

## Über das System $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-y}$

S. KEMMLER-SACK\* UND A. EHMANN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen, West Germany*

Received March 17, 1982; in revised form June 1, 1982

In the system  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-y}$  three phases, separated by immiscibility gaps, are present: an Fe-rich phase ( $x = 0-0.75$ ) with hexagonal  $\text{BaTiO}_3$  structure (6H; sequence  $(hcc)_2$ ), a Ru-rich phase ( $x = 0.9$ ) of hexagonal 4H type (sequence  $(hc)_2$ ), and the pure Ru compound  $\text{BaRuO}_3$  with rhombohedral 9R structure (sequence  $(hhc)_3$ ). By vibrational spectroscopic investigations in the 6H phase a transition from  $n$ -type semiconduction (Fe-rich oxygen-deficient compounds) to good, metal-like conduction (Ru-rich compounds with complete oxygen lattice) can be detected. The 4H and 9R stacking polytypes are good, metal-like conductors.

### Einführung

Stöchiometrisches  $\text{BaFeO}_3$  ist allein bei Anwendung hoher Sauerstoffdrucke darstellbar; es kristallisiert im rhomboedrischen 12 Schichtentyp (R.G.  $R\bar{3}m$  (1, 2)). Eine isotype Verbindung, mit einer Phasenbreite  $\text{BaFeO}_{2,75-2,90}$ , wurde von Zanne und Gleitzer (3) ebenfalls unter Sauerstoffdruck erhalten. Bei Normaldruck entstehen Verbindungen mit Sauerstoffdefizit:  $\text{BaFeO}_{3-y}$ . Für  $y < 0,5$  bilden sich in Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen kubische bzw. tetragonal, monoklin oder triklin deformierte Perowskite sowie Verbindungen mit hexagonaler  $\text{BaTiO}_3$ -Struktur (4–9). Letztere entstehen durch Erhitzen eines bei 1100–1200°C vorgeglühten stöchiometrischen Gemischs aus  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei Temperaturen zwischen 650–850°C (7, 8). Der hexagonale  $\text{BaTiO}_3$ -Typ (6H; Sequenz  $(hcc)_2$ ) besitzt eine Phasenbreite:  $\text{BaFeO}_{2,67-2,95}$ , wobei die Git-

terkonstanten mit sinkendem Sauerstoffdefizit abnehmen (7). Nach Neutronenbeugungsuntersuchungen an 6H- $\text{BaFeO}_{2,79}$  (8) befindet sich der größere Teil der Sauerstoff-Fehlstellen in den hexagonal gepackten Schichten (Zusammensetzung  $\text{BaO}_{2,5}$ ), während bei den kubisch gepackten die Stöchiometrie  $\text{BaO}_{2,835}$  vorliegt; für einen Teil des Eisens in den flächenverknüpften Doppeloktaedern könnte dadurch eine Tetraederkoordination entstehen (8). Die entsprechende Ru-Verbindung,  $\text{BaRuO}_3$ , ist dagegen bereits bei Normaldruck stöchiometrisch zu erhalten; sie kristallisiert in einer rhomboedrischen 9 Schichtenstruktur (9R: Sequenz  $(hhc)_3$  (10)).

Im System  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-y}$  konnte bisher ein quaternäres Oxid,  $\text{Ba}_3\text{FeRu}_2\text{O}_9$  ( $x = 0,667$ ), dargestellt werden, das zum 6H-Typ gehört (11). Nach weiteren Untersuchungen handelt es sich dabei um das Glied einer ausgedehnten 6H-Phase ( $x = 0$  bis 0,75); daneben existiert für  $x = 0,9$  eine Verbindung mit hexagonaler 4 Schichtenstruktur (4H; Sequenz  $(hc)_2$ ). Die Phasen-

\* Author to whom correspondence should be addressed.

verhältnisse und Eigenschaftsänderungen in der Reihe BaFe<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3-y</sub> werden mitgeteilt.

### Experimenteller Teil

Ausgangsprodukte waren BaCO<sub>3</sub> (p.A.; Merck), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 m<sup>2</sup>/g aus Fe(CO)<sub>5</sub>; BASF) und Ru (99,97%; Heraeus). Als Tiegelmateriale diente Sinterkorund, Degusit Al 23.

Die Dichten wurden mit n-Octan als Sperrflüssigkeit bei 22,2°C bestimmt.

Zur Anfertigung der Röntgenaufnahmen (CuK $\alpha$ -Strahlung) fand ein selbstregistrierendes Zählrohrgoniometer der Firma Philips Verwendung. Die IR-Spektren (KBr-Presslinge; Bereich 4000–250 cm<sup>-1</sup>) wurden mit einem Beckman-Spektrographen IR 20A und die FIR-Spektren (Polyethylen-Presslinge, Bereich 650–50 cm<sup>-1</sup>) mit einem Fouriergerät der Firma Bruker IFS 114c registriert. Raman-Spektren waren von den schwarzen Verbindungen nicht zu erhalten.

Für die Oxydationsgradbestimmungen wurden etwa 150 mg der Substanz in einer geschlossenen Apparatur unter strömendem CO<sub>2</sub> mit konzentrierter HCl (p. A.) versetzt, das entstandene Cl<sub>2</sub> in einer eisgekühlten KI-Lösung aufgefangen und das gebildete I<sub>2</sub> mit 0,1 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung gegen Stärke als Indikator titriert. Hieran schloß sich die gravimetrische Ba-Bestimmung als BaSO<sub>4</sub> an.

### Darstellung und Struktur

Zur Darstellung der ausnahmslos schwarzen Präparate aus dem System BaFe<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3-y</sub> wurde das in einer Achatreißschale sorgfältig verriebene Gemisch aus BaCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ru in Korundtiegel an der Luft erhitzt, nach 1 bis 2 Tagen erneut fein verrieben und der Reaktionsfortgang röntgenographisch verfolgt. Auf der

Fe-reichen Seite ( $x \leq 0,2$ ) erwies sich zur Darstellung der hier interessierenden 6H-Phasen<sup>1</sup> ein 2 bis 3tägiges Glühen bei 900–1100°C und anschließendes Erhitzen bei niedrigeren Temperaturen (700–800°C; 2 bis 10 Tage) als günstig, während die Ru-reicheren Ansätze ( $x = 0,333$  bis 0,75) insgesamt 6 Tage bei 800–900°C sowie 6 bis 10 Tage bei 1000–1100°C geglüht wurden. Versuche am Beispiel von  $x = 0,667$  ergaben, daß sowohl längeres Erhitzen auf niedrige Temperaturen (1000°C) als auch kürzeres auf höhere (1300°C) ohne Einfluß auf Reinheit, Zellabmessungen und Sauerstoffgehalt ist. Dagegen blieb ein Fe-reicheres Präparat ( $x = 0,45$ ) nach 3tägigem Glühen bei 1300°C zwar ebenfalls einheitlich, zeigte jedoch ein höheres Sauerstoffdefizit ( $y = 0,125$ ; mittlerer Oxydationsgrad +3,75) gegenüber  $y = 0,06$  nach Glühen bei 1000°C), wobei die Gitterkonstanten auf  $a = 5,73_3$  Å;  $c = 14,1_0$  Å zunahmen.

Im Ru-reichen Gebiet ( $x = 0,8$  bis 1,0) bildete sich nach 6-bis 8-maligem 2tägigem Erhitzen auf 1300°C neben dem Ru-reichsten Glied der 6H-Phase bzw. BaRuO<sub>3</sub> eine weitere Verbindung mit 4H-Struktur, deren Reindarstellung in einem Ansatz mit  $x = 0,9$  nach insgesamt  $7 \times 2$  Tagen bei 1300°C gelang. Dagegen lassen die Zählrohraufnahmen der Ru-ärmeren Präparate ( $x = 0,89$ ; 0,88) daneben stets schwach die stärksten 6H-Reflexe und die der Ru-reicheren ( $x = 0,92$ ; 0,95) die intensivsten 9R-Linien von BaRuO<sub>3</sub> erkennen.

Nach den röntgenographischen Untersuchungen sind Präparate mit  $x = 0$  bis 0,75; 0,9 und 1,0 einheitlich. Die Gitterkonstanten, Analysendaten und Dichtewerte finden sich in Tabelle I.

Mit  $x = 0$  bis 0,75 kristallisieren die Verbindungen in der 6H-Struktur. Die Zellabmessungen für  $x = 0$  liegen nahe bei den

<sup>1</sup> Es wurden keine Versuche unternommen, durch längeres Erhitzen auf niedrigere Temperaturen Verbindungen mit kubischer bzw. tetragonaler oder monokliner Perowskitstruktur herzustellen.

TABELLE I

GITTERKONSTANTEN (Å),<sup>a</sup> MITTLERER OXYDATIONSGRAD, BARIUMGEHALT UND DICHTEWERTE IM SYSTEM BaFe<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3-y</sub>

x	a	c	mittlerer Oxydationsgrad	Ba (%)		S (g/cm <sup>3</sup> )	
				gef.	ber.	gef.	ber.
0	5,68 <sub>3</sub>	14,0 <sub>2</sub>	+3,55	57,9	57,81 <sup>b</sup>	—	6,03 <sub>8</sub> <sup>b</sup>
0,01	5,68 <sub>0</sub>	14,0 <sub>5</sub>	+3,48	57,6	57,83 <sup>b</sup>	—	6,01 <sub>4</sub> <sup>b</sup>
0,05	5,69 <sub>7</sub>	14,0 <sub>5</sub>	+3,57	57,7	57,22 <sup>b</sup>	5,8 <sub>3</sub>	6,05 <sub>5</sub> <sup>b</sup>
0,1	5,69 <sub>8</sub>	14,0 <sub>5</sub>	+3,61	57,0	56,61 <sup>b</sup>	—	6,11 <sub>8</sub> <sup>b</sup>
0,2	5,70 <sub>4</sub>	14,0 <sub>6</sub>	+3,75	55,4	55,33 <sup>b</sup>	—	6,24 <sub>2</sub> <sup>b</sup>
0,333	5,72 <sub>5</sub>	14,0 <sub>6</sub>	+3,85	53,7	53,85 <sup>b</sup>	6,1 <sub>3</sub>	6,35 <sub>6</sub> <sup>b</sup>
0,45	5,72 <sub>4</sub>	14,0 <sub>7</sub>	+3,88	52,6	52,51	6,2 <sub>4</sub>	6,52 <sub>7</sub>
0,5	5,73 <sub>2</sub>	14,0 <sub>7</sub>	+3,98	51,9	52,06	—	6,56 <sub>5</sub>
0,667(11)	5,72 <sub>6</sub>	14,0 <sub>8</sub>	+4,01	50,5	50,62	6,3 <sub>9</sub>	6,77 <sub>1</sub>
0,75	5,72 <sub>4</sub>	14,0 <sub>7</sub>	+4,04	50,0	49,92	6,4 <sub>8</sub>	6,86 <sub>5</sub>
0,9	5,73 <sub>4</sub>	9,51 <sub>0</sub>	c	c	48,72	6,6 <sub>7</sub>	6,91 <sub>4</sub>

<sup>a</sup> ±0,002 (a); ±0,005 (c).<sup>b</sup> Unter Berücksichtigung des experimentell bestimmten Sauerstoffdefizits berechnet.<sup>c</sup> Unlöslich in Mineralsäuren.

von Mori (7) für etwa denselben Oxydationsgrad angeführten Werten. Mit steigendem  $x$  nimmt  $a$  zunächst zu und durchläuft für  $x = 0,5$  ein flaches Maximum; die  $c$ -Abmessungen ändern sich dagegen nur wenig. Der mittlere Oxydationsgrad von Eisen und Ruthenium, der für ein vollständig besetztes Sauerstoffgitter (BaFe<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub>) +4,00 betragen muß, unterschreitet auf der Fe-reichen Seite diesen Wert; d.h. es liegt ein Sauerstoffdefizit vor. Mit steigendem  $x$  nimmt die mittlere Oxydationsstufe und damit der Sauerstoffgehalt zu; für  $x = 0,5$  wird mit +3,98 der Grenzwert von +4,00 praktisch erreicht, welcher bis zu  $x = 0,75$  beibehalten bleibt. Die im 6H-Bereich bestimmten Pyknometerdichten liegen im Fehlerbereich der für 6 Formeleinheiten BaFe<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3-y</sub> berechneten Werten.

Die Zählrohraufnahme von  $x = 0,9$  läßt sich vollständig hexagonal mit  $a = 5,73_4$  Å;  $c = 9,51_0$  Å indizieren (s. die Indizierung in Tabelle II). Aus der Größe von  $c$  geht das Vorliegen einer 4 Schichtenstruktur hervor:

Der durchschnittliche Schichtabstand,  $L = c/4$ , fällt mit 2,38 Å in den üblichen Bereich (s. z.B. (12)). Für die Anordnung der dicht gepackten Barium-Sauerstoff-Schichten gibt es nur eine Möglichkeit ((hc)<sub>2</sub>; R.G. P6<sub>3</sub>/mmc (13)). Damit ist Isotypie zum erstmals an der Hochtemperaturmodifikation von BaMnO<sub>3</sub> aufgefundenen 4H-Typ (14) anzunehmen. Sowohl bezüglich des Fe:Ru-Verhältnisses als auch des Sauerstoff-Gehalts dürfte keine Phasenbreite vorliegen, da einmal die an den zweiphasigen Produkten bestimmten 4H-Gitterkonstanten im Rahmen der Fehlergrenze bei den angeführten Werten liegen und zum anderen die thermische Behandlung (Abschrecken an der Luft von 1300°C auf Zimmertemperatur; Abkühlen im Ofen innerhalb von einem Tag auf 200°C sowie 3tägiges Erhitzen auf 800°C und 7tägiges auf 600°C) keinen meßbaren Einfluß besitzt; Die Pyknometerdichte liegt nahe bei dem für 4 Formeleinheiten berechneten Wert.

Die reine Ru-Verbindung vermag keine erkennbaren Fe-Anteile aufzunehmen. Die

TABELLE II

RÖNTGENINTERFERENZEN VON BaFe<sub>0,1</sub>Ru<sub>0,9</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0,9$ ); ZÄHLROHRAUFNAHME MIT CuK $\alpha$ -STRAHLUNG;  
 HEXAGONAL:  $a = 5,734 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,510 \pm 0,005 \text{ \AA}$

Int <sup>a</sup>	sin <sup>2</sup> $\theta \times 10^4$		hkl	Int <sup>a</sup>	sin <sup>2</sup> $\theta \times 10^4$		hkl
	gef.	ber.			gef.	ber.	
s	241	241 $\bar{\alpha}$	100	m	2888	2887 $\alpha_1$	
ss	307	307 $\bar{\alpha}$	101	m - s	2901	2902 $\alpha_2$	220
st	503	504 $\bar{\alpha}$	102	ssss	3082	3083 $\alpha_1$	
ssss	590	591 $\bar{\alpha}$	003	ssss	3099	3099 $\alpha_2$	116
sst	722	723 $\bar{\alpha}$	110	m	3324	3324 $\alpha_1$	
st	832	832 $\bar{\alpha}$	103	m - s	3341	3341 $\alpha_2$	215/206
sss	1030	1030 $\bar{\alpha}$	201	s	3391	3390 $\alpha_1$	
m - s	1050	1050 $\alpha_1$		ss	3409	3407 $\alpha_2$	312
s	1056	1055 $\alpha_2$	004	m - s	3718	3718 $\alpha_1$	
st	1225	1225 $\alpha_1$		s	3735	3737 $\alpha_2$	313
m - st	1231	1231 $\alpha_2$	202	sss	3937	3936 $\alpha_1$	117
m	1291	1290 $\alpha_1$				3937 $\alpha_1$	224
m - s	1297	1297 $\alpha_2$	104	ssss	3959	3956 $\alpha_2$	117/224
m - st	1553	1553 $\alpha_1$		m - s	4046	4046 $\alpha_1$	
m	1561	1561 $\alpha_2$	203	s	4065	4066 $\alpha_2$	216
ssss	1686	1687 $\bar{\alpha}$	210	s	4112	4112 $\alpha_1$	
ssss	1771	1771 $\alpha_1$		ss	4132	4132 $\alpha_2$	402
			114				
ssss	1781	1780 $\alpha_2$		ss	4176	4177 $\alpha_1$	314/207
m	1883	1881 $\alpha_1$		m	4198	4198 $\alpha_2$	314/207
m - s	1891	1890 $\alpha_2$	105			4198 $\alpha_1$	008
m	1947	1947 $\alpha_1$		m - s	4220	4219 $\alpha_2$	008
m - s	1956	1956 $\alpha_2$	212	s	4441	4439 $\alpha_1$	108
m - s	2011	2012 $\alpha_1$				4440 $\alpha_1$	403
s	2020	2022 $\alpha_2$	204	ss	4462	4461 $\alpha_2$	108
m - st	2167	2165 $\alpha_1$				4462 $\alpha_2$	403
m	2177	2176 $\alpha_2$	300	s	4766	4768 $\alpha_1$	
m - st	2275	2275 $\alpha_1$		ss	4791	4792 $\alpha_2$	315
m	2286	2286 $\alpha_2$	213	s - ss	4833	4834 $\alpha_1$	
ssss	2360	2362 $\alpha_1$	115/006	ss	4857	4858 $\alpha_2$	322
ssss	2374	2373 $\alpha_2$	006	ss	4898	4899 $\alpha_1$	404/217
		2374 $\alpha_2$	115	m - s	4921	4929 $\alpha_1$	118
m	2603	2602 $\alpha_1$				4923 $\alpha_2$	217
m - s	2615	2615 $\alpha_2$	205/106			4924 $\alpha_2$	404
m - s	2735	2734 $\alpha_1$		s	4944	4945 $\alpha_2$	118
s	2748	2747 $\alpha_2$	214	m - s	5054	5053 $\alpha_1$	
				s	5077	5978 $\alpha_2$	410

<sup>a</sup> st = stark; m = mittel; s = schwach; sst = sehr stark; ss = sehr schwach, etc.

in den zweiphasigen Fe-ärmeren Produkten bestimmten Gitterkonstanten entsprechen mit  $a = 5,75_0 \text{ \AA}$ ;  $c = 21,6_0 \text{ \AA}$  den für Ba RuO<sub>3</sub> angeführten Werten ( $a = 5,75 \text{ \AA}$ ;  $c = 21,60 \text{ \AA}$  (10)).

*Schwingungsspektroskopische Untersuchungen*

Eine Unterscheidung zwischen metallartigen leitenden oxidischen Festkörpern

und Halbleitern bzw. Isolatoren kann mit schwingungsspektroskopischen Methoden getroffen werden, da erstere im gesamten IR eine kontinuierliche Absorption zeigen, während die zweite Gruppe diskrete Schwingungen aufweist (15–20). Zu den metallartigen Leitern gehört  $\text{BaRuO}_3$  (21, 22); erwartungsgemäß absorbiert es im gesamten IR (20). Dagegen zeigt die reine Fe-Phase,  $6\text{H-BaFeO}_{3-y}$ , Halbleitung vom  $n$ -Typ (4). Wie für  $6\text{H-BaFeO}_{2,775}$  ( $x = 0$ ) aus Abb. 1 hervorgeht, erscheinen im IR die geforderten diskreten Schwingungen.

Die IR-Spektren einiger Verbindungen des Systems  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-y}$  zeigt Abb. 1. Für die Ru-reiche 4H-Phase ( $x = 0,9$ ) wird—ebenso wie bei  $\text{BaRuO}_3$ —eine kontinuierliche Absorption beobachtet, so daß wie dort metallartige Leitfähigkeit vorliegt.

Im 6H-Bereich ( $x = 0$  bis  $0,75$ ) lassen die IR-Spektren in Abhängigkeit von  $x$  auffällige Unterschiede erkennen: Ausgehend von der reinen Fe-Verbindung zeigen die Spektren bis zu  $x = 0,33$  deutlich getrennte Banden. Für  $x = 0,5$  geht die Strukturierung bereits zurück, bei  $x = 0,667$  ist sie nur noch andeutungsweise vorhanden und mit  $x = 0,75$  praktisch vollständig verschwunden. Damit geht aus den Spektren der Übergang von einem Halbleiter ( $x = 0$ ) zu einem metallartigen Leiter ( $x = 0,75$ ) hervor. Ein systematischer Gang der Bandenlagen mit  $x$  läßt sich dagegen nicht feststellen (s. Tabelle III).

Bemerkenswert ist weiterhin, daß bei den Verbindungen mit Sauerstoffdefizit ( $x < 0,5$ ) keine Banden im höherfrequenten Bereich hinzutreten. Beim Vorliegen von

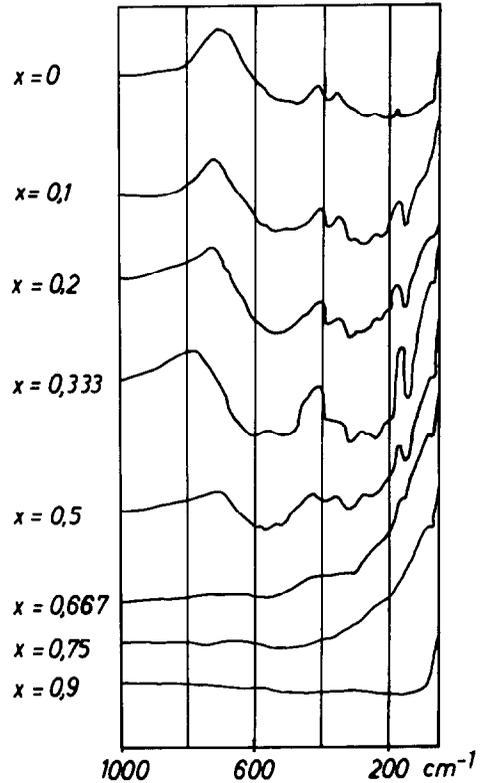


Abb. 1. IR Spektren.

$\text{FeO}_4$ -Tetraedern, welche von Jacobson für  $6\text{H-BaFeO}_{2,79}$  im Falle einer geordneten Fehlstellenverteilung diskutiert werden (8), wäre deren frequenzhöchste IR-aktive Schwingung—ebenso wie diejenige von  $\text{MO}_4$ -Tetraedern in II-IV- und I-II-V-Spinellen—bei etwa  $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten (23).

Für die Bandenzuordnung auf der Fe-reichen Seite ist eine Faktorgruppenanalyse erforderlich. Sie liefert bei Annahme einer statistischen Verteilung von Fe und Ru so-

TABELLE III  
IR-SPEKTREN<sup>a</sup>; BANDENLAGE ( $\text{cm}^{-1}$ )

$x = 0$	640sh	560st	480st	440sh	385st	330sh	275st	215st,b	140st,b	80sh		
0,1	660sh	600sh	530st	480sh	440sh	385st	320st	285st	220st	160st	90sh	
0,2	660sh	600sh	545st	485sh	440sh	385st	320st	275sh	230sh	200sh	160st	80sh
0,333	660sh	610st	520st	460sh		375st	320st	265sh	240st	200sh	150st	80sh
0,5	660sh	600sh	570st	525st	460sh	390st	320st		240sh,b	200sh	150st	80sh

<sup>a</sup> sh = Schulter; st = stark, b = breit.

wie von Sauerstoff und Fehlstellen (R.G.  $P6_3/mmc$ : Ba (1) in  $2b$ , Ba(2) in  $4f$ ; Fe und Ru in  $2a$  und  $4f$ ; O und  $\square$  in  $6h$  und  $12k$ ) für  $k = 0$  die irreduziblen Darstellungen (24)

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{tot}} = & 5A_{1g} + 2A_{2g} + 6B_{1g} \\ & + B_{2g} + 6E_{1g} + 8E_{2g} + A_{1u} + 7A_{2u} \\ & + 2B_{1u} + 6B_{2u} + 9E_{1u} + 7E_{2u} \end{aligned}$$

und nach Abzug der Translationen von Ba ( $A_{1g} + 2B_{1g} + E_{1g} + 2E_{2g} + 2A_{2u} + B_{2u} + 2E_{1u} + E_{2u}$ ) sowie des akustischen Zweigs ( $B_{1g} + E_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$ ) folgende Schwingungen innerhalb des Gerüsts aus Fe- und Ru-Sauerstoffoktaedern

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Oktaedergerüst}} = & 4A_{1g} + 2A_{2g} + 3B_{1g} \\ & + B_{2g} + 5E_{1g} + 5E_{2g} + A_{1u} + 4A_{2u} + 2B_{1u} \\ & + 5B_{2u} + 6E_{1u} + 6E_{2u} \end{aligned}$$

Damit sind 10 IR-aktive Schwingungen innerhalb des Oktaedergerüsts zu erwarten.

Bei Abwesenheit von Kopplungen kann in den IR-Spektren eine Abtrennung der Frequenzen des Oktaedergerüsts von den Translationen des Bariums vorgenommen werden, da letztere als charakteristische Schwingungen stets in einen ähnlichen Frequenzbereich ( $100\text{--}150\text{ cm}^{-1}$  (25)) fallen. Die Spektren der Fe-reicheren Verbindungen lassen in diesem Gebiet neben einer schwächeren Schulter bei  $\sim 90\text{ cm}^{-1}$  eine intensivere Bande bei  $\sim 150\text{ cm}^{-1}$  erkennen. Für  $x = 0,1$  bis  $0,333$  schliessen sich hieran, deutlich abgetrennt zwei weitere Bandengruppen (Bereich  $180\text{--}410\text{ cm}^{-1}$  und  $430\text{--}660\text{ cm}^{-1}$ ) an, welche den Gebieten der IR-aktiven asymmetrischen Deformations- und Valenzschwingungen zugeordnet werden könnten. Damit wären 9 bis 10 von den nach der Faktorgruppenanalyse zu erwartenden 10 Schwingungen erkennbar (Tabelle III). Allerdings muß offen bleiben, ob die intensive Bande bei  $\sim 150\text{ cm}^{-1}$  tatsächlich einer reinen Translation des Bariums entspricht. Die beobachtete Strukturierung im niederfrequenten Bereich ließe sich auch als das Resultat von

Kopplungen zwischen Translationen und energiearmen Gerüstschwingungen gleicher Rasse deuten. Falls dies zuträfe ist aus der mit steigendem Fe-Gehalt ( $x \leq 0,33$ ) immer undeutlicher werdenden Abtrennung im Gebiet um  $\sim 180\text{ cm}^{-1}$  auf eine Zunahme der Kopplungen mit fallendem  $x$  zu schliessen.

## Diskussion

Im System BaFe<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3-y</sub> sind unter den angewandten Reaktionsbedingungen drei, jeweils durch Zweiphasengebiete voneinander getrennte, hexagonale Perowskitstapelvarianten unterschiedlicher Sequenz existent:

$x = 0$ bis $0,75$ :	6H; Sequenz $(hcc)_2$ ; 33,3% $h$ -Verknüpfung,
$x = 0,9$ :	4H; Sequenz $(hc)_2$ ; 50% $h$ -Verknüpfung,
$x = 1,0$ :	9R; Sequenz $(hhc)_3$ ; 66,7% $h$ -Verknüpfung.

Mit zunehmendem Ru-Gehalt wächst der Anteil an  $h$ -gepackten Schichten pro Sequenz. In gleicher Richtung steigt der durchschnittliche Schichtabstand  $L$  von  $\sim 2,35\text{ \AA}$  (6H) über  $2,38\text{ \AA}$  (4H) nach  $2,40\text{ \AA}$  (9R) an. Der Zuwachs von  $L$  ist darauf zurückzuführen, daß jede  $h$ -Stapelung eine Flächenverknüpfung der Oktaeder bedingt, welche gegenüber deren Eckenverknüpfung (bei  $c$ -Stapelung) zu einer Abstandsverkürzung zwischen den zentralen Metalationen führt. Dieser elektrostatisch ungünstigen Anordnung (3. Pauling'sche Regel) versuchen die Kationen durch Auslenkung aus den Oktaederzentren unter Abstandsvergrößerung auszuweichen, so daß ein steigender  $h$ -Anteil von einer Gitteraufweitung begleitet wird. Einen gleichartigen Gang zeigen auch Systeme mit nur einem Übergangsmetall (z.B. BaMnO<sub>3-y</sub> (26) und Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-y</sub> (27)).

Da im System BaFe<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3-y</sub> die

Stapelfolgen mit großen  $h$ -Anteilen erst bei hohen Ru-Gehalten auftreten, dort jedoch bereits eine metallartige Leitfähigkeit vorliegt, entsteht der Eindruck, daß die gehäufte, elektrostatisch ungünstige  $h$ -Verknüpfung durch eine Elektronendelokalisierung zusätzlich stabilisiert wird. An der metallartigen Leitfähigkeit können sich—wie in vielen weiteren polynären Oxiden mit Edelmetall—und 3d-Ionen (19)—offenbar allein die Edelmetallelektronen beteiligen. Dagegen gehört die reine Fe-Phase vom 6H-Typ zu den Halbleitern. Die Halbleitung bleibt beim Einbau kleinerer Ru-Anteile bis zu  $x \approx 0,333$  erhalten. Es ist stets ein Sauerstoffunterschub vorhanden und damit die Möglichkeit zur  $n$ -Leitung gegeben. Nach Einbau von etwa 50% Ru verschwindet das Sauerstoffdefizit praktisch vollständig. Die in den IR-Spektren gegenüber  $x = 0,333$  erkennbaren Veränderungen lassen sich mit dem Auftreten eines zweiten, metallartigen Leitungsmechanismus erklären, der sich dem ersten, der Halbleitung, überlagert und dessen Anteil bis zu  $x = 0,75$  stark zunimmt. Bei dieser Zusammensetzung scheint die für  $x \approx 0,5$  einsetzende Veränderung der Bandstruktur innerhalb der 6H-Phase abgeschlossen zu sein; dem weiteren Einbau von Ruthenium wird unter Bildung einer neuen Struktur (4H) ausgewichen. Das Zusammenbrechen der 6H-Struktur mit  $x > 0,75$  könnte auf die zu der Stapelfolge mit nur 33,3%  $h$ -Verknüpfung nicht mehr passende, bereits große Zahl an vom Ruthenium gelieferten Leitungselektronen zurückgeführt werden. Danach wäre ein Zusammenhang zwischen der gebildeten Kristallstruktur und der vorhandenen Zahl an Leitungselektronen zu erwarten. Beweise hierfür können jedoch allein weitere Untersuchungen liefern.

#### Anmerkung

Wir danken Frau R. Hüpper für ihre Hilfe sowie

Herrn Prof. Dr. E. Lindner und Herrn G. Farag für die Anfertigung der FIR-Spektren. Der Firma Heraeus, Hanau gilt unser Dank für die Bereitstellung des Rutheniums und der BASF, Ludwigshafen für die Überlassung des Eisenoxids. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Verband der Chemischen Industrie unterstützten die Arbeit durch die Gewährung von Sachbeihilfen.

#### Literatur

1. Y. TAKEDA, M. SHIMADA, F. KANAMURA, U. M. KOIZUMA, *J. Solid State Chem.* **7**, 229 (1973).
2. M. SHIMADA, Y. TAKEDA, H. TAGUCHI, F. KANAMURA, U. M. KOIZUMA, *J. Cryst. Growth* **29**, 75 (1975).
3. M. ZANNE U. C. GLEITZER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1567 (1971).
4. J. B. MACCHESNEY, J. F. POTTER, R. C. SHERWOOD, U. H. J. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.* **43**, 3317 (1965).
5. P. K. GALLAGHER, J. B. MACCHESNEY, U. D. N. E. BUCHANAN, *J. Chem. Phys.* **43**, 516 (1965).
6. T. NEGAS U. R. S. ROTH, *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A* **73**, 425 (1969).
7. S. MORI, *J. Phys. Soc. Japan* **28**, 44 (1970).
8. A. J. JACOBSON, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1087 (1976).
9. J. L. HUTCHISON U. A. J. JACOBSON, *J. Solid State Chem.* **20**, 417 (1977).
10. P. C. DONOHUE, L. KATZ, U. R. WARD, *Inorg. Chem.* **4**, 306 (1965).
11. U. TREIBER, S. KEMMLER-SACK, U. A. EHMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 189 (1982).
12. S. KEMMLER-SACK U. M. HERRMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **480**, 171 (1981).
13. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. II, p. 347, Kynoch Press, Birmingham (1972).
14. A. HARDY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1329 (1961).
15. C. A. WERT U. R. M. THOMSON, "Physics of Solids," Chap. 10, McGraw-Hill, New York (1964).
16. J. GOPALAKRISHNAN, G. COLSMANN, U. B. REUTER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **424**, 155 (1976).
17. L. SCHÜTTE, G. COLSMANN, U. B. REUTER, *J. Solid State Chem.* **27**, 227 (1976).
18. V. B. LAZAREV U. I. S. SHAPLYGIN, *Russ. J. Inorg. Chem.* **275**, 1769 (1980).
19. V. B. LAZAREV U. I. S. SHAPLYGIN, *Russ. J. Inorg. Chem.* **23**, 163 (1978).
20. H.-U. SCHALLER U. S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473**, 178 (1981).
21. A. CALLAGHAN, C. W. MOELLER, U. R. WARD, *Inorg. Chem.* **5**, 1572 (1966).

22. T. C. GIBB, R. GREATREX, U. N. N. GREENWOOD, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1253.
23. J. PREUDHOMME U. P. TARTE, *Spectrochim. Acta Part A* **28**, 69 (1972).
24. D. H. ADAMS U. D. C. NEWTON, "Tables for Factor Group and Point Group Analysis," Beckman RIIC Ltd., Croydon, England (1970).
25. A. FADINI, I. JOOSS, S. KEMMLER-SACK, G. RAUSER, H.-J. ROTHER, E. SCHILLINGER, H.-J. SCHITTENHELM, U. U. TREIBER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **439**, 35 (1978).
26. T. NEGAS U. R. S. ROTH, *J. Solid State Chem.* **3**, 323 (1971).
27. T. NEGAS, *J. Solid State Chem.* **6**, 136 (1973).