

NOTIZEN

Zur Kenntnis von Bi_2PdO_4 About Bi_2PdO_4

R. ARPE und Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM

Institut für Anorganische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität Kiel(Z. Naturforsch. **31b**, 1708-1709 [1976];
eingegangen am 2. September 1976)

Preparation, Crystal Structure

Bi_2PdO_4 was prepared and investigated by X-ray single crystal methods ($a = 862.3$; $c = 590.9$ pm, space group C_{4v}^{10} -I4 cm). It shows isolated coplanar oxygen polyhedra around Pd^{2+} with an identical construction to that of Bi_2CuO_4 .

Einleitung

Oxopalladate kristallisieren mit quadratisch planar koordiniertem Pd^{2+} . Diese Polyeder bilden beispielsweise in den Verbindungen K_2PdO_2 ^{1,2} und Sr_2PdO_3 ^{3,4} isolierte Ketten, in $\text{Na}_2\text{Pd}_3\text{O}_4$ ⁵ analogen Aufbau mit Quervernetzung durch einzelne quadratisch planare Polyeder und in Verbindungen des Typs CaPd_3O_4 ⁶ eine Raumnetzstruktur. Isolierte Koordinationspolyeder mit quadratisch planarem Aufbau um Pd^{2+} wurden bisher nicht beobachtet. Die hier untersuchte Verbindung Bi_2PdO_4 ist das erste Oxopalladat mit isolierten planaren $[\text{PdO}_4]^{6-}$ -Baugruppen.

Präparation und Untersuchung von Bi_2PdO_4

Um den leichten thermischen Zerfall von PdO zu umgehen, ist eine Präparation von Bi_2PdO_4 mit Schmelzmitteln ausgewählt worden. Hierzu wird das Gemisch der Oxide PdO und Bi_2O_3 bei 500°C vorgesintert, wobei die gesuchte Verbindung bereits als mikrokristallines Material entsteht. Einkristalle bilden sich, wenn das so erhaltene mikrokristalline Pulver mit einem Bi_2O_3 -Überschuß aufgeschmolzen wird. Die schwarzen Einkristalle lassen sich vom farblosen Schmelzmittel leicht abtrennen.

Der Aufbau von Bi_2PdO_4 wurde röntgenographisch untersucht. Hierzu dienten WEISSENBERG-,

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, Institut f. Anorgan. Chemie der Universität, Olshausenstraße 40-60, Haus 22 und 21, D-2300 Kiel.

PRECESSION- und Vierkreisdiffraktometerdaten:

$$a = 862,3 \quad c = 590,9 \text{ pm}$$

Die systematisch beobachtbaren Reflexe [$h+k+l=2n$; ($hk0$) $h+k=2n$; (hhl) $l=2n$; ($0kl$) $k=2n$, $l=2n$] führen zu den charakteristischen Raumgruppen D_{4h}^{18} , D_{2d}^{10} und C_{4v}^{10} . Die Atomverteilung längs [001] ergab während der Strukturfaktorrechnungen die niedrigere Symmetrie C_{4v}^{10} -I4 cm. Die in Tab. I aufgeführten Parameter wurden mit 276 symmetrieunabhängigen Reflexen (Vierkreisdiffraktometer PHILIPS PW 1100) berechnet.

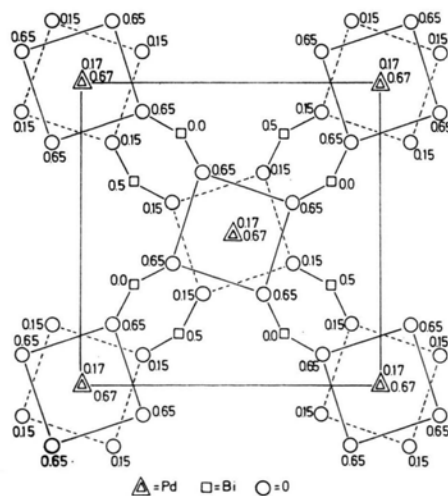
Tab. I. Parameter für Bi_2PdO_4 , In der Raumgruppe C_{4v}^{10} -I4 cm besetzen die Atome folgende Punktlagen:

	Punktlage	x	y	z
Bi	(8c)	0,177 ₈	0,322 ₂	0,0
Pd	(4a)	0,0	0,0	0,169 ₉
O	(16d)	0,210	0,098	0,150

Hieraus berechnen sich die in Tab. II aufgeführten Abstände.

Tab. II. Interatomare Abstände [pm].

$d_{\text{Bi-O}}$:	214,3 (2 ×); 238,7 (2 ×); 271,6 (2 ×)
$d_{\text{Pd-O}}$:	200,2 (4 ×)
$d_{\text{O-O}}$:	234; 283 (2 ×); 325 (2 ×); 341 (2 ×)

Abb. 1. Projektive Atomverteilung für Bi_2PdO_4 längs [001].

Ohne Absorptionskorrektur und nur unter Berücksichtigung isotroper Temperaturfaktoren beträgt der Gütefaktor $R = 0,127$.

Diskussion

Die Daten der Kristallstrukturuntersuchung führen zu einer Atomverteilung, die dem Aufbau von Bi_2CuO_4 ⁷ entspricht. Dies bedeutet, daß auch Bi_2PdO_4 längs [001] eine Stapelung von isolierten quadratisch planaren $[\text{PdO}_4]^{6-}$ -Baugruppen besitzt (vgl. Abb. 1). Die hier aufgefundene höhere Symmetrie verknüpft zwar längs [001] sowohl die

Metalle als auch Sauerstoff strenger miteinander, hat jedoch wegen der geringfügigen Parameteränderungen praktisch keinen Einfluß auf die kristallchemischen Aspekte. Das bedeutet, daß Bi_2PdO_4 wegen der quadratisch planaren Polyeder um Pd^{2+} als Oxopalladat und nicht im Sinne einer Formel PdBi_2O_4 als Oxowismutat aufgefaßt werden sollte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln; alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage PDP 10 der Universität Kiel ausgeführt.

¹ H. SABROWSKY u. R. HOPPE, *Naturwissenschaften* **33**, 501 [1966].

² H. SABROWSKY, W. BRONGER u. D. SCHMITZ, *Z. Naturforsch.* **27b**, 10 [1974].

³ H. D. WASEL-NIELEN u. R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **375**, 209 [1970].

⁴ B. GRANDE, Diplomarbeit Kiel 1973, unveröffentlicht.

⁵ M. WILHELM u. R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **409**, 60 [1974].

⁶ R. C. WNUK, T. R. TOUW u. B. POST, *IBM/I Res. Devel.* **1964**, 185.

⁷ R. ARPE u. Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **426**, 1 [1976].