

## Zwei neue Oxopalladate: BaPdNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und BaPdSm<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit planar koordinierten Pd<sup>2+</sup>-Ionen

Stephan Schiffler und Hanskarl Müller-Buschbaum\*

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel,  
D-2300 Kiel, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 28. Juni 1985. Angenommen 29. Juli 1985)

### *New Oxocompounds with Planar Coordinated Pd<sup>2+</sup> BaPdNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and BaPdSm<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*

Single crystals of BaPdNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (A), BaPdSm<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (B) and BaCuNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (C) were prepared by solid state reaction using BaCl<sub>2</sub> as a fusing assistant (A, B) or by high temperature Laser technique (C). X-ray investigations show tetragonal symmetry with A:  $a = 6.7387(5)$ ,  $c = 5.9002(25)$  Å, B:  $a = 6.6667(13)$ ;  $c = 5.8800(6)$  Å (space group D<sub>4h</sub><sup>5</sup> - P4/mbm, Z = 2). The formerly investigated compound (C) is refined here by single crystal data. (A) and (B) belong to the BaPtNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-type. The results are discussed.

(Keywords: Barium; Palladium; Rare earth; Oxygen; Crystal structure)

### Einleitung

Mit den Verbindungen BaPtNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>1</sup> und BaCuNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2</sup> wurde ein neuer Bautyp entdeckt, der sowohl Pt<sup>2+</sup> als auch Cu<sup>2+</sup> in der ungewöhnlich seltenen isoliert quadratischen Sauerstoffkoordination enthält. Interessant ist die Beobachtung, daß analog zusammengesetzte Substanzen mit Platin bis zum Element Gadolinium erhalten werden konnten<sup>3</sup>, während mit Kupfer ab Samarium ein neuer Strukturtyp gebildet wird<sup>3,4</sup>. Kürzlich wurde über BaNiNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>5</sup> berichtet, welches trotz gleicher Bruttoformel einen völlig anderen Aufbau mit oktaedrisch koordiniertem Ni<sup>2+</sup> besitzt. Die bisherigen Ergebnisse lassen erwarten, daß die Palladiumverbindungen ebenfalls planar koordinierte Pd<sup>2+</sup>-Ionen besitzen. Fraglich ist jedoch, ob in der Reihe BaPdLn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd) ab Samarium ein Umbruch der Struktur erfolgt, wie es an den Kupferverbindungen beobachtet wurde.

Die leichte Zersetzbarkeit von PdO verhinderte bisher die Darstellung von Einkristallen der Zusammensetzung BaPdLn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ln = Nd - Tb). Diese Schwierigkeit konnte präparativ umgangen werden, so daß jetzt

über den Aufbau von  $\text{BaPdNd}_2\text{O}_5$  und  $\text{BaPdSm}_2\text{O}_5$  berichtet werden kann. Die Kristallstruktur von  $\text{BaCuNd}_2\text{O}_5$ <sup>2</sup> wurde mit Röntgenbeugungsmethoden an mikrokristallinem Material aufgeklärt. Auch hier ist es jetzt gelungen, Einkristalle zu präparieren, so daß die kristallographischen Daten verfeinert werden konnten.

### Methodik

#### *Darstellung von Einkristallen der Verbindungen $\text{BaPdNd}_2\text{O}_5$ , $\text{BaPdSm}_2\text{O}_5$ und $\text{BaCuNd}_2\text{O}_5$*

Die Synthese der Palladiumverbindungen  $\text{BaPdLn}_2\text{O}_5$  ist von der Schwierigkeit geprägt, Einkristalle darzustellen, bevor PdO thermisch in die Elemente zerfällt. Feststoffreaktionen zwischen BaO, PdO und Lanthanoidoxiden ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) führen nie zu Einkristallen, sondern bestenfalls zu mikrokristallinem Material. Zur Darstellung der Einkristalle wurde eine Reaktion in Gegenwart eines Mineralisators gewählt, wobei  $\text{BaCl}_2$  besonders geeignet war, da es beim Erhitzen an Luft partiell in BaO übergeht. Dieses besonders reaktive BaO reagiert mit PdO und  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  zu den hier untersuchten Einkristallen. Erhitzt man beispielsweise  $\text{PdO} : \text{Nd}_2\text{O}_3 = 1 : 1$  mit einem Überschuß an  $\text{BaCl}_2$  an Luft auf  $800^\circ\text{C}$ , so entstehen innerhalb von 24 h hellgelbe quaderförmige Einkristalle von  $\text{BaPdNd}_2\text{O}_5$ . Zur Darstellung der Einkristalle von  $\text{BaCuNd}_2\text{O}_5$  wurden zunächst  $\text{BaCO}_3 : \text{CuO} : \text{Nd}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 1$  bei  $1000^\circ\text{C}$  an Luft über 12 h zu mikrokristallinem Material der Zusammensetzung  $\text{BaCuNd}_2\text{O}_5$  umgesetzt. Erhitzt man die bereits gebildete Verbindung kurzfristig mit einem  $\text{CO}_2$ -Laser auf  $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ , so erschmilzt ein Teil des Preßlings, ohne daß die gebildete Verbindung thermisch zerstört wird. Aus dem Schmelzgut lassen sich tiefbraune Einkristalle isolieren, die ebenfalls mit der energiedispersiven Röntgenfluoreszenztechnik analytisch untersucht wurden (Elektronenmikroskop Jeol T200, EDX-System PGT-III).

#### *Röntgenographische Untersuchung von $\text{BaPdNd}_2\text{O}_5$ und $\text{BaPdSm}_2\text{O}_5$*

Mit Weissenbergaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen ( $\text{Mo-K}\alpha$ ) wurden die Gitterkonstanten und systematisch beobachtbaren Reflexe bestimmt.

$$\text{BaPdNd}_2\text{O}_5: a = 6.7387 (5), \quad c = 5.9002 (27) \text{ \AA}.$$

$$\text{BaPdSm}_2\text{O}_5: a = 6.6667 (15), \quad c = 5.8800 (6) \text{ \AA}.$$

Die Auslöschungsbedingungen  $[(hkl), (hk0)$  und  $(hhl)$  alle vorhanden;  $(0kl)$  nur mit  $k = 2n$  und  $(h00)$  mit  $h = 2n]$  führen zu den Raumgruppen  $\text{D}_{4h}^5 - \text{P}4/\text{mbm}$ ,  $\text{D}_{2d}^7 - \text{P}\bar{4}\text{b}2$  und  $\text{C}_{4v}^2 - \text{P}4\text{bm}$ . An 277 symmetrieunabhängigen Reflexen (mit  $F_0^\circ > 6 \cdot \sigma F_0$ ) wurden die Parameter von  $\text{BaPdNd}_2\text{O}_5$  und an 308 Reflexen unter gleichen Bedingungen

die Parameter von BaPdSm<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in der höchstsymmetrischen Raumgruppe P4/mbm verfeinert. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der Atomparameter bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren wieder. Die Gütefaktoren betragen ohne weitere Korrekturen:

$$\begin{aligned} \text{BaPdNd}_2\text{O}_5 \quad R_{(hkl)} &= 0.057, \\ \text{BaPdSm}_2\text{O}_5 \quad R_{(hkl)} &= 0.065. \end{aligned}$$

Eine Zusammenstellung der beobachteten und berechneten Struktur-faktoren erfolgt aus Platzgründen an anderer Stelle<sup>3</sup>.

Aus den Werten von Tabelle 1 berechnen sich die in Tabelle 2 zusammengestellten wichtigsten Metall-Sauerstoff-Abstände. Die Verfeinerung der kristallographischen Daten von BaCuNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ergab:

$$a = 6.7027(5), \quad c = 5.8194(40) \text{ \AA}.$$

In Tabelle 3 sind die Atomparameter zusammengestellt. Tabelle 4 gibt die wichtigsten Metall-Sauerstoff-Abstände wieder. Für 194 symmetrie-unabhängige Reflexe beträgt der Gütefaktor  $R = 0.052$ .

Tabelle 1. *Atomparameter für BaPdNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und BaPdSm<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit Standardabweichungen in Klammern; in der Raumgruppe D<sub>4h</sub><sup>3</sup> - P4/mbm sind die angeführten Punktlagen besetzt*

Punktlage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> [Å <sup>2</sup> ]
Ba (2 a)	0.0	0.0	0.0	0.31 (4)
Pd (2 d)	0.0	0.5	0.0	0.04 (5)
Nd (4 h)	0.1738 (2)	0.6738 (2)	0.5	0.05 (5)
O <sub>I</sub> (8 k)	0.360 (2)	0.860 (2)	0.749 (3)	0.56 (27)
O <sub>II</sub> (2 b)	0.0	0.0	0.5	0.72 (51)
BaPdSm <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
Ba (2 a)	0.0	0.0	0.0	0.41 (4)
Pd (2 d)	0.0	0.5	0.0	0.14 (4)
Sm (4 h)	0.1736 (2)	0.6736 (2)	0.5	0.18 (2)
O <sub>I</sub> (8 k)	0.360 (2)	0.860 (2)	0.748 (3)	0.61 (24)
O <sub>II</sub> (2 b)	0.0	0.0	0.5	0.60 (45)

Tabelle 2. *Interatomare Abstände [Å] für BaPdNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit Standardabweichungen in Klammern; der 2. Wert in eckigen Klammern bezieht sich auf BaPdSm<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*

Ba—O <sub>II</sub>	2.950 (1) (2 ×) [2.940 (1) (2 ×)]	Nd—O <sub>I</sub>	2.302 (17) (2 ×)
Ba—O <sub>I</sub>	2.994 (16) (8 ×) [2.971 (15) (8 ×)]	Sm—O <sub>I</sub>	2.281 (16) (2 ×)
Pd—O <sub>I</sub>	1.995 (17) (4 ×) [1.987 (17) (4 ×)]	Nd—O <sub>II</sub>	2.491 (1) (2 ×)
		Sm—O <sub>II</sub>	2.465 (1) (2 ×)
		Nd—O <sub>I</sub>	2.587 (16) (4 ×)
		Sm—O <sub>I</sub>	2.559 (15) (4 ×)

Tabelle 3. *Atomparameter für BaCuNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit Standardabweichungen in Klammern; Raumgruppe D<sub>4h</sub><sup>s</sup> – P4/mbm*

Punktlage		x	y	z	B[Å <sup>2</sup> ]
Ba	(2 a)	0.0	0.0	0.0	0.55 (6)
Cu	(2 d)	0.0	0.5	0.0	0.21 (9)
Nd	(4 h)	0.1739 (2)	0.6739 (2)	0.5	0.21 (3)
O <sub>I</sub>	(8 k)	0.362 (2)	0.862 (2)	0.763 (3)	0.42 (28)
O <sub>II</sub>	(2 b)	0.0	0.0	0.5	0.03 (46)

Tabelle 4. *Interatomare Abstände für BaCuNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [Å] mit Standardabweichungen*

Ba—O <sub>II</sub>	2.910 (2) (2 ×)	Nd—O <sub>I</sub>	2.345 (16) (2 ×)
Ba—O <sub>I</sub>	2.940 (15) (8 ×)	Nd—O <sub>II</sub>	2.477 (2) (2 ×)
Cu—O <sub>I</sub>	1.906 (17) (4 ×)	Nd—O <sub>I</sub>	2.603 (16) (4 ×)

### Ergebnisse und Diskussion

Die an BaPdNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und BaPdSm<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ausgeführten Kristallstrukturuntersuchungen zeigen, daß beide Verbindungen den Aufbau von BaPtNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (bzw. BaCuNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) besitzen. Dennoch besteht bei den Palladiumverbindungen BaPdLn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ln = Nd – Tb) eine engere Verwandtschaft zu den formelgleichen Platinverbindungen, da innerhalb der Reihe der Lanthanoide kein Strukturwechsel vollzogen wird. Die Reihe der Kupferverbindungen BaCuLn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ln = Nd – Yb) besitzt ab Samarium einen neuen Strukturtyp<sup>4</sup>, der Cu<sup>2+</sup> nicht mehr in planarer Sauerstoffkoordination enthält. Die Nachuntersuchung von BaCuNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub> an Eiskristallen bestätigt die früher<sup>2</sup> gefundene Raumgruppe, d. h. bis auf BaPtNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub> besitzen alle bisher untersuchten Substanzen der Zusammensetzung BaALn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (A = Cu, Ln = Nd bzw. A = Pd, Ln = Nd – Tb) eine höhere Symmetrie, was sich auf die Gleichheit aller Ba-O-Abstände (der würfelförmigen Koordination) auswirkt. Obwohl die Kristallstruktur des BaPtNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Typs bereits beschrieben wurde<sup>1,2</sup>, sei hier für den Vergleich mit anderen planar koordinierten Oxoverbindungen die Anordnung der eben gebauten PdO<sub>4</sub>-Gruppen in einer Elementarzelle hervorgehoben. Abb. 1 zeigt, daß die planaren PdO<sub>4</sub>-Einheiten isoliert und mit großem Abstand zueinander auftreten. In diesem Punkt ähneln die Verbindungen BaPdLn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dem Kupfertantalat Cu<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>6</sup>. Eine Wechselwirkung zwischen den PdO<sub>4</sub>-Polyedern, wie sie bei eindimensionalen Leitern oder an Bi<sub>2</sub>PdO<sub>4</sub><sup>7</sup> diskutiert werden können, ist hier auszuschließen.

Interessant ist ferner, daß im direkten Vergleich der Verbindungen BaCuNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaPdNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und BaPtNd<sub>2</sub>O<sub>5</sub> der Einfluß der isolierten

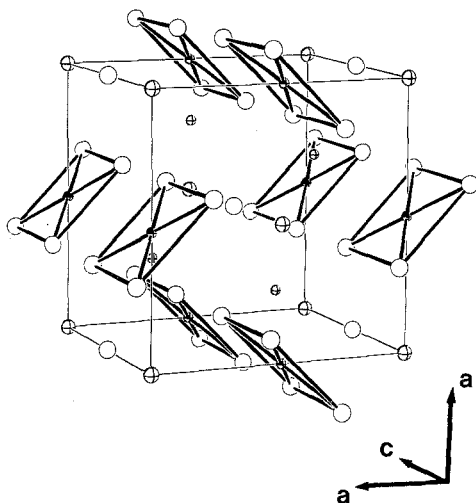


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der  $\text{PdO}_4$ -Gruppen und deren Anordnung in einer Elementarzelle (große Symbole mit Kreuz = Ba, kleine Symbole mit Kreuz = Nd, viertel ausgefüllte Symbole = Pd, leere Symbole = O)

$\text{MO}_4$ -Polyeder ( $M = \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) auf das  $[\text{BaLn}_2\text{O}_5]^{2-}$ -Gerüst studiert werden kann. Man erkennt an den unterschiedlichen Ba-O-Abständen (würfelförmige Koordinaten um  $\text{Ba}^{2+}$ ), daß die Abmessung der planaren  $\text{MO}_4$ -Polyeder einen direkten Einfluß auf die Größe der  $\text{BaO}_8$ -Würfel hat, d. h. die ursprüngliche Annahme, daß  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  oder  $\text{Pt}^{2+}$  formal in ein  $[\text{BaLn}_2\text{O}_5]^{2-}$ -Gerüst eingelagert sind, ist nicht richtig, da strukturbestimmende Einflüsse der planaren Polyeder unübersehbar sind.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage (PDP 10) der Universität Kiel mit dem Programmpaket SHELX 76<sup>10</sup> ausgeführt. Die Abbildung wurde mit einer modifizierten ORTEP-Version<sup>8,9</sup> gezeichnet.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

### Literatur

- <sup>1</sup> Schiffler S., Müller-Buschbaum Hk., Z. anorg. allg. Chem. **523**, 63 (1985).
- <sup>2</sup> Michel C., Er-Rakho L., Raveau B., Rev. Chim. Miner. **21**, 85 (1984).
- <sup>3</sup> Schiffler S., geplante Dissertation, Kiel 1986.
- <sup>4</sup> Michel C., Raveau B., J. Solid State Chem. **43**, 73 (1982).

- <sup>5</sup> Schiffler S., Müller-Buschbaum Hk., Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- <sup>6</sup> Propach V., Z. anorg. allg. Chem. **435**, 161 (1977).
- <sup>7</sup> Arpe R., Müller-Buschbaum Hk., Z. Naturforsch. **31b**, 1708 (1976).
- <sup>8</sup> Johnson C. K., Report ORNL-3794, Oak Ridge Nat. Lab., Tennessee 1965.
- <sup>9</sup> Plötz K.-B., Dissertation, Kiel 1982.
- <sup>10</sup> Sheldrick G., SHELX-Program for Crystal Structure Determination, Version 1. 1. 1976, Cambridge 1976.