Über BaPrO₃ und BaTbO₃On BaPrO₃ and BaTbO₃

SIBYLLE KEMMLER-SACK und INGEBORG HOFELICH

Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 26 b, 539—542 [1971]; eingegangen am 16. Februar 1971)

The ternary oxides BaPrO₃ and BaTbO₃ crystallize in a slightly rhombic distorted perovskite lattice. According to the results of the optical and magnetic investigations both compounds contain also Pr³⁺ and Tb³⁺, respectively.

Eine Verbindung BaPrO₃ wurde bereits von HOFFMANN¹ als kubischer Perowskit ($a = 4,354 \text{ \AA}$) beschrieben. Nach Untersuchungen von PALETTA und HOPPE² kristallisiert das gelbe BaTbO₃ im gleichen Strukturtyp mit $a = 4,285 \text{ \AA}$. Im Rahmen unserer Arbeiten über Perowskitphasen in den Systemen BaO—SE₂O₃—UO_{2,x}³ bestand an den beiden ternären Oxiden näheres Interesse, so daß ihre Eigenschaften erneut untersucht wurden.

Zur Darstellung wurde Ba(NO₃)₂ und Pr₂O₃ bzw. Tb₂O₃ im Molverhältnis 2 : 1 in Salpetersäure gelöst und zur Trockne eingedampft. Nach sorgfältigem Verreiben wurde das Nitratgemisch zunächst bei 450 °C zersetzt und anschließend innerhalb von 3–4 Tagen unter mehrmaligem Verreiben auf 1280 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 2–4 Tage belassen. Die Praseodymverbindung wurde als dunkelbraunes und BaTbO₃ als senfgelbes leicht gesintertes Pulver erhalten.

Die röntgenographische Untersuchung zeigte, daß beide Verbindungen in einer pseudokubischen, schwach rhombisch deformierten Perowskitstruktur kristallisieren (vgl. die Indizierung von BaPrO₃ in Tab. 1). Die Zelldimensionen können Tab. 2 entnommen werden. In der gleichen Zusammenstellung sind auch die Pyknometerdichten den Röntgendichten gegenübergestellt; beide Werte stimmen jeweils innerhalb der Fehlergrenze überein.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wurde nach der Gouy-Methode bestimmt. Die Suszeptibilitäten erwiesen sich als feldstärkenunabhängig. Die auf ein Mol BaPrO₃ bzw.

Int	sin ² $\vartheta \cdot 10^3$		hkl
	gef.	ber.	
sss	31,0	30,9	110
		31,2	002
sst	61,7	61,6	200
		62,1	112
		62,1	020
sss	84,7	84,9	211
sss	92,8	92,8	202
m-st	123,5	123,7	220
m	124,0	124,7	004
sss	155,1	155,1	130
sss	162,3	161,9	311
		162,9	131
m-st	185,2	185,3	312
st	186,0	186,3	132
ss	245,6	245,9	400 α_1
m	247,9	247,2	400 α_2
		247,8	040 α_1
		247,9	224 α_1
m-s	248,8	249,1	040 α_2
		249,2	224 α_2
ss	308,4	307,9	420 α_1
s-m	309,3	308,9	332 α_1
		309,3	240 α_1
		309,4	420 α_2
s-m	310,6	310,4	332 α_2
		310,9	204 α_2
		311,0	116 α_1
ss	312,2	312,5	116 α_2
ss	370,6	370,4	404 α_1
s-ss	372,8	372,3	404 α_2
		372,3	044 α_1
s-ss	430,9	430,9	512 α_1
s	432,9	432,4	424 α_1
		433,0	512 α_2
s-m	434,6	433,8	244 α_1
		433,9	316 α_1
		434,5	424 α_2
		434,9	136 α_1
s	436,3	436,0	244 α_2
		436,1	316 α_2
		437,1	136 α_2
sss	493,8	493,8	440 α_1
sss	496,5	496,2	440 α_2
sss	498,1	498,0	008 α_1
sss	501,0	500,5	008 α_2

Tab. 1. Röntgeninterferenzen von BaPrO₃. Zählrohraufnahme mit CuK _{α} -Strahlung.

Sonderdruckanforderungen an Univ.Do. Dr. S. KEMMLER-SACK, Laboratorium für anorgan. u. analyt. Chemie, D-7400 Tübingen, Wilhelmstr. 31–33.

¹ A. HOFFMANN, Z. physik. Chem. Abt. B 28, 65 [1935].

² E. PALETTA u. R. HOPPE, Naturwissenschaften 53, 611 [1966].

³ S. KEMMLER-SACK, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	ρ [g/cm ³]	
	[Å]	[Å]	[Å]	gef.	ber.
BaPrO ₃	6,21 ₃	6,18 ₉	8,73 ₂	6,29	6,45 ₄
BaTbO ₃	6,08 ₃	6,04 ₂	8,56 ₂	7,19	7,26 ₇

Tab. 2. Gitterkonstanten und Dichtewerte für BaPrO₃ und BaTbO₃.

<i>T</i> [°K]	BaPrO ₃		BaTbO ₃	
	$\chi_{\text{Mol.korr.}} \cdot 10^6$	$\mu_{\text{eff}} \text{ (B.M.)}$	$\chi_{\text{Mol.korr.}} \cdot 10^6$	$\mu \text{ (B.M.)}$
83	1465	0,99	73925	8,69
108	1315	1,07	53820	8,12
128	1295	1,16	47623	8,13
148	1217	1,20	42250	8,09
168	1155	1,25	38635	8,13
188	1109	1,30	35123	8,11
208	1073	1,34	32755	8,16
228	1047	1,39	30125	8,13
248	1024	1,43	28007	8,12
268	1008	1,48	26152	8,11
288	985	1,51	24603	8,12
308	966	1,55	22950	8,07
328	963	1,60	21611	8,05
348	953	1,64	20578	8,07
368	943	1,67	19756	8,10
388	930	1,71	18692	8,07
408	920	1,74	17948	8,09
428	913	1,78	17483	8,16
453	904	1,82	16860	8,22

Tab. 3. Molsuszeptibilitäten und magnetische Momente für BaPrO₃ und BaTbO₃.

BaTbO₃ bezogenen und für den Diamagnetismus korrigierten Werte finden sich in Tab. 3.

Wie der graphischen Darstellung der Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität in Abb. 1 zu entnehmen ist, befolgt BaPrO₃

Abb. 1. $1/\chi$ - T -Diagramm für BaPrO₃ und BaTbO₃.

weder das Curiesche noch das Curie-Weiss'sche Gesetz. Die Meßpunkte liegen auf einer zum Ursprung hin gekrümmten Kurve, so daß nur die effektiven magnetischen Momente angegeben werden können. Diese Werte nehmen von 0,99 B.M. (83

°K) bis auf 1,82 B.M. (453 °K) zu. Sie liegen damit auch bei hohen Temperaturen unter dem für die Elektronenkonfiguration $4f^1$ berechneten Moment von 2,54 B.M., wie es z. B. im Dioxid PrO₂ mit 2,47⁴ bzw. 2,51 B.M.⁵ nahezu erreicht wird. Aus der erniedrigten Suszeptibilität kann zunächst auch nicht auf das Vorliegen von Anteilen an Pr³⁺ geschlossen werden, da sich für dieses Ion ein höheres magnetisches Moment von 3,62 B.M. ergibt. Zur

Abb. 2. Reflexionsspektren von BaPrO₃ und Pr₂O₃. Die Beschriftungen an der oberen und unteren Kurve sind zu vertauschen.

⁴ J. B. MACCHESNEY, H. J. WILLIAMS, R. C. SHERWOOD u. J. F. POTTER, J. chem. Physics **41**, 3177 [1964].

⁵ S. KERN, J. chem. Physics **40**, 208 [1964].

Erklärung der magnetischen Eigenschaften lassen sich jedoch magnetische Kopplungen anführen, wobei die Kurvenform (vgl. Abb. 1) auf ferrimagnetisches Verhalten hindeutet. Durch Mischkristallbildung mit BaCeO₃ soll versucht werden, dieser Frage nachzugehen.

Im Gegensatz zur Praseodymverbindung befolgt BaTbO₃, wie bereits PALETTA und HOPPE feststellten, das Curie-Weiss'sche Gesetz ($\Theta = -36^\circ\text{K}$, $\mu = 7,7_5$ B.M.²). Nach den vorliegenden Untersuchungen ergibt sich mit einem Θ von -44°K ein etwas größeres magnetisches Moment von 8,1 B.M.⁶. Dieser Wert übertrifft damit die sich für Tb⁴⁺ berechnende Größe von 7,94 B.M. und spricht für einen geringen Anteil an Tb³⁺, das mit 9,72 B.M. ein höheres magnetisches Moment besitzt. Der Anteil an Tb³⁺ läßt sich nach $\mu_{\text{exp}} = x\mu_{\text{Tb}^{3+}} + (1-x)\mu_{\text{Tb}^{4+}}$ zu $x = 0,09$ abschätzen.

Für die optischen Untersuchungen wurden die Reflexionsspektren von BaPrO₃ und BaTbO₃ und zum Vergleich auch diejenigen von Pr₂O₃ und Tb₂O₃ im Bereich von 4000–40 000 cm⁻¹ aufgenommen.

Der Absorptionsverlauf von BaPrO₃ (Abb. 2) wird im kurzwelligen Teil des Spektrums durch eine breite, intensive und leicht strukturierte Bande bestimmt, die wie üblich im Bereich der „charge transfer“- und $4f \rightarrow 5d$ -Übergänge liegt. Daneben sind zwischen 4000 und 7000 cm⁻¹ deutlich zwei weitere Absorptionen nahezu gleicher Intensität zu beobachten, wobei jede von ihnen Anzeichen einer weiteren Aufspaltung zeigt. Bei diesen beiden Bandengruppen kann es sich jedoch nicht um $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge innerhalb des Termsystems des vierwertigen Praseodyms handeln, da für dieses Ion einmal nur eine Bande, entsprechend dem Übergang $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, zu erwarten ist, die zum anderen bei ungefähr 2900 cm⁻¹ zu beobachten sein sollte⁷. Sie fällt damit bereits nicht mehr in den hier untersuchten Spektralbereich. Ein Vergleich mit dem Reflexionsspektrum von Pr₂O₃ zeigt jedoch, daß die beiden langwelligen Bandengruppen in BaPrO₃ bei ähnlichen Wellenzahlen wie die energiearmen Maxima im Sesquioxid liegen, die dort durch Übergänge innerhalb des $4f$ -Niveaus im Termsystem des dreiwertigen Praseodyms verursacht werden. Aus der Ähnlichkeit des optischen Verhaltens beider Verbin-

dungen muß daher geschlossen werden, daß auch das ternäre Barium-Praseodymoxid Anteile an dreiwertigem Praseodym und damit einen Sauerstoffunterschub besitzt.

Eine Gegenüberstellung der Reflexionsspektren der beiden Praseodymverbindungen ergibt weiterhin eine Verschiebung der Intensität und der Lage der Pr³⁺-Banden im ternären Oxid gegenüber dem Sesquioxid. Diese Beobachtung kann in gleicher Weise wie in den geordneten Perowskitphasen Ba₂Fe_{1-x}Me_xUO₆ (Me = Ga, In, Mg, Zn) mit den magnetischen Eigenschaften in Beziehung gebracht werden⁸. In den U(V)-haltigen Systemen wurden gleichartige Veränderungen der Uranbanden näm-

Abb. 3. Reflexionsspektren von BaTbO₃ und Tb₂O₃.

⁶ Eine an einem zweiten Präparat durchgeführte Bestimmung ergab bei Zimmertemperatur innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Wert für die magnetische Suszeptibilität.

⁷ L. B. ASPREY, J. S. COLEMAN u. M. J. REISFELD, *Advances Chem. Ser.* **71**, 122 [1967].

⁸ S. KEMMLER-SACK, *Z. anorg. allg. Chem.* **369**, 217 [1969].

lich immer dann beobachtet, wenn ferrimagnetische Kopplungen vorlagen. Eine entsprechende Annahme könnte, wie bereits erwähnt, auch das magnetische Verhalten des praseodymhaltigen Perowskits erklären.

Ebenso wie bei der Praseodymverbindung ist auch das optische Verhalten von BaTbO₃ (Abb. 3) nicht allein mit dem Vorliegen von vierwertigem Terbium in Einklang zu bringen. In diesem Falle (Elektronenkonfiguration 4f⁷, Grundzustand ⁸S_{7/2}) würde das Spektrum durch nur wenig intensive, da sowohl spin- als auch laporteverbotene, Übergänge innerhalb des 4f-Niveaus bestimmt, wobei sich die Lage der energieärmsten Absorption zu 40 000 cm⁻¹ abschätzen läßt. Im Absorptionsverlauf von BaTbO₃ wird daher diese Bandengruppe bereits durch die intensiven charge transfer- und 4f → 5d-Übergänge verdeckt. Daneben macht sich jedoch im langwelligen Bereich zusätzlich eine Reihe von intensitätsschwachen Banden bei sehr ähnlichen Wellenzahlen wie in Tb₂O₃ bemerkbar. Sie sind wie im Sesquioxid Übergängen innerhalb des 4f-Niveaus im Termsystem des dreiwertigen Terbiums zuzuordnen. Aus den opti-

schen Eigenschaften muß daher in Übereinstimmung mit den magnetischen Messungen auf das Vorliegen von Anteilen an dreiwertigem Terbium und damit auf ein Defizit an Sauerstoff in BaTbO₃ geschlossen werden.

Experimentelle Angaben

Als Ausgangsverbindungen dienten Ba(NO₃)₂ p.A. Merck sowie Pr₂O₃ und Tb₂O₃, die durch Reduktion von PrO_{1,x} bzw. TbO_{1,x} (jeweils 99,9%, Firma Rasmus) im Wasserstoffstrom bei 750 °C erhalten wurden.

Die Reflexionsspektren wurden mit dem Spektralphotometer PMQ II und dem Reflexionsansatz RA 2 aufgenommen. Im Bereich von 40 000–15 000 cm⁻¹ war der Empfänger ein Photomultiplier und der Standard BaSO₄, von 15 000–4000 cm⁻¹ diente als Empfänger eine PbS-Zelle und als Standard sublimierter Schwefel.

Herrn Professor Dr. W. RÜDORFF danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit. Der Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützten diese Untersuchungen durch die Gewährung von Sachbeihilfen.