

Untersuchungen zu Struktur und physikalischen Eigenschaften von Oxiden der LaPd_2O_4 -Familie

Gerd Krämer, Eugen Hägele, Norbert Wagner und Martin Jansen*

Bonn, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1995.

Professor Wolfgang Jeitschko zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die neuen gemischtvalenten Oxopalladate MPd_2O_4 ($M = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$) entstehen unter hydrostatischem Druck (ca. 2 GPa) in Anwesenheit eines festen Sauerstoffträgers (KClO_3) aus den binären Oxiden. Nach den Einkristallstrukturuntersuchungen bzw. der Rietveld-Verfeinerung an Pulvern kristallisieren die Seltenerd-oxopalladate in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ (Nr. 88) und sind isotyp mit LaPd_2O_4 (PrPd_2O_4 : $a = 5,8382(2)$, $c = 10,1687(5)$ Å; NdPd_2O_4 : $a = 5,8419(3)$, $c = 10,1949(6)$ Å; GdPd_2O_4 : $a = 5,7799(3)$, $c = 10,0677(8)$ Å; YPd_2O_4 : $a = 5,7359(3)$, $c = 9,9829(8)$ Å). Die Kristallstruktur enthält quadratisch planare PdO_4 -Einheiten,

die entlang $[100]$ und $[010]$ gestapelt und über gemeinsame Ecken zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind. Die Substitution von Lanthan durch die „kleineren“ Ionen Pr^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} und Y^{3+} führt zu einer Verringerung des Pd–Pd-Abstandes innerhalb der Stapel. Parallel dazu wird eine Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit beobachtet. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oxopalladate zeigen eine für Halbleiter typische Widerstandscharakteristik und sind paramagnetisch. Sie zersetzen sich unter Atmosphärendruck bei Temperaturen oberhalb 880 K zu elementarem Palladium und den binären Seltenerd-oxiden.

Investigations on Structure and Physical Properties of some New Members of the LaPd_2O_4 Family

Abstract. The new mixed valent oxopalladates MPd_2O_4 ($M = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$) have been synthesized from the binary oxides in presence of a solid oxygen carrier (KClO_3) by applying hydrostatic pressure (ca. 2 GPa). According to X-ray investigations these oxides crystallize in space group $I4_1/a$ (No. 88) and are isotypic to LaPd_2O_4 (PrPd_2O_4 : $a = 5.8382(2)$, $c = 10.1687(5)$ Å; NdPd_2O_4 : $a = 5.8419(3)$, $c = 10.1949(6)$ Å; GdPd_2O_4 : $a = 5.7799(3)$, $c = 10.0677(8)$ Å; YPd_2O_4 : $a = 5.7359(3)$, $c = 9.9829(8)$ Å). The crystal structure consists of square planar PdO_4 units which are stacked to form columnar arrangements along $[100]$ and $[010]$, respectively. The

PdO_4 squares are connected via common corners to a three-dimensional framework. By substitution of Pr^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} and Y^{3+} for lanthanum the Pd–Pd distances decrease and the electrical conductivities increase. The oxopalladates investigated in this work are black, paramagnetic and semiconducting. At ambient pressure they decompose at temperatures above 880 K into elemental palladium and the binary rare earth oxides.

Keywords: Ternary oxopalladates; mixed valent palladium; high pressure synthesis; crystal structure; magnetic properties; electrical conductivity

Einleitung

Gemischtvalente Verbindungen sind hinsichtlich ihrer bemerkenswerten und meist auch leicht veränderbaren physikalischen Eigenschaften schon seit längerem von besonderem Interesse, das durch die Entdeckung von Hochtemperatursupraleitung in substituierten Cupraten [1] in den letzten Jahren verstärkt wurde.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Erschließung alternativer, potentiell supraleitender Systeme gelang uns

die Darstellung und strukturelle Charakterisierung des gemischtvalenten Oxopalladates LaPd_2O_4 [2]. Dieses kristallisiert in einer dreidimensional vernetzten Struktur mit kolumnarartigen Elementen aus PdO_4 -Einheiten und Palladium auf nur einer kristallographischen Lage in der mittleren Oxidationsstufe +2,5. LaPd_2O_4 gleicht in seinem strukturellen Aufbau den Platinbronzen $\text{M}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ ($M = \text{Na}, \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Ni}$) [3–6] und CaPt_2O_4 [3] oder Verbindungen vom $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ -Typ [7]. Im Unterschied zu diesen sind in LaPd_2O_4 die PdO_4 -Quadrate innerhalb der

Säulen geringfügig gegeneinander verschoben, so daß die d_{z^2} -Orbitale benachbarter Palladiumatome nicht zueinander ausgerichtet, sondern gegen die Stapelrichtung verkippt sind. Folglich ist die Überlappung der Orbitale benachbarter Pd-Atome in z-Richtung vermindert, wodurch insbesondere die elektrische Leitfähigkeit beeinträchtigt sein sollte. Mit dem Ziel, den Einfluß des Wirkungsradius der Seltenerdionen auf die Anordnung der quadratischen Baugruppe und damit auf die Überlappung der d_{z^2} -Orbitale benachbarter Palladiumatome besser zu verstehen, haben wir Lanthan in LaPd_2O_4 durch andere Seltenerdelemente ersetzt.

Ergebnisse und Diskussion

Schwarze Kristalle bzw. schwarze Pulverproben von MPd_2O_4 ($M = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$) konnten unter hydrostatischem Druck in Anwesenheit eines festen Sauerstoffträgers (KClO_3) aus den binären Oxiden erstmals dargestellt werden. Mit Ausnahme von YPd_2O_4 sind die Oxopalladate phasenrein und einkristallin mit einer zur Einkristallstrukturuntersuchung ausreichenden Kristallgröße. Nach EDX-Analysen an einzelnen Kristalliten beträgt das Atomverhältnis $\text{SE}:\text{Pd}$ innerhalb der Fehlergrenzen 1:2, Kalium war nicht nachweisbar (Nachweisgrenze: 0,3 At.%). Die Verbindungen sind gegenüber atmosphärischen Einflüssen wie Licht, Luft und Feuchtigkeit sowie Laugen und den gängigen Mineralsäuren beständig. Lediglich die Einwirkung von HBr führt zur raschen Auflösung. Die Seltenerdopalladate zersetzen sich nach DTA/TG-Untersuchungen endotherm zu elementarem

Palladium und den binären Seltenerd oxiden (PrPd_2O_4 : 1352 K, Gewichtsverlust: ber.: 9,6% gef.: 9,9%; NdPd_2O_4 : 1350 K, Gewichtsverlust: ber.: 9,5% gef.: 9,8%; GdPd_2O_4 : 1275 K ber.: 9,2% gef.: 8,7%; YPd_2O_4 : 1175 K, Gewichtsverlust: ber.: 10,9% gef.: 11,6%).

Nach Röntgenbeugungsuntersuchungen an Pulvern (Tab. 1, 2, Abb. 1) und Einkristallen (Tab. 3) kristallisieren die Oxide MPd_2O_4 ($M = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$) in der Raumgruppe $I4_1/a$ (Nr. 88) und sind isotyp mit LaPd_2O_4 . Die Atomkoordinaten und die isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 4 aufgeführt, die ermittelten Bindungslängen und -winkel in Tabelle 5. Die Kristallstruktur enthält nahezu quadratisch planare PdO_4 -Einheiten, die entlang $[100]$ und $[010]$ zu Säulen gestapelt sind. Innerhalb dieser Säulen ist jede PdO_4 -Einheit um 45° gegenüber den Nachbareinheiten verdreht. Diese gestaffelte Sequenz von quadratisch planaren Polygonen ist nicht ungewöhnlich. So ist z. B. in Bi_2PdO_4 [8, 9], $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ [10], $\text{Bi}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ und Bi_2AuO_5 [11] eine vergleichbare Situation realisiert, jedoch sind in diesen die MO_4 -Gruppen „isoliert“, während sie in MPd_2O_4 über gemeinsame Ecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Abbildung 2 zeigt einen größeren Ausschnitt der Kristallstruktur.

Die Substitution von Lanthan durch die vom Wirkungsradius kleineren Ionen Pr^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} und Y^{3+} führt zu strukturellen Änderungen in MPd_2O_4 , die in Tabelle 6 in Abhängigkeit des Radius der Ionensorte M zusammengefaßt sind. So nehmen die Zellkonstanten (und damit das Volumen der Elementarzelle) erwartungsgemäß mit den Ionenradien von M^{3+} ab und zeigen an-

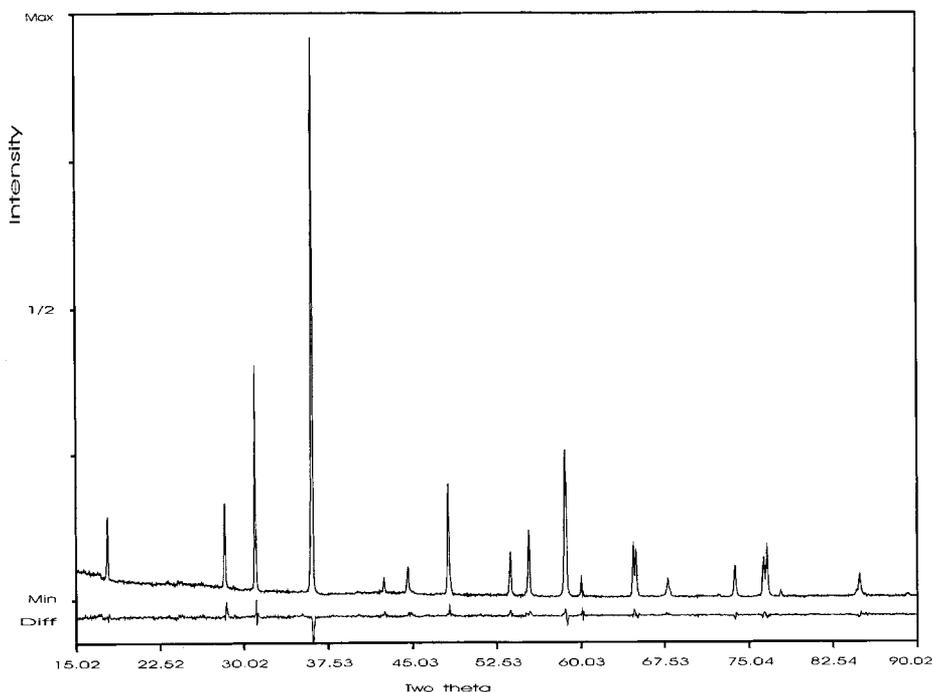


Abb. 1 Gemessenes- und Differenzpulverdiffraktogramm von YPd_2O_4 ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$)

Tabelle 1 Röntgenpulverdaten von MPd₂O₄ (M = Pr, Nd, Gd, Y); (d-Werte in Å; λ = 1,54051 Å)

Nr.	h	k	l	PrPd ₂ O ₄			NdPd ₂ O ₄			GdPd ₂ O ₄			YPd ₂ O ₄		
				d _{beob.}	d _{ber.}	I [%]	d _{beob.}	d _{ber.}	I [%]	d _{beob.}	d _{ber.}	I [%]	d _{beob.}	d _{ber.}	I [%]
1	1	0	1	5,0556	5,0631	9,3	5,0680	5,0680	6,8	5,0118	5,0126	9,4	4,9674	4,9734	15,4
2	1	1	2	3,2037	3,2049	25,1	3,2072	3,2086	30,7	3,1727	3,1729	29,6	3,1455	3,1477	18,2
3	1	0	3	2,9303	2,9313	48,3	2,9354	2,9362	51,5	2,9015	2,9022	49,6	2,8772	2,8783	42,8
4	2	0	0	2,9188	2,9191	14,1	2,9211	2,9210	11,8	2,8895	2,8899	11,1	2,8665	2,8679	5,9
5	0	0	4		2,5422			2,5472			2,5169			2,4957	
	2	0	2	2,5297	2,5315	100,0	2,5314	2,5339	100,0	2,5049	2,5063	100,0	2,4870	2,4867	100,0
	2	1	1		2,5289			2,5307			2,5036			2,4847	2,4845
6	1	1	4	2,1643	2,1647	5,7	2,1683	2,1682	4,6	2,1426	2,1431	6,4	2,1255	2,1255	4,1
7	2	2	0	2,0638	2,0641	4,5	2,0642	2,0654	4,8	2,0436	2,0435	6,3	2,0288	2,0279	6,0
8	1	0	5	1,9203	1,9206	21,3	1,9236	1,9241	22,4	1,9016	1,9015	15,2	1,8850	1,8856	21,3
9	2	0	4	1,9163	1,9171	7,0	1,9192	1,9198	9,7	1,8986	1,8980	10,4	1,8818	1,8827	7,0
	2	2	2		1,9125			1,9141			1,8934			1,8788	
	3	0	1		1,9114			1,9127			1,8923			1,8787	
10	3	1	2	1,7356	1,7353	12,5	1,7366	1,7367	13,5	1,7180	1,7180	13,2	1,7050	1,7048	8,7
11	3	0	3	1,6878	1,6877	12,6	1,6892	1,6893	14,2	1,6709	1,6709	13,3	1,6577	1,6578	12,8
12	2	2	4	1,6024	1,6024	23,7	1,6042	1,6043	28,1	1,5866	1,5864	19,8	1,5735	1,5739	27,4
13	2	3	1	1,5990	1,5991	8,1	1,6004	1,6002	15,8	1,5832	1,5831	9,3	1,5706	1,5710	13,6
14	1	1	6	1,5678	1,5678	4,8	1,5706	1,5706	6,3	1,5522	1,5522	6,4	1,5393	1,5393	4,8
15	2	0	6	1,4657	1,4657	7,3	1,4679	1,4681	8,6	1,4510	1,4511	10,5	1,4391	1,4392	10,2

Tabelle 2 Kristallographische Daten und Meßbedingungen für YPd₂O₄ (Standardabweichungen in Klammern)

YPd ₂ O ₄	
Raumgruppe:	I 4 ₁ /a (Nr. 88)
Gitterkonstanten [Å]*)	a = 5,73784(6) c = 9,9859(2)
Zellvolumen [Å ³]	328,39(8)
F(000)	652
Formeleinheiten pro Zelle	4
röntgenogr. Dichte	7,396(2)
[mg · m ⁻³]	
μ _(CuKα1) [mm ⁻¹]	114,24
Diffraktometer	STOE-Stadi P Transmissions-Pulverdiffraktometer
Detektor	„MINI PSD“, Fa. Stoe, Öffnungswinkel: 6,7°
Wellenlänge [Å]	1,54051
Monochromator	Germanium
Meßbereich	15,02° ≤ 2θ ≤ 90,02°
Schrittweite [°2θ]	0,02
Korrekturen	Absorptionskorrektur: μ · t = 0,318
Profilfunktion	Pseudo-Voigt-Funktion
Anzahl der Parameter	17
Anzahl der Reflexe	65
Gütefaktoren ^{b)}	R _{int} = 0,0685 R _{pr} = 0,0978 Goodness of Fit = 0,420

a) Die Abweichungen dieser Gitterkonstanten von denen im Abstract beruhen auf unterschiedlichen Verfeinerungsmethoden

$$b) R_{\text{int}} = \frac{\sum (C \cdot I_{oi} - \sum I_{ci})}{\sum C \cdot I_{oi}} \quad R_{\text{pr}} = \frac{\sum (Y_{oi} - UG_i) - 1/C \sum Y_{ci}}{\sum |Y_{oi} - UG_i|}$$

(mit C = Skalierungsfaktor, I_{oi} = beo. integrierte Intensitäten, I_{ci} = ber. integrierte Intensitäten, Y_{oi} = beo. Punktintensitäten, Y_{ci} = ber. Punktintensitäten, UG = Intensität des Untergrundes)

nähernd Vegardsches Verhalten. Gleichzeitig verringert sich der Pd—Pd-Abstand von 2,95 Å in LaPd₂O₄ bis auf 2,86 Å in YPd₂O₄. Folglich wird die Metall—Metall-Wechselwirkung innerhalb der Säulen mit abnehmendem Radius der Ionensorte M verstärkt. Der Pd—Pd-Abstand kommt nur im Falle von YPd₂O₄ demjenigen von met. Pd (2,75 Å) schon recht nahe.

Für die Ausbildung von bindenden Wechselwirkungen innerhalb der Säulen aus PdO₄-Quadraten ist neben dem Auftreten von besonders kurzen Metall—Metall-Abständen sicherlich auch die Ausrichtung der d_{z²}-Orbitale der Zentralteilchen bedeutsam. Diese sind in den Platinbronzen wie Na_xPt₃O₄ oder den eindimensionalen Leitern vom K₂[Pt(CN)₄]X_y-Typ (X = Cl, Br; y = 0,1–0,3) [12] zueinander ausgerichtet. Hingegen beobachtet man in MPd₂O₄ (M = La, Pr, Nd, Gd, Y) eine Auslenkung der PdO₄-Einheiten aus der a/b-Ebene (Abb. 3), woraus eine geringere Überlappung der Orbitale mit ausgeprägtem z-Anteil resultiert. Dies kann durch den Winkel (β), der von der a/b-Ebene und der quadratisch planaren PdO₄-Einheit eingeschlossen wird, quantifiziert werden. Wie in Tabelle 6 aufgeführt, beträgt der Winkel β in den Oxopalladaten zwischen 18 und 19°. Eine Abhängigkeit vom Radius der Ionensorte M in MPd₂O₄ kann im Rahmen der Meßgenauigkeit also nicht festgestellt werden; die größere Abweichung von β in der Yttriumverbindung muß auf die schlechtere Lokalisierung der Sauerstoffpositionen bei Verwendung von Röntgenpulverdaten zurückgeführt werden. Offenbar üben hier die Ionen M (M = La, Pr, Nd, Gd, Y) keinen Einfluß auf die Auslenkung der quadratisch planaren PdO₄-Einheiten aus der a/b-Ebene aus, und eine stärkere Metall—Metall-Wechselwirkung durch bessere Ausrichtung der Orbitale mit überwiegendem z-Anteil kann durch Variation der Ionensorte M nicht herbeigeführt werden.

Tabelle 3 Kristallographische Daten und Meßbedingungen für MPd_2O_4 (M = Pr, Nd, Gd)

	PrPd ₂ O ₄	NdPd ₂ O ₄	GdPd ₂ O ₄
Raumgruppe	I 4 ₁ /a (Nr. 88)	I 4 ₁ /a (Nr. 88)	I 4 ₁ /a (Nr. 88)
Gitterkonstanten [Å]	a = 5,8382(2)	a = 5,8419(3)	a = 5,7799(3)
(aus Pulverdaten)	c = 10,1687(5)	c = 10,1949(6)	c = 10,0677(8)
Zellvolumen [Å ³]	346,60(3)	347,73(3)	336,33(4)
Formeleinheit pro Zelle	4	4	4
röntgenogr. Dichte [mg · m ⁻³]	8,005	8,043	8,573
Wellenlänge [Å]	0,71070	0,71070	0,71070
Meßbereich [°]	4 ≤ θ ≤ 40 -10 ≤ h ≤ 10 2 ≤ k ≤ 10 -18 ≤ l ≤ 18	4 ≤ θ ≤ 35 -6 ≤ h ≤ 6 0 ≤ k ≤ 9 0 ≤ l ≤ 16	4 ≤ θ ≤ 43 -2 ≤ h ≤ 10 0 ≤ k ≤ 11 -19 ≤ l ≤ 19
Meßmodus	ω/(2(n/6)θ) mit n = 2	ω	ω
Schrittweite	0,7 + 0,35 tanθ	0,7 + 0,35 tanθ	1,1 + 0,35 tanθ
F(000)	732	736	752
μ _(MoKα) [mm ⁻¹]	23,947	24,790	29,913
Kristalldimension [mm]	0,052 · 0,052 · 0,071	0,016 · 0,016 · 0,025	0,036 · 0,036 · 0,052
Korrekturen	Polarisations- und Lorentzkorrektur	Polarisations- und Lorentzkorrektur	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Anzahl der gemessenen Reflexe:	2540	985	1466
– symmetrieunabhängigen Reflexe	530	239	597
(mit F > 2σ(F))			
Anzahl der Parameter	19	20	20
Gütefaktoren	R1 = 0,0210 wR = 0,0399 R _(intern) = 0,0401	R1 = 0,0491 wR = 0,1017 R _(intern) = 0,0285	R1 = 0,0298 wR = 0,0624 R _(intern) = 0,0291
Extinktionskoeffizient	–	0,048(12)	0,0033(5)
max./min Restelektronendichte [e · Å ⁻³]	1,142/–2,140	4,369/–3,878	2,442/–2,356

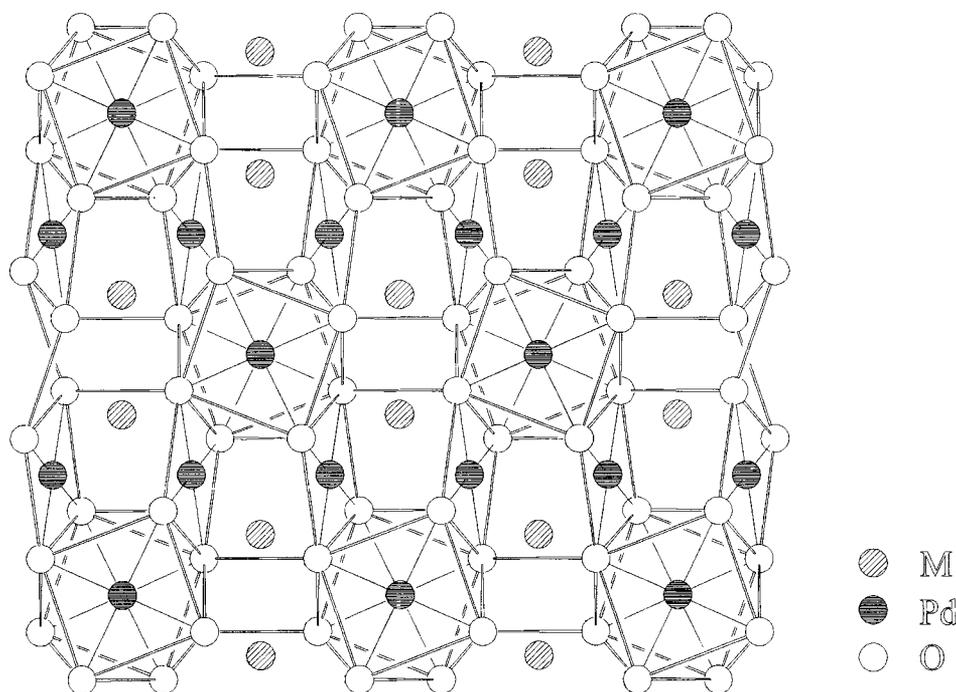
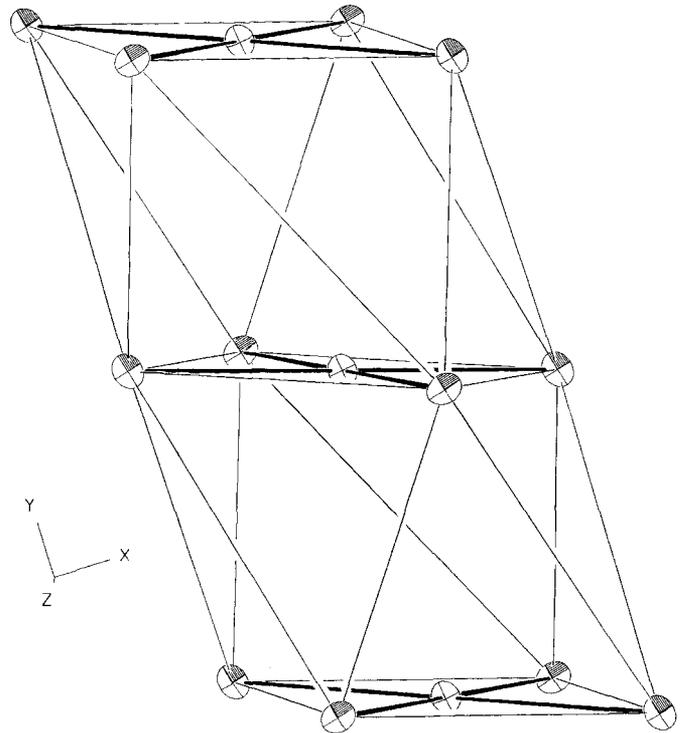
**Abb. 2** Kristallstruktur von MPd_2O_4 (M = La, Pr, Nd, Gd, Y) entlang [100]

Tabelle 4 Atomkoordinaten und equivalente isotrope Temperaturfaktoren für MPd₂O₄ (M = Pr, Nd, Gd, Y)

Atom	Wykoff Symbol	Atomkoordinaten x	y	z	equivalente isotrope Temperaturfaktoren U _{eq} [Å ²]
Pr	4a	0	0,25	0,125	0,005(1)
Pd	8d	0	0	0,5	0,005(1)
O	16f	0,6522(5)	0,9471(5)	0,8245(2)	0,007(1)
Nd	4a	0	0,25	0,125	0,006(1)
Pd	8d	0	0	0,5	0,006(1)
O	16f	0,6516(13)	0,9498(19)	0,8254(10)	0,008(1)
Gd	4a	0	0,25	0,125	0,007(1)
Pd	8d	0	0	0,5	0,007(1)
O	16f	0,6518(8)	0,9438(7)	0,8238(4)	0,008(2)
Y	4a	0	0,25	0,125	0,0047(2)
Pd	8d	0	0	0,5	0,0071(2)
O	16f	0,670(2)	0,939(2)	0,8164(15)	0,011(21)

Dagegen beobachtet man neben der Variation des Pd—Pd-Abstandes einen starken Gang des Pd—O—Pd-Bindungswinkels mit dem Ionenradius der dreiwertigen Kationen: der Pd—O—Pd-Winkel, der den Winkel zwischen zwei eckenverknüpften PdO₄-Quadraten darstellt, nimmt mit dem Radius der Ionensorte M ab. Betrachtet man die Struktur von MPd₂O₄ als dreidimensionales

**Abb. 3** Anordnung der PdO₄-Einheiten entlang [010] in MPd₂O₄ (M = La, Pr, Nd, Gd, Y)

Netzwerk aus quadratisch planaren PdO₄-Baueinheiten, so führt bei annähernd gleichbleibenden Pd—O-Bindungslängen der Einbau von größeren Kationen M

Tabelle 5 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in MPd₂O₄ (M = La, Pr, Nd, Gd, Y)

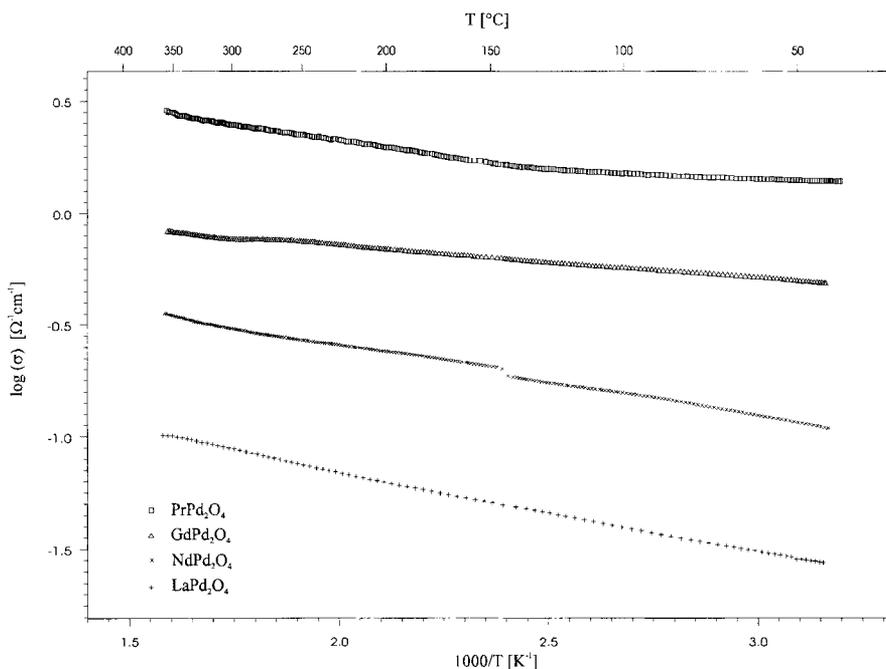
	LaPd ₂ O ₄	PrPd ₂ O ₄	NdPd ₂ O ₄	GdPd ₂ O ₄	YPd ₂ O ₄	
M—O	2,465(4)	2,390(3)	2,400(13)	2,360(5)	2,257(13)	×4
M—O	2,540(3)	2,496(2)	2,513(11)	2,456(4)	2,405(14)	×4
Pd—O	2,001(4)	2,007(3)	1,999(11)	2,002(4)	1,956(11)	×2
Pd—O	2,010(3)	2,017(2)	2,008(11)	2,005(4)	2,106(14)	×2
M—M	3,9128(2)	3,8709(1)	3,8756(1)	3,8322(2)	3,8031(1)	×4
M—Pd	3,5403(2)	3,5024(1)	3,5053(1)	3,4675(2)	3,4420(1)	×4
Pd—Pd	2,9507(2)	2,9191(1)	2,9210(1)	2,8900(1)	2,8678(1)	×2
Pd—Pd	3,3121(2)	3,2746(1)	3,2794(1)	3,2419(2)	3,2168(1)	×4
O—Pd—O	180,000(1)	180,000(1)	180,000(1)	180,000(1)	180,0(5)	×2
O—Pd—O	93,94(12)	95,61(8)	95,10(40)	95,99(13)	99,6(5)	×2
O—Pd—O	86,06(12)	84,39(8)	84,90(40)	84,01(13)	80,4(5)	×2
O—M—O	156,1(2)	155,19(10)	155,7(5)	154,8(2)	150,0(5)	×2
O—M—O	92,45(3)	92,65(2)	92,54(10)	92,73(4)	93,8(5)	×4
O—M—O	137,55(14)	137,55(10)	137,4(4)	137,4(2)	141,2(5)	×4
O—M—O	66,28(8)	67,14(6)	66,8(3)	67,63(11)	68,4(5)	×4
O—M—O	77,17(13)	75,22(10)	75,9(4)	74,6(2)	74,8(4)	×4
O—M—O	83,49(10)	84,60(7)	84,4(3)	84,85(12)	85,3(5)	×4
O—M—O	131,10(10)	131,35(7)	131,3(3)	131,63(12)	129,1(4)	×4
O—M—O	71,6(2)	71,26(11)	71,3(5)	70,8(2)	70,8(5)	×2

Tabelle 6 Strukturchemischer Einfluß der Kationen M (M = La, Pr, Nd, Gd, Y) in MPd_2O_4

	La	Pr	Nd	Gd	Y
Ionenradius [\AA] ^{a)}	1,18	1,14	1,12	1,06	1,015
Zellkonstanten [\AA]	5,9103(3)	5,8382(2)	5,8419(3)	5,7799(3)	5,7359(3)
	10,2790(7)	10,1687(5)	10,1949(6)	10,0677(8)	9,9829(8)
Zellvolumen [\AA^3]	359,07(3)	346,60(3)	347,73(3)	336,33(4)	328,44(3)
Pd—Pd [\AA]	2,9507(2)	2,9191(1)	2,9210(1)	2,8900(1)	2,8678(1)
Winkel β [$^\circ$] ^{b)}	18,94	18,11	18,19	18,23	15,25
Pd—O—Pd [$^\circ$]	111,23	108,93	109,82	108,01	104,63

^{a)} Effektive Ionenradien der dreiwertigen, achtfach koordinierten Ionen nach *Shannon und Prewitt*

^{b)} Erläuterung siehe Text

**Abb. 4** Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von MPd_2O_4 (M = La, Pr, Nd, Gd)

zwangsläufig zu einer Aufweitung des Pd—O—Pd-Bindungswinkels. Die Abhängigkeit des Pd—O—Pd-Winkels vom Radius der Kationen M in MPd_2O_4 wird demnach eher auf räumliche als auf elektronische Effekte zurückzuführen sein.

Auffallend ist die Sonderstellung des Praseodymoxopalladates. Hier sind die Zellkonstanten, die Pd—Pd-Abstände und die Pd—O—Pd-Winkel kleiner als in der entsprechenden Neodymverbindung. Diese sollten jedoch, unter Annahme der dreiwertigen Oxidationsstufe für Praseodym und Neodym, in PrPd_2O_4 geringfügig größer sein und lassen auf eine partielle Ladungsverschiebung von Praseodym zu Palladium schließen. Diesem interessanten Phänomen, das auf einen gebrochenen Valenzzustand von Praseodym zwischen +3 und +4 schließen läßt, sind wir noch nicht weiter nachgegangen.

Leitfähigkeitsmessungen mittels Impedanzspektroskopie zeigen bei allen untersuchten Proben eine für Halblei-

ter typische Widerstandscharakteristik ($dR/dT < 0$) (Abb. 4). Die spezifische Leitfähigkeit beträgt bei 315 K für LaPd_2O_4 $27,5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, für NdPd_2O_4 $0,151 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, für GdPd_2O_4 $0,488 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und für PrPd_2O_4 $1,40 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Demzufolge bewirkt die Substitution von La durch Nd, Gd, oder Pr eine Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit, die mit der Verringerung des Pd—Pd-Abstandes innerhalb der Säulen korreliert ist. PrPd_2O_4 nimmt auch bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit eine Sonderstellung ein. So ist die spezifische Leitfähigkeit der Praseodymverbindung deutlich höher als die der anderen hier untersuchten Seltenerd-oxopalladate, was sicherlich mit den bereits erwähnten kristallchemischen Abweichungen im Zusammenhang steht.

Magnetische Messungen zeigen für die ternären Oxopalladate MPd_2O_4 (M = La, Pr, Nd, Gd) im untersuchten Temperaturbereich von 2 bis 290 Kelvin paramagnetisches Verhalten, das mit Ausnahme von LaPd_2O_4 durch

das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden kann. Die ermittelten effektiven magnetischen Momente stehen in befriedigender Übereinstimmung mit den nach *Hundt* [13] berechneten Werten (PrPd₂O₄: gef.: 3,17 μ_B ber.: 3,58 μ_B ; NdPd₂O₄: gef.: 3,97 μ_B ber.: 3,62 μ_B ; GdPd₂O₄: gef.: 7,51 μ_B ber.: 7,94 μ_B). Unterhalb von 4 Kelvin tritt bei Messungen an GdPd₂O₄ eine Abnahme der Molsuszeptibilität auf, die auf eine antiferromagnetische Ordnung hindeutet. Ähnliches Verhalten zeigt auch GdAlO₃ ($T_N = 3,87$ K) [14]. Hier wird eine Austauschwechselwirkung benachbarter Gd-Ionen angenommen [15]. Das magnetische Verhalten von LaPd₂O₄ kann als temperatur-unabhängiger Paramagnetismus mit einer Molsuszeptibilität von $27,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ beschrieben werden.

Experimenteller Teil

Darstellung der Proben: Zur Darstellung der gemischtvalenten Oxopalladate werden PdO und die Oxide M₂O₃ (M = Nd, Gd, Y) bzw. Pr₆O₁₁ (Fluka AG, 99,9%) (Pd:M = 2:1) unter Schutzgas mit KClO₃ (Riedel de Haën, p. a.) innigst verrieben, in Palladiumampullen (Außendurchmesser: 3 mm, Höhe: 12 mm) gefüllt und schließlich unter Kühlung zugeschweißt. Die Reaktionen erfolgen in einer Piston-Zylinder-Apparatur nach *Johannes* [16] unter einem Druck von ca. 2 GPa im Temperaturbereich von 975 K bis 1275 K und einer Reaktionszeit von 3 Stunden. Zur Darstellung von Einkristallen, die meist als schwarze tetragonale Dipyramiden anfallen, empfiehlt es sich, bei möglichst hohen Temperaturen und hohem KClO₃-Gehalt (PdO:KClO₃ = 1:1) zu arbeiten, während phasenreine Pulverproben (mit Ausnahme von YPd₂O₄) bei Temperaturen von 975–1125 K und einem geringen KClO₃-Gehalt (PdO:KClO₃ = 1:0,33) darstellbar sind. Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit beeinflussen den Reaktionsverlauf (Phasenreinheit, Kristallform und -größe) nur unwesentlich. Vor der Untersuchung der Reaktionsprodukte wurden diese zur Entfernung von KCl mit ca. 250 ml dest. Wasser gewaschen und im Exsikkator über P₄O₁₀ getrocknet.

Die binären Oxide werden in aktiver Form durch Pyrolyse der entsprechenden Nitrate erhalten (Pd(NO₃)₂: 725 K, 101 Pa, 3 Std.; Nd(NO₃)₃: 875 K, 0,2 Pa, 4 Tage; Gd(NO₃)₃: 875 K, 0,2 Pa, 3 Tage; Y(NO₃)₃: 845 K, 0,2 Pa, 3 Tage). Pd(NO₃)₂ wird aus Palladiumschwamm (Heraeus, 99,9%) und konz. Salpetersäure (Merck, p. a.) hergestellt, die Seltenerd-nitrate durch Auflösen der Oxide Nd₂O₃ (Johnson Matthey, 99,9%), Gd₂O₃ (Riedel de Haën, 99,9%) bzw. Y₂O₃ (Fluka AG, 99,999%) in verd. Salpetersäure und anschließendem Eindampfen bis zur Trockene. Alle Ausgangsverbindungen wurden durch Röntgenpulverdiffraktometrie auf ihre Reinheit geprüft.

Röntgenographische Untersuchung: Röntgenpulverdaten wurden mit einem Stoe-Stadi P Transmissionsdiffraktometer, ausgerüstet mit einem linearen ortsempfindlichen Proportionaldetektor (MINI-PSD, Fa. Stoe, Öffnungswinkel: 6,7°), unter Verwendung von CuK α -Strahlung ($\lambda = 1,54051$ Å) in Schritten von 0,02° aufgezeichnet. Anschließend wurde eine Eichung bezüglich der Reflexlagen mit Silicium als externem Standard vorgenommen. Die Gitterkonstantenverfeinerung erfolgte mit dem Programm REFINO [17]. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse aufgelistet.

Die Bestimmung der Reflexintensitäten an Einkristallen er-

folgte an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius, CAD4, MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator). Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte durch Direkte Methoden mit dem Programm SHELXS-86 [18]. Die Positionen der Sauerstoffatome ergaben sich aus der Differenzfouriersynthese, die mit dem Programm SHELXL-93 [19] berechnet wurde. Letzteres diente ebenfalls zur abschließenden Strukturverfeinerung. Die Listen der beobachteten und berechneten Strukturparameter sind an anderer Stelle [20] veröffentlicht und werden auf Anforderung zugesandt.

Die Kristallstruktur von YPd₂O₄ wurde unter Verwendung von Röntgenpulverdaten bestimmt. Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Rietveld-Methode [21] mit dem Programmpaket CSD [22]. Die durch Kontamination mit Tiegelmaterial auftretenden Fremdreflexe von PdO, die nicht mit den Reflexen von YPd₂O₄ überlappen, wurden vor Beginn der Verfeinerung mit dem Programm Profan (Programmpaket CSD) eliminiert. Als Startparameter für die Verfeinerung wurden die Ortskoordinaten von LaPd₂O₄ eingesetzt. Im letzten Schritt der Verfeinerung wurden alle Struktur- und Profilparameter gleichzeitig freigegeben. Abbildung 1 zeigt das gemessene sowie das Differenzpulverdiffraktogramm. Die Ergebnisse und Meßbedingungen sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Die Zeichnungen der Kristallstruktur wurden unter Verwendung der Programme KPLOT [23] und ORTEP [24] erstellt.

Thermische Analysen: Das thermische Verhalten der Oxopalladate wurde mittels simultaner DTA/TG (STA 429, Fa. Netsch, Taunusstein) im Temperaturbereich von 295 bis 1525 K (Spülgas: Argon; Referenz: Korund; Aufheizrate 5 K/min) untersucht. Die Zersetzungsprodukte wurden röntgenographisch charakterisiert.

Energiedispersive Röntgenmikroanalyse: Das Verhältnis der Metalle wurde an Einkristallen und Pulverproben durch energiedispersive standardfreie Röntgenspektroskopie bestimmt (Rasterelektronenmikroskop: Zeiss DSM940, EDX-System: EDAX PV9800). Die EDX-Spektren von verschiedenen Punktanalysen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 25 kV und einem Arbeitsabstand von 25 mm aufgenommen. Zur Auswertung wurde über die L-Linien von Palladium und der Lanthanoide integriert und anschließend eine ZAF-Korrektur durchgeführt.

Magnetische Messungen: Zur Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde ein SQUID-Magnetometer (Quantum Design, MPMS, 1 Tesla, 2–290 K) verwendet. Die ermittelten Molsuszeptibilitäten wurden bezüglich des diamagnetischen Anteils nach [25] korrigiert.

Leitfähigkeitsmessungen: Die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit erfolgte durch Wechselstromtechnik (Impedanzmeßbrücke Typ HP 41924, Fa. Hewlett Packard mit angeschlossenen Steuerrechner HP Vectra) an tablettenförmigen Proben (Durchmesser: 6 mm, Dicke: 0,6–1,3 mm) im Abkühlmodus. Zur Minimierung der Kontaktwiderstände zwischen Probe und Pt-Elektrode wurden Goldstempel beidseitig auf die Probe aufgedrückt. Die Meßdatenerfassung und Auswertung erfolgte mit dem Programm CONDAT_F [26].

Wir danken der Hoechst AG, Frankfurt, und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] *J. B. Bednorz, K. A. Müller*, Z. Phys. **B64** (1986) 189
[2] *G. Krämer, M. Jansen*, J. Solid State Chem. **114** (1995) 206
[3] *D. Cahen, J. A. Ibers, M. M. Muller*, Inorg. Chem. **13** (1974) 110
[4] *A. K. Subhotin, E. A. Gankin, Yu. D. Kondrashov, Yu. A. Omel'chenko, B. Ya. Shalman*, Russ. J. Inorg. Chem. **16** (1971) 1690
[5] *J. Waser, E. D. McClanahan*, J. Chem. Phys. **19** (1951) 413
[6] *D. Cahen, J. A. Ibers, R. D. Shannon*, Inorg. Chem. **11** (1972) 2313
[7] *K. Krogmann*, Angew. Chem. **1** (1969) 10
[8] *R. Arpe, Hk. Müller-Buschbaum*, Z. Naturforsch. **31b** (1976) 1708
[9] *P. Conflant, J. C. Boivin, D. Thomas*, Rev. Chim. Miner. **14** (1977) 249
[10] *M. Ralle, M. Jansen*, J. Alloys Compounds **203** (1994) 7
[11] *J. Geb, M. Jansen*, J. Solid State Chem. (im Druck)
[12] *K. Krogmann, H. D. Haussen*, Z. anorg. allg. Chem. **358** (1968) 67
[13] *F. Hundt*, Z. Phys. **33** (1925) 855
[14] *J. D. Cashion, A. H. Cooke, T. L. Thorp, M. R. Wells*, Proc. Roy. Soc. **A318** (1970) 473
[15] *R. L. Carlin*, Magnetochemistry, Springer-Verlag, Berlin, 1986
[16] *W. Johannes*, Neues Jahrb. Miner. Monatsh. **7/8** (1973) 337
[17] Powder Software Description Manual, Version 5.0, Stoe & Cie, Darmstadt, 1987
[18] *G. M. Sheldrick*, SHELXS-86 Program for Structure Solution, Universität Göttingen, 1986
[19] *G. M. Sheldrick*, SHELXL-93 Program for Structure Determination, Universität Göttingen, 1993
[20] *G. Krämer, M. Jansen*, Dissertation *G. Krämer*, Universität Bonn, 1995
[21] *H. M. Rietveld*, Acta Crystallogr. **22** (1967) 151
[22] Programmpaket CSD-V4.10, Firma Stoe & Cie, Darmstadt, 1987
[23] *R. Hundt*, KPLOT, Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen, Universität Bonn, 1979
[24] *C. K. Johnson*, ORTEP, Program for Plotting Crystal Structures on a Plotter, Oak Ridge National Laboratory, Tn, 1970
[25] *P. W. Selwood*, Magnetochemistry, 2. Aufl., Interscience, New York, 1956, S. 78
[26] *D. Trinschek*, CONDAT F, Universität Bonn, 1994

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. M. Jansen, Dr. G. Krämer, E. Hägele,
Dipl.-Ing. N. Wagner
Institut für Anorganische Chemie
Gerhard-Domagk-Straße 1
D-53121 Bonn