

# Hochdrucksynthese von $\text{Pr}_2\text{O}_5$ – Ein einzigartiges Lanthanoid(IV) Oxid Peroxid

Niko T. Flosbach,\* Lukas Brüning, Pascal L. Jurzick, Elena Bykova, Marcus Ekholm, Igor A. Abrikosov, Mohammad Amirabbasi, Mohamed Mezouar, Björn Wehinger, Nico Giordano, Timofey Fedotenko, Vitali Prakapenka, Stella Chariton, Mathias S. Wickleder,\* und Maxim Bykov\*

**Abstract:** Die Reaktion von Praseodym(IV)-oxid und Sauerstoff bei 27 GPa in einer Diamantstempelzelle lieferte das Oxid Peroxid  $\text{Pr}_2^{\text{IV}}(\text{O}_2)\text{O}_3$ , welches bei unterschiedlichen Druckpunkten durch Einkristallstrukturanalyse an multikristallinem Material, Ramanspektroskopie sowie durch quantenchemische Rechnungen charakterisiert wurde. Die Anwesenheit vierwertiger Praseodymionen wird durch Berechnungen der elektronischen Struktur unterstützt, die eine Bandlücke von ca. 1,2 eV vorhersagen, was mit dem antizipierten chemischen Modell eines ionischen Festkörpers übereinstimmt.  $\text{Pr}_2(\text{O}_2)\text{O}_3$  stellt die bislang sauerstoffreichste binäre Verbindung eines Lanthanoids mit Sauerstoff dar und ist das erste Beispiel eines Peroxidations neben  $\text{Pr}^{4+}$ . Darüber hinaus demonstrieren diese Ergebnisse, dass Sauerstoff eine Komproportionierung eingeht um Peroxidationen zu bilden, bevor die Praseodymionen über die Oxidationsstufe +IV hinaus oxidiert werden. Die direkte Oxidation der Oxidionen durch  $\text{Pr}^{4+}$  wurde durch ein Kontrollexperiment in Argon anstelle von Sauerstoff ausgeschlossen, in welchem keine Oxidation der Oxidionen beobachtet wurde.

Die einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Lanthanoide machen sie zu unersetzlichen Bestandteilen moderner Technologien, wie z.B. Elektronik, optischer Bauteile und magnetischer Materialien.<sup>[1]</sup> Die Chemie der Lanthanoide wird von der Oxidationsstufe +III dominiert, welche die stabilste Oxidationsstufe aller Elemente der Gruppe ist. Jedoch beeinflussen Unterschiede in der Elektronenkonfiguration der Lanthanoide, hervorgerufen durch veränderte Oxidationsstufen, die physikalischen Eigenschaften ihrer Ionen deutlich. Daher ist die Suche nach neuen Verbindungen, in welchen die Lanthanoide nicht in ihrer +III-Oxidationsstufe vorliegen, nicht bloß ein Unterfangen, welches dazu dient das Grundwissen ihrer Chemie zu erweitern, sondern wird auch durch das Potenzial motiviert neue Materialien mit besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften zu entwickeln.

Einige Elemente der Reihe sind in der Lage stabile Verbindungen in ihrer zweiwertigen Oxidationsstufe zu bilden. Die klassischen zweiwertigen Lanthanoide sind Samarium, Europium und Ytterbium. Aufgrund der chemischen Zugänglichkeit hat sich die Forschung zu zweiwertigen Lanthanoiden historisch auf diese drei Elemente konzentriert, wenngleich jüngere Arbeiten gezeigt haben, dass die gesamte Reihe, mit Ausnahme des radioaktiven

[\*] N. T. Flosbach, P. L. Jurzick, Prof. Dr. M. S. Wickleder  
University of Cologne  
Institute of Inorganic Chemistry  
Greinstr. 6, 50939 Cologne, Germany  
E-mail: n.flosbach@uni-koeln.de  
mathias.wickleder@uni-koeln.de

L. Brüning, P. L. Jurzick, Prof. Dr. M. Bykov  
Goethe University Frankfurt  
Institute of Inorganic and Analytical Chemistry  
Max-von-Laue-Str. 7, 60438 Frankfurt am Main, Germany  
E-mail: bykov@chemie.uni-frankfurt.de

Prof. Dr. E. Bykova  
Goethe University Frankfurt  
Institute of Geosciences  
Altenhöferallee 1, 60438 Frankfurt, Germany

Dr. M. Ekholm, Prof. Dr. I. A. Abrikosov  
Linköping University  
Department of Physics, Chemistry and Biology  
SE-581 83, Sweden

Dr. M. Amirabbasi  
Fachgebiet Materialmodellierung  
Institut für Materialwissenschaft  
Technische Universität Darmstadt  
Otto-Berndt-Str. 3, D-64287 Darmstadt, Germany

Dr. M. Mezouar, Dr. B. Wehinger  
European Synchrotron Radiation Facility  
Grenoble Cedex F-38043, France

Dr. N. Giordano, Dr. T. Fedotenko  
Deutsches Elektronen Synchrotron  
22607 Hamburg, Germany

Prof. Dr. V. Prakapenka, Dr. S. Chariton  
University of Chicago  
Center for Advanced Radiation Sources  
Chicago, IL, USA

© 2025 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

Promethiums, zumindest in metallorganischen Komplexen in ihrer zweiwertigen Oxidationsstufe stabilisiert werden können.<sup>[2–4]</sup> Zusätzlich existieren auch diverse *nicht-klassische* Lanthanoide in Form reduzierter Halide.<sup>[5]</sup>

Im Gegensatz zu den zweiwertigen Lanthanoiden ist der Zugang ihrer vierwertigen Gegenspieler deutlich schwieriger aufgrund der starken Oxidationswirkung der entsprechenden Ionen. So ist das  $\text{Ce}^{4+}$ -Ion das einzige  $\text{Ln}^{4+}$ -Ion, welches in einer großen Vielfalt von Verbindungen verfügbar ist, trotz seiner stark oxidierenden Wirkung. Wenn die Standardoxidationspotentiale  $E_0$  der  $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{4+}$  verglichen werden, folgen die Paare  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  ( $E_0 = +3,2$  V) und  $\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{4+}$  ( $E_0 = +3,1$  V) auf  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  ( $E_0 = +1,74$  V) in der Reihe der stabilsten  $\text{Ln}^{4+}$ -Ionen.<sup>[6–7]</sup> Wie für solch stark oxidierende Kationen zu erwarten ist, ist die Chemie von  $\text{Pr}^{4+}$  und  $\text{Tb}^{4+}$  fast ausschließlich auf Oxide und Fluoride beschränkt.<sup>[8–24]</sup> Selbst einfache Salze der Form  $\text{LnO}_2$  und  $\text{LnF}_4$  (für  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$ ) benötigen für ihre Synthese in der Regel harsche Reaktionsbedingungen. Die jüngsten Entdeckungen metallorganischer Komplexe von  $\text{Tb}^{4+}$  und  $\text{Pr}^{4+}$ , sowie die Synthese von  $\text{K}_2\text{Tb}^{\text{IV}}\text{Ge}_2\text{O}_7$  und des gemischtvalenten  $\text{Cs}_8\text{Tb}_2^{\text{III}}\text{Tb}^{\text{IV}}\text{Ge}_9\text{O}_{27}$  beweisen eindrücklich, dass die Chemie des vierwertigen Terbioms und des vierwertigen Praseodyms über einfache Oxide und Fluoride hinaus erweitert werden kann, wodurch sich die Gelegenheit offenbart, ihre optischen und magnetischen Eigenschaften genauer zu untersuchen.<sup>[26–36]</sup> Durch die kombinierte theoretische und experimentelle Analyse ausgewählter Beispiele von  $\text{Pr}^{4+}$ -enthaltenden Verbindungen wurde demonstriert, dass das  $4f^1$ -konfigurierte Ion nicht den typischerweise in  $4f^n$ -konfigurierten Ionen beobachteten Trends folgt, sondern sich eher den frühen Actinoiden ähnelt.<sup>[37]</sup> Aufgrund der Seltenheit von Materialien, die  $\text{Pr}^{4+}$ -Ionen enthalten, sind solche Arbeiten bisher auf einige wenige Systeme limitiert, was die Möglichkeit neue Trends zu etablieren und potentielle Anwendungen zu untersuchen stark einschränkt.

Obwohl  $\text{Nd}^{4+}$  und  $\text{Dy}^{4+}$  eine noch stärkere Neigung zeigen in ihre dreiwertigen Oxidationsstufen reduziert zu werden ( $E_0 = +5,0$  V für  $\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{4+}$  und  $E_0 = +5,2$  V für  $\text{Dy}^{3+}/\text{Dy}^{4+}$ ),<sup>[6–7]</sup> wurden bereits Fluoride der Form  $\text{Cs}_2\text{MLn}^{\text{IV}}\text{F}_7$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$ ) durch die Oxidation mit Fluor unter hohem Druck hergestellt.<sup>[38–39]</sup> Die binären Fluoride  $\text{Ln}^{\text{IV}}\text{F}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$ ) wurden bisher nur in Edelmatrix beobachtet.<sup>[40]</sup> Beim Versuch ein Perowskit der Form  $\text{BaNd}^{\text{IV}}\text{O}_3$  zu synthetisieren, indem Bariumperoxid und Neodym(III)-oxid bei 4 GPa und 1500 °C umgesetzt wurden, erhielten Range et al. ein Oxid Peroxid mit der empirischen Formel  $\text{NdO}_2$ , das mittels Einkristallstrukturanalyse und Schwingungsspektroskopie als  $\text{Nd}^{\text{III}}(\text{O}_2)\text{O}_2$  identifiziert wurde.<sup>[41–43]</sup> Diese einzigartige Entdeckung wirft die Frage auf, ob Oxid Peroxide auch mit Lanthanoiden in anderen Oxidationsstufen als +III existieren können, wenn die Synthesebedingungen entsprechend angepasst werden.

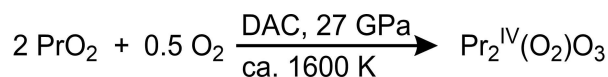
Kürzlich erschienene Arbeiten haben gezeigt, dass eine Vielfalt außergewöhnlicher Verbindungen, wie z.B.  $\text{CaO}_3$ ,  $\text{Xe}_3\text{O}_2$ ,  $\text{Xe}_2\text{O}_5$  oder  $\text{FeO}_2$ , welche durch andere Methoden unzugänglich sind, synthetisiert werden können indem die Reaktivität von Sauerstoff bei hohem Druck ausgenutzt wird.<sup>[44–46]</sup> In der vorliegenden Arbeit präsentieren wir die

Synthese und die Kristallstruktur des einzigartigen Oxid Peroxids  $\text{Pr}_2^{\text{IV}}(\text{O}_2)\text{O}_3$  mit der empirischen Formel  $\text{Pr}_2\text{O}_5$ , welches durch Oxidation von  $\text{PrO}_2$  bei 27 GPa in einer Diamantstempelzelle erhalten wurde (Schema 1).

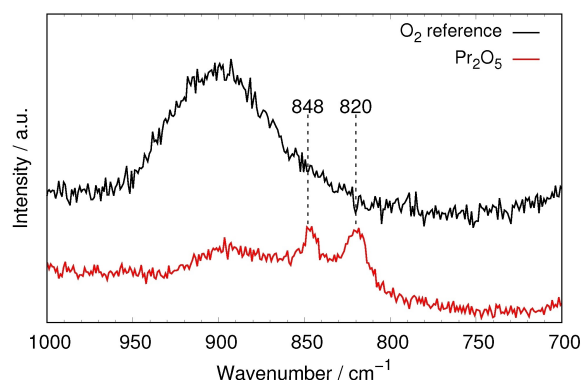
Die Titelverbindung konnte durch Einkristallstrukturanalyse von polykristallinen Proben bei drei Druckpunkten (27 GPa, 20 GPa und 11 GPa, siehe Table S1) identifiziert werden. Die Kristallstruktur wird weiter unten genauer beschrieben. In situ Ramanspektroskopie des Reaktionsproduktes in der Diamantstempelzelle offenbarte zwei schwache Signale bei 820  $\text{cm}^{-1}$  und bei 848  $\text{cm}^{-1}$ , die durch den Vergleich mit ähnlichen Verbindungen den charakteristischen Schwingungen des Peroxidions zugeordnet werden (Abbildung 1).<sup>[47–48]</sup>

Das niedrige Signal zu Rausch Verhältnis wird durch das geringe Verhältnis von  $\text{Pr}_2(\text{O}_2)\text{O}_3$  neben anderen Stoffen verursacht, das durch das lokale Erhitzen entsteht. Um die Autooxidation von Praseodymdioxid als möglichen Mechanismus zur Bildung von  $\text{Pr}_2(\text{O}_2)\text{O}_3$  auszuschließen, wurde das Experiment mit Argon als druckübertragendes Medium anstelle von Sauerstoff wiederholt, wobei der Cotunnit-Typ von  $\text{PrO}_2$  als Hauptphase erkannt wurde, was bestätigt, dass ein zweiter Reaktand nötig ist, um  $\text{Pr}_2(\text{O}_2)\text{O}_3$  zu bilden.<sup>[49]</sup>

Weil die strukturellen Grundmotive dieselben für alle drei Druckpunkte (27, 20 und 11 GPa) sind, werden die Einzelheiten anhand der Struktur bei 11 GPa erläutert, welche dem Normaldruck am nächsten liegt.  $\text{Pr}_2(\text{O}_2)\text{O}_3$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* (Nr. 60) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die  $\text{Pr}^{4+}$ -Ionen bilden als Teilstruktur ein verzerrtes, kubisch innenzentriertes Gitter aus, in dem die Anionen O2 und O3



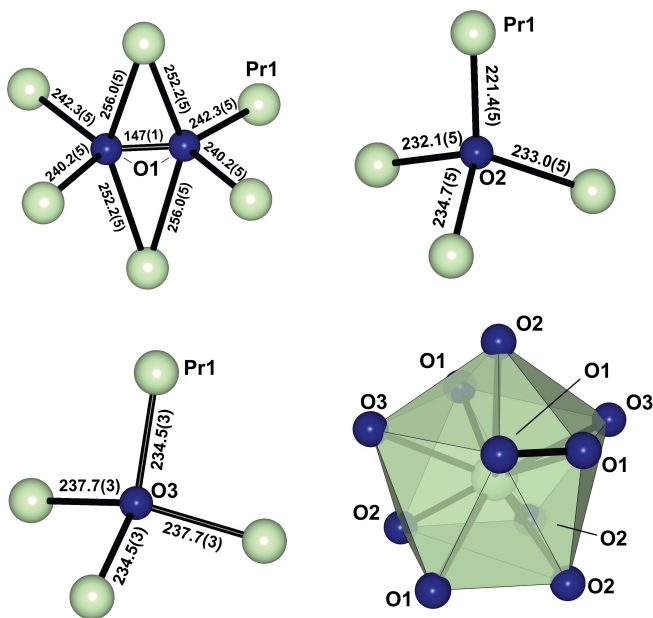
**Schema 1.** Die Oxidation von  $\text{PrO}_2$  mit  $\text{O}_2$  bei 27 GPa in einer Diamantstempelzelle resultierte in der Bildung von  $\text{Pr}_2(\text{O}_2)\text{O}_3$ .



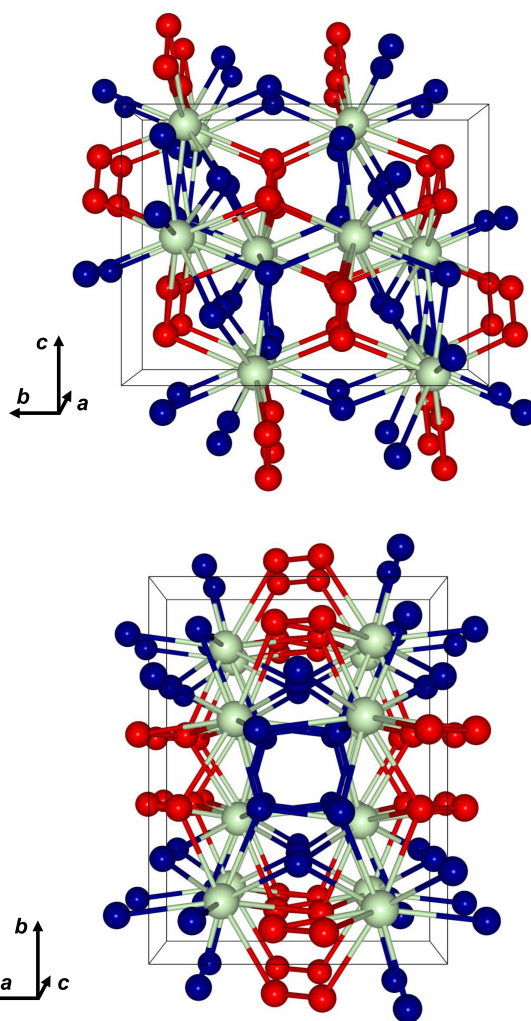
**Abbildung 1.** Ausschnitt des Ramanspektrums der Reaktionskammer bei 27 GPa. Zur Peroxideinheit von  $\text{Pr}_2(\text{O}_2)\text{O}_3$  gehörende Schwingungen sind hervorgehoben. Die Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm gemessen. Das schwarze Spektrum ist ein Referenzspektrum von reinem Sauerstoff ohne Praseodymoxide, das mit demselben experimentellen Aufbau gemessen wurde.

Tetraederlücken, und die Peroxidionen Oktaederlücken besetzen (Abbildung 2, Abbildung 3).

Die  $[\text{OPr}_4]$ -Polyeder um O2 und O3 weichen signifikant von der idealen Geometrie eines Tetraeders ab. Der maximale Winkel um Pr1-O2-Pr1 im Koordinationspolyeder von O2 beträgt  $123,8(3)^\circ$ , während der minimale Winkel  $99,6(2)^\circ$  und der Mittelwert  $109,4^\circ$  beträgt. Die Pr–O2 Abstände reichen von 234,7(5) bis 221,4(5) pm bei einem mittleren Abstand von 230,3 pm über alle vier Bindungen. Die Pr–O3 Abstände sind etwas länger. Da O3 auf einer zweizähligen Drehachse liegt (Wyckoff-Lage = 4c), gibt es nur zwei unterschiedliche Pr–O3 Abstände, die diskutiert werden müssen (234,5(3) pm und 237,7(3) pm). Die Abweichung des  $[\text{OPr}_4]$ -Polyeders um O3 von der idealen Tetraedergeometrie ist noch stärker ausgeprägt als bei O2. Der größte Pr1-O3-Pr1 Winkel bei 11 GPa beträgt  $137,3(3)^\circ$ , was wesentlich größer ist als der ideale Tetraederwinkel von  $109,5^\circ$ . Gegenläufig dazu misst der kleinste Winkel desselben Polyeders bloß  $97,73(1)^\circ$ , was zusätzlich die starke Verzerrung im Vergleich zur idealen Tetraedergeometrie bezeugt. Diese Verzerrung ist das Resultat der starken Abweichung des  $\text{Pr}^{4+}$ -Teilgitters von der idealen kubisch innenzentrierten Anordnung. Die aus O1-Atomen zusammengesetzten Peroxidationen besetzen Oktaederlücken im kubisch innenzentrierten Teilgitter der  $\text{Pr}^{4+}$ -Ionen, wie in Abbildung 2 dargestellt ist. Auf gegenüberliegenden Seiten koordinieren die Peroxidationen jeweils an ein Pr1-Ion mit beiden Atomen ( $\eta^2$ ) mit Pr–O Abständen von 256,0(5) und 252,3(5) pm. Die terminale Koordination zu Pr1 schließt vier Pr4+-Ionen ein, zwei für jedes Sauerstoffatom, wobei die Abstände 242,3(5) pm und 240,2(5) pm betragen. Mit einem O–O Abstand von 146 (1) pm liegt der Abstand in einem typischerweise für Peroxi-



**Abbildung 2.** Koordinationspolyeder des Peroxidions, der Oxidionen O2 und O3 und des  $\text{Pr}^{4+}$ -Ions. Die abgebildeten Abstände beziehen sich auf die Struktur bei 11 GPa. Die Abstände sind in Einheiten von pm angegeben.



**Abbildung 3.** Kristallstruktur von  $\text{Pr}_2(\text{O}_2)\text{O}_3$  bei 11 GPa, dargestellt entlang der kristallographischen a- und c-Achse. Grün = Praseodym, blau = Oxid, rot = Peroxid.

dionen beobachteten Bereich, selbst wenn der hohe Druck berücksichtigt wird.<sup>[47–48,50]</sup>

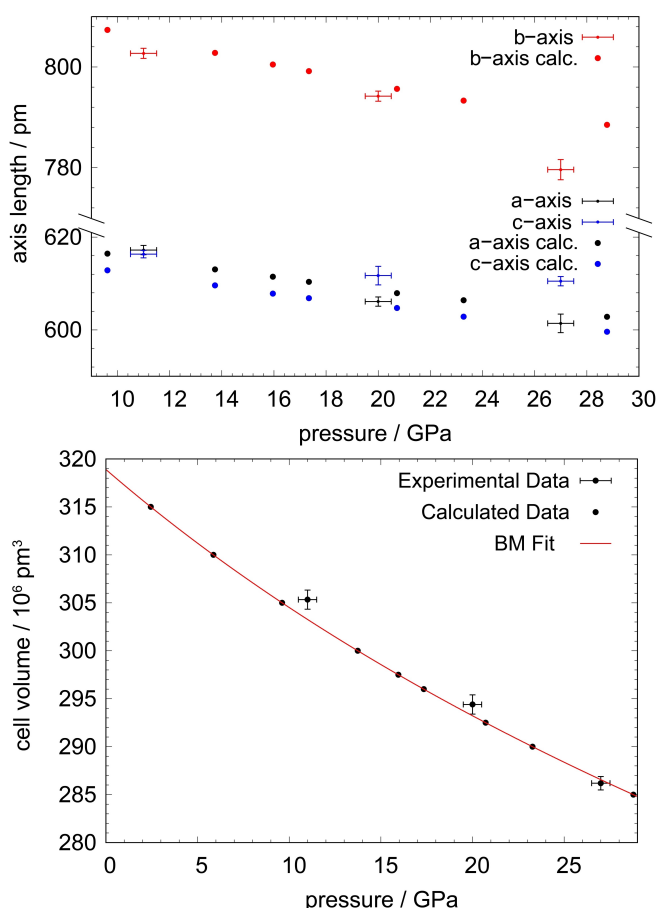
Das Koordinationspolyeder um Pr1 umfasst zehn Sauerstoffatome, wovon vier Teil von Peroxidionen sind und die verbleibenden sechs Oxidionen sind. Das Koordinationspolyeder der  $\text{Pr}^{4+}$ -Ionen kann als verzerrtes, erweitertes Sphenocorona (*Johnson-Körper* Nr. 87) aufgefasst werden mit einem Verzerrungsgrad nach CShM-Berechnungen von 2,427.<sup>[51]</sup> Der durchschnittliche Pr–O Abstand im Polyeder beträgt 238,4(5) pm, wobei die kürzeste Distanz mit 221,4 (5) pm zwischen Pr1 und O2 und die längste Pr–O Distanz mit 256,0(5) pm zwischen dem  $\eta^2$ -koordinierenden Peroxidion und Pr1 vorliegen. Trotz der im Vergleich zur achtfachen Koordination von  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{Nd}_2\text{Mg}(\text{O}_2)\text{O}_2$  ( $d_{\text{avg}}(\text{Nd}–\text{O}) = 247$  pm) höheren Koordinationszahl des  $\text{Pr}^{4+}$ -Ions sind die Lanthanoid-Sauerstoff Abstände hier deutlich kürzer, was eine höhere Ladung des Kations impliziert, selbst wenn der höhere Druck berücksichtigt wird.<sup>[41]</sup> Der Ionenradius von  $\text{Pr}^{3+}$  beträgt ca. 118 pm für den Fall einer neunfachen Koordination (für zehnfache Koordination ist kein Wert



tabelliert), während jener eines vierfach koordinierten Oxi-  
dations mit 138 pm angegeben wird,<sup>[52]</sup> was in einem zu  
erwartenden  $\text{Pr}^{3+}-\text{O}^{2-}$  Abstand von 256 pm resultiert, was  
signifikant länger ist, als der in der Titelverbindung beob-  
achtete Abstand (Abbildung 2).

Bei höheren Drücken kristallisiert  $\text{Pr}_2(\text{O}_2)\text{O}_3$  in der  
gleichen orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* in derselben  
Struktur wie bei 11 GPa. Eine umfassende Abhandlung der  
systematischen Trends der Druckabhängigkeit von ausge-  
wählten strukturellen Motiven wird im folgenden Abschnitt  
durchgeführt.

Die wesentlichste Veränderung bei höherem Druck ist  
die Kompression der gesamten Struktur, die in einer Ver-  
kürzung der Gitterparameter und damit in einer Verkleine-  
rung des molaren Volumens der Verbindung resultiert. Die  
Gitterparameter sind für alle experimentellen Druckpunkte  
zusammen mit theoretisch berechneten Daten in Abbil-  
dung 4 dargestellt. Das Zellvolumen nimmt von  $305,33$   
(7)  $\cdot 10^6 \text{ pm}^3$  bei 11 GPa zu  $286,19(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  bei 27 GPa um  
ca. 6,3 % ab.

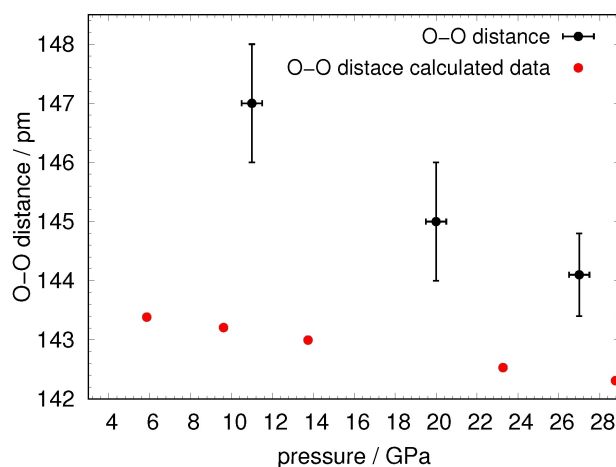


**Abbildung 4.** Gitterparameter von  $\text{Pr}_2(\text{O}_2)\text{O}_3$  bei unterschiedlichen  
Druckpunkten (oben) und Zellvolumen der Elementarzelle bei unter-  
schiedlichen Druckpunkten (oben). Die berechneten Werte sind als  
Punkte dargestellt, während experimentell ermittelte Daten als Kreuze  
mit Fehlerbalken dargestellt sind. Die rote Linie in der unteren  
Abbildung stellt die Birch-Murnaghan Zustandsgleichung dar, die durch  
theoretische Berechnungen erhalten wurde.

Während die Länge der *c*-Achse nur von 616,33(8) pm  
bei 11 GPa zu 610,5(5) pm bei 27 GPa abnimmt, was einer  
relativen Kompression von ca. 1 % entspricht, werden die *a*-  
und *b*-Achsen deutlich stärker komprimiert. Die Länge der  
*a*-Achse verkleinert sich von 617,2(1) pm auf 601,4(2) pm,  
was einer Änderung von 2,5 % entspricht, während die *b*-  
Achse einer etwas größeren relativen Veränderung von ca.  
2,9 % von 802,7(1) pm auf 779,6(2) pm unterliegt. Die Ab-  
nahme der Gitterparameter entlang der *a*- und *b*-Achsen  
folgt keinem linearen Trend, während die Kompression der  
Gitterparameter entlang der *c*-Achse innerhalb der Fehler-  
toleranzen linear verläuft. Natürlicherweise wird die Kom-  
pression der Elementarzelle durch eine Verkürzung der  
chemischen Bindungen begleitet. Die O–O Distanz des  
Peroxidanions nimmt um ca. 2 % von 147(1) pm bei 11 GPa  
auf 144,1(7) pm bei 27 GPa ab, wie in Abbildung 5 gezeigt  
ist.

Mit zunehmenden Druck verliert das  $[\text{PrO}_{10}]$ -Polyeder  
ca. 6,2 % seines Volumens zwischen 11 GPa und 27 GPa  
( $285,1(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  bis  $267,3(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ). Gleichmaßen  
nimmt der durchschnittliche Pr–O Abstand im Polyeder von  
238,4 pm bei 11 GPa auf 233,3 pm bei 27 GPa ab. Alle  
diskutierten Werte sind in Table S2 zusammengefasst.

Die ab-initio Berechnungen reproduzieren die ortho-  
rhombische *Pbcn* Struktur bei allen Volumina. Wir konnten  
außerdem eine gute Übereinstimmung mit den experimen-  
tellen Gitterparametern erhalten. Nichtsdestotrotz weicht  
die monoton abnehmende Druckabhängigkeit der theore-  
tisch vorhergesagten Gitterparameter leicht von den experimen-  
tellen beobachteten Trends ab, was vermutlich auf die  
nicht-hydrostatischen Bedingungen in der Diamantstempel-  
zelle zurückzuführen ist. Durch Anpassen der Birch-Mur-  
naghan Zustandsgleichung an die berechneten Druck-Volu-  
men Daten erhalten wir einen Bulk Modul  $B_0 = 192,8 \text{ GPa}$   
und  $B'_0 = 5,0$  bei einem Gleichgewichtsvolumen  $V_0 =$   
 $319,2 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ .<sup>[53]</sup> Die Berechnungen reproduzieren außer-  
dem die abnehmende O–O Entfernung der Peroxideinheit,  
wie in Abbildung 5 dargestellt ist.



**Abbildung 5.** Druckabhängigkeit der O–O Distanz im Peroxid anion in  
 $\text{Pr}_2(\text{O}_2)\text{O}_3$ . Theoretisch berechnete Daten sind in rot dargestellt.

Die Berechnungen der elektronischen Struktur (siehe Abbildung S5) offenbaren eine isolierende Bandlücke von 1,2 eV und ein lokales magnetisches Moment für Pr von  $\sim 1 \mu_B$ . Dies ist konsistent mit dem Modell eines ionischen Salzes, das  $4f^1$ -konfigurierte  $\text{Pr}^{4+}$ -Ionen neben Oxid- und Peroxidionen mit jeweils lokalisierten negativen Ladungen enthält. Wir vermuten, dass die Bildung der +IV-Oxidationsstufe durch die Bildung der Peroxid Dimere ermöglicht wird, die antibindende Zustände ausbilden und die Oxidation über +IV hinaus verhindern. Dies wird weiterhin durch die berechneten elektronischen Zustandsdichten unterstützt, die pro Formeleinheit zwei Elektronen im antibindenden Zustand der Peroxidionen zeigen (siehe SI).

Die Reaktion von Praseodymdioxid und Sauerstoff bei 27 GPa lieferte das neuartige Lanthanoid(IV) Oxid Peroxid  $\text{Pr}_2^{\text{IV}}(\text{O}_2)\text{O}_3$  mit der empirischen Formel  $\text{Pr}_2\text{O}_5$  und dem höchsten Sauerstoffanteil aller bekannten binären Verbindungen zwischen Sauerstoff eines Lanthanoids.  $\text{Pr}_2(\text{O}_2)\text{O}_3$  ist das bislang zweite Lanthanoid Oxid Peroxid, welches entdeckt wurde und fügt somit dieser exklusiven Gruppe von dieser Verbindungen ein weiteres Mitglied hinzu. Seine Struktur wurde durch Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt und weiter durch quantenchemische Rechnungen, sowie Ramanspektroskopie untermauert. Bei Dekompression der Probe zersetzte sich die Titelverbindung zwischen 11 GPa und Normaldruck. Durch die Untersuchung der Verbindung bei unterschiedlichen Druckpunkten zwischen 11 und 27 GPa zusammen mit den theoretischen Rechnungen konnte die Birch-Murnaghan Zustandsgleichung von  $\text{Pr}_2(\text{O}_2)\text{O}_3$  ermittelt werden.

In unseren Experimenten wurden keine Hinweise auf die Oxidation von Praseodym jenseits der +IV-Oxidationsstufe beobachtet, was darauf hindeutet, dass die Oxidationsstufe +V unter den angewendeten experimentellen Parametern, zumindest in binären Oxiden unzugänglich ist. Über die Anwesenheit von vierwertigen Praseodymionen neben Peroxidionen wurde bislang noch nie berichtet und auch für andere vierwertige Lanthanoidionen sind solche Berichte zu unserem besten Wissen nicht vorhanden. Die elektronische Struktur wurde durch die theoretische Berechnung der Bandstruktur untersucht, welche die Zuordnung der Ladungsverhältnisse innerhalb des Festkörpers bestätigt. Diese Entdeckungen bilden das Fundament für tiefgründigere Untersuchungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften des  $4f^1$ -konfigurierten  $\text{Pr}^{4+}$ -Ions, die sich wie jüngst demonstriert wurde, deutlich von den allgemeinen Trends innerhalb der Lanthanoide unterscheiden.<sup>[37]</sup>

## Hintergrundinformationen

Experimentelle Details; Kristallographische Informationen zu  $\text{Pr}_2(\text{O}_2)\text{O}_3$  (Table S1); Zusammenfassung ausgewählter interatomarer Abstände (Table S2); Vollständiges Ramanpektrum (Abb. S1); XRD-Map bei 27 GPa (Abb. S2); XRD-Map bei 20 GPa (Abb. S3); XRD-Map bei 11 GPa (Abb. S4); Berechnete Zustandsdichten (Abb. S5); CCDC Eintragungen <https://www.ccdc.cam.ac.uk/services/structures?id=doi:10.1002/anie.202422929> 2303283 (für Struktur

bei 27 GPa), 2303282 (für Struktur bei 20 GPa) und 2303284 (für Struktur bei 11 GPa) enthalten zusätzliche kristallographische Daten für diese Publikation. Diese Daten werden kostenlos vom Cambridge Crystallographic Data Centre und dem Fachinformationszentrum Karlsruhe <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> zur Verfügung gestellt.

## Danksagung

Teilweise finanziert durch die Europäische Union (ERC, HIPMAT, 101077963). Ansichten und Meinungen der Autoren entsprechen nicht notwendigerweise denen der Europäischen Union oder des European Research Council. Weder die Europäische Union, noch die genehmigende Behörde kann für diese verantwortlich gemacht werden. M. B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG Emmy-Noether Projekt BY112/2-1) für die Unterstützung. E. B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG Emmy-Noether Projekt BY101/2-1) für die Unterstützung. Wir bedanken uns bei der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) unter der Antragsnummer CH6475. Wir bedanken uns beim DESY (Hamburg, Deutschland), ein Mitglied der Helmholtz Association HGF für die Bereitstellung der experimentellen Gerätschaften. Teile dieser Arbeit wurden an der Beam Line P02.2 von PETRA III durchgeführt. Die Messzeit wurde im Rahmen des Antrags I-20220041 zur Verfügung gestellt. Die Benutzung des GSECARS Raman Labor Systems wurde vom NSF MRI Antrag (EAR-1531583) unterstützt. Teile dieser Arbeit wurden am GeoSoilEnviroCARS (The University of Chicago, Sector 13), Advanced Photon Source (APS), Argonne National Laboratory durchgeführt. GeoSoilEnviroCARS wird durch die National Science Foundation – Earth Sciences (EAR – 1634415) unterstützt. Diese Arbeit verwendet Ressourcen der Advanced Photon Source, einer U.S. Department of Energy (DOE) Office of Science User Facility, die vom Argonne National Laboratory für das DOE Office of Science unter der Vertragsnummer DE-AC02-06CH11357 operiert wird. M. E. und I. A. danken der Knut and Alice Wallenberg Foundation (Wallenberg Scholar grant Nr. KAW-2018.0194) für die Unterstützung. Dem Swedish Research Council (VR) grant Nr. 2023-05358), der Swedish Government Strategic Research Area in Material Science on Functional Materials der Linköping University (Faculty Grant SFO-Mat-LiU Nr. 2009 00971), der Swedish Government Strategic Research Area, sowie dem Swedish e-Science Research Centre sei ebenfalls gedankt. Wir danken der National Academic Infrastructure for Supercomputing in Sweden (NAISS) und der Swedish National Infrastructure for Computing (SNIC), teilweise finanziert durch das Swedish Research Council durch Förderanträge Nr. 2022-06725 und Nr. 2018-05973 für den Zugang zum LUMI Supercomputer des EuroHPC Joint Undertaking, gestellt durch CSC (Finnland) und dem LUMI Konsortium. Die Berechnungen wurden weiterhin ermöglicht durch die Ressourcen der National Academic Infrastructure for Supercomputing in Sweden (NAISS) und der Swedish National Infrastructure for Computing (SNIC) im National Supercomputer Centre

(NSC), sowie dem PDC Center for High Performance Computing, teilweise finanziert durch das Swedish Research Council durch die Fördernummern 2022-06725 und 2018-05973. N. F. und M. W. danken Prof. Martin Jansen für die Spende von Sauerstoff Autoklaven, die für die Synthese von  $\text{PrO}_2$  benutzt wurden. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

### Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar. Die experimentellen Synchrotron Diffraktionsdaten, welche an der ESRF Beamline ID27 gemessen wurden, sind unter [doi.org/10.1515/ESRF-DC-2044641962](https://doi.org/10.1515/ESRF-DC-2044641962) verfügbar.

- [1] S. T. Liddle, D. P. Mills, L. S. Natrajan, *Lanthanides And Actinides, The: Synthesis, Reactivity, Properties And Applications*, World Scientific, **2021**.
- [2] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. Maron, A. V. Protchenko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 1510–1513.
- [3] M. R. MacDonald, J. E. Bates, M. E. Fieser, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8420–8423.
- [4] M. R. MacDonald, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9857–9868.
- [5] G. Meyer, M. S. Wickleder, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **2000**, *28*, 53–129.
- [6] L. J. Nugent, R. D. Baybarz, J. L. Burnett, J. L. Ryan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 2503–2530.
- [7] L. R. Morss, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 827–841.
- [8] D. M. Gruen, W. C. Koehler, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1475–1479.
- [9] B. B. Cunningham, D. C. Feay, M. A. Rollier, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3361–3363.
- [10] Y. M. Kiselev, V. B. Sokolov, *Zh. Neorg. Khim.* **1984**, *29*, 857–859.
- [11] R. Hoppe, K.-M. Rödder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *312*, 277–281.
- [12] E. Paletta, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1966**, *53*, 611–612.
- [13] R. Hoppe, K. Seeger, *Naturwissenschaften* **1968**, *55*, 297–297.
- [14] R. Wolf, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *522*, 39–47.
- [15] R. Wolf, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *556*, 97–108.
- [16] Y. Laligant, A. Le Bail, G. Ferey, D. Avignant, J. C. Cousseins, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1988**, *25*.
- [17] H. A. Pagel, P. H. M.-P. Brinton, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 42–54.
- [18] J. Soriano, M. Givon, J. Shamir, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1966**, *2*, 13–14.
- [19] T. Mikulas, M. Chen, D. A. Dixon, K. A. Peterson, Y. Gong, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 446–456.
- [20] A. J. Jacobson, B. C. Tofield, B. E. F. Fender, *Acta Crystallogr.* **1972**, *28*, 956–961.
- [21] Y. Hinatsu, M. Itoh, N. Edelstein, *J. Solid State Chem.* **1997**, *132*, 337–341.
- [22] V. R. Wolf, R. Hoppe, *J. Solid State Chem.* **1987**, *70*, 12–18.
- [23] H. Brunn, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 144–154.
- [24] L. B. Asprey, J. S. Coleman, M. J. Reisfeld, in *Advances in Chemistry, Vol. 71*, ACS Publications, **1967**, pp. 122–126.
- [25] G. Meyer, L. R. Morss, *Synthesis of lanthanide and actinide compounds, Vol. 2*, Springer Science & Business Media, **2012**.
- [26] K. Fulle, L. D. Sanjeewa, C. D. McMillen, Y. Wen, A. C. Rajamanthirilage, J. N. Anker, G. Chumanov, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6044–6047.
- [27] G. Morrison, N. R. Spagnuolo, S. G. Karakalos, H.-C. Zur Loye, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 8702–8709.
- [28] C. T. Palumbo, I. Zivkovic, R. Scopelliti, M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9827–9831.
- [29] N. T. Rice, I. A. Popov, D. R. Russo, J. Bacsá, E. R. Batista, P. Yang, J. Telser, H. S. La Pierre, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13222–13233.
- [30] A. R. Willauer, C. T. Palumbo, R. Scopelliti, I. Zivkovic, I. Douair, L. Maron, M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3549–3553.
- [31] A. R. Willauer, C. T. Palumbo, F. Fadaei-Tirani, I. Zivkovic, I. Douair, L. Maron, M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5538–5542.
- [32] N. T. Rice, I. A. Popov, D. R. Russo, T. P. Gomba, A. Ramanathan, J. Bacsá, E. R. Batista, P. Yang, H. S. La Pierre, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6149–6159.
- [33] T. P. Gomba, A. Ramanathan, N. T. Rice, H. S. La Pierre, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 15945–15987.
- [34] A. R. Willauer, I. Douair, A.-S. Chauvin, F. Fadaei-Tirani, J.-C. G. Bünzli, L. Maron, M. Mazzanti, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 681–691.
- [35] N. T. Rice, I. A. Popov, R. K. Carlson, S. M. Greer, A. C. Boggiano, B. W. Stein, J. Bacsá, E. R. Batista, P. Yang, H. S. La Pierre, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 6696–6706.
- [36] A. C. Boggiano, S. R. Crowdhury, M. D. Roy, M. G. Bernbeck, S. M. Greer, B. Vlasisavljevich, H. S. La Pierre, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2024**, *63*, e202409789.
- [37] A. Ramanathan, J. Kaplan, D.-C. Sergentu, J. A. Branson, M. Ozerov, A. I. Kolesnikov, S. G. Minasian, J. Autschbach, J. W. Freeland, Z. Jiang, M. Mourigal, H. S. La Pierre, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 3134.
- [38] R. Hoppe, in *The Rare Earths in Modern Science and Technology: Volume 3* (Eds.: G. J. McCarthy, H. B. Silber, J. J. Rhyne, F. M. Kalina), Springer US, Boston, MA, **1982**, pp. 315–315.
- [39] Z. Hu, G. Kaindl, B. G. Müller, *J. Alloys Compd.* **1997**, *246*, 177–185.
- [40] T. Vent-Schmidt, Z. Fang, Z. Lee, D. Dixon, S. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2406–2416.
- [41] K.-J. Range, M. Stadler, F. Rau, U. Klement, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1174–1175.
- [42] A. M. Heyns, K.-J. Range, *J. Alloys Compd.* **1991**, *176*, L17–L21.
- [43] A. M. Heyns, K.-J. Range, *J. Raman Spectrosc.* **1994**, *25*, 855–859.
- [44] Y. Wang, M. Xu, L. Yang, B. Yan, Q. Qin, X. Shao, Y. Zhang, D. Huang, X. Lin, J. Lv, D. Zhang, H. Gou, H.-K. Mao, C. Chen, Y. Ma, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4702.
- [45] A. Dewaele, N. Worth, C. J. Pickard, R. J. Needs, S. Pascarelli, O. Mathon, M. Mezouar, T. Irifune, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 784–790.
- [46] Q. Hu, D. Y. Kim, W. Yang, L. Yang, Y. Meng, L. Zhang, H.-K. Mao, *Nature* **2016**, *534*, 241–244.
- [47] S. S. Lobanov, Q. Zhu, N. Holtgrewe, C. Prescher, V. B. Prakapenka, A. R. Oganov, A. F. Goncharov, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 13582.
- [48] X. Zhang, X. Luo, M. Bykov, E. Bykova, I. Chuvashova, D. Butenko, S. Chariton, V. Prakapenka, D. Smith, H. Wang, Y. Wang, J. Lv, A. F. Goncharov, *Phys. Rev. B* **2021**, *103*, 094104.

- [49] A. Haberer, H. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 363–367.
- [50] J. R. Nelson, R. J. Needs, C. J. Pickard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 6889–6895.
- [51] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Organometallics* **2005**, 24, 1556–1562.
- [52] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [53] F. Birch, *Phys. Rev.* **1947**, 71, 809.
- Manuskript erhalten: 25. November 2024  
Akzeptierte Fassung online: 3. Februar 2025  
Endgültige Fassung online: 13. Februar 2025
-