

Ein neues Oxoruthenat(IV): $\text{Ba}_4\text{Ru}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{10}$ mit statistischer Besetzung der M^{4+} -Metallpositionen

Marc Neubacher und Hanskarl Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, D-2300 Kiel,
Bundesrepublik Deutschland

A New Oxoruthenate(IV): $\text{Ba}_4\text{Ru}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{10}$ with Statistically Occupied M^{4+} Positions

Summary. (I) $\text{Ba}_4\text{Ru}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{10}$ was prepared and investigated by single crystal X-ray technique. It crystallizes with orthorhombic symmetry, space group $C_{2v}^{12} - \text{Cmc}2_1$, $a = 5.74$; $b = 13.15$; $c = 12.86$ Å; $Z = 4$. (I) shows $M_3\text{O}_{12}$ -groups of face connected MO_6 -octahedra. The octahedra are occupied in different manner by Ru^{4+} and Mn^{4+} . It belongs to compounds with $M_3\text{O}_{12}$ -octahedra-tripel connected in isolated two-dimensional wave-like planes.

Keywords. Barium; Ruthenium; Manganese; Oxygen; Crystal structure.

Einleitung

Die Kristallchemie der Erdalkalimetall-Oxoruthenate ist im Vergleich zu den Oxoplatinaten und -iridaten bisher nicht so intensiv untersucht worden. Zu den älteren Arbeiten gehören die Darstellung der Perowskite $\text{Ba}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{RuO}_3$ [1], BaRuO_3 [2] und $\text{BaCa}_{0.33}\text{Ru}_{0.67}\text{O}_3$ [3]. Auch die daran anschließenden Untersuchungen erfolgten stets an mikrokristallinem Material, genannt seien hier $\text{Ba}_{3.7}\text{Ru}_{14.7}\text{Cr}_{7.3}\text{O}_{44}$ [4], $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ ($M = \text{Sm}$ [5], Mg [6], Ti [7], Sr [8], In [9]), Ba_2MRuO_6 ($M = \text{In}$ [9], La [10]), $\text{Ba}_4\text{ZrRu}_3\text{O}_{12}$ [11] und $\text{BaFe}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ [12]. Die neueren Publikationen berichten über die Darstellung von Einkristallen und deren Strukturaufklärung mit Röntgenbeugung. Dies betrifft die Verbindungen $\text{Ba}_5(\text{Ir}, \text{Ru})_3\text{O}_{12}$ [13] und $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_9\text{Cl}_2$ [14]. Typisch für alle Oxoruthenate ist die oktaedrische Koordination von Ru^{4+} bzw. Ru^{5+} und als besonderes Merkmal die Flächenverknüpfung von RuO_6 -Oktaedern zu größeren Baugruppen. Unter all den aufgeführten Stoffen zeigen nur drei eine Mitbesetzung der Rutheniumpositionen durch andere Ionen, dies sind $\text{BaFe}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ [12], $\text{Ba}_3\text{TiRu}_2\text{O}_9$ [7] und $\text{Ba}_5(\text{Ir}, \text{Ru})_3\text{O}_{12}$ [13]. Bei den Oxoplatinaten und Oxoiridaten war es gelungen, Pt^{4+} bzw. Ir^{4+} partiell gegen Ti^{4+} auszutauschen. Die $M_3\text{O}_{12}$ -Oktaedertripel in den Kristallstrukturen von $\text{Ba}_4(\text{Pt}, \text{Ti})_2\text{PtO}_{10}$ [15] und $\text{Ba}_4\text{Ir}_{1.45}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_{10}$ [16] enthalten somit trotz Flächenverknüpfung der MO_6 -Oktaeder und den daraus resultierenden sehr kurzen Metall-Metallabständen, statistisch eingestreute Ti^{4+} -Ionen, die in Oxotitanaten keine flächenverknüpften Oktaeder ausbilden.

Der folgende Beitrag zeigt, daß in Oxoruthenaten Ru^{4+} auch gegen Mn^{4+} ersetzt werden kann.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Strukturaufklärung von $\text{Ba}_4\text{Ru}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{10}$

Zur Synthese von erdalkalimetallreichen Oxoruthenaten erwies sich der Einsatz von metallischem Ruthenium als besonders geeignet. Das bei der Oxidation durch Luftsauerstoff gebildete RuO_2 wird durch die BaO-Überschußkomponente unter

Tabelle 1. Parameter für $\text{Ba}_4\text{Ru}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{10}$ mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$ sind folgende Punktlagen besetzt

	Lage	x	y	z	$B[\text{Å}^2]$
	Ba 1 (4 a)	0.0	0.0074 (6)	0.892 (1)	0.5 (1)
	Ba 2 (4 a)	0.0	0.7147 (5)	0.857 (1)	0.11 (7)
	Ba 3 (4 a)	0.0	0.2150 (8)	0.638 (1)	1.6 (2)
	Ba 4 (4 a)	0.0	0.5075 (8)	0.613 (1)	1.4 (2)
	0.6 Ru/3.9 Mn 1 (4 a)	0.0	0.255 (1)	0.0	0.38 (9)
	1.3 Ru/2.7 Mn 2 (4 a)	0.0	0.8818 (9)	0.651 (2)	0.7 (2)
	2.4 Ru/1.6 Mn 3 (4 a)	0.0	0.3707 (8)	0.851 (2)	0.64 (2)
	O 1 (4 a)	0.0	0.208 (4)	0.860 (4)	2.3 (4)
	O 2 (8 b)	0.230 (5)	0.156 (3)	0.034 (3)	1.8 (4)
	O 3 (8 b)	0.261 (5)	0.373 (2)	0.757 (4)	0.01 (31)
	O 4 (8 b)	0.220 (4)	0.360 (2)	0.965 (3)	0.9 (4)
	O 5 (4 a)	0.0	0.027 (3)	0.641 (4)	0.6 (4)
	O 6 (4 a)	0.5	0.009 (3)	0.864 (4)	0.6 (4)
	O 7 (4 a)	0.5	0.227 (2)	0.649 (3)	0.01 (34)

Anhang: Kristallographische Daten und Meßbedingungen

Gitterkonstanten [Å]:	$a = 5.735$ (3)
	$b = 13.148$ (4)
	$c = 12.855$ (8)
Volumen [Å^3]:	969.38
Auslöschungen:	$hkl: h + k = 2n$
	$0kl: k = 2n$
	$h0l: l = 2n, h = 2n$
	$hk0: h = 2n, k = 2n^a$
	$h00: h = 2n$
	$0k0: k = 2n$
	$00l: l = 2n$
Raumgruppe:	$\text{C}_{2v}^{12} - \text{Cmc}2_1$
Zahl der Formeleinheiten:	$Z = 4$
Diffraktometer:	Philips PW 1100, modifiziert von Stoe
Strahlung/Monochromator:	MoK_α , Feinfokus/Graphit
2θ -Bereich:	$5^\circ < 2\theta < 70^\circ$
Schrittweise [$^\circ 2\theta$]:	0.04
Meßmodus:	$\Omega/2\theta$
Anzahl der Reflexe:	548 ($F_0 > 3\sigma F_0$)
Gütefaktor:	$R = 0.061$
	$R_w = 0.043$ [$w = 1.0747/\sigma^2(F_0)$]
	($F_0 > 3\sigma F_0$)

^a Abweichung zur Raumgruppe siehe Diskussion

Tabelle 2. Interatomare Abstände [\AA] mit Standardabweichungen in Klammern für Ba₄Ru_{1,1}Mn_{1,9}O₁₀

Ba 1–O 1	2.72 (5)	Ba 2–O 7	2.71 (4)
Ba 1–O 4	2.72 (3) (2×)	Ba 2–O 6	2.75 (4)
Ba 1–O 3	2.86 (4) (2×)	Ba 2–O 3	2.84 (3) (2×)
Ba 1–O 6	2.915 (6) (2×)	Ba 2–O 4	2.89 (3) (2×)
Ba 1–O 7	3.02 (4) (2×)	Ba 2–O 1	2.893 (2) (2×)
Ba 1–O 5	3.27 (5)	Ba 2–O 2	2.90 (4) (2×)
Ba 1–O 5	3.28 (5)		
Ba 3–O 5	2.52 (4)	Ba 4–O 2	2.88 (4) (2×)
Ba 3–O 2	2.69 (4) (2×)	Ba 4–O 4	2.92 (3) (2×)
Ba 3–O 1	2.89 (6)	Ba 4–O 5	2.926 (7) (2×)
Ba 3–O 7	2.899 (3) (2×)	Ba 4–O 7	2.96 (3)
Ba 3–O 4	2.95 (3) (2×)	Ba 4–O 3	3.01 (4) (2×)
Ba 3–O 3	3.02 (4) (2×)	Ba 4–O 6	3.26 (5)
		Ba 4–O 6	3.26 (3)
Ru/Mn 1–O 1	1.93 (6)	Ru/Mn 2–O 5	1.94 (4)
Ru/Mn 1–O 2	1.93 (3) (2×)	Ru/Mn 2–O 3	1.96 (4) (2×)
Ru/Mn 1–O 4	1.95 (3) (2×)	Ru/Mn 2–O 7	2.07 (4)
Ru/Mn 1–O 7	1.96 (4)	Ru/Mn 2–O 2	2.08 (4) (2×)
Ru/Mn 3–O 6	1.85 (4)		
Ru/Mn 3–O 3	1.94 (4) (2×)		
Ru/Mn 3–O 4	1.96 (3) (2×)		
Ru/Mn 3–O 1	2.17 (5)		
Ru/Mn 1–Ru/Mn 2	2.68 (2)		
Ru/Mn 1–Ru/Mn 3	2.48 (2)		

Verbindungsbildung abgefangen. Einkristalle entstehen beim Erhitzen von Ru:BaCO₃:MnCO₃ = 1:3:3.5 auf 1000 °C an Luft in Gegenwart einer BaCl₂-Schmelze. Innerhalb von 24 Tagen wachsen etwa 0.1 mm große schwarze Einkristalle, deren Qualität von den Reaktionsbedingungen und dem wiederholt zu ergänzenden Schmelzmittel (BaCl₂) abhängen. Mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz Sr50, EDX-System Link AN 10000) wurden die Kristallite analytisch untersucht. Die ermittelte Zusammensetzung entspricht dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

Mit Weissenbergaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Diese sind mit den Meßbedingungen im Anhang von Tabelle 1 zusammengestellt. Die mit dem Programm SHELX-76 [17] verfeinerten Parameter sind in Tabelle 1 aufgeführt. Eine Gegenüberstellung berechneter (F_c) und beobachteter (F_o) Strukturformfaktoren ist aus Platzgründen an anderer Stelle [18] niedergeschrieben. Mit den Parametern von Tabelle 1 berechnen sich die in Tabelle 2 aufgeführten wichtigsten interatomaren Abstände. Hier sei angemerkt, daß die Auslöschungsbedingung ($hk0$) mit $h, k = 2n$ zu den höhersymmetrischen Raumgruppen C_{2v}¹⁷–C2cb bzw. D_{2h}¹⁸–Cmca führt. In der folgenden Diskussion wird auf die Notwendigkeit zur Wahl der Raumgruppe C_{2v}¹²–Cmc2₁ ausführlich eingegangen.

Beschreibung der Kristallstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von $\text{Ba}_4\text{Ru}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{10}$ zeigt, daß der Aufbau dieser Substanz im Prinzip den Kristallstrukturen von (A) $\text{Ba}_4(\text{Pt}, \text{Ti})_2\text{PtO}_{10}$ [15] und (B) $\text{Ba}_4\text{Ir}_{1.45}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_{10}$ [16] entspricht. Die Ähnlichkeit bezieht sich auf die Koordinationspolyeder und deren Verknüpfung. Abb. 1 hebt die oktaedrische Umgebung von $\text{Ru}^{4+}/\text{Mn}^{4+}$ schraffiert hervor. Es ist zu erkennen, daß je drei Oktaeder über Flächen zu $M_3\text{O}_{12}$ -Oktaedertripeln verknüpft sind. Längs [001] entsteht über Eckenverknüpfung dieser Dreifachpolyeder eine Zick-zack-Kette. In Richtung der a -Achse erfolgt eine Vernetzung zu zweidimensional gewellten Flächen. Der kristallchemische Verbund längs [010] erfolgt durch die Ba^{2+} -Ionen, die von 10 bzw. 11 O^{2-} -Ionen koordiniert sind. Ohne Berücksichtigung der Oktaederbesetzung hat somit $\text{Ba}_4\text{Ru}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{10}$ mit den Stoffen (A) und (B) einen identischen Aufbau. Die nicht sofort erkennbaren Unterschiede zwischen diesen drei Verbindungen liegen in der Verteilung von Ru^{4+} und Mn^{4+} gegenüber Pt^{4+} bzw. Ir^{4+} und Ti^{4+} . Die Stoffe (A) und (B) unterscheiden sich zum einen durch die alleinige Besetzung des mittleren Oktaeders der $M_3\text{O}_{12}$ -Baugruppe mit Pt^{4+} bzw. Ir^{4+} von der hier untersuchten Substanz $\text{Ba}_4\text{Ru}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{10}$. In dieser ist das mittlere Oktaeder statistisch mit 0.6 Ru^{4+} und 3.4 Mn^{4+} besetzt. Weitere Feinheiten bestehen darin, daß in Substanz (A) die äußeren Oktaeder der Pt_3O_{12} -Baugruppen äquivalent mit Pt^{4+} und Ti^{4+} aufgefüllt sind. Dies steht im Einklang mit der höheren Raumgruppe $D_{2h}^{18}-\text{Cmca}$, die beide Außenoktaeder auf einer Punktlage zusammenfaßt. Für $\text{Ba}_4\text{Ir}_{1.45}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_{10}$ wurden Reflexe beobachtet, die die Auslöschung $(hk0)$ von $h, k = 2n$ auf $h + k = 2n$ reduzieren. Dies ist eindeutig eine Folge der unterschiedlich

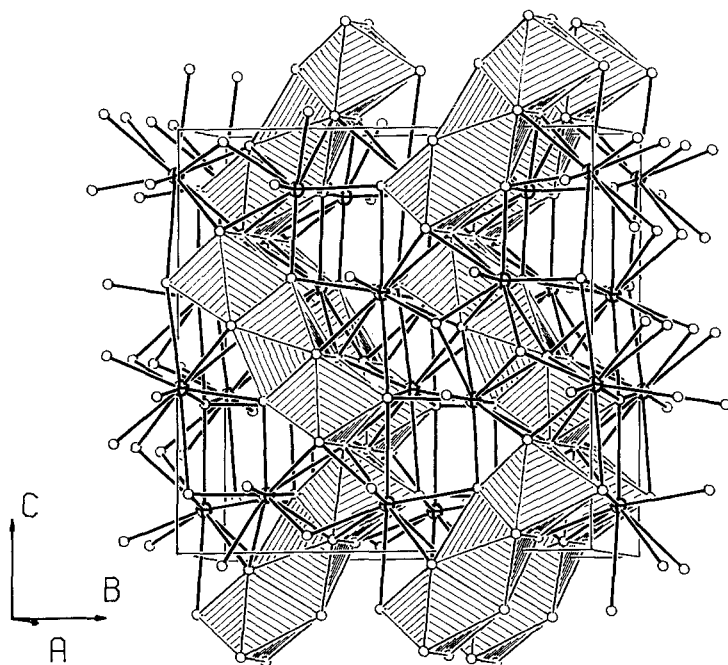


Abb. 1. Perspektivische Wiedergabe der Oktaederverknüpfung in $\text{Ba}_4\text{Ru}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{10}$. Die $M_3\text{O}_{12}$ -Baugruppen sind schraffiert hervorgehoben. Kleine Kugel = O^{2-} , Kugel mit Segment = Ba^{2+}

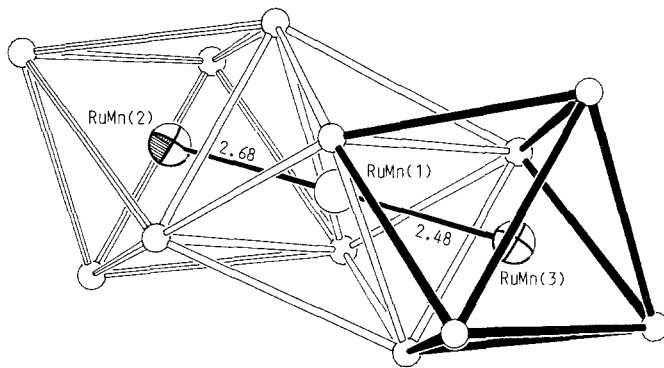


Abb. 2. Offene Darstellung einer M_3O_{12} -Baugruppe. Besetzung der Oktaeder siehe Tabelle 1 (Abstände in Å)

besetzten äußeren Oktaeder der $(\text{Ir}, \text{Ti})_3\text{O}_{12}$ -Polyedertripel, d. h. eine achtzählige Punktlage wird hier in zwei vierzählige aufgespalten (Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$). Man muß nach der durchgeführten Röntgenstrukturanalyse davon ausgehen, daß $\text{Ba}_4\text{Ru}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{10}$ mit $\text{Ba}_4\text{Ir}_{1.45}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_{10}$ und nicht mit $\text{Ba}_4(\text{Pt}, \text{Ti})_2\text{PtO}_{10}$ isotyp ist, obwohl die schwachen Reflexe $(hk0)$ mit $h + k = 2n$ an der hier untersuchten Verbindung nicht zu erkennen sind. Dies ist zu verstehen, wenn man die Elektronendichtedifferenzen zwischen gleichförmig besetzten äußeren Polyedern $[\text{Ba}_4(\text{Pt}, \text{Ti})_2\text{PtO}_{10}]$ zu den experimentell gefundenen unterschiedlichen Besetzungen der äußeren Oktaeder ($\text{Ba}_4\text{Ru}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{10}$ und $\text{Ba}_4\text{Ir}_{1.45}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_{10}$) betrachtet. Bei gleichförmiger Besetzung der äußeren Oktaeder (Raumgruppe Cmca) mit Ir^{4+} und Ti^{4+} bzw. Ru^{4+} und Mn^{4+} gegenüber den experimentell gefundenen Metallverteilungen (Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$) unterscheiden sich die Elektronendichten für die $\text{Ir}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$ -Lagen um rund 30 Elektronen, für die $\text{Ru}^{4+}/\text{Mn}^{4+}$ -Lagen jedoch nur um 10. Dies ist der Grund weshalb die für die Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$ notwendige Auslöschung $(hk0)$ mit $h + k = 2n$ für $\text{Ba}_4\text{Ru}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{10}$ nicht beobachtbar ist. Der Gütefaktor für die hier untersuchte Verbindung steigt von $R = 0.06$ auf $R = 0.12$, wenn in der Raumgruppe Cmca die Besetzung der äußeren Oktaeder in eine gleichförmige nivelliert wird.

Interessant ist nicht nur die Metallverteilung sondern auch die exakte Lage der Ru^{4+} - und Mn^{4+} -Ionen in den in Abb. 1 gezeigten Oktaedertripeln. Abb. 2 gibt in transparenter Form eine M_3O_{12} -Baugruppe wieder. Das mittlere, überwiegend mit Mn^{4+} besetzte Oktaeder ist von den Metallionen zentriert. Die flächenverknüpft angrenzenden Oktaeder ergeben ungewöhnliche kurze Mittelpunktabstände zum mittleren Oktaeder. Wie man erkennen kann, weichen die $\text{Ru}^{4+}/\text{Mn}^{4+}$ -Ionen der äußeren Polyeder von der Mittelpunktlage ab, wodurch sich die Metall-Metallabstände etwas verlängern. Dennoch sind diese mit 2.48 und 2.68 Å sehr kurz. Der relativ längere Metall-Metall-Abstand entspricht der manganreicheren Position. Obwohl der Radius von Mn^{4+} etwas kleiner als der von Ru^{4+} ist, wird der längere Abstand eingestellt. Hier drückt sich deutlich der Unterschied zur Bildung von Metall-Metall-Bindungen zwischen Ruthenium und Mangan aus.

Abschließend kann festgestellt werden, daß $\text{Ba}_4\text{Ru}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{10}$ das dritte Beispiel für zweidimensional unendliche Vernetzung von M_3O_{12} -Baugruppen ist. Vernetzungen in die dritte Dimension zeigen beispielsweise die Verbindungen $\text{Ba}_7\text{Ir}_6\text{O}_{19}$

[19] und Ba₉Ir_{3,2}Mn_{5,5}O₂₇ [20]. An Ba₅(Ir, Ru)₃O₁₂ [13] wurden isolierte M₃O₁₂-Baugruppen beobachtet.

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 PDP 10 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [21, 22] erstellt.

Literatur

- [1] Donohue P., Katz L., Ward R. (1966) *Inorg. Chem.* **5**: 335
- [2] Donohue P., Katz L., Ward R. (1965) *Inorg. Chem.* **4**: 306
- [3] Darriet J., Drillon M., Villeneuve G., Hagenmueller P. (1976) *J. Solid State Chem.* **19**: 213
- [4] Cadee M. C., Prodan A. (1979) *Mat. Res. Bull.* **14**: 613
- [5] Thumm I., Treiber U., Kemmler-Sack S. (1981) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **477**: 161
- [6] Treiber U., Kemmler-Sack S., Ehmann A. (1982) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**: 189
- [7] Verdoes D., Zandbergen H. W., Ijdo D. J. W. (1985) *Acta Cryst.* **41**: 170
- [8] Zandbergen H. W., Ijdo D. J. W. (1984) *Acta Cryst.* **40**: 919
- [9] Schaller H. U., Kemmler-Sack S. (1981) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473**: 178
- [10] Battle P. D., Goodenough J. B., Price R. (1983) *J. Solid State Chem.* **46**: 234
- [11] de Vreugd C. H., Zandbergen H. W., Ijdo D. J. W. (1984) *Acta Cryst.* **40**: 1987
- [12] Verdoes D., Zandbergen H. W., Ijdo D. J. W. (1987) *Mat. Res. Bull.* **22**: 1
- [13] Lang C., Müller-Buschbaum H. (1990) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **580**: 71
- [14] Lang C., Müller-Buschbaum H. (im Druck) *Z. Anorg. Allg. Chem.*
- [15] Fischer R., Tillmanns E. (1981) *Z. Kristallogr.* **157**: 69
- [16] Müller-Buschbaum H., Neubacher M. (im Druck) *Z. Anorg. Allg. Chem.*
- [17] Sheldrick G. (1976) *Program for Crystal Structure Determination, Version 1. 1. 1976.* Cambridge
- [18] Neubacher M. (1990) *Diplomarbeit.* Kiel
- [19] Lang C., Müller-Buschbaum H. (1989) *Monatsh. Chem.* **120**: 705
- [20] Lang C., Müller-Buschbaum H. (1990) *J. Less-Common Metals* **157**: 301
- [21] Johnson C. K. (1965) Report ORNL-3794. Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tennessee
- [22] Plötz K.-B. (1982) *Dissertation.* Kiel

Eingegangen 8. März 1990. Angenommen 14. März 1990