

Ba₈Ru₃Ta₂O₁₈Br₂ – Synthese und Strukturaufklärung eines neuen Oxidbromids des Rutheniums

J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum

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

(Eingegangen am 20. September 1991)

Abstract

The hitherto unknown compound Ba₈Ru₃Ta₂O₁₈Br₂ was prepared by a BaBr₂ flux. Single crystal X-ray methods led to a previously unknown structure. Ba₈Ru₃Ta₂O₁₈Br₂ crystallizes with rhombohedral symmetry, space group $R\bar{3}m$, lattice constants $a=5.981(1)$ Å; $c=60.79(2)$ Å; $Z=3$. It can be described by a 24-layer structure of Ba²⁺/O²⁻ and Ba²⁺/Br⁻ with incorporated Ru⁴⁺ and Ta⁵⁺ ions, forming (Ru, Ta)₂O₉ groups which are corner connected by RuO₆ octahedra.

Zusammenfassung

Erstmals wurde die Verbindung Ba₈Ru₃Ta₂O₁₈Br₂ mit Hilfe einer BaBr₂-Schmelze dargestellt. Die bisher unbekannt Struktur konnte durch Röntgenbeugung an Einkristallen aufgeklärt werden. Ba₈Ru₃Ta₂O₁₈Br₂ kristallisiert rhombohedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Gitterkonstanten $a=5,981(1)$, $c=60,79(2)$ Å ($Z=3$). Charakteristisch für die Kristallstruktur ist die Stapelung von insgesamt 24 Schichten, die aus Ba²⁺/O²⁻- bzw. Ba²⁺/Br⁻-Ionen bestehen. In dieses Gerüst sind die Ru⁴⁺- und Ta⁵⁺-Ionen so eingelagert, daß (Ru, Ta)₂O₉-Oktaederdoppel miteinander über die Ecken von RuO₆-Einzeloktaedern verknüpft werden.

1. Einleitung

Erdalkalimetall-Oxidchloride des Rutheniums sind in jüngerer Zeit mehrfach präpariert worden. Die Strukturaufklärung erfolgte durch röntgenographische Messungen an Einkristallen. Aufgeführt seien Ba₅Ru₂O₉Cl₂ [1], Ba₇Ru₄O₁₅Cl₂ [2], Ba₆Ru_{2,5}Mn_{0,5}O₁₂Cl₂ [3], Ba₆Ru₂PtO₁₂Cl₂ [4] und Ba₅RuTaO₉Cl₂ [5]. Analog zu den Erdalkalimetall-Oxoruthenaten weisen auch die Oxidchloride charakteristische Ru/O-Oktaedergруппierungen auf. In Ba₅Ru₂O₉Cl₂ und Ba₅RuTaO₉Cl₂ liegen isolierte, flächenverknüpfte Ru₂O₉- bzw. (Ru, Ta)₂O₉-Baueinheiten vor. Diese Oktaederdoppel sind in Ba₇Ru₄O₁₅Cl₂ zusätzlich noch über Ecken miteinander verknüpft. Ba₆Ru_{2,5}Mn_{0,5}O₁₂Cl₂ und Ba₆Ru₂PtO₁₂Cl₂ werden durch isolierte, flächenverknüpfte (Ru, Mn)₃O₁₂- bzw. (Ru, Pt)₃O₁₂-Oktaedertripel charakterisiert. Aufgrund der Vielzahl dieses neuen

Oxidchloride haben wir Experimente zur Präparation von Oxidbromiden des Rutheniums durchgeführt. Es gelang soeben, die Verbindung $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{O}_{18}\text{Br}_2$ erstmals darzustellen und die Struktur durch Röntgenbeugung an Einkristallen aufzuklären. Hierüber wird im folgenden Beitrag berichtet.

2. Darstellung und röntgenographische Untersuchung von $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{O}_{18}\text{Br}_2$

Die Präparation von Einkristallen der in der Einleitung erwähnten Oxidchloride des Rutheniums erfolgte stets in einer BaCl_2 -Schmelze. BaCl_2 übernahm sowohl die Rolle eines Flux, als auch die eines Halogenid-Donors für die zu präparierenden Verbindungen. Diese Beobachtung wurde auf die Darstellung von $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{O}_{18}\text{Br}_2$ mit BaBr_2 als Schmelzmittel übertragen. Hierzu wurden BaCO_3 , Ru-Pulver und Ta_2O_5 im Verhältnis 2/1/1 gründlich verrieben und mit einem ca. 25-fachen Überschuß von $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Dieser Reaktionsansatz wurde in einem Korundschiffchen drei Tage auf 875 °C erhitzt und anschließend auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach dieser Reaktionszeit war ein Teil des Schmelzmittels BaBr_2 verdampft; aus dem erkalteten Reaktionsansatz konnten einige wenige, kleine, schwarze, hexagonale Plättchen isoliert werden. Anhaftendes Schmelzmittel ließ sich durch Waschen in Wasser entfernen. Die analytische Untersuchung einzelner Kristalle erfolgte mit energie-dispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000). Barium, Ruthenium, Tantal und Brom sind im Einkristall deutlich nachgewiesen worden.

Die röntgenographische Untersuchung der Einkristalle erfolgte mit Weissenberg-, Precession- und Laue-Aufnahmen. Die Gitterkonstanten und die Intensitätsdaten wurden mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer ermittelt. Angaben über die Meßbedingungen sowie zu den kristallographischen Daten enthält Tabelle 1. Die Auswertung der Auslöschungsbedingungen und der Laue-Symmetrie ließ als mögliche Raumgruppen $R\bar{3}2$, $R\bar{3}m$ und $R\bar{3}m$ zu. Versuche zur Lösung der Kristallstruktur wurden in der höchstsymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}m$ durchgeführt. Die Auswertung der Pattersonsynthese (SHELXS-86 [6]) führte zu 6 der insgesamt 7 Schweratomlagen. Mit Hilfe von Fourier- und Differenzfourier-Synthesen konnten alle weiteren, noch fehlenden Atomlagen ermittelt werden. Die abschließende Verfeinerung unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren erfolgte mit dem Programm SHELX-76 [7]. In Tabelle 2 sind die Atomparameter, in Tabelle 3 die daraus resultierenden wichtigsten Abstände und Winkel aufgeführt.

3. Diskussion der Kristallstruktur

$\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{O}_{18}\text{Br}_2$ zeigt analog zu den erst kürzlich aufgeklärten Kristallstrukturen von $\text{Ba}_7\text{Ru}_4\text{O}_{15}\text{Cl}_2$ [2], $\text{Ba}_6\text{Ru}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{12}\text{Cl}_2$ [3], $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{PtO}_{12}\text{Cl}_2$

TABELLE 1

Meßbedingungen und kristallographische Daten für $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{O}_{18}\text{Br}_2$ mit Standardabweichungen in Klammern

Raumgruppe	$D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Gitterkonstanten (Å)	$a = 5,891(1)$, $c = 60,79(2)$
Zellvolumen (Å ³)	1827,01
Zahl der Formeleinheiten pro EZ	3
Diffraktometer	4-Kreis, Siemens AED2
Strahlung/Monochromator	Mo K α , Graphit
Korrektur	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktor
Absorptionskorrektur	Psi-scan, Programm EMPIR, Fa. Stoe u. Cie, Darmstadt
Abtastung	$\Omega/2\theta$
2 θ -Bereich	5°–70°
Ω -Schrittweite	0,03°
Zeit/Schritt	Variabel, 2–8 s
Gemessene Reflexe	1868
Symmetrieunabhängige Reflexe	954
Berücksichtigte Reflexe ($F_o > 3\sigma(F_o)$)	555
Auslöschungsbedingungen	$-h + k + l = 3n$
Anzahl der freien Parameter	35
Gütefaktoren bei anisotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren	$R = \sum \ F_o\ - F_c / \sum F_o = 0,093$ $R_G = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2} = 0,060$
(O ²⁻ -isotrop)	$w = 1,8284/\sigma^2(F_o)$

TABELLE 2

Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren^a für $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{O}_{18}\text{Br}_2$ mit Standardabweichungen in Klammern

	Lage	x	y	z	$U_{11}/U_{22}/2U_{12}$	U_{33}	U_{23}/U_{13}
Ba1	(6c)	0,0	0,0	0,1927(1)	0,017(2)	0,036(4)	0,0
Ba2	(6c)	0,0	0,0	0,4367(1)	0,011(2)	0,015(3)	0,0
Ba3	(6c)	0,0	0,0	0,2605(1)	0,012(1)	0,031(3)	0,0
Ba4	(6c)	0,0	0,0	0,3670(1)	0,044(2)	0,011(3)	0,0
Ru	(3b)	0,0	0,0	0,5	0,010(3)	0,024(6)	0,0
RuTa1 ^b	(6c)	0,0	0,0	0,0796(1)	0,010(1)	0,022(2)	0,0
RuTa2 ^c	(6c)	0,0	0,0	0,1275(1)	0,001(1)	0,003(2)	0,0
Br	(6c)	0,0	0,0	0,3120(3)	0,124(9)	0,043(8)	0,0
O1	(18h)	0,152(3)	-0,152(3)	0,1435(4)	0,027(7) ^d		
O2	(18h)	0,167(4)	-0,167(4)	0,5991(5)	0,046(10) ^d		
O3	(18h)	0,150(3)	-0,150(3)	0,8950(4)	0,026(7) ^d		

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

^bStatistische Verteilung Ru:Ta = 1/3:2/3.

^cStatistische Verteilung Ru:Ta = 2/3:1/3.

^dIsotrope Temperaturfaktoren $T = \exp(-8\pi^2U^2 \sin^2\theta/\lambda^2)$.

TABELLE 3

Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°) für $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{O}_{18}\text{Br}_2$ mit Standardabweichungen in Klammern

Ba1–O3	2,88(2)	(3×)	Ru–O1	2,35(2)	(6×)
Ba1–O1	3,00(1)	(6×)			
Ba1–O1	3,38(2)	(3×)	RuTa1–O2	1,87(3)	(3×)
			RuTa1–O3	2,19(2)	(3×)
Ba2–O2	2,78(3)	(3×)			
Ba2–O3	3,00(1)	(6×)	RuTa2–O1	1,85(2)	(3×)
Ba2–O1	3,08(2)	(3×)	RuTa2–O3	2,07(2)	(3×)
Ba3–O3	2,73(2)	(3×)			
Ba3–O2	3,01(2)	(6×)	RuTa1–RuTa2	2,912(9)	
Ba3–Br	3,13(2)				
Ba4–O2	2,69(3)	(3×)	Br–Ba4–Br	77,8(3)°	(3×)
Ba4–Br	3,34(2)		Br–Ba4–Br	115,6(2)°	(3×)
Ba4–Br	3,534(4)	(3×)			

[4] und $\text{Ba}_5\text{RuTaO}_9\text{Cl}_2$ [5] einen charakteristischen Aufbau aus insgesamt 24 $\text{Ba}^{2+}/\text{O}^{2-}$ bzw. $\text{Ba}^{2+}/\text{Br}^-$ -Schichten. Es können vier Koordinationspolyeder um Barium unterschieden werden. Wie der Abb. 1(b) zu entnehmen ist, bilden die $\text{Ba}(1)^{2+}$ - und $\text{Ba}(2)^{2+}$ -Ionen zusammen mit den O^{2-} -Ionen eine perowskitähnliche, dichteste Kugelpackung. Die Anionenumgebung des $\text{Ba}(1)^{2+}$ -Ions kann als Kuboktaeder, die des $\text{Ba}(2)^{2+}$ -Ions als Antikuboktaeder beschrieben werden. Werden aus der dichtesten Kugelpackung drei O^{2-} -Anionen durch ein Br^- -Ion ersetzt, gelangt man zu der in Abb. 1(a) dargestellten Koordinationssphäre von $\text{Ba}(3)$ ($\text{CN} = 3 + 6 + 1$). Bromid ist zugleich Bestandteil einer $\text{Ba}(4)/\text{Br}$ -Doppelschicht, die die perowskitähnlichen $\text{Ba}(1)/\text{Ba}(2)/\text{Ba}(3)$ O-Blöcke miteinander verbindet. In der Koordinationssphäre des $\text{Ba}(4)^{2+}$ -Ion sind unter Fortführung des formalen Austauschs von O^{2-} gegen Br^- schließlich weitere O^{2-} -Ionen derart durch Br^- ersetzt, daß ein $\text{Ba}(4)\text{O}_3\text{Br}_4$ -Polyeder entsteht (siehe Abb. 1(a); $\text{CN} = 3 + 3 + 1$).

Es sei in diesem Zusammenhang auf eine interessante Eigenschaft der Ba/Br -Doppelschicht hingewiesen. Analog zum Aufbau der oben erwähnten Oxidchloride des Rutheniums zeigt hier auch Br^- in Ebenen parallel zu (001) ein ausgeprägt anisotropes Schwingungsverhalten. Dieser Eigenschaft wird in Abb. 1(a) durch die Zeichnung der Schwingungsellipsoide Rechnung getragen.

In die Oktaederlücken der Perowskitblöcke sind die Ruthenium- und Tantal-Ionen eingelagert. Es entstehen dabei flächenverknüpfte $(\text{Ru}, \text{Ta})_2\text{O}_9$ -Oktaederdoppel, die über RuO_6 -Einzeloktaeder zweidimensional unendlich eckenverknüpft sind. Die Einordnung dieser Polyeder in den Kristallverband kann der Abb. 1(a) entnommen werden. Mit Hilfe der Röntgenbeugungsmethoden wurde die in Tabelle 2 aufgeführte ungeordnete Besetzung der Oktaederdoppel ermittelt. Eine Zuordnung der Oxidationsstufe für Ruthenium ist aus der Summenformel $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{O}_{18}\text{Br}_2$ und der Oxidationsstufe Ta^{5+}

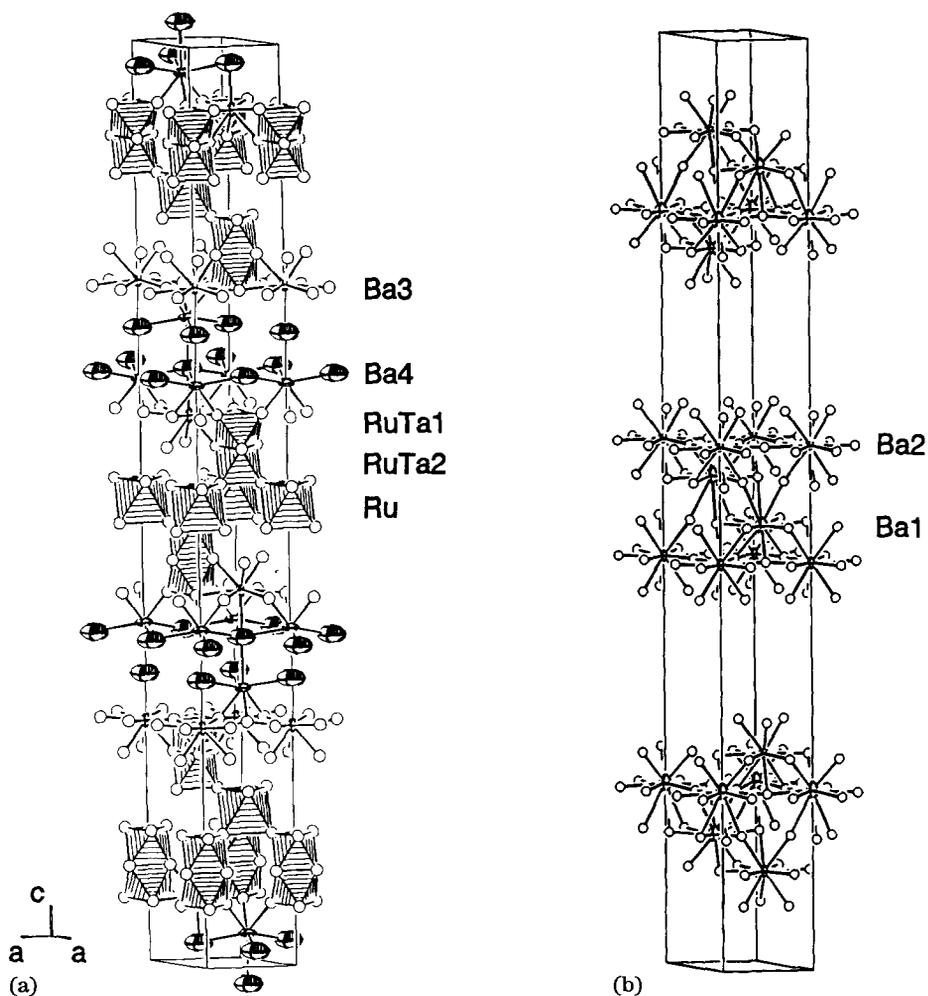


Abb. 1. (a) Perspektivische Darstellung der Atom- und Polyederanordnung in $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{O}_{18}\text{Br}_2$. Die RuO_6 -Oktaeder und $(\text{Ru}, \text{Ta})_2\text{O}_9$ -Oktaederdoppel sind schraffiert. Ba^{2+} = kleines Ellipsoid, Br^- = großes Ellipsoid mit Segment. O^{2-} = leere Kugel, (b) Koordinationspolyeder um Ba(1) und Ba(2).

möglich. Ruthenium ist in dieser Verbindung generell vierwertig. Somit zeigen die Atomlagen RuTa(1) bzw. RuTa(2) (vergl. Tabelle 2) eine mittlere Oxidationsstufe von +4,67 bzw. +4,33. Diese Ergebnisse werden auch durch Berechnungen des Madelunganteils der Gitterenergie [8, 9] bestätigt [10].

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 [11, 12] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit mbH., D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55804, des Autors und Zeitschriftentitels angefordert werden.

Literatur

- 1 Ch. Lang und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, 587 (1990) 39.
- 2 J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum, *Acta Chem. Scand.*, 45 (1991) 812.
- 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, *J. Less-Common Met.*, 171 (1991) 255–262.
- 6 G. M. Sheldrick, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, 1986.
- 7 G. M. Sheldrick, *SHELX-Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1.1976*, Cambridge, 1976.
- 8 R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 52.
- 9 R. Hoppe, *Adv. Fluorine Chem.*, 6 (1970) 387.
- 10 J. Wilkens, *Dissertation*, Universität Kiel, 1992.
- 11 C. K. Johnson, *Report ORNL-2794*, Oak Ridge, National Laboratory, TN, 1965.
- 12 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.