

Die Synthese und Kristallstruktur von Caesium—Praseodymsulfat

Über Salze und Doppelsalze der Seltenen Erden, 4. Mitt. *

Nataša Bukovec, Ljubo Golič, Peter Bukovec
und Jože Šiftar*

Laboratorium für anorganische Chemie, Universität Ljubljana.
YU-61001 Ljubljana, Jugoslawien

(Eingegangen 19. September 1977)

*Salts and Double Salts of Rare Earths, IV: Synthesis and Crystal Structure of
Caesium Praseodymium Sulfate*

Crystals of the title compound were prepared by heating $\text{Cs}[\text{Pr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ with H_2SO_4 at 300°C . $\text{CsPr}(\text{SO}_4)_2$ crystallizes in the orthorhombic space group Pnna with $a = 9.497(3)$, $b = 14.106(5)$, $c = 5.457(1)$ Å, $\rho_0 = 4.20$, $\rho_c = 4.236 \text{ gcm}^{-3}$, $Z = 4$. The structure, solved by the heavy-atom method from X-ray diffractometer data, was refined by least-squares techniques to $R = 0.023$. The praseodymium atom is eight coordinated by eight oxygen atoms in the form of a distorted *Archimedean* antiprism. The antiprisms together with sulphur atoms form a layer-like structure parallel to the xz plane. The caesium atoms, which lie between the layers, have a coordination number of fourteen.

Die wasserfreien Doppelsulfate $A^+B^{3+}(\text{SO}_4)_2$ stellen eine Gruppe zahlreicher Verbindungen dar, die meistens durch thermischen Abbau der Hydrate, oder durch Eindampfen der schwefelsauren Lösungen der entsprechenden Sulfate, dargestellt wurden. Die erste Einkristall-Untersuchung wurde im Fall von $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ durchgeführt¹. Die Verbindung ist trigonal, Raumgruppe $\text{P}\bar{3}21$ mit $a = 4,71(5)$, $c = 8,01(2)$ Å und $Z = 1$. Aluminium ist trigonal prismatisch koordiniert in sechs gleichen Al—O-Abständen von 1,91 Å. Die gleiche Koordination wurde bei $\text{RbTl}(\text{SO}_4)_2$ gefunden², wo die Tl—O-Abstände

* 3. Mitt.: Mh. Chem. **108**, 997 (1977).

2,23 Å betragen. Diese Verbindung ist rhomboedrisch mit $a = 8,83 \text{ \AA}$, $\alpha = 32,42^\circ$, $Z = 1$ und Raumgruppe R 32. Das Mineral Yavapaiite³, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$, kristallisiert monoklin, $C2/m$, $a = 8,152$, $b = 5,153$, $c = 7,877 \text{ \AA}$, $\beta = 94,90^\circ$, $Z = 2$. Fe ist oktaedrisch koordiniert mit Fe—O-Abständen von $1,954 \text{ \AA}$.

Eine Reihe von Doppelsulfaten lassen sich nach ihren Röntgenpulveraufnahmen in die erwähnten drei Strukturtypen einteilen^{2, 4, 5}. Außerdem gibt es auch vier Sulfate $[\text{Na}M^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2]$, $M^{\text{III}} = \text{Al, Cr, Fe}$ und $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$, deren Pulveraufnahmen orthorhombisch indiziert wurden⁶⁻⁸.

In der vorliegenden Arbeit berichteten wir über die Synthese und Kristallstruktur eines wasserfreien Doppelsulfates aus der Lanthaniden-Reihe, wo diese Verbindungen kristallographisch noch nicht untersucht wurden.

Experimenteller Teil

Als Ausgangssubstanz diente $\text{Cs}[\text{Pr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, das schon ausführlich beschrieben wurde⁹. Das Hydrat wurde bei 200°C entwässert; 1 g des wasserfreien Doppelsulfats wurde in eine Glasampulle mit 10 ml $4,5M\text{-H}_2\text{SO}_4$ eingeschmolzen und 2 Tage in einem Autoklaven auf 300°C erhitzt. Die erhaltenen dünnen Plättchen wurden mit Eisessig gewaschen und getrocknet. $\text{CsPr}(\text{SO}_4)_2$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnna (Nr. 52),

$$\begin{array}{ll} a = 9,497 (3) \text{ \AA} & \rho_{\text{exp.}} = 4,20 \text{ g cm}^{-3} \\ b = 14,106 (5) \text{ \AA} & \rho_{\text{rönt.}} = 4,236 \text{ g cm}^{-3} \\ c = 5,457 (1) \text{ \AA} & Z = 4 \\ V = 731,045 \text{ \AA}^3 & \end{array}$$

Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung auf einem automatischen Diffraktometer Enraf Nonius CAD-4. Im Bereich $1,5 < \theta < 30^\circ$ ergaben sich 1072 unabhängige Reflexe. 750 Intensitätswerte mit $I_0 \geq 3\sigma(I_0)$ wurden als „beobachtet“ klassifiziert. Für die Berechnung der Strukturamplituden wurde außer der Lorenz- und Polarisations- auch die exakte Absorptions-Korrektur berücksichtigt. Die Strukturbestimmung gelang mit Patterson- und Fourier-Methoden bei Verwendung des X-RAY 72-Systems der kristallographischen Programme¹⁰. Die isotrope Verfeinerung ergibt einen R -Wert von 0,047. Die anisotrope Verfeinerung mit dem vollständigen Matrix führte zu

$$R = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0| = 0,023$$

$$R_w = \{\Sigma w(F_0 - F_c)^2 / \Sigma w F_0^2\}^{1/2} = 0,023$$

mit der empirischen Gewichtsfunktion

$$\begin{array}{ll} F_0 < 50 & WF = (F_0/50)^{2,0} \\ F_0 > 120 & WF = (120/F_0)^{1,5} \\ 50 < F_0 < 120 & WF = 1,0 \\ \sin \theta < 0,01 & WS = (\sin \theta / 0,01)^{1,0} \\ \sin \theta > 0,20 & WS = (0,20 / \sin \theta)^{1,0} \\ 0,01 < \sin \theta < 0,20 & WS = 1 \end{array}$$

$$w = WF \cdot WS$$

Bei der Berechnung der Strukturfaktoren wurde die Korrektur der anomalen Dispersion für alle Atome, als auch der Extinktionsparameter berücksichtigt.

Resultate und Diskussion

Die Positionen der Atome und ihre anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 1 bzw. 2 wiedergegeben. Auf Abb. 1 sieht man die Elementarzelle mit der Anordnung der Atome. Die Sulfat-Gruppe ist

Tabelle 1. *Atomlagen ($\times 10^5$) mit Standardabweichungen in Klammern*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Pr	25 000 (0)	50 000 (0)	68 334 (8)
Cs	7 800 (6)	25 000 (0)	25 000 (0)
S	41 507 (15)	41 356 (9)	23 819 (28)
O (1)	40 650 (50)	51 589 (27)	29 775 (75)
O (2)	56 372 (39)	38 380 (29)	22 609 (81)
O (3)	34 192 (45)	36 286 (27)	43 863 (73)
O (4)	34 674 (46)	39 487 (28)	39 (81)

Tabelle 2. *Anisotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^2$)*

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pr	174 (2)	121 (2)	103 (2)	−5 (2)	0	0
Cs	178 (2)	172 (2)	185 (2)	0	0	−7 (2)
S	105 (5)	146 (6)	104 (5)	−5 (5)	−4 (5)	1 (5)
O (1)	312 (22)	129 (19)	198 (21)	−15 (18)	−37 (18)	23 (16)
O (2)	85 (19)	272 (21)	175 (21)	11 (16)	11 (17)	−38 (18)
O (3)	155 (20)	179 (21)	145 (21)	−10 (17)	25 (17)	36 (16)
O (4)	178 (22)	228 (21)	96 (18)	−6 (19)	−34 (17)	−14 (19)

an drei verschiedene Praseodymatome gebunden. Die O1- und O3-Sauerstoffatome sind demselben Praseodym-Ion koordiniert, was eine Verringerung des O1—S—O3-Winkel verursacht (Tab. 3). Gleichzeitig sind die beiden Pr—O-Abstände im Chelatring etwas länger als die anderen. Aus den Bindungslängen und -Winkel ergibt sich für das Sulfat-Ion eine effektive C_{2v} -Lagesymmetrie.

Jedes Praseodym ist mit acht Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 2, Tab. 4). Das Koordinationspolyeder läßt sich als ein quadratisches Antiprisma beschrieben, das aber wegen einer gewissen Steife der Sulfat-Liganden ziemlich verzerrt ist. Die Sulfat-Gruppen bzw.

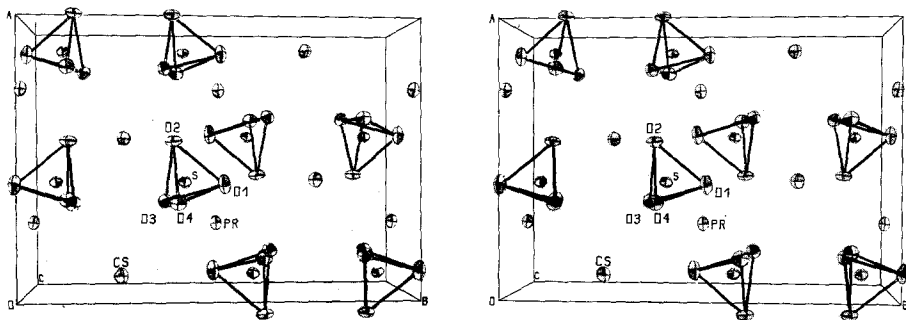
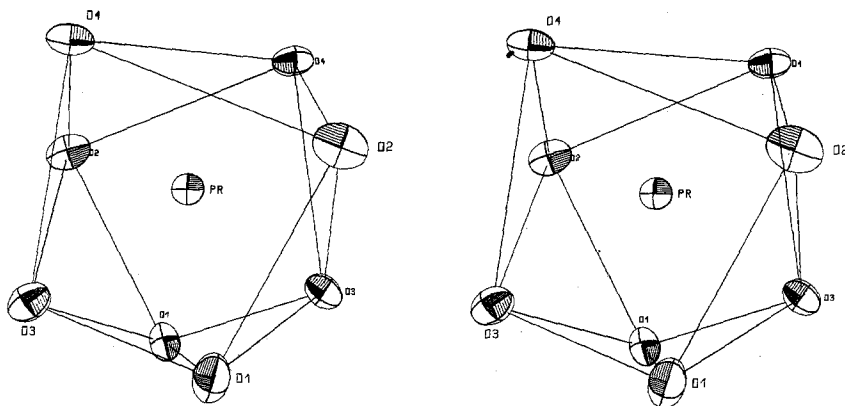
Abb. 1. Projektion der Elementarzelle entlang der *c*-Achse

Abb. 2. Darstellung des Praseodym-Polyeders

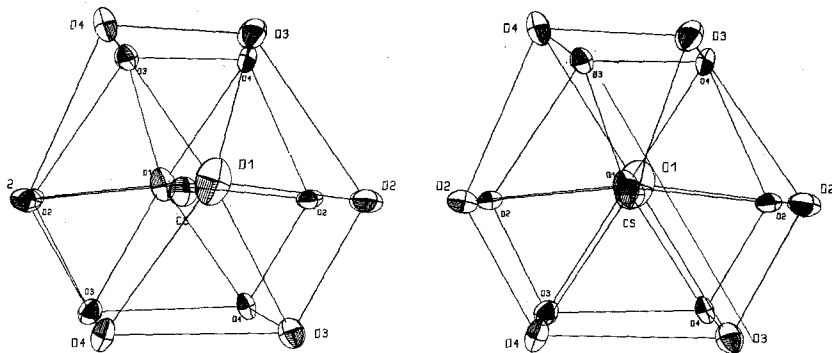


Abb. 3. Darstellung des Caesium-Polyeders

Tabelle 3. Abstände (Å) und Winkel (°) der Sulfat-Gruppe

S—O (1)	1,481 (4)	O (1)—S—O (2)	109,8 (2)
S—O (2)	1,474 (4)	O (1)—S—O (3)	106,4 (2)
S—O (3)	1,480 (4)	O (1)—S—O (4)	110,0 (2)
S—O (4)	1,474 (4)	O (2)—S—O (3)	110,1 (2)
		O (2)—S—O (4)	109,3 (2)
		O (3)—S—O (4)	110,9 (2)

Tabelle 4. Abstände (Å) und Winkel (°) im Pr-Polyeder

Pr—O (1)	2,585 (4)	O (1)—Pr—O (2 v)	129,3 (1)
Pr—O (3)	2,507 (4)	O (1)—Pr—O (3)	55,4 (1)
Pr—O (4 i)	2,457 (4)	O (1)—Pr—O (4 i)	114,2 (1)
Pr—O (2 ii)	2,461 (4)	O (1)—Pr—O (2 ii)	72,0 (1)
Pr—O (4 iii)	2,457 (4)	O (1)—Pr—O (3 iv)	72,5 (1)
Pr—O (1 iv)	2,585 (4)	O (1)—Pr—O (4 iii)	137,3 (1)
Pr—O (3 iv)	2,507 (4)	O (1)—Pr—O (1 iv)	71,0 (1)
Pr—O (2 v)	2,461 (4)	O (3)—Pr—O (4 i)	77,2 (1)
O (3)—Pr—O (2 ii)	111,7 (1)	O (2 ii)—Pr—O (4 iii)	74,0 (1)
O (3)—Pr—O (4 iii)	166,1 (1)	O (2 ii)—Pr—O (1 iv)	129,3 (1)
O (3)—Pr—O (1 iv)	72,5 (1)	O (2 ii)—Pr—O (3 iv)	80,9 (1)
O (3)—Pr—O (3 iv)	115,6 (1)	O (2 ii)—Pr—O (2 v)	156,8 (1)
O (3)—Pr—O (2 v)	80,9 (1)	O (4 iii)—Pr—O (1 iv)	114,2 (1)
O (4 i)—Pr—O (2 ii)	89,5 (1)	O (4 iii)—Pr—O (3 iv)	77,2 (1)
O (4 i)—Pr—O (4 iii)	90,4 (1)	O (4 iii)—Pr—O (2 v)	89,5 (1)
O (4 i)—Pr—O (1 iv)	137,3 (1)	O (1 iv)—Pr—O (3 iv)	55,4 (1)
O (4 i)—Pr—O (3 iv)	166,1 (1)	O (1 iv)—Pr—O (2 v)	72,0 (1)
O (4 i)—Pr—O (2 v)	74,0 (1)	O (3 iv)—Pr—O (2 v)	111,7 (1)

i: $x, y, z + 1$; ii: $1 - x, 1 - y, 1 - z$; iii: $\frac{1}{2} - x, 1 - y, z + 1$; iv: $\frac{1}{2} - x, 1 - y, z$; v: $x - \frac{1}{2}, y, 1 - z$.

Tabelle 5. Abstände (Å) im Cs-Polyeder

Cs—O (3)	3,142 (4)	Cs—O (3 iv)	3,142 (4)
Cs—O (4)	3,541 (4)	Cs—O (4 iv)	3,541 (4)
Cs—O (1 i)	3,315 (4)	Cs—O (1 v)	3,315 (4)
Cs—O (2 ii)	3,428 (4)	Cs—O (2 vi)	3,214 (4)
Cs—O (3 ii)	3,232 (4)	Cs—O (4 vi)	3,296 (4)
Cs—O (2 iii)	3,214 (4)	Cs—O (2 vii)	3,428 (4)
Cs—O (4 iii)	3,296 (4)	Cs—O (3 vii)	3,232 (4)

i: $\frac{1}{2} - x, 1 - y, z$; ii: $x - \frac{1}{2}, y, 1 - z$; iii: $x - \frac{1}{2}, y, -z$; iv: $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$; v: $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$; vi: $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2}$; vii: $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$.

Praseodym-Polyeder verknüpfen sich weiter zu Schichten, die parallel zu der *xz*-Ebene liegen (Abb. 1). Caesium-Atome, die sich zwischen diesen Schichten befinden, sind mit 14 Sauerstoffatomen koordiniert. Das Koordinationspolyeder (Abb. 3) setzt sich aus zentrierten Sechsringen zusammen, bei denen die siebente Position oberhalb der Sechsringe ebene liegt. Die Cs—O-Abstände sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Die Schichtstruktur dieser Verbindung erklärt auch den Habitus der Kristalle, die als zerbrechliche, dünne Plättchen auftreten.

Für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds „Boris Kidrič“.

Literatur

- ¹ *J. M. Manoli, P. Herpin und G. Pannetier*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 98.
- ² *G. Pannetier, J. M. Manoli und P. Herpin*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1972**, 485.
- ³ *J. W. Anthony, W. J. McLean und R. B. Laughon*, Amer. Min. **57**, 1546 (1972).
- ⁴ *W. Franke und G. Henning*, Acta Cryst. **19**, 870 (1965).
- ⁵ *R. Perret, M. Devaux und P. Couchot*, J. Less-Common Met. **42**, 43 (1975).
- ⁶ *M. Cola*, Gazz. Chim. Ital. **90**, 2210 (1960).
- ⁷ *J. Bernard und P. Couchot*, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **C 262**, 209 (1966).
- ⁸ *O. Erämetsä und M. Haukka*, Suomen Kem. **B 39**, 242 (1966).
- ⁹ *P. Bukovec und L. Golič*, Vest. Slov. Kem. Drus. **22**, 19 (1975).
- ¹⁰ *J. M. Stewart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin*, The X-Ray System, Univ. of Maryland, College Park, Maryland (1972).