

Letter

Zur Kenntnis von $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Ho}_3\text{O}_{17.5}$ und $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Dy}_3\text{O}_{17.5}$

D. Schlüter und Hk. Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstr. 40-60, W-2300 Kiel (Deutschland)

(Eingegangen am 18. Juni 1992)

Barium-Oxometallate mit Platin und Lanthanoiden kristallisieren für die großvolumigen Ionen $\text{Ln} \equiv \text{La}, \text{Nd} - \text{Gd}$ im tetragonalen Kristallsystem mit der allgemeinen Formel $\text{BaPtLn}_2\text{O}_5$ [1–4]. Bei den kleineren Lanthanoiden wechselt dieser Strukturtyp zur Substanzklasse $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{SE}_3\text{O}_{17.5}$. Hier liegt neben Pt^{2+} auch Pt^{4+} vor, beide Ionen sind in charakteristischer Weise von Sauerstoffionen umgeben. Pt^{2+} zeigt die für d^8 -Konfiguration charakteristische isoliert quadratisch-planare, Pt^{4+} eine oktaedrische Sauerstoffkoordination.

Die Ln^{3+} -Ionen sind wie bei den reinen Oxiden (Ln_2O_3) der schweren Lanthanoide ebenfalls oktaedrisch durch O^{2-} koordiniert, die LnO_6 -Oktaeder sind geringfügig gestaucht. Der kristallchemisch interessante Aspekt sind die einseitig offen koordinierten Ba^{2+} -Ionen, über die bereits mehrfach berichtet wurde [5–8].

Die Darstellung der hier untersuchten Verbindungen $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Ho}_3\text{O}_{17.5}$ und $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Dy}_3\text{O}_{17.5}$ gelang mit Hilfe von Schmelzmitteln. BaCO_3 und Ho_2O_3 bzw. Dy_2O_3 wurden mit einem Überschuß des Schmelzmittels BaCl_2 im Platintiegel an Luft auf 1050°C erhitzt. Innerhalb von 96 h bildeten sich unter Mitreaktion des metallischen Platins schwarze, würfelförmige Kristalle.

Mit Hilfe moderner Röntgenmethoden wurde die kubische, perowskitähnliche Struktur dieser Verbindungen aufgeklärt und die bekannten Parameter mit dem Programm SHELX-76 [9] verfeinert. Tabelle 1 gibt die kristallographischen Daten und Meßbedingungen wieder. Tabelle 2 zeigt die endgültigen Parameter und Tabelle 3 stellt die wichtigsten interatomaren Abstände zusammen.

TABELLE 1. Kristallographische Daten und Messbedingungen für $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Ho}_3\text{O}_{17.5}$ und $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Dy}_3\text{O}_{17.5}$ mit Standardabweichungen in Klammern

	$\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Ho}_3\text{O}_{17.5}$	$\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Dy}_3\text{O}_{17.5}$
Kristallsystem	Kubisch	
Raumgruppe	$\text{O}_h^1 (Pm\bar{3}m)$ (Nr. 221)	
Gitterkonstanten	$a = 8,3671(6) \text{ \AA}$	$a = 8,3826(6) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$585,8 \text{ \AA}^3$	$589,0 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro EZ	1	
Diffraktometer	4-Kreis, Philips PW 1100 (modifiziert durch STOE, Darmstadt)	
Strahlung-Monochromator	MoK α -Graphit	
2θ -Bereich	$5^\circ - 70^\circ$	
Messmodus	Learnt profile, step scan, $\Omega - 2\theta$ scan variable step width	
Korrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktor, PSI-Scan, Programm EMPIR [10]	
Symmetrieunabhängige Reflexe	130 ($F_o > 3\sigma F_o$)	346 ($F_o > 3\sigma F_o$)
Gütefaktor bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren	$R = 0,081$	$R = 0,072$
	$R_w = 0,062$	$R_w = 0,056$
	$w = 1,4131/\sigma^2(F_o)$	$w = 1,5344/\sigma^2(F_o)$
	$R_w = \sum F_o - F_c w^{1/2} / F_o w^{1/2}$	

TABELLE 2. Atomparameter für $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Ho}_3\text{O}_{17,5}$ und $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Dy}_3\text{O}_{17,5}$ mit Standardabweichungen in Klammern (in der Raumgruppe O_h^1 ($Pm\bar{3}m$) sind folgende Punktlagen besetzt)

	Lage	X	Y	Z	B (\AA^2)
$\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Ho}_3\text{O}_{17,5}$					
Ba	8g	0,2412(4)	0,2412(4)	0,2412(4)	0,96(6)
Pt1	3c	0,5	0,5	0,0	0,33(10)
Pt2	1a	0,0	0,0	0,0	0,32(24)
Ho	3d	0,5	0,0	0,0	0,27(10)
O1	12h	0,0	0,5	0,271(5)	1,29(66)
O2	6e	0,244(8)	0,0	0,0	1,02(77)
$\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Dy}_3\text{O}_{17,5}$					
Ba	8g	0,2404(1)	0,2404(1)	0,2404(1)	0,80(24)
Pt1	3c	0,5	0,5	0,0	0,32(2)
Pt2	1a	0,0	0,0	0,0	0,19(6)
Dy	3d	0,5	0,0	0,0	0,36(3)
O1	12h	0,0	0,5	0,266(3)	1,42(36)
O2	6e	0,239(4)	0,0	0,0	0,78(39)

TABELLE 3. Interatomare Abstände für $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Ho}_3\text{O}_{17,5}$ und $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Dy}_3\text{O}_{17,5}$ mit Standardabweichungen in Klammern

$\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Ho}_3\text{O}_{17,5}$			$\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Dy}_3\text{O}_{17,5}$		
	Abstände (\AA)			Abstände (\AA)	
Ba-O1	2,971(5)	6 ×	Ba-O1	2,974(2)	6 ×
Ba-O2	2,854(3)	3 ×	Ba-O2	2,850(1)	3 ×
Pt1-O1	1,916(50)	4 ×	Pt1-O1	1,962(25)	4 ×
Pt2-O2	2,042(75)	6 ×	Pt2-O2	2,003(34)	6 ×
Ho-O1	2,268(50)	4 ×	Dy-O1	2,300(25)	4 ×
Ho-O2	2,142(75)	2 ×	Dy-O2	2,188(34)	2 ×
O1-O1	2,710(71)	2 ×	O1-O1	2,774(36)	2 ×
O1-O1	3,207(71)	2 ×	O1-O1	3,153(36)	2 ×
O1-O2	3,119(63)	2 ×	O1-O2	3,124(30)	2 ×
O2-O2	2,887(107)	4 ×	O2-O2	2,833(47)	4 ×
O2-O1	3,119(63)	4 ×	O2-O1	3,124(30)	4 ×

Auf eine Strukturbeschreibung kann hier verzichtet werden, sie erfolgte an anderer Stelle [11–14]. Der früher bereits erwähnte Befund, daß durch die planare Koordination von Pt^{2+} die ursprüngliche Perowskitstruktur gestört wird, tritt auch an den hier untersuchten Stoffen auf. Dies hat zur Folge, daß im Inneren der kubischen Elementarzelle von $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Ho}_3\text{O}_{17,5}$ bzw. $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Dy}_3\text{O}_{17,5}$ sechs O^{2-} fehlen, wodurch auch das Zentrum ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) unbesetzt bleibt. Diese fehlenden O^{2-} -Ionen bedingen die ungewöhnliche, einseitig offene 6+3-Koordination von Ba^{2+} .

Abschließend sei erwähnt, daß interessanterweise in Gegenwart der schwächer basischen Lanthanoxidide

die Oxidationsstufe Pt^{4+} eingestellt wird. Erfahrungsgemäß unterstützt ein basisches Milieu die Ausbildung höherer Wertigkeiten. Der Grund für die Ausbildung des $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Ln}_3\text{O}_{17,5}$ -Typs ist in der Kristallchemie der Lanthanoide zu suchen. Diese zeigen in Oxiden (Ln_2O_3) für die kleinen Ln^{3+} -Ionen (Bereich der kubischen C-Form) bevorzugt oktaedrische, für die monokline B-Form die Koordinationszahlen $\text{CN}=6$ und 7 und für die großen Ionen (Bereich der hexagonalen A-Form) ausschließlich $\text{CN}=7$. Große Ln^{3+} -Ionen vermeiden somit den $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Ln}_3\text{O}_{17,5}$ -Typ, da Ln nur oktaedrisch koordiniert ist.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Zusammenarbeit mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD56444, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage VAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt.

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

- 1 St. Schiffler und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 523 (1985) 63.
- 2 St. Schiffler und Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.*, 117 (1986) 465.
- 3 St. Schiffler und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, 142 (1988) L1.
- 4 Hk. Müller-Buschbaum und D. Schlüter, *J. Less-Common Met.*, 166 (1990) L7.
- 5 J. Krüger und Hk. Müller-Buschbaum, *Rev. Chim. Miner.*, 20 (1983) 456.
- 6 J. Krüger und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 512 (1984) 59.
- 7 Hk. Müller-Buschbaum und M. Scheikowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 591 (1990) 181.
- 8 Hk. Müller-Buschbaum und M. Abed, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 591 (1990) 174.
- 9 G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Version 1.1.1976, Cambridge, 1976.
- 10 *Psi-Scan Program*, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, 1987.
- 11 W. Gutau und Hk. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 25 (1988) 231.
- 12 W. Gutau und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 584 (1990) 7.
- 13 W. Gutau und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, 159 (1990) 223.
- 14 Hk. Müller-Buschbaum und D. Schlüter, *J. Less-Common Met.*, 167 (1990) 395.