

## Letter

### Ein Beitrag über $\text{Ba}_3\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ru}_2\text{O}_9$

D. Schlüter und Hk. Müller-Buschbaum

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

(Eingegangen am 12. September 1992)

Erdalkalimetall-Oxoruthenate kristallisieren oft als Stapelvarianten der Perowskite. Typische Beispiele sind  $\text{Ba}_3\text{SrRu}_2\text{O}_9$  [1],  $\text{Ba}_3\text{Sr}(\text{Ru}, \text{Ta})_2\text{O}_9$  [2],  $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$  [2, 3],  $\text{BaFe}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$  [4],  $\text{Ba}_4\text{ZrRu}_3\text{O}_{12}$  [5],  $\text{Ba}_3\text{TiRu}_2\text{O}_9$  [6],  $\text{Ba}_5(\text{Ir}, \text{Ru})_3\text{O}_{12}$  [7] und  $\text{Ba}_4\text{Ru}_{1,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_{10}$  [8]. Dieser Zusammenstellung ist zu entnehmen, daß neben  $\text{Ba}^{2+}$  auch ein zweites Erdalkalimetall an der Verbindungsbildung beteiligt sein kann. Es gibt jedoch bisher kein Beispiel für Oxoruthenate, die drei Erdalkalimetallionen im kationischen Teil der Kristallstruktur enthalten. Dies ist von Interesse, da nach den bisherigen Untersuchungen das große  $\text{Ba}^{2+}$ -Ion stets in kuboktaedrischer Koordination, das zweite, kleinere Erdalkalimetallion in oktaedrischer Koordination vorliegt. Welche der Gitterpositionen von einem dritten Erdalkalimetall statistisch mitbesetzt werden ist bisher offen.

Die Darstellung von Einkristallen der Phase  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ru}_2\text{O}_9$ , erfolgte durch Erhitzen von  $\text{BaCO}_3/\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und Ru-Pulver mit Hilfe des Schmelzmittels  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Bei 1040 °C und einer Reaktionszeit von 6 Tagen bildeten sich unter Oxidation von Ruthenium mit Luftsauerstoff schwarze hexagonale Plättchen, die mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) analytisch untersucht wurden. Es gelang trotz wechselnder Mengen der Ausgangsstoffe  $\text{BaCO}_3/\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  nicht, die gesuchte Substanz  $\text{Ba}_2\text{SrCaRu}_2\text{O}_9$ , zu präparieren. Mit Filmaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Tabelle 1 faßt diese mit den Meßbedingungen zusammen. Mit dem Programm SHELX-76 [9] wurden die Parameter verfeinert. Die abschließenden Werte gibt Tabelle 2 wieder. Tabelle 3 stellt die wichtigsten interatomaren Abstände zusammen.

Die analytischen Untersuchungen als auch die Verfeinerung der Kristallstruktur von  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ru}_2\text{O}_9$ , zeigen, daß eine Phase der Zusammensetzung  $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{CaRu}_2\text{O}_9$  nicht vorliegt. Vom Standpunkt der Kristallchemie bedeutet dies, daß die kuboktaedrisch koordinierten  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen in Stapelvarianten der Perowskite mit  $\text{Ru}_2\text{O}_9$ -Doppeloktaedern nicht durch kleinere Erdalkalimetallionen ersetzt werden können. Ein Austausch eines Erdalkalimetallions gegen ein drittes

TABELLE 1. Kristallographische Daten<sup>a</sup> und Meßbedingungen für  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ru}_2\text{O}_9$

Gitterkonstanten (Å)	$a = 5,9072(84)$ $c = 14,600(68)$
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	441,20
Anzahl der Formeleinheiten	2
Raumgruppe	$C_{6h}^2-P6_3/m$
Diffraktometer	Philips PW 1100, modifiziert durch Stoe & Cie, Darmstadt
Strahlung/Monochromator	Mo $\text{K}\alpha$ , Feinfokus/Graphit
2θ-Bereich	$5^\circ < \Theta < 70^\circ$
Schrittweite (°2θ)	0,03
Meßmodus	$\Omega/2\theta$
Meßzeit/-schritt	variabel, 1–3 s
Korrekturen	Polarisations- u. Lorentz-faktor
Anzahl symmetrieeinabhängiger Reflexe	947
Anzahl der verwendeten Reflexe	208 ( $F_o > 5\sigma(F_o)$ )
Anzahl der Parameter	17
Gütefaktor	$R = 0,097$ $R_w = 0,082$ ; $w = 2,3004/\sigma^2(F_o)$ $R_w = \sum w^{1/2}  F_o  -  F_c  / \sum w^{1/2} \cdot  F_o $

<sup>a</sup>Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE 2. Atomparameter<sup>a</sup> für  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ru}_2\text{O}_9$ . In der Raumgruppe  $C_{6h}^2\text{-}P6_3/m$  sind folgende Punktlagen besetzt

Atom	Lage	x	y	z	B ( $\text{\AA}^2$ )
Ba1	2a	0,0	0,0	0,25	0,75(18)
Ba2	4f	0,3333	0,6667	0,0960(3)	0,90(12)
M <sup>b</sup>	2b	0,0	0,0	0,0	1,07(45)
Ru	4f	0,3333	0,6667	0,8402(4)	0,50(14)
O1	6h	0,482(4)	0,518(4)	0,75	1,08(48)
O2	12i	0,825(5)	0,182(5)	0,089(2)	1,01(41)

<sup>a</sup>Standardabweichungen in Klammern.

<sup>b</sup>M=0,8 Ca + 0,2 Sr.

TABELLE 3. Interatomare Abstände<sup>a</sup> (Å) für  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ru}_2\text{O}_9$

Ba1-O1	2,959(17)	(6×)
-O2	2,977(33)	(6×)
Ba2-O1	2,937(21)	(3×)
-O2	2,938(21)	(3×)
-O2	2,979(21)	(3×)
-O2	3,131(33)	(3×)
Ru-O2	1,892(35)	(3×)
-O1	2,012(23)	(3×)
M <sup>b</sup> -O2	2,241(34)	(6×)
Ru-Ru	2,634(17)	

<sup>a</sup>Standardabweichungen in Klammern.

<sup>b</sup>M=0,8 Ca + 0,2 Sr.

erfolgt nur auf der oktaedrisch koordinierten Punktlage, die in  $\text{Ba}_3\text{SrRu}_2\text{O}_9$  bzw.  $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$  mit  $\text{Sr}^{2+}$  bzw.  $\text{Ca}^{2+}$  besetzt ist.

Die jüngste Untersuchung an  $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$  [3] führte zu einer Korrektur der früher berichteten Raumgruppe  $P6_3/mmc$  zugunsten der niederen  $P\bar{6}2c$ . Es wurde berichtet, daß  $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$  nicht in der Symmetrie von  $\text{Ba}_3\text{SrTa}_2\text{O}_9$ , [1, 10] kristallisiert. Erstaunlich ist, daß der Ersatz von 0,2  $\text{Ca}^{2+}$  gegen  $\text{Sr}^{2+}$  in

$\text{Ba}_3\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ru}_2\text{O}_9$ , die Symmetrie (Raumgruppe  $P6_3/m$ ) erneut erniedrigt und somit Isotypie zu  $\text{Ba}_3\text{SrTa}_2\text{O}_9$  entsteht.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Zusammenarbeit mbH., W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD56666, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

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

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage IBM RS-6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel durchgeführt.

## Literatur

- 1 H. W. Zandbergen und D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **40** (1984) 919.
- 2 J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- 3 J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, **177** (1991) L31.
- 4 D. Verdoes, H. W. Zandbergen und D. J. W. Ijdo, *Mater. Res. Bull.*, **22** (1987) 1.
- 5 C. H. de Vreugd, H. W. Zandbergen und D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr.*, **40** (1984) 1987.
- 6 D. Verdoes, H. W. Zandbergen und D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr.*, **41** (1985) 170.
- 7 Ch. Lang und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, **580** (1990) 71.
- 8 M. Neubacher und Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.*, **121** (1990) 635.
- 9 G. M. Sheldrick, *SHELX-Program for Crystal Structure Determination*, Version 1.1, 1976, Cambridge University Press, Cambridge, 1976.
- 10 S. Kemmler-Sack und M. Herrmann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **479** (1981) 177.