

Neue Verbindungen zum BaNiNd₂O₅-Typ: BaNiLn₂O₅ (Ln = Sm, Gd, Ho, Er, Tm)

Stephan Schiffler und Hanskarl Müller-Buschbaum*

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

(Eingegangen 6. Juni 1986. Angenommen 26. Juni 1986)

*New Compounds of the BaNiNd₂O₅-Type:
BaNiLn₂O₅ (Ln = Sm, Gd, Ho, Er, Tm)*

Five new compounds of the BaNiNd₂O₅-type with the rare earth elements Sm, Gd, Ho, Er, Tm are prepared and examined by X-ray single crystal technique. The atomic parameters are refined by least-square methods. The crystal chemical differences in the surrounding of rare earth ions in BaMLn₂O₅-compounds (*M* = Pt, Pd, Cu, Ni) are discussed.

(*Keywords: Barium; Nickel; Rare earth; Oxygen; Crystal structure*)

Einleitung

An Verbindungen der allgemeinen Formel BaMLn₂O₅ (*M* = Pd, Pt, Cu, Ni; *Ln* = Lanthanoide) wurde kürzlich gefunden, daß die Oxometalate mit Nickel einen eigenen Strukturtyp ausbilden [1]. Überraschend war die spätere Untersuchung von BaNiYb₂O₅ [2], die vom Aufbau der BaNiNd₂O₅-Struktur abweicht und in die Verbindungsreihe BaCuLn₂O₅ [2, 3] eingeordnet werden mußte. Hieran erkennt man, daß bei kleinen Lanthanoidionen der BaNiNd₂O₅-Typ verlassen wird und nach dem bisherigen Stand des Wissens nur von den großvolumigen Ionen ausgebildet wird. Zur Abgrenzung der grundverschiedenen Kristallstrukturen von BaNiNd₂O₅ [1] und BaCuSm₂O₅ [2, 3] wurde die Reihe BaNiLn₂O₅ speziell in Richtung der kleineren Lanthanoidionen untersucht. Über die Strukturuntersuchungen einer Reihe von einkristallin dargestellten Verbindungen, BaNiLn₂O₅ (*Ln* = Sm, Gd, Ho, Er, Tm) wird hier berichtet.

Ergebnisse

Verbindungen der Zusammensetzung $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$ können bei hohen Temperaturen in einkristalliner Form dargestellt werden. Hierzu werden Preßlinge aus $\text{BaCO}_3 : \text{NiCO}_3$ (basisch) : $\text{Ln}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 1$ 12 h bei 1100°C vorgesintert und anschließend mit CO_2 -Laser-Energie kurzzeitig auf 2000°C erhitzt (pyrometrisch bestimmte Oberflächentemperatur). Das bereits bei 1100°C durchreagierte Produkt (Pulverdiffraktogramme zeigen die komplette Verbindungsbildung an $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$) wird dann erschmolzen, so daß aus der Schmelze hinreichend große Einkristalle auskristallisieren. Diese wurden mit *Weissenberg*- und Vierkreisdiffraktometertechnik (Vierkreisdiffraktometer Siemens AED 2, Philips PW 1100) mit Mo-Strahlung untersucht. Über die Auslöschung ergibt sich die früher an $\text{BaNiNd}_2\text{O}_5$ [1] gefundene Raumgruppe D_{2h}^{25} -Immm. Die Gitterkonstanten lauten:

$\text{BaNiSm}_2\text{O}_5$: $a = 3.8062$ (14), $b = 5.8750$ (25), $c = 11.5600$ (58) Å	(I)
$\text{BaNiGd}_2\text{O}_5$: $a = 3.786$ (1), $b = 5.828$ (2), $c = 11.480$ (4) Å	(II)
$\text{BaNiHo}_2\text{O}_5$: $a = 3.7645$ (7), $b = 5.7582$ (21), $c = 11.3453$ (41) Å	(III)
$\text{BaNiEr}_2\text{O}_5$: $a = 3.7566$ (6), $b = 5.7374$ (21), $c = 11.3021$ (60) Å	(IV)
$\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$: $a = 3.7516$ (8), $b = 5.7228$ (60), $c = 11.2436$ (24) Å	(IV)

Die Parameter der Verbindungen (I) bis (V) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Jede Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$. Die Gütefaktoren lauten für (I)—(V): $R = 0.043$; 0.082 ; 0.072 ; 0.103 , 0.092 . Die Gütefaktoren beziehen sich auf isotrop verfeinerte Temperaturfaktoren ohne weitere Korrekturen. Die berechneten und beobachteten Strukturformfaktoren sind an anderer Stelle [4] zusammengestellt. Tabelle 2 faßt die Metall-Sauerstoffabstände zusammen.

Diskussion

An Verbindungen der Formel BaMLn_2O_5 ($M = \text{Pt, Pd, Cu, Ni}$; $\text{Ln} =$ Lanthanoide) wurden bisher drei eigenständige Strukturtypen aufgefunden. Eine Reihe von Verbindungen gehört zum $\text{BaPtLn}_2\text{O}_5$ -Typ [5], dessen markantestes Strukturkriterium isoliert und planar koordinierte Pt^{2+} -Ionen sind. Zum gleichen Typ gehören die Verbindungen $\text{BaPdNd}_2\text{O}_5$, $\text{BaPdSm}_2\text{O}_5$ [6] sowie $\text{BaCuNd}_2\text{O}_5$ [6, 7]. Die übrigen Ba—Cu-Oxolanthanoide bilden den zweiten Bautyp der BaMLn_2O_5 -Verbindungen. Die planare O^{2-} -Umgebung von Pt, Pd, Cu wird zugunsten einer tetragonal pyramidalen Koordination um Cu^{2+} verändert [2, 3]. Ebenso tiefgreifende Veränderungen erfährt die Verknüpfung der Ln/O -Polyeder. Der dritte Strukturtyp wird von den nickelhaltigen Verbindungen $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$ vertreten. Er besitzt, wie die konkurrierenden Vertreter,

Tabelle 1. Parameter für BaNiLn₂O₅-Verbindungen [Ln = Sm(I), Gd(II), Ho(III), Er(IV), Tm(V)] mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe D_{2h}²⁵-limm sind folgende Punktlagen besetzt:

	Lage	x	y	z	B [Å ²]
Ba in (I)–(V)	(2a)	0.0	0.0	0.0	0.79 (4), 0.64 (8), 0.62 (8), 0.45 (10), 0.67 (9)
Sm	(4j)	0.5	0.0	0.7025 (1)	0.37 (2)
Gd	(4j)	0.5	0.0	0.7027 (2)	0.10 (4)
Ho	(4j)	0.5	0.0	0.7032 (2)	0.06 (3)
Er	(4j)	0.5	0.0	0.7032 (3)	0.06 (6)
Tm	(4j)	0.5	0.0	0.7031 (3)	0.15 (3)
Ni in (I)–(V)	(2c)	0.5	0.5	0.0	0.57 (8), 0.51 (14), 0.48 (16), 0.45 (20), 0.69 (21)
O1 in (I)	(8i)	0.0	0.761 (3)	0.354 (1)	0.63 (18)
O1 in (II)	(8i)	0.0	0.755 (6)	0.351 (3)	0.50 (31)
O1 in (III)	(8i)	0.0	0.760 (7)	0.352 (4)	1.01 (47)
O1 in (IV)	(8i)	0.0	0.758 (7)	0.351 (4)	0.47 (47)
O1 in (V)	(8i)	0.0	0.756 (9)	0.352 (5)	1.11 (60)
O2 in (I)–(V)	(2d)	0.5	0.0	0.5	0.90 (43), 2.57 (1.57), 0.84 (94), 0.36 (99), 1.44 (1.39)

ebenfalls eine prismatische Koordination um Ln^{3+} und ein relativ großvolumiges Polyeder um Ba^{2+} [1]. Auch hier liegt der augenfälligste Unterschied im nunmehr oktaedrisch koordinierten Ni^{2+} . Unter diesem Gesichtspunkt der Koordination der M^{2+} -Teilchen in $BaMLn_2O_5$ -Verbindungen spielen die Polyeder um Ba^{2+} und Ln^{3+} scheinbar keine wesentliche Rolle.

Tabelle 2. *Interatomare Abstände in Å für $BaNiLn_2O_5$ ($Ln = Sm, Gd, Ho, Er, Tm$) mit Standardabweichungen in Klammern*

	Sm	Gd	Ho	Er	Tm
Ba—O 1 (8 ×)	2.972 (12)	2.953 (25)	2.935 (31)	2.926 (32)	2.912 (39)
Ba—O 2 (2 ×)	2.938 (1)	2.914 (1)	2.879 (1)	2.869 (1)	2.861 (3)
Ln—O 1 (2 ×)	2.327 (16)	2.263 (32)	2.257 (41)	2.229 (42)	2.215 (51)
Ln—O 1 (4 ×)	2.453 (10)	2.449 (21)	2.416 (25)	2.415 (26)	2.415 (32)
Ln—O 2 (1 ×)	2.341 (2)	2.327 (3)	2.305 (3)	2.296 (4)	2.283 (4)
Ni—O 1 (4 ×)	2.197 (16)	2.225 (32)	2.175 (41)	2.186 (42)	2.183 (51)
Ni—O 2 (2 ×)	1.903 (1)	1.893 (1)	1.882 (1)	1.878 (1)	1.876 (1)

Die hier untersuchten Verbindungen sind der Anlaß, die Funktion der trigonal pyramidalen Ln/O -Polyeder zwischen diesen drei Strukturtypen vergleichend zu betrachten. Hierzu sind in Abb. 1 die Koordinationspolyeder um Ln^{3+} sowie ihre räumliche Anordnung im $BaPtNd_2O_5$ -Typ perspektivisch dargestellt. Man erkennt, daß die Lanthanoidionen eine 6 + 2-Koordination besitzen, d. h. zwei Prismenflächen werden durch zwei O^{2-} bekapt. Die dritte Rechteckfläche dient zur Verknüpfung mit einem Nachbarprisma, so daß schließlich Kantenverknüpfungen dieser Doppelprismen eine zweidimensional unendliche Schicht ($Ln_2O_5^{4-}$) ausbilden.

Der zweite Strukturtyp von den $BaMLn_2O_5$ -Verbindungen enthält für $M = Cu^{2+}$. Auch hier ist Ln^{3+} trigonal prismatisch koordiniert, jedoch sind diese Polyeder, wie Abb. 2 zeigt, nur einfach durch O^{2-} bekapt. Ihre Verknüpfung erfolgt über Kanten und den bekappenden Sauerstoff. Es entsteht bei dreidimensionaler Betrachtung eine Prismengerüststruktur mit relativ großvolumigen Tunnels. Diese sind durch Ba^{2+} und Cu^{2+} aufgefüllt. Der in Abb. 1 z. B. in der Mitte der Elementarzelle zu erkennende Hohlraum hat keinen Tunnelaufbau, sondern ist ein würfelförmiger Platz in einer zweidimensionalen Schicht aus LnO_6 -Prismen.

Der dritte Strukturtyp, vertreten durch $BaNiNd_2O_5$, besteht wieder aus einem quasi schichtartigem Aufbau aus kantenverknüpften LnO_6 -Prismen. Völlig isoliert voneinander sind diese Schichten nicht, da O^{2-} -Brücken einen zusätzlichen dreidimensionalen Zusammenhalt schaffen.

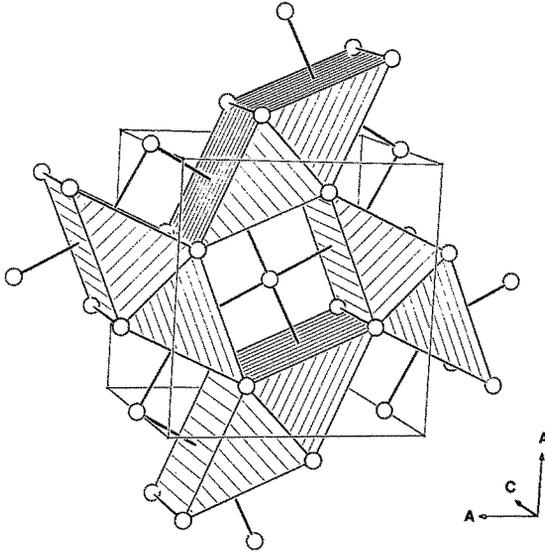


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Koordination um die Lanthanoidionen in Verbindungen vom BaPtNd₂O₅-Typ. Die Kreise entsprechen den O²⁻-Ionen

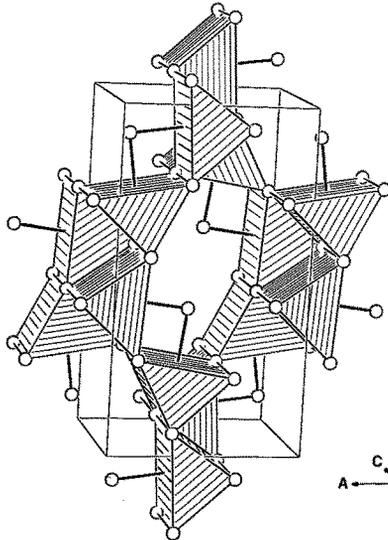


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Polyeder und ihre Verknüpfung um die Lanthanoidionen im BaCuSm₂O₅-Typ

Man beachte, daß in diesen „Prismenschichten“ periodisch wiederkehrende Hohlräume auftreten, die sehr wohl Plätze für ein Kation bieten, hier aber unbesetzt bleiben (Vergl. Abb. 3).

Die kurze Zusammenstellung der verschiedenen verknüpften, aber sonst gleich gebauten Polyeder um Ln^{3+} -Teilchen in den Verbindungen $BaMLn_2O_5$ zeigt, daß die Intensität und Art der Verknüpfung für den jeweiligen Bautyp spezifisch ist. Schließt man aus der Intensität der Verknüpfung auf den strukturbestimmenden Einfluß der $Ln_2O_5^{4-}$ -Gerüste, so nimmt dieser vom $BaCuLn_2O_5$ -Typ über $BaNiNd_2O_5$ zum

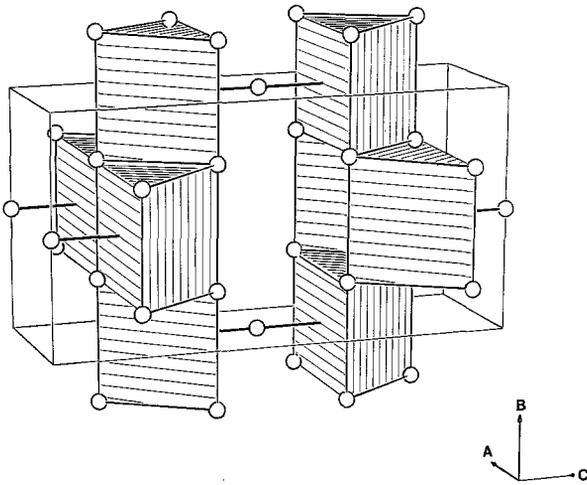


Abb. 3. Perspektivische Darstellung der Sauerstoffumgebung um Lanthanoidionen im $BaNiNd_2O_5$ -Typ

$BaPtNd_2O_5$ -Typ hin ab. In dieser Reihenfolge lockert eine dreidimensionale Gerüststruktur bis zu isolierten Schichten aus trigonalen LnO_6 -Polyedern auf. Den stark strukturbestimmenden Einfluß der dreidimensionalen Gerüststruktur von $BaCuSm_2O_5$ (Abb. 2) erkennt man an einer starken Deformation der Ba^{2+} -Umgebung [2, 3] und der für Cu^{2+} seltenen pyramidalen Koordination. Bei der Untersuchung der Oxocuprate [8] war wiederholt darauf hingewiesen worden, daß Cu^{2+} als Bestandteil eines Anionengerüsts stets planar koordiniert ist. Nimmt Cu^{2+} die Rolle eines Kations in diesen Oxoverbindungen ein, so weicht seine planare Koordination in Richtung Oktaeder, Pyramide, Prisma usw. aus. Im lockerer verknüpften $Ln_2O_5^{4-}$ -Gerüst der Struktur von $BaNiNd_2O_5$ findet man eine nahezu unverzerrte Koordination der Ba^{2+} -Ionen, so daß hier Ni^{2+} vom $BaLn_2O_5^{2-}$ -Gerüst geprägt wird. Jedes Ni^{2+} -Teilchen besitzt ein gestauchtes Oktaeder ($2 \times 1.92 \text{ \AA}$, $4 \times 2.21 \text{ \AA}$), welches eben-

falls selten ist und von der Verknüpfung der restlichen Polyeder vorgegeben wird. Bemerkenswert ist auch, daß erst der Strukturtyp mit nur noch zweidimensionaler Verknüpfung der LnO₆-Prismen planar koordinierte Ionen wie Cu²⁺, Pt²⁺, Pd²⁺ besitzt, so daß man aus der Definition der Oxocuprate heraus diese planaren Polyeder mit in das Anionengerüst einbeziehen muß.

Die hier untersuchten Verbindungen BaNiLn₂O₅ gehören alle zum BaNiNd₂O₅-Typ, der sich vom großvolumigen Nd³⁺ bis zum relativ kleinen Tm³⁺ erstreckt. Das nächstfolgende Element Ytterbium führt zum Strukturwechsel, es entsteht der BaCuLn₂O₅-Typ [2, 3]. Damit ist die bisher unbekannte Existenzgrenze zwischen beiden Bautypen abgesteckt.

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

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage PDP 10 der Universität Kiel mit einem modifizierten ORTEP-Programm [9, 10] durchgeführt.

Literatur

- [1] *Schiffler S, Müller-Buschbaum Hk* (1986) *Z Anorg Allg Chem* 532: 10
- [2] *Schiffler S, Müller-Buschbaum Hk* (1987) *Z Anorg Allg Chem* (im Druck)
- [3] *Michel C, Raveau B* (1982) *J Solid State Chem* 43: 73
- [4] *Schiffler S* (1986) Dissertation, Kiel
- [5] *Schiffler S, Müller-Buschbaum Hk* (1985) *Z Anorg Allg Chem* 523: 63
- [6] *Schiffler S, Müller-Buschbaum Hk* (1986) *Monatsh Chem* 117: 465
- [7] *Michel C, Er-Rakho L, Raveau B* (1984) *Rev Chim Miner* 21: 85
- [8] *Müller-Buschbaum Hk* (1977) *Z Angew Chem* 89: 704
- [9] *Johnson CK* (1965) Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee
- [10] *Plötz K-B* (1982) Dissertation, Kiel