Weitere Verbindungen mit isolierten quadratischen PdO₄-Polygonen: BaPdLn₂O₅ (Ln = Eu, Gd, Dy, Ho)

Compounds Containing Isolated Square Planar PdO₄ Polygons:
BaPdLn₂O₅ (Ln = Eu, Gd, Dy, Ho)

Hk. Müller-Buschbaum*, L. Wulff

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstr. 40, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **51b**, 461–464 (1996); eingegangen am 16. Oktober 1995

Barium, Palladium, Rare Earth Oxide, Crystal Structure

New compounds of the composition BaPdLn₂O₅ (Ln = Eu, Gd, Dy, Ho) have been prepared by crystallization from flux. They crystallize isotypic to BaPtLn₂O₅, space group D_{4h}⁵-P4/mbm. Eu: $a = 6.6359(6)$, $c = 5.885(3)$ Å; Gd: $a = 6.608(3)$, $c = 5.873(3)$ Å; Dy: $a = 6.5431(7)$, $c = 5.8574(8)$ Å; Ho: $a = 6.522(4)$, $c = 5.855(5)$ Å, $Z = 2$. The crystal structure is characterized by isolated planar PdO₄ polygons incorporated into a framework of edge- and corner-sharing doubly capped BaO₈ cubes and edge- and face-sharing LnO₆ prisms.

Einleitung

Oxometallate der Lanthanoide mit der Zusammensetzung BaMLn₂O₅ kristallisieren in vier verschiedenen Strukturtypen. Diese werden nach ihrer Entdeckung entsprechend dem Element M als Kupfer-, Nickel-, Platin- und Zinktyp bezeichnet. In früheren Beiträgen wurde die Literatur wiederholt zusammengestellt, so daß hier nur der Platin-typ referiert sei. Die ersten Arbeiten betrafen BaPtNd₂O₅ [1], BaPtSm₂O₅, BaPtGd₂O₅ [2], BaPtEu₂O₅ [3] und BaPtLa₂O₅ [4]. Parallel zu diesen Untersuchungen wurde über baugleiche Palladiumverbindungen der Zusammensetzung BaPdNd₂O₅, BaPdSm₂O₅ [5], BaPdPr₂O₅, BaPdTh₂O₅ [2] und BaPdY₂O₅ [6] berichtet. Bisher wurden auch zwei Substanzen mit Cu²⁺ in planarer Koordination, BaCuNd₂O₅ [7,8] und BaCuLa₂O₅ [9], erhalten. Letztere entstehen nur mit den großvolumigen Lanthanoiden mit einer Grenze des Ionenradius bei Nd³⁺.

Die Darstellung der Platinverbindungen war seinerzeit durch Reaktion des Tiegelmaterials mit den Ausgangsstoffen entdeckt worden. Die isotypen Palladiumverbindungen wurden jedoch mit Hilfe von Schmelzmitteln bei mäßigen Temperaturen aus PdO erhalten. Neue Experimente zeigen,

daß auch metallisches Palladium eingesetzt werden kann.

Darstellung von Einkristallen der Zusammensetzung BaPdLn₂O₅ (Ln = Eu, Gd, Dy, Ho) und deren Röntgenstrukturanalyse

Für die Darstellung von BaPdLn₂O₅ – Einkristallen wurde von metallischem Palladium (Degussa), BaCO₃ (Merck, 98,5%) und dreiwertigen Lanthanoidoxiden (Auer Remy 99,9%) ausgegangen. Nach dem Vermengen wurden sie mit einem großen Überschuß an BaCl₂·2H₂O in einem Korundschiffchen überschichtet und langsam auf 960 °C aufgeheizt. Nach dem Entweichen von Kristallwasser überdeckt eine Schmelze von BaCl₂ die Ausgangsstoffe. Während einer Reaktionszeit von 6 Wochen bildeten sich beim Erhitzen an Luft gelbe, quaderförmige Einkristalle. Der größte Teil des Schmelzmittels verdampfte, so daß eine mechanische Isolierung der Kristalle keine Schwierigkeiten bereitete. Es ist bekannt, daß PdO beim Erhitzen an Luft oberhalb 700 °C in die Elemente zerfällt. Dennoch genühten die bei 960 °C im Gleichgewicht Pd + 1/2 O₂ = PdO vorliegenden Spuren von PdO zur Verbindungsbildung. Die Reaktionstemperatur lag weit unter der thermischen Zersetzungstemperatur von BaCO₃ (Partialdruck CO₂ = 1 bar bei 1420 °C). Die bei 960 °C vorliegenden geringen Anteile an BaO reichten offenbar zur Bildung von BaPdLn₂O₅ aus. Es kann

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Müller-Buschbaum.

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßbedingungen für BaPdLn₂O₅, Ln = Eu, Gd, Dy und Ho, mit Standardabweichungen in Klammern.

Lanthanoid	Eu	Gd	Dy	Ho
Kristallsystem		tetragonal		
Raumgruppe		D _{4h} ⁵ -P4/mbm (Nr. 127)		
Gitterkonstante	$a = 6,6359(6)$ $c = 5,885(3)$	6,608(3) 5,873(3)	6,5431(7) 5,8574(8)	6,522(4) Å 5,855(6) Å
Zellvolumen	259,16	256,43	250,77	249,03 Å ³
Formeleinheiten	2	2	2	2
Diffraktometer	Philips PW 1100	Siemens AED 2	Philips PW 1100	Siemens AED 2
Strahlung/Monochromator		MoK α /Graphit		
Absorpt. koef.	32,868	36,616	38,730	40,700 mm ⁻¹
2 θ -Meßbereich		5–70°		
Meßmodus		$\Omega/2\theta$, background-peak-background		
Meßzeit/Schritt	1–3	1–3	1,5–4	1,5–4
Korrekturen		Untergrund, Polarisations- u. Lorentzfaktor		
Gemessene Reflexe	342	339	334	328
Symm.unabhängige Reflexe	310	307	303	286
Goodness-of-fit	1,181	1,163	1,081	1,091 für F ²
Anzahl Parameter	20	20	20	20
Gütefaktoren anisotr. (alle Reflexe)	$R1 = 0,053$ $wR2 = 0,140$	0,028 0,060	0,031 0,054	0,031 0,056
(für $I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0,050$	0,025	0,021	0,025

aber nicht ausgeschlossen werden, daß etwas BaCl₂·2H₂O beim Erhitzen hydrolysierte. Der im Laufe der Zeit eintretende Verlust des Schmelzmittels BaCl₂ wirkte sich offenbar günstig auf die Bildung größerer Kristalle aus, da die Zeiten zur Ausbildung derselben auch von der Menge des eingesetzten Schmelzmittels abhingen. Die analytische Untersuchung erfolgte mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) unter Anwendung standardfreier Meßtechnik. Alle Werte für Pd waren relativ hoch, offenbar eine Unzulänglichkeit bei der ZAF-Korrektur.

Mit Weißenberg-Aufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten gesammelt. Tab. I stellt alle Werte zusammen*. Mit dem Programm SHELXL-93 [10] erfolgte die Verfeinerung der Parameter. Die endgültigen Werte gibt Tab. II wieder. In Tab. III sind schließlich die wichtigsten Metall-Sauerstoff-Abstände aufgeführt.

Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität zu Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [11,12] erstellt.

Diskussion der Ergebnisse

Die Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß die Verbindungen BaPdLn₂O₅ (Ln = Eu, Gd, Dy, Ho) im BaPtLn₂O₅-Typ kristallisieren. Dieser ist, wie Abb. 1 zeigt, durch eine Kanten- und Flächenverknüpfung zweifach überkappter trigonaler LnO₆-Prismen gekennzeichnet. In der a/a -Ebene der tetragonalen Elementarzelle sind flächenverknüpfte Ln₂O₈-Doppelprismen zu einem ∞ [Ln₂O₅]-Netz mit würfelförmigen Hohlräumen verbunden. Im Zentrum der O₈-Würfel liegt der jedes trigonale LnO₆-Prisma zweifach überkappende Sauerstoff O(2). Die Ln³⁺-Ionen sind somit achtfach von Sauerstoff koordiniert. Diese hohe Koordinationszahl ist insbesondere für die kleinen Lanthanoiden Dy³⁺ und Ho³⁺ nicht aus der Kristallchemie der Sesquioxide abzuleiten: Für die kleinen Ln³⁺-Ionen (kubische C-Form) beträgt dort die Koordinationszahl C.N. = 6, für die mittelgroßen (B-Form) C.N. = 6 und 7 und für die großen Ionen (A-Form) C.N. = 7. In der Regel finden sich bei

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer (Eu) CSD 404494, (Gd) CSD 404495, (Dy) CSD 404496 und (Ho) CSD 404497 angefordert werden.

Tab. II. Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2$] für BaPdLn₂O₅, Ln = Eu, Gd, Dy und Ho, mit Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B(eq)
Ba	2a	0,0	0,0	0,0	0,0099(2) Eu; 0,0101(1) Gd 0,0098(1) Dy; 0,0095(1) Ho
Eu	4h	0,1736(1)	0,6736(1)	0,5	0,0078(1)
Gd	4h	0,1747(1)	0,6747(1)	0,5	0,0075(1)
Dy	4h	0,1733(1)	0,6733(1)	0,5	0,0076(1)
Ho	4h	0,1733(1)	0,6733(1)	0,5	0,0077(1)
Pd	2d	0,0	0,5	0,0	0,0067(2) Eu; 0,0069(1) Gd 0,0071(1) Dy; 0,0063(1) Ho
O1	8k	0,3581(7)	0,8581(7)	0,7458(9)	0,011(2) Eu
	8k	0,3579(1)	0,8579(1)	0,7460(1)	0,012(2) Gd
	8k	0,3591(3)	0,8591(3)	0,7436(5)	0,012(1) Dy
	8k	0,3598(4)	0,8598(4)	0,7430(6)	0,012(1) Ho
O2	2b	0,0	0,0	0,5	0,009(2) Eu; 0,013(2) Gd
					0,011(2) Dy; 0,010(2) Ho

Tab. III. Interatomare Abstände [$\text{\AA}$] für BaPdLn₂O₅, Ln = Eu, Gd, Dy und Ho, mit Standardabweichungen in Klammern.

Ln=	Eu	Gd	Dy	Ho
Ba – O2	2,943(1)	2,936(1)	2,929(0)	2,928(3) (2×)
– O1	2,962(4)	2,950(1)	2,937(2)	2,934(3) (8×)
Pd – O1	2,003(0)	1,997(1)	1,988(3)	1,983(5) (4×)
Ln – O1	2,256(6)	2,249(1)	2,234(3)	2,233(3) (2×)
– O2	2,453(3)	2,443(1)	2,420(3)	2,412(5) (2×)
– O1	2,554(5)	2,545(1)	2,511(2)	2,500(4) (4×)

ternären und quaternären Oxometallaten der Lanthanoide diese Koordinationszahlen wieder.

Längs [001] sind die $\frac{2}{c}[\text{Ln}_2\text{O}_5]$ -Netze unversetzt im Abstand von $c/2$ gestapelt. Es verbleiben zwischen den Polyedernetzen würfelförmige Hohlräume für Ba²⁺-Ionen und kleinere Lücken für Pd²⁺. Mit den unmittelbaren O²⁻-Nachbarn erhält Pd²⁺ die für d⁸-Elektronenkonfiguration übliche quadratisch planare Umgebung. Abb. 2 gibt die Verknüpfung der BaO₁₀-Polyeder und die PdO₄-Polygone wieder. Es ist zu erkennen, daß die

Abb. 1. Verknüpfung von trigonalen LnO₆-Einzel- bzw. Ln₂O₈-Doppelprismen (schraffiert) in der *a/a*-Ebene von BaPdLn₂O₅ (Ln = Eu, Gd, Dy, Ho). Große Kugel mit Segment = Ba²⁺, große Kugel mit Kreuz = Pd²⁺, kleine offene Kugel = O²⁻.

Abb. 2. Verknüpfung von zweifach überkappten BaO₈-Würfeln (schraffiert) in BaPdLn₂O₅ mit eingelagerten Ln³⁺- und Pd²⁺-Ionen. Die Bindungen von O²⁻ zu Pd²⁺ sind eingezeichnet, Kugel mit Segment = Ln³⁺, Kugel mit Kreuz = Pd²⁺.

O(2) – Positionen jeden BaO₈-Würfel längs [001] zweifach überkappen.

Die inzwischen dargestellten Verbindungen BaPdLn₂O₅ ergeben eine recht vollständige Reihe für Ln = Pr bis Ho. Die Coulomb-Anteile zur Gitterenergie [13,14] sind eine Funktion der Radien der Ln³⁺-Ionen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt. Ln(kJ·mol⁻¹): Pr(22415); Nd(22494); Sm(22694); Eu(22732); Gd(22808); Tb(22925); Dy(22987) und Ho(23043). Es sei angemerkt, daß

die auf die Ladung eins normierten *MAPLE-Werte für Pd²⁺ relativ hoch sind, obwohl die Abstände d_{Pd-O} mit (Eu) 2,003 Å, (Gd) 1,997 Å, (Dy) 1,988 Å und (Ho) 1,983 Å die für planar koordinierte Pd²⁺-Ionen üblichen Werte haben.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

-
[1] St. Schiffler, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 523, 63 (1985). [2] St. Schiffler, Hk. Müller-Buschbaum, J. Less-Comm. Met. 128, 117 (1987). [3] Ch. Lang, Hk. Müller-Buschbaum, J. Less-Comm. Met. 142, L1 (1988). [4] Hk. Müller-Buschbaum, D. Schlüter, J. Less-Comm. Met. 166, L7 (1990). [5] St. Schiffler, Hk. Müller-Buschbaum, Monatsh. Chem. 117, 465 (1986). [6] Y. Laligant, G. Ferey, M. Hervieu, B. Raveau, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 25, 111 (1988). [7] C. Michel, L. Er-Rakho, B. Raveau, Rev. Chim. Mineral. 21, 85 (1984).	[8] St. Schiffler, Hk. Müller-Buschbaum, Monatsh. Chem. 117, 465 (1986). [9] F. Mizuno, H. Masuda, I. Hirabayashi, S. Tanaka, M. Hasegawa, U. Mizutani, Nature 345, 788 (1990). [10] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen (1993). [11] C. K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge, National Laboratory, TN (1965). [12] K.-B. Plötz, Dissertation, Universität Kiel (1982). [13] R. Hoppe, Angew. Chem. 78, 52 (1966). [14] R. Hoppe, Adv. Fluor. Chem. 6, 387 (1970).