

Darstellung und Strukturaufklärung von $\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$

J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum

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

(Eingegangen am 22. Oktober 1991)

Abstract

Single crystals of the previously unknown compound $\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$ were prepared by means of a BaCl_2 flux and investigated by X-ray methods. The single crystals were reverse/obverse twinned. The crystal structure was determined using a corrected data set. $\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$ is similar in structure to $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{O}_{18}\text{Br}_2$ and crystallizes in the space group $R\bar{3}m$ ($a = 5.947(3)$ Å; $c = 59,76(2)$ Å; $Z = 3$). Its relationships to other structures are discussed.

Zusammenfassung

Einkristalle der bislang unbekannten Verbindung $\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$ wurden mit einer BaCl_2 -Schmelze dargestellt und mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden untersucht. Die erhaltenen Einkristalle sind reverse/obverse-Zwillinge. Nach Korrektur des Datensatzes konnte die Struktur aufgeklärt werden. $\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$ kristallisiert isotyp zu $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{O}_{18}\text{Br}_2$ in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Gitterkonstanten $a = 5,947(3)$ Å und $c = 59,76(2)$ Å ($Z = 3$). Der Zusammenhang mit anderen Strukturen wird diskutiert.

1. Einleitung

Mit der Verbindung $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_9\text{Cl}_2$ [1] war die erste Synthese eines Erdalkalimetall–Oxidchlorids des Rutheniums gelungen. In der Folgezeit wurden weitere Verbindungen dieser Substanzklasse erhalten. Hierzu gehören $\text{Ba}_5\text{RuTaO}_9\text{Cl}_2$ [2], $\text{Ba}_6\text{Ru}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{12}\text{Cl}_2$ [3], $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{PtO}_{12}\text{Cl}_2$ [4] und $\text{Ba}_7\text{Ru}_4\text{O}_{15}\text{Cl}_2$ [5]. Bis auf $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_9\text{Cl}_2$ zeigen diese Verbindungen in Teillbereichen ihrer Strukturen Ähnlichkeiten. Ihnen allen ist der Aufbau aus gestapelten $\text{Ba}^{2+}/\text{Cl}^-$ - und $\text{Ba}^{2+}/\text{O}^{2-}$ -Schichten gemeinsam, in die die kleinen hochgeladenen Kationen eingelagert sind. Erst kürzlich konnte mit $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{O}_{18}\text{Br}_2$ [6] zum ersten Male ein Bariumoxidbromid des Rutheniums präpariert und die Struktur, die ebenfalls als eine Stapelvariante beschrieben werden kann, aufgeklärt werden. Aufgrund der Verwandtschaft zu den Oxidchloriden des Rutheniums stellte sich die Frage, ob es möglich wäre, eine zu $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{O}_{18}\text{Br}_2$ isotype Chlorverbindung zu synthetisieren. Es ist soeben gelungen, Einkristalle von $\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$ zu erhalten und röntgeno-

graphisch zu untersuchen. Hierüber und über den Zusammenhang mit anderen Kristallstrukturen soll im folgenden Beitrag berichtet werden.

2. Darstellung und röntgenographische Untersuchung von $\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$

Zur Präparation einkristalliner Oxidhalogenide des Rutheniums hat sich die Schmelzflusstechnik bewährt. Als Schmelzmittel wurden die Bariumhalogenide verwendet, die sich zugleich an der chemischen Reaktion beteiligten, wodurch die Halogeno-Oxometallate entstanden. Die Darstellung der $\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$ -Einkristalle gelang mit Gemengen von BaCO_3 , Ru-Pulver und Ta_2O_5 im Molverhältnis 2 : 1 : 1, die mit einem ca. 25-fachen Überschuss von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ versetzt und vier Tage lang im Korundschiffchen auf 1025 °C erhitzt wurden. Anschliessend würde auf Zimmertemperatur abgekühlt. Unter diesen Bedingungen dampfte überschüssiges BaCl_2 weitgehend ab, so dass einige wenige grosse Kristalle isoliert werden konnten. Es sei darauf hingewiesen, dass erfahrungsgemäss ein vollständiges Verdampfen des Schmelzmittels zu vermeiden ist, da sich anderenfalls die bereits gebildeten Oxidhalogenide zu Oxiden umwandeln können.

Die schwarzen, hexagonalen Plättchen wurden mit kaltem Wasser von anhaftendem BaCl_2 gereinigt und anschliessend mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektrometrie (EDX) (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) untersucht. Neben den Elementen Barium, Ruthenium und Tantal konnte in den Kristallen auch Chlor nachgewiesen werden. Da der Detektorkristall des EDX-Systems die Intensitätsmaxima der Ru(L)- und der Cl(K)-Strahlung nicht aufzulösen vermag, wird durch Vergleich der Breite und Lage des gemeinsamen peaks in chlorhaltigen mit der in chlorfreien Oxoruthenaten der Einbau von Chlor aus dem Schmelzmittel nachgewiesen (siehe hierzu Lit. 2–5 und 7).

Die röntgenographische Untersuchung erfolgte mit Weissenberg- und Precessionaufnahmen; die Intensitätsdaten und Gitterkonstanten wurden mit Hilfe eines automatischen Vierkreisdiffraktometers ermittelt. Angaben über die Messbedingungen und kristallographischen Daten enthält Tabelle 1.

Die Auswertung der systematisch beobachtbaren Reflexe ergab, dass die Einkristalle von $\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$ sogenannte reverse/obverse-Zwillinge darstellen. Mögliche Raumgruppen sind $R\bar{3}$, $R\bar{3}$, $R\bar{3}2$, $R\bar{3}m$ und $R\bar{3}m$. Eine Korrektur der gemessenen Intensitäten kann auf einfache Weise dadurch erfolgen, dass man diejenigen Reflexe, die von einem der beiden Individuen erzeugt werden, eliminiert. Im vorliegenden Fall wurden die Reflexe, für die $h - k + l = 3n$ gilt ("reverse-Individuum"), entfernt. In Bezug auf das "obverse-Individuum" bedeutet dies, dass alle Reflexe mit $l = 3n$ fehlen. Die verbleibenden Intensitätsdaten können nunmehr wie die eines unverzwilligten Kristalls behandelt werden.

$\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$ ist isotyp zu $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{O}_{18}\text{Br}_2$. Mit dem Programm SHELX-76 [8] wurden die Atomparameter, die in Tabelle 2 wiedergegeben

TABELLE 1

Messbedingungen und kristallographische Daten für $\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$ ^a

| | | |
|---|--|----------------|
| Raumgruppe | $D_{3d}^5R\bar{3}m$ (Nr. 166) | |
| Gitterkonstanten (Å) | $a = 5,947(3)$ | $c = 59,76(2)$ |
| Zellvolumen (Å ³) | 1830,36 | |
| Zahl der Formeleinheiten pro EZ | 3 | |
| Diffraktometer | 4-Kreis; Siemens AED 2 | |
| Strahlung/Monochromator | Mo K α /Graphit | |
| Korrektur | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktor | |
| Absorptionskorrektur | Psi-scan, Programm EMPIR, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt | |
| Abtastung | $\Omega/2\theta$ | |
| 2 θ -Bereich (Grad) | 5–70 | |
| Ω -Schrittweite (Grad) | 0,028 | |
| Zeit/Schritt | variabel, 1–4 s | |
| Gemessene Reflexe ^b | 1196 | |
| Symmetrieeinabhängige Reflexe ^b | $362\{F_0 > 6\sigma(F_0)\}$ | |
| Nicht berücksichtigte Reflexe ^b | $315\{F_0 < 6\sigma(F_0)\}$ | |
| Auslösungsbedingungen | $-h+k+l=3n$ | |
| Anzahl der freien Parameter | 35 | |
| Gütfaktor bei anisotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren (O ²⁻ isotrop) | $R = \sum F_0 - F_c / \sum F_0 = 0,053$ | |

^aStandardabweichungen in Klammern.^bNach Korrektur des Datensatzes.

TABELLE 2

Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren^a für $\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$

| Lage | x | y | z | $U_{11}/U_{22}/2U_{12}$ | U_{33} | U_{23}/U_{13} |
|--------------------|-------|----------|-----------|-------------------------|-----------------------|-----------------|
| Ba1 | (6c) | 0,0 | 0,0 | 0,1938(1) | 0,013(1) | 0,051(3) |
| Ba2 | (6c) | 0,0 | 0,0 | 0,4356(1) | 0,011(1) | 0,011(2) |
| Ba3 | (6c) | 0,0 | 0,0 | 0,2632(1) | 0,013(1) | 0,015(2) |
| Ba4 | (6c) | 0,0 | 0,0 | 0,3645(1) | 0,042(2) | 0,014(2) |
| Ru | (3b) | 0,0 | 0,0 | 0,5 | 0,016(2) | 0,021(4) |
| RuTa1 ^b | (6c) | 0,0 | 0,0 | 0,0784(1) | 0,0093(8) | 0,025(2) |
| RuTa2 ^c | (6c) | 0,0 | 0,0 | 0,1262(1) | 0,0063(8) | 0,011(2) |
| Cl | (6c) | 0,0 | 0,0 | 0,3122(7) | 0,17(3) | 0,05(2) |
| O1 | (18h) | 0,157(3) | -0,157(3) | 0,1420(5) | 0,030(7) ^d | |
| O2 | (18h) | 0,172(3) | -0,172(3) | 0,6028(5) | 0,029(6) ^d | |
| O3 | (18h) | 0,150(3) | -0,150(3) | 0,8970(4) | 0,019(5) ^d | |

^a $T = \exp[-2\pi^2\{U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + U_{33}l^2(c^*)^2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*\}]$ ^bStatistische Verteilung Ru : Ta = 1 : 1^cStatistische Verteilung Ru : Ta = 2/3 : 1/3^dIsotrope Temperaturfaktoren $T = \exp(-8\pi^2u^2 \sin^2\theta/\lambda^2)$

Standardabweichungen in Klammern.

sind, verfeinert. Die hieraus resultierenden, wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

3. Diskussion

$\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$ kristallisiert im gleichen Strukturtyp wie $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{O}_{18}\text{Br}_2$. Daher sollen im folgenden nur die wichtigsten Strukturmerkmale beschrieben werden. Eine ausführlichere Strukturbeschreibung erfolgt an anderer Stelle [6].

Die Kristallstruktur von $\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$ ist durch insgesamt 24 $\text{Ba}^{2+}/\text{O}^{2-}$ - bzw. $\text{Ba}^{2+}/\text{Cl}^-$ -Schichten gekennzeichnet und entspricht somit der Kristallchemie anderer Halogeno-Oxoruthenate, mit Ausnahme der von $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_9\text{Cl}_2$ [1]. Die Bariumlagen Ba(1) und Ba(2) sind nur durch Sauerstoff in Form von Kuboktaedern bzw. Antikuboktaedern koordiniert. Erstere sind in Abb. 1(a) für Ba(1), letztere in Abb. 1(b) für Ba(2) abgebildet. Antikuboktaeder treten in allen hexagonalen und rhomboedrischen Oxidhalogeniden des Rutheniums auf, während die Kuboktaeder zusätzlich nur bei den rhomboedrisch kristallisierenden Stoffen beobachtet wurden. In ihrer Gesamtheit bilden die Barium- und Sauerstoffionen eine kompakte, perowskitähnliche, dichteste Kugelpackung. Diese Perowskitblöcke werden immer über eine Ba^{2+}/X^- -Doppelschicht ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), deren Zustandekommen im folgenden erläutert wird, miteinander verbunden. Werden in den Kuboktaedern ((3 + 6 + 3)-Koordination) drei O^{2-} -Ionen durch ein Halogenidion ersetzt ((3 + 6 + 1)-Koordination), so gelangt man zum charakteristischen, in Abb. 1(c) dargestellten BaO_9X -Polyeder. Der Austausch von weiteren sechs O^{2-} - durch drei Halogenidionen ((3 + 3 + 1)-Koordination) führt schliesslich zum

TABELLE 3

Interatomare Abstände (Å) und Winkel (Grad) für $\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$ ^a

| | | | | | |
|--------|----------|------|-------------|-----------|------|
| Ba1–O3 | 2,89(2) | (3×) | Ru–O1 | 2,34(3) | (6×) |
| Ba1–O1 | 2,98(1) | (6×) | | | |
| Ba1–O1 | 3,49(3) | (3×) | RuTa1–O2 | 1,88(2) | (3×) |
| | | | RuTa1–O3 | 2,13(2) | (3×) |
| Ba2–O2 | 2,90(3) | (3×) | | | |
| Ba2–O3 | 2,98(1) | (6×) | RuTa2–O1 | 1,87(2) | (3×) |
| Ba2–O1 | 2,99(3) | (3×) | RuTa2–O3 | 2,08(2) | (3×) |
| | | | RuTa1–RuTa2 | 2,857(9) | |
| Ba3–O3 | 2,72(2) | (3×) | | | |
| Ba3–O2 | 3,00(1) | (6×) | Cl–Ba4–Cl | 80,1(7)° | (3×) |
| Ba3–Cl | 2,93(4) | (3×) | Cl–Ba4–Cl | 117,1(4)° | (3×) |
| Ba4–O2 | 2,64(3) | (3×) | | | |
| Ba4–Cl | 3,13(4) | | | | |
| Ba4–Cl | 3,486(8) | (3×) | | | |

^aStandardabweichungen in Klammern.

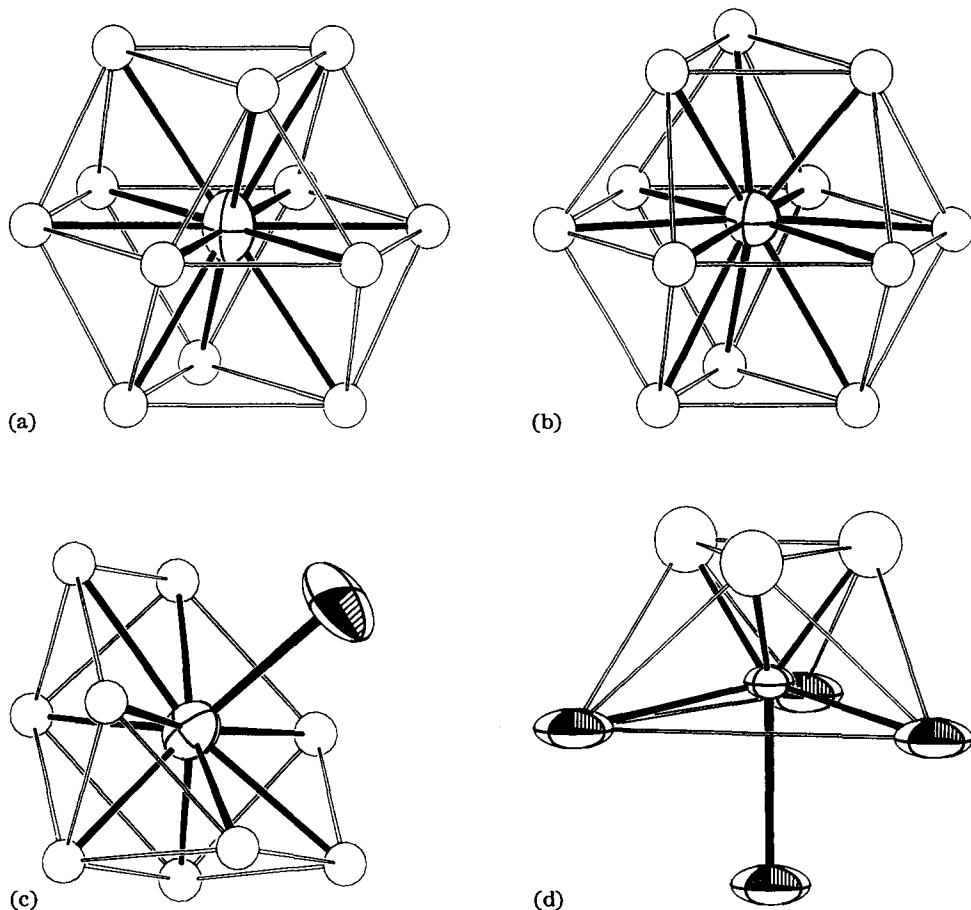


Abb. 1. Koordinationspolyeder (a) um Ba(1); (b) um Ba(2); (c) um Ba(3) und (d) um Ba(4); Ellipsoide mit Kreuz, Ba²⁺; Ellipsoide mit Segment, Cl⁻; leere Kugeln, O²⁻.

BaO₃X₄-Polyeder der Lage Ba(4), welches in Abb. 1(d) wiedergegeben ist. Auffallend ist in Ba₈Ru_{3,33}Ta_{1,67}O₁₈Cl₂ das stark anisotrope Schwingungsverhalten der Chloridionen in Ebenen parallel zu (001). Es sei erwähnt, dass diese Eigenschaft auch bei anderen Halogeno-Oxoruthenaten und —Iridaten beobachtet wurde.

Zusammenfassend kann jetzt erkannt werden, dass die Differenzierung der bisher bekannten Stapelvarianten der Oxidhalogenide des Rutheniums nur aus der unterschiedlichen Anzahl und Sequenz der Ba²⁺/O²⁻-Schichten resultiert.

In die Oktaederlücken der Perowskitblöcke sind die kleinen, hochgeladenen Kationen eingelagert. Aufgrund des vorgegebenen Ba/O-Gerüsts erhält man daher für die einzelnen Verbindungen charakteristische Oktaedergruppierungen. Im Falle von Ba₈Ru_{3,33}Ta_{1,67}O₁₈Cl₂ liegen flächenverknüpfte (Ru,Ta)₂O₉-Oktaederdoppel vor, die über RuO₆-Einzeloktaeder zweidimensional unendlich eckenverknüpft werden (Abb. 2). Die Zuordnung der Oxi-

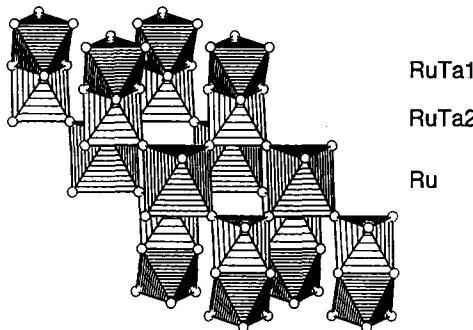


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$: Verknüpfung der $(\text{Ru},\text{Ta})_2\text{O}_9$ -Oktaederdoppel mit RuO_6 -Einzeloktaedern.

dationsstufen für Ruthenium und Tantal wird dadurch erleichtert, dass die Erkenntnisse aus der Strukturaufklärung der isotopen Verbindung $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{O}_{18}\text{Br}_2$ [6] genutzt werden können. Auf der Atomlage Ru (Tabelle 2) liegt Ruthenium in der Oxidationsstufe + 4 vor. Die Lage RuTa(2) ist zu 2/3 mit Ru^{4+} und zu 1/3 mit Ta^{5+} besetzt. Unter dieser Voraussetzung kann die Lage RuTa(1), die Ruthenium und Tantal zu gleichen Anteilen enthält, nur mit einem Ru^{5+} -, zwei Ru^{4+} - und drei Ta^{5+} -Ionen besetzt sein.

Ein Vergleich mit anderen Halogeno-Oxoruthenaten zeigt, dass häufig flächenverknüpfte M_2O_9 -Oktaederdoppel ($\text{M} = \text{Ru}$ bzw. Ru/Ta) vorliegen. Die Isotypie von $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{O}_{18}\text{Br}_2$ zu $\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$ wurde bereits mehrfach erwähnt. In $\text{Ba}_7\text{Ru}_4\text{O}_{15}\text{Cl}_2$ [5] sind diese Baueinheiten direkt über ihre Ecken miteinander verbunden. Isolierte $(\text{Ru},\text{Ta})_2\text{O}_9$ -Einheiten liegen in $\text{Ba}_5\text{RuTaO}_9\text{Cl}_2$ [2] vor. Bemerkenswert ist, dass auch in $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_9\text{Cl}_2$ [1] isolierte Ru_2O_9 -Oktaederdoppel beobachtet wurden, obwohl sich diese Verbindung nicht in die Systematik der anderen Oxidhalogenide einordnen lässt. Ihr fehlt der typische Schichtaufbau. Schliesslich konnten auch mehrere Substanzen präpariert werden, in deren Perowskitblöcke isolierte, flächenverknüpfte Oktaedertripel eingebaut sind. Hierzu zählt neben $\text{Ba}_6\text{Ru}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{12}\text{Cl}_2$ [3] und $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{PtO}_{12}\text{Cl}_2$ [4] auch die Iridiumverbindung $\text{Ba}_6\text{IrNb}_2\text{O}_{12}\text{Cl}_2$ [9].

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55834, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage VAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [10, 11] erstellt.

Literatur

- 1 Ch. Lang und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 587 (1990) 39.
- 2 J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, 171 (1991) 255.
- 3 M. Neubacher und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 602 (1991) 143.
- 4 M. Neubacher und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 609 (1992) 1.
- 5 J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 45 (1991) 812.
- 6 J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, im Druck.
- 7 J. Wilkens, *Dissertation*, Universität Kiel, 1992.
- 8 G. M. Sheldrick, *SHELX-Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1.1976*, Cambridge, 1976.
- 9 J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, 179 (1992) 187.
- 10 C. K. Johnson, *Rep. ORNL-3794*, 1965 (Oak Ridge National Laboratory, TN).
- 11 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.