeführt.

Literatur

1. R. WOLF, Teil der Dissertation, Gießen (1986).
2. H. BRUNN, AND R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **433**, 189 (1977).
3. P. PANEK AND R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **393**, 13 (1972).
4. H. BRUNN AND R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 144 (1977).
5. R. WOLF, Teil der Diplomarbeit, Gießen (1983).
6. A. J. JACOBSON, B. C. TOFIELD, AND B. E. F. FENDER, *Acta Crystallogr. B* **28**, 956 (1972).
7. H. DIENERT, Teil der Dissertation, Karlsruhe (1958).
8. R. WOLF AND R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **522**, 39 (1985).
9. R. HOPPE, *Z. Kristallogr.* **150**, 23 (1979).
10. R. HOPPE, AND U. v. ESSEN, unveröffentlicht.
11. H. BRUNN AND R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **417**, 213 (1975).
12. R. HOPPE, Erweiterte SCHLEGEL-Diagramme als Hilfsmittel zur Beschreibung von Kristallstrukturen, Jahrestagung der GdCh, Kiel (1981).
13. V. SCHLEGEL, *Nova Acta Leop. Carol.* **44**, 343 (1883).
14. R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **283** 196 (1956); *Angew. Chem.* **78**, 52 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed.* **5**, 95 (1966); *Adv. Fluorine Chem.* **6**, 387 (1970); *Isv. Jugoslav. Centr. Kristallogr. Zagreb* **6**, 21 (1973); "Proc. Symp. Cryst. Chem. Bond. in Inorg. Chem., Wagenigen, 1974" (Amsterdam, 1976).