

Dimere und Ketten in Praseodym(III)acetat-sesquihydrat, $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

Dimers and Chains in Praseodymium(III)acetate-sesquihydrate, $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

Adalbert Lossin und Gerd Meyer*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover,
Callinstraße 9, D-W-3000 Hannover 1

Herrn Professor Erich Wölfel zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **47b**, 1602–1608 (1992); eingegangen am 14. April 1992

Praseodymium Acetate, Sesquihydrate, Synthesis, Crystal Structure, Thermal Behaviour

$\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ crystallizes with the triclinic system, $P\bar{1}$ (no. 2), $Z = 4$, $a = 844,2(4)$, $b = 1009,8(5)$, $c = 1340,1(7)$ pm, $\alpha = 87,10(5)$, $\beta = 76,25(6)$, $\gamma = 75,65(2)^\circ$, $V_m = 161,9(1)$ cm³/mol, $R = 0,049$, $R_w = 0,035$. The crystal structure contains centrosymmetric dimers $\{[\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]^{-}\}_2$ and one-dimensional chains ${}_2[\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ along the [100] direction. Both units are built up by bridging acetate groups. The chains are linked by the dimers to layers parallel (101) sharing oxygen atoms. Crystal water molecules between these planes form hydrogen bonds to neighbouring layers.

Einleitung

Acetathydrate der dreiwertigen Seltenen Erden, $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sind schon seit langem bekannt. Sie wurden zur Lanthanoidentrennung verwendet, insbesondere zur schnellen Entfernung der Cererden aus einem Erdgemisch [1]. Auf Grund analytischer Untersuchungen wurde ihr unterschiedlicher Wassergehalt in Abhängigkeit vom Selten-Erd-Element erkannt. So berichtet CLEVE bereits 1874 über ein Sesquihydrat des Lanthans und ein Tetrahydrat des Samariums [2].

Sichere Aussagen über die Hydrate der Selten-Erd-Acetate ließen sich erst mit Kenntnis ihrer Kristallstrukturen treffen. So konnten die Strukturen der Monohydrate ($\text{M}=\text{Ce}-\text{Nd}$) [3], Trihydrate ($\text{M}=\text{Tm}$) [3] und Tetrahydrate ($\text{M}=\text{Nd}-\text{Lu}$) [3, 4] anhand von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt werden. Acetatverbrückte eindimensional-unendliche Ketten (Monohydrate) bzw. Zweikernkomplexe (Tri-, Tetrahydrate) bestimmen den Aufbau, vgl. Tab. I. Die Wassermoleküle findet man sowohl an den Kationen M^{3+} koordiniert („Koordinationswasser“) als auch als „Kristallwasser“ in Lücken der Strukturen eingelagert.

Nun ist es gelungen, die Existenz der schon vor über hundert Jahren beschriebenen Sesquihydrate

durch eine Röntgenstrukturanalyse an der Praseodymverbindung, $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, zu untermauern. Strukturell ist das Praseodymtriacetat-Sesquihydrat sowohl mit den Monohydraten (Ketten) als auch mit den Tri- bzw. Tetrahydraten (Dimere) verwandt: man beobachtet erstmals beide Typen von Bauverbänden nebeneinander.

Experimentelles

$\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ erhält man als blaßgrüne, nadelförmige Kristalle beim langsamen Eindunsten einer Lösung von „frisch gefälltem“ Praseodym(III)-hydroxid in äußerst stark verdünnter Essigsäure ($\approx 0,05$ molar). Auf diese Weise sind auch die isotypen Verbindungen von Lanthan und Neodym zugänglich. Beim Cer ist es wegen der leicht ablaufenden Oxidation des Cer(III)-hydroxids an Luft zweckmäßiger, Cer(III)-carbonat-hydrat in verdünnter Essigsäure aufzulösen.

Die Kristallstruktur von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ wurde anhand von Einkristalldaten bestimmt. Meßparameter sowie Gitterkonstanten, Lageparameter und „äquivalente“ Temperaturfaktoren sind in Tab. II zusammengestellt. Tab. III enthält einige internukleare Abstände und Winkel.

Die Gitterkonstanten der Acetatesesquihydrate mit $\text{M}=\text{La}-\text{Nd}$ wurden durch Auswertung von Pulver-Röntgenaufnahmen (Guinier-Kamera, Fa. Huber, Mod. 621) mit dem Programm SOS [5] bestimmt (Tab. IV). Die Indizierung der Reflexe erfolgte mit Hilfe einer Intensitätsrechnung unter Zuhilfenahme der Einkristalldaten (Programm LAZY-PULVERIX [6]).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Meyer.

Tab. I. Strukturmerkmale der nun bekannten Hydrate der Selten-Erd-Acetate.

$\cdot x\text{H}_2\text{O}$	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1		K	K	K												
1,5	K D	K D	K D	K D												
3							D							D		
4				D		D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D

K = Kette, D = Dimer, Einkristall-Untersuchung: fett, Pulveruntersuchung: normale Schriftstärke

Tab. II. $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung* (s. Fußnote S. 1607).

Gitterkonstanten [pm, grd]; molares Volumen, V_m [cm^3/mol]

Vierkreis-Diffraktometerdaten:

$$a = 844,2(4) \quad b = 1009,8(5) \quad c = 1340,1(7)$$

$$\alpha = 87,10(5) \quad \beta = 76,25(6) \quad \gamma = 75,65(2)$$

$$V_m = 161,9(1)$$

Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: $P\bar{1}$ (Nr. 2); $Z = 4$

Datensammlung: Vierkreis-Diffraktometer Siemens-Stoe AED 2, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 71,07$ pm, ω -scan, Scangeschwindigkeit und -breite: variabel („background-peak-background“-Methode), $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, $F(000) = 548$, $\mu = 45,17 \text{ cm}^{-1}$

Datenkorrektur: Untergrund, Polarisations- und Lorentz-Faktoren; Absorption: ψ -scan (20 Reflexe)

Datenstatistik: 6591 Reflexe gemessen, davon 3486 symmetrieunabhängig; $R_{\text{int}} = 0,024$; 2808 mit $|F_o| \geq 2\sigma(F_o)$

Strukturbestimmung und -verfeinerung: Programme SHELXS 86 und SHELX 76 [11], Streufaktoren nach Cromer *et al.* [12], Pr: Direkte Methoden; O, C: sukzessive Differenz-Fourier-Synthesen, „full-matrix least-squares“-Verfeinerung; $R = 0,049$; $R_w = 0,035$; $w = 0,2929/(\sigma^2(F_o))$

Hochtemperatur-Guinier-Aufnahmen wurden mit einer Simon-Kamera [7] (Fa. Enraf Nonius, Mod. FR 553) angefertigt. Thermoanalytische Untersuchungen (DTA, TG) wurden mit einer Apparatur der Fa. Netzsch (STA 429) durchgeführt. Die Messungen erfolgten in Luft bzw. in einer Argonatmosphäre (5 ml/min) im Temperaturbereich von 30 bis 750 °C. Infrarotspektren wurden mit dem Gerät Beckmann IR 12 an KBr-Preßlingen aufgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

In der Kristallstruktur von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ verlaufen eindimensional-unendliche, von Acetationen verbrückte Ketten,

Tab. II. Fortsetzung

Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [pm^2] (alle Teilchen besetzen die Punktlage 2i).

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pr 1	0,42242(8)	0,38623(6)	0,64294(4)	241(3)
Pr 2	0,25977(7)	0,49393(6)	0,97916(4)	168(2)
O 1	0,3912(10)	0,4475(7)	0,4639(5)	364(33)
O 2	0,6373(11)	0,4854(8)	0,6882(5)	452(38)
C 1	0,3115(16)	0,4535(12)	0,3941(9)	384(55)
C 11	0,1629(17)	0,3845(14)	0,4021(10)	543(61)
O 3	0,4388(9)	0,3275(7)	0,8460(5)	278(29)
O 4	0,5458(10)	0,1727(8)	0,7265(6)	432(35)
C 2	0,5283(14)	0,2127(11)	0,8168(8)	276(50)
C 22	0,6353(14)	0,1142(11)	0,8823(9)	327(52)
O 5	0,2222(10)	0,5682(7)	0,8070(5)	360(34)
O 6	0,2343(11)	0,6180(8)	0,6449(6)	483(38)
C 3	0,1750(13)	0,6491(11)	0,7393(8)	242(47)
C 33	0,0301(16)	0,7806(11)	0,7711(9)	444(52)
O 7	0,3032(10)	0,1949(7)	0,5904(6)	445(35)
O 8	0,1381(9)	0,3333(8)	0,7078(6)	427(32)
C 4	0,1665(16)	0,2300(12)	0,6527(9)	360(51)
C 44	0,0250(18)	0,1570(14)	0,6568(11)	703(74)
O 9	0,9465(9)	0,6327(7)	0,0271(5)	274(31)
O 10	0,1294(10)	0,7549(8)	0,9982(6)	310(33)
C 5	0,9914(13)	0,7449(11)	0,0256(7)	221(39)
C 55	0,8433(15)	0,8775(10)	0,0627(9)	377(50)
O 11	0,4953(8)	0,6025(6)	0,9313(5)	222(27)
O 12	0,3268(10)	0,2734(8)	0,0830(6)	353(37)
C 6	0,4474(12)	0,2948(10)	0,1070(8)	186(37)
C 66	0,5464(14)	0,1973(11)	0,1786(8)	361(51)
O 13 w	0,3194(10)	0,7519(7)	0,4725(5)	429(36)
O 14 w	0,8267(9)	0,4438(8)	0,8336(5)	379(32)
O 15 z	0,7168(1)	0,9757(9)	0,5691(7)	977(61)

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j [13].$$

$\frac{1}{2}[\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$, in Richtung [100], die von Dimeren, $\frac{0}{2}\{[\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]^{-}\}_2$, über gemeinsame Acetat-Sauerstoffatome zu Schichten parallel (010) verknüpft werden (Abb. 1). Zwischen diesen Schichten befindet sich pro zwei Formeleinheiten ein Kristallwassermolekül, das durch Ausbildung von Wasserstoff-Bindungen zusätzlich zu den van der Waals-Wechselwirkungen die

Abstände:			
Pr1–O6	247,8(9)	Pr2–O9'	242,0(10)
Pr1–O2	247,9(12)	Pr2–O11'	244,3(9)
Pr1–O4	248,7(8)	Pr2–O5	245,8(8)
Pr1–O13w	249,0(9)	Pr2–O3	246,1(7)
Pr1–O1'	250,6(7)	Pr2–O14w	250,7(6)
Pr1–O8	253,0(11)	Pr2–O12	257,9(8)
Pr1–O7	258,5(9)	Pr2–O10	259,2(8)
Pr1–O1	270,9(9)	Pr2–O11	259,3(9)
Pr1–O3	278,4(7)	Pr2–O9	261,1(10)
Pr1–O5	285,8(8)	$\bar{d}(\text{Pr2–O})$	251,8 (C.N. 9)
$\bar{d}(\text{Pr1–O})$	259,1 (C.N. 10)	Pr2–Pr2	425,5(1)
Pr1–Pr1	446,0(1)		
Pr1–Pr2	449,3(1)		
C1–O1	126,7(19)	C2–O3	124,1(14)
C1–O2	127,3(15)	C2–O4	125,8(13)
C1–C11	156,0(27)	C2–C22	155,5(19)
C3–O5	125,9(14)	C4–O7	123,5(19)
C3–O6	127,0(13)	C4–O8	124,9(14)
C3–C33	156,3(18)	C4–C44	154,1(27)
C5–O9	127,8(14)	C6–O11	128,5(13)
C5–O10	116,4(19)	C6–O12	120,8(19)
C5–C55	159,5(17)	C6–C66	157,0(17)
O13w–O6	265,7(11)	O14w–O2	275,6(14)
O13w–O15z	273,5(11)	O14w–O8	276,2(14)
O13w–O4	278,8(11)	O14w–O9	292,6(13)
O13w–O1	298,4(10)	O14w–O11	289,1(13)
O15z–O13w	273,5(11)		
O15z–O4	283,7(12)		
O15z–O7	287,2(14)		
Winkel:			
O4–O13w–O1	104,6(3)		
O6–O13w–O15z	132,3(4)		
O2–O14w–O8	98,9(3)		
O9–O14w–O11	113,7(3)		
O7–O15z–O13w	116,9(4)		
O1–C1–O2	116,9(16)	O2–C1–C11	119,5(13)
O1–C1–C11	123,6(11)		
O3–C2–O4	120,1(11)	O4–C2–C22	115,4(10)
O3–C2–C22	124,3(10)		
O5–C3–O6	119,9(11)	O6–C3–C33	119,6(10)
O5–C3–C33	120,1(9)		
O7–C4–O8	119,2(15)	O8–C4–C44	119,4(14)
O7–C4–C44	121,2(11)		
O9–C5–O10	124,4(11)	O10–C5–C55	119,8(11)
O9–C5–C55	115,8(13)		
O11–C6–O12	119,5(10)	O12–C6–C66	123,0(10)
O11–C6–C66	117,4(12)		

Tab. III. Internukleare Abstände [pm] und Winkel [grad] in $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Tab. IV. Gitterkonstanten und Molvolumina der Lanthanidacetat-sesquihydrate, $M(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (triklin, $P\bar{1}$, $Z=4$).

	a [pm]	b [pm]	c [pm]	α [grd]	β [grd]	γ [grd]	V_m [cm ³ ·mol ⁻¹]
La	857,58(4)	1013,89(3)	1347,82(6)	86,493(4)	75,972(5)	75,226(2)	165,54(1)
Ce	850,97(4)	1011,31(3)	1341,92(5)	86,743(3)	76,153(4)	75,472(2)	163,44(1)
Pr	844,24(4)	1009,73(4)	1339,98(6)	87,084(4)	76,240(5)	75,650(2)	161,84(1)
Nd	840,07(5)	1003,93(4)	1338,40(6)	87,143(3)	76,296(5)	75,717(2)	160,01(1)

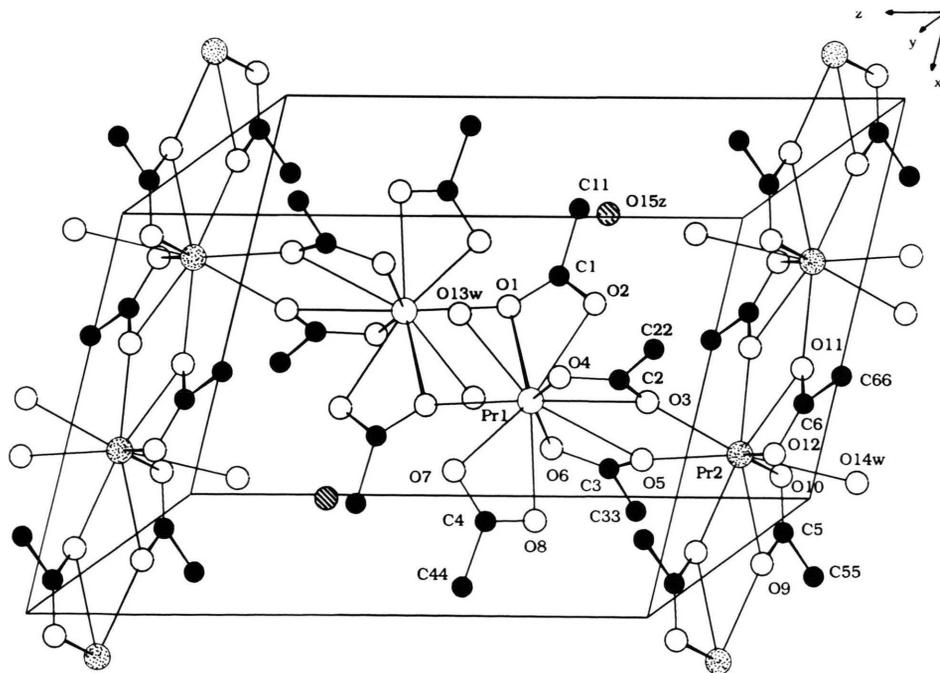
Schichten miteinander verbindet. Dies kann durch die Schreibweise

$[\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ zum Ausdruck gebracht werden.

Dimere und Ketten werden von kristallographisch unterschiedlichen Pr^{3+} als Zentralteilchen aufgebaut (Pr1 bzw. Pr2), deren Koordinations-sphären sich in Zahl und Art der Liganden unterscheiden:

Die Zentralatome der *Dimeren* (Pr1) haben insgesamt 10 Sauerstoffatome als nächste Nachbarn. Sie werden von vier Acetatgruppen chelatisierend (zweizählig) und einem Wassermolekül (O13w) umgeben. Ein weiterer Kontakt (Pr1–O1') zu einer Acetatgruppe des benachbarten Pr1 sorgt für die Verbrückung zu zentrosymmetrischen Dimeren. Das Koordinationsverhalten der Acetatgrup-

pe O1, O2, C1, C11 läßt sich also insgesamt als dreizählig-überbrückend („tridentate-bridging“ [8]) beschreiben. Auch die Acetatgruppen O3, O4, C2, C22 und O5, O6, C3, C33 sind dreizählig-überbrückend, allerdings verknüpfen diese die Dimeren mit den Zentralteilchen Pr2 der Ketten. Die Abstände Pr–O innerhalb der dreizählig-überbrückenden Acetatliganden sind inhomogen, sie überstreichen einen weiten Bereich: 248,8–285,8 pm, der mittlere Abstand beträgt, $\bar{d}(\text{Pr}1-\text{O}) = 259,1$ pm (C.N.10). Die „Bindungslänge“ vom zentralen Pr^{3+} zum zweifach angreifenden Sauerstoffatom einer Acetatgruppe ist jeweils größer als jene zu dem anderen Sauerstoffatom derselben Acetatgruppe und als die Brückenbindung Pr–O (vgl. Tab. III). Besonders deutlich ist dies bei der Acetatgruppe O5, O6, C3, C33: Der Abstand

Abb. 1. Dimere und Ketten in $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Pr1–O5 ist mit 285,8 pm etwa 40 pm länger als die beiden anderen Abstände Pr–O des Acetations; diese Acetatgruppe kommt dem Koordinationschema zweizählig-überbrückend („Z, E-type bridging-bidentate“ [8]) nahe. Da aber O5 einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Effektiven Koordinationszahl, ECoN [9], von Pr1 liefert, ist die Beschreibung als „dreizählig“ durchaus berechtigt. Die vierte Acetatgruppe O7, O8, C4, C44 hat keine verknüpfende Funktion. Sie greift nur an Pr1 zweizählig an. Die Abstände Pr1–O7/O8 sind daher nahezu gleich und weichen nur wenig vom mittleren Abstand Pr1–O ab. Die Bindungsabstände C–O und C–C innerhalb der Acetatgruppen liegen im Bereich von 116 bis 129 pm bzw. 154 bis 159 pm (vgl. Tab. III). Dabei sind „große“ Abstände C–O mit „kleinen“ Abständen O–Pr gekoppelt. Die Bindungswinkel innerhalb der Acetationen weichen wenig vom idealen Winkel eines sp²-hybridisierten Kohlenstoffatoms ab (120°).

In den eindimensional-unendlichen Ketten sind die Pr³⁺-Kationen (Pr2) nur von 9 Sauerstoffatomen umgeben. Sie tragen je zwei dreizählig-überbrückende Acetatgruppen O9, O10, C5, C55 bzw. O11, O12, C6, C66, wovon die eine in Richtung [100], die andere in Richtung [100] verbrückend wirkt. Ein Wassermolekül (O14w) und zwei weitere Kontakte in Form von „Brückenbindungen“ zu Acetatgruppen der Dimeren (O3, O5) komplettieren die Koordinationssphäre. Der mittlere Abstand Pr2–O ist mit 251,8 pm etwas kleiner als $\bar{d}(\text{Pr1–O})$, was wohl mit den unterschiedlichen Koordinationszahlen zusammenhängt: Pr1, C.N. 10, ECoN=9,3; Pr2, C.N. 9, ECoN=8,8. In Kettenrichtung befindet sich jeweils zwischen den Pr³⁺-Kationen ein Symmetriezentrum. Die dreizählig überbrückenden Acetatliganden an Pr2 sind im Vergleich zu jenen an Pr1 weniger verzerrt (Tab. III). Auch sind die Zentralteilchen Pr1 in den Dimeren von vier Acetationen umgeben, die Koordinationpolyeder tragen also formal eine negative Ladung; Pr2 wird in den Ketten nur von zwei Acetatliganden koordiniert, das Polyeder ist daher einfach positiv geladen.

Die nächste Umgebung der Pr³⁺-Ionen im hier beschriebenen Sesquihydrat entlang der eindimensional-unendlichen Ketten ist mit jener im Monohydrat eng verwandt: Obwohl die Verknüpfungsschemata zu den Ketten in beiden Verbindungen

verschieden sind, sind die Effektiven Koordinationszahlen, ECoN, (im Monohydrat 8,5), die mittleren Abstände Pr–O (Monohydrat: $\bar{d}(\text{Pr–O})=252,4$ pm) und auch die Abstände Pr³⁺–Pr³⁺ nahezu gleich groß (425,5 pm im Sesqui- und 421,6 pm im Monohydrat). Dagegen ist die Umgebung von 10 Sauerstoffatomen um Pr1 in der Strukturchemie der Lanthanid-Acethydrate bisher ohne Beispiel.

Da die Hälfte der Lanthanidkationen im Sesquihydrat von 10 Sauerstoffatomen umgeben ist, wird dieser Strukturtyp von den „großen“ Lanthaniden bevorzugt (La–Nd), während die „kleineren“ Kationen Hydrate mit der C.N. 9 bilden. Bei Lanthanacetat scheint das Sesquihydrat das einzig stabile Hydrat zu sein, während beim Neodym das Monohydrat „normal“ ist, Sesqui- und Tetrahydrat aber offenbar auch gebildet werden können.

Die Wassermoleküle in Pr(CH₃COO)₃·1,5H₂O haben unterschiedliche Funktionen. An jedes Pr³⁺ ist ein „Koordinationswasser-Molekül“ gebunden, während zusätzlich ein „Kristallwasser-Molekül“ pro zwei Formeleinheiten in Lücken zwischen die Acetat-Schichten eingelagert ist. Wie die Abstände O–O, an denen Wassermoleküle beteiligt sind, von 270 bis 280 pm zeigen, sind unterschiedlich starke Wasserstoff-Bindungen vorhanden. Die zugehörigen Wasserstoffatome konnten allerdings nicht lokalisiert werden. Das Koordinationswasser-Molekül an Pr2, O14w, bildet zu den Acetat-Sauerstoffatomen O2 und O8, die beide an Pr1 gebunden sind, Wasserstoff-Bindungen aus. Dadurch wird eine zusätzliche Verknüpfung zwischen den Ketten und Dimeren erreicht. Das an Pr1 gebundene O13w und das Kristallwasser-Molekül O15z verbinden über Wasserstoff-Brücken zwei benachbarte Acetatschichten (Abb. 2).

Wie eine Untersuchung der thermischen Eigenschaften von Pr(CH₃COO)₃·1,5H₂O unter Verwendung von DTA/TG und Guinier-Simon-Aufnahmen zeigt, kann die Verbindung das Kristallwasser nicht ohne Zerstörung der Struktur abgeben. Dies deutet darauf hin, daß in einer früher für La(CH₃COO)₃·H₂O angegebenen Kristallstruktur [10], die ohne weiteres in die des Sesquihydrats transformiert werden kann, das Kristallwasser-Molekül nicht lokalisiert oder übersehen wurde. Des weiteren erhält man bei der Dehydratisierung des Sesquihydrats nicht das bekannte Monohydrat Pr(CH₃COO)₃·H₂O. Beim Erhitzen auf

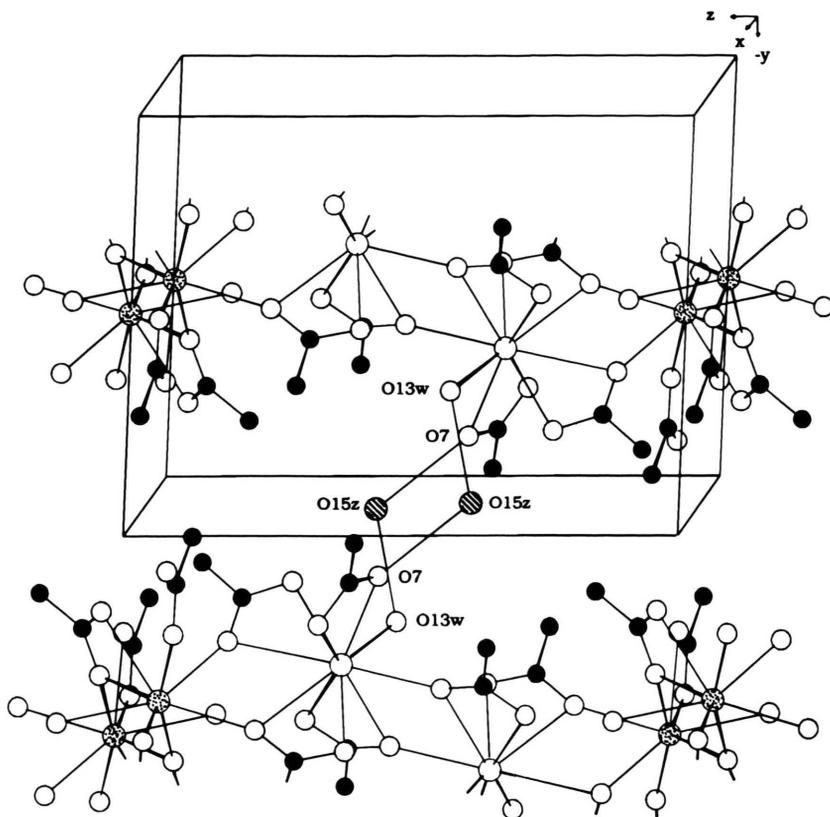


Abb. 2. Wasserstoffbindungen zwischen den Acetatschichten parallel (010) in $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

120 °C entsteht unter Gewichtsverlust (wahrscheinlich Wasser) eine zunächst röntgenamorphe „Phase“. Erst oberhalb von 165 °C sind wieder Beugungsreflexe auf der Röntgenaufnahme zu erkennen. Das IR-Spektrum weist diese Substanz als wasserfreies Acetat aus.

Eine weitere endotherme Umwandlung erfolgt bei 260 °C. Zwischen 350 und 390 °C wird wohl $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ gebildet. Führt man die Zersetzung von $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ unter Argon aus, so entsteht bei ca. 660 °C graugrünes $\text{C-Pr}_2\text{O}_3$, beim thermischen Abbau an Luft erhält man dagegen schon bei ca. 520 °C ein schwarzbraunes Produkt,

das im CaF_2 -Typ kristallisiert und wohl als PrO_{2-x} zu bezeichnen ist.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für wertvolle Unterstützung.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56285, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] R. J. Meyer und U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **109**, 1 (1920).
- [2] P. T. Cleve, *Bull. Soc. Chim.* **21**, 196 (1874).
- [3] S. Ganapathy, V. P. Chacko, R. G. Bryant und M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3159 (1986); R. Fuchs, Dissertation Univ. Tübingen (1983).
- [4] M. C. Favas, D. L. Kepert, B. W. Skelton und A. H. White, *J. Chem. Soc.* **1980**, 454 (1980); J. W. Bats, R. Kalus und H. Fuess, *Acta Crystallogr.* **B35**, 1225 (1979); L. A. Aslanow, I. K. Abdul'minev, M. A. Porai-Koshits und V. I. Ivanow, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **205**, 343 (1972); F. Ribot, P. Toledano und C. Sanchez, *Inorg. Chim. Acta* **185**, 239 (1991).
- [5] J. Soose und G. Meyer, SOS, Programme zur Auswertung von Guinier-Aufnahmen, Univ. Gießen (1980).
- [6] K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthe, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 73 (1977).
- [7] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **3**, 11 (1970).
- [8] A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki und Y. Koizumi, *Coord. Chem. Rev.* **92**, 29 (1988).
- [9] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **150**, 23 (1979).
- [10] A. S. Antsyshkina, M. A. Porai-Koshits, I. V. Arkhangelsky, V. N. Ostrikoval und A. Z. Amanov, *Ber. Akad. Wiss. Aserbeidschan* **9**, 47 (1980).
- [11] G. M. Sheldrick, Programm SHELX 76, Cambridge (U.K.) (1976); Programm SHELXS 86, Göttingen (1986).
- [12] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968); D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [13] R. X. Fischer und E. Tillmanns, *Acta Crystallogr.* **C44**, 775 (1988).