

## Letter

---

### Einkristalluntersuchung an $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$

J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstr. 40-60, W-2300 Kiel (F.R.G.)

(Eingegangen am 12. Juli 1991)

Erdalkalimetalloxide des Rutheniums und Iridiums, die im Strukturtyp der 6L-Perowskite (Sequenz  $(hcc)_2$ ) kristallisieren, sind hinlänglich bekannt. Allerdings basieren die meisten Strukturuntersuchungen auf mikrokristallinem Material, weil die Präparation von Einkristallen Schwierigkeiten bereitet. Für viele hexagonale  $(hcc)_2$ -Stapelvarianten wurde die Raumgruppe  $P6_3/mmc$  ermittelt. Andere Untersuchungen zeigen wiederum, daß Verzerrungen der Sauerstoff-Koordinationspolyeder eine Symmetrierniedrigung bedingen, die zur Raumgruppe  $P6_3/m$  führen kann (z.B.  $\text{Ba}_3\text{SrTa}_2\text{O}_9$  und  $\text{Ba}_3\text{SrNb}_2\text{O}_9$  [1]). Die Präparation von Einkristallen der bislang nur an Pulverproben untersuchten Verbindung  $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$  [2, 3] ermöglichte eine erneute Strukturuntersuchung mit Vierkreisdiffraktometer-Technik.

Die Darstellung der Einkristalle von  $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$  gelang mit der Schmelzflußtechnik unter Verwendung von  $\text{BaCl}_2$  als Schmelzmittel. Es wurden  $\text{CaCO}_3$  und Ru-Pulver im Molverhältnis 2:1 eingewogen und mit einem etwa 25-fachen Überschuß an  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gründlich verrieben. Dieses Gemenge wurde drei Wochen auf  $1025^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach dieser langen Reaktionszeit war das Schmelzmittel abgedampft und es konnten große, schwarze, hexagonale Plättchen isoliert werden. Die standardfreie Untersuchung mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) ergab ein Verhältnis  $\text{Ba}:\text{Ca}:\text{Ru} = 3:1:2$ . Wie schon bei  $\text{Ba}_3\text{SrRu}_2\text{O}_9$  [4] beobachtet wurde, baut sich BaO über eine Gleichgewichtsreaktion zwischen  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{CaCO}_3$  bzw. durch partielle Hydrolyse des erhitzten Schmelzmittels  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$  ein.

Mit Weissenberg- und Precessionaufnahmen sowie mit Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die Gitterkonstanten und systematisch beobachtbaren Reflexe ermittelt. Dabei zeigte sich, daß einige wenige Reflexe mit geringer Intensität die Auslöschungsbedingung  $hh2hl:l = 2n$  durchbrechen. Zur Röntgenstrukturanalyse wurden daher zwei Strukturvorschläge mit dem Programm SHELX-76 [5] verfeinert: Modell A, Raumgruppe  $P6_3/mmc$ , Atomlagen aus [2]; Modell B, Raumgruppe  $P6_3/m$ , Atomlagen aus [1].

TABELLE 1

Meßbedingungen und kristallographische Daten für  $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$  mit Standardabweichungen in Klammern

Raumgruppe	$P6_3/mmc - D_{6h}^4$ (Nr. 194)
Gitterkonstanten	$a = 5,891(2) \text{ \AA}; c = 14,571(5) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$437,92 \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro EZ	$Z = 2$
Diffraktometer	Vierkreis, Siemens AED 2
Strahlung/Monochromator	Mo $K\alpha$ /Graphit
Korrekturen	Untergrund, Polarisations- u. Lorentzfactor, empirischer isotroper Extinktionsparameter [5]
$2\theta$ -Bereich	$x = 0,00299(6)$
Abtastung	$5^\circ - 85^\circ$
Schrittweite	$\Omega/2\theta$
Zeit/Schritt	$0,025^\circ$
Anzahl der gemessenen Reflexe	variabel, 1–4 s
Anzahl der symmetrieunabhäng. Reflexe	2129
Anzahl der berücksicht. Reflexe	652
Anzahl der verfeinerten Parameter	$643 [F_o > 1\sigma(F_o)]$
Gütefaktor bei anisotroper	17
Verfeinerung d. Temperaturfaktoren (Sauerstoff isotrop)	$R = \frac{\sum  F_o  -  F_c }{\sum  F_o } = 0,048$ $R_w = \frac{\sum  F_o  -  F_c  w^{1/2}}{\sum  F_o  w^{1/2}} = 0,032$ $w = 1,7904/\sigma^2(F_o)$

TABELLE 2

Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren\* ( $\text{\AA}^2$ ) für  $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$  mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  sind folgende Punktlagen besetzt

	Lage	$x$	$y$	$z$
Ba(1)	(2b)	0,0	0,0	0,250
Ba(2)	(4f)	0,3333	0,6667	0,09505(5)
Ca	(2a)	0,0	0,0	0,0
Ru	(4f)	0,3333	0,6667	0,84088(5)
O(1)	(6h)	0,5153(6)	-0,5153(6)	0,250
O(2)	(12k)	0,8208(5)	-0,8208(5)	0,0904(3)
	$U_{11}/U_{22}/2U_{12}$	$U_{33}$	$U_{13}/U_{23}$	
Ba(1)	0,0068(2)	0,0057(3)	0,0	
Ba(2)	0,0063(1)	0,0120(3)	0,0	
Ca	0,0056(6)	0,0028(9)	0,0	
Ru	0,0012(2)	0,0013(3)	0,0	
O(1)	0,007(1) <sup>b</sup>			
O(2)	0,0117(9) <sup>b</sup>			

\* $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ .

<sup>b</sup>Isotroper Temperaturfaktor  $T = \exp(-8\pi^2u^2 \sin^2 \Theta/\lambda^2)$ .

TABELLE 3

Interatomare Abstände (Å) mit Standardabweichungen in Klammern für  $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$ 

Ba(1)–O(1)	2,950(3) (6×)
Ba(1)–O(2)	2,958(4) (6×)
Ba(2)–O(1)	2,923(3) (3×)
Ba(2)–O(2)	2,949(2) (6×)
Ba(2)–O(2)	3,127(4) (3×)
Ca–O(2)	2,254(4) (6×)
Ru–O92)	1,864(4) (3×)
Ru–O(1)	2,034(3) (3×)
Ru–Ru	2,648(2)

Die ausverfeinerten Atomlagen und die Temperaturfaktoren beider Vorschläge zeigten im Rahmen der Standardabweichungen keine signifikanten Unterschiede. Insbesondere ergab ein Vergleich der gemessenen ( $F_0$ ) mit denen der berechneten Strukturaktoren ( $F_c$ ), daß diejenigen Reflexe, die Auslöschungsbedingungen der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  verletzen, mit Hilfe des Strukturvorschlags B nicht erklärt werden können [6]. Für  $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$  ist daher eine analoge Symmetrierniedrigung wie für  $\text{Ba}_3\text{SrTa}_2\text{O}_9$  nicht nachweisbar.

Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1, die endgültigen Parameter in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  in Tabelle 2 aufgeführt. Eine Wiedergabe der wichtigsten interatomaren Abstände liegt in Tabelle 3 vor.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage VAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit mbH., W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55369, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Literatur

- 1 H. W. Zandbergen und D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr. C*, 39 (1983) 829.
- 2 J. Darriet, M. Drillon, G. Villeneuve und P. Hagemüller, *J. Solid State Chem.*, 19 (1976) 213.
- 3 U. Treiber, S. Kemmler-Sack und A. Ehmman, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 487 (1982) 189.
- 4 J. Wilkens, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, 1990.
- 5 G. Sheldrick, *SHELX-Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1.1976*, Cambridge University Press, Cambridge, 1976.
- 6 J. Wilkens, *Dissertation*, Universität Kiel, 1992.