Über das gemischte Alkali-Erdalkalimetall-Oxoruthenat $\text{NaSr}_3\text{RuO}_6$

The Mixed Alkaline Alkaline Earth Oxoruthenate $\text{NaSr}_3\text{RuO}_6$

S. Frenzen, Hk. Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **50b**, 581–584 (1995); eingegangen am 4. Oktober 1994

Sodium, Strontium, Ruthenium, Oxide, Crystal Structure

Single crystals of $\text{NaSr}_3\text{RuO}_6$ have been prepared in closed silver tubes and investigated by X-ray techniques. This compound crystallizes with trigonal (rhombohedral) symmetry, space group $D_{3d}^5-R\bar{3}c$, $a = 9.6069(8)$, $c = 11.513(2)$ Å, $Z = 6$, and is isotypic to compounds of the Sr_4PtO_6 type. The crystal structure is discussed with respect to related compounds with partial replacement of alkaline earth elements by sodium and copper.

1. Einleitung

Oxoruthenate sind ein gut untersuchtes Gebiet der Festkörperchemie. Die Literatur wird hier auf Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle beschränkt. Von den Alkalimetall-Oxoruthenaten wurden LiRuO_2 [1], Li_2RuO_3 [2, 3], $\text{Na}_{2,1}\text{Ru}_4\text{O}_9$ [4], Na_3RuO_4 [5, 6], KRuO_4 [7], KRu_4O_8 [8, 9], Cs_2RuO_4 [10] und $\text{CsK}_5\text{Ru}_2\text{O}_9$ [11] untersucht. Na_3RuO_4 wurde ursprünglich dem Kochsalztyp mit statistischer Metallverteilung, später dem Aufbau des Na_3NbO_4 -Typs zugeordnet. Von Interesse war die Oxidationsstufe des Rutheniums, die für Na_3RuO_4 mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie [12] und mit Hilfe berechneter Coulomb-Terme zur Gitterenergie [6] zu Ru^{5+} bestimmt wurde. In den Lithium-Oxoruthenaten hat Ruthenium die Valenz Ru^{3+} oder Ru^{4+} , in Cs_2RuO_4 beträgt die Oxidationszahl Ru^{6+} und in KRuO_4 Ru^{7+} . Es treten aber auch gemischte Valenzen auf.

Bei den Erdalkalimetallen gibt es Verbindungen mit einem Element, wie zum Beispiel CaRuO_3 [13, 14], Ca_4RuO_6 [15], SrRuO_3 [14, 16, 17], Sr_2RuO_4 [13, 18–20], $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ [18, 19], $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ [18], BaRuO_3 [13, 21–24], Ba_2RuO_4 [18], $\text{BaRu}_6\text{O}_{12}$ [25], $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ [26] und solche, die gemischt auftreten wie $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$ [27], $\text{Ba}_{0,83}\text{Sr}_{0,17}\text{RuO}_3$ [21], $\text{Ba}_3\text{Sr}(\text{Ru,Ta})_2\text{O}_9$ [27, 28] und $\text{Ba}_3\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ru}_2\text{O}_9$ [29]. Ruthenium zeigt hier in der Regel die Oxidationsstufe Ru^{4+} , in Ver-

bindungen mit flächenverknüpften Ru_2O_9 -Oktaederdoppeln auch Ru^{5+} .

Von den gemischten Alkali-Erdalkali-Oxoruthenaten wurden an mikrokristallinem Material $\text{Ba}_4\text{LiRu}_3\text{O}_{12}$ und $\text{Ba}_4\text{NaRu}_3\text{O}_{12}$ [30] untersucht. Die Kristallstrukturen zeichnen sich durch flächenverknüpfte Ru_2O_9 -Oktaederdoppel aus, die über RuO_6 - und NaO_6 -Oktaeder vernetzt sind. Mit Perowskitstruktur kristallisiert das gemischte Ruthenat/Tantalat $\text{Ba}_2\text{Na}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{TaO}_6$ [31]. Wegen röntgenographisch unzulänglicher Einkristalle blieben die Verbindungen $\text{NaSr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ und $\text{KSr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ [6] unpubliziert, sie sind offenbar isotyp zu $\text{NaBa}_4\text{Cu}_{0,5}\text{Pt}_{1,5}\text{O}_8$ [32]. Die Kristallstruktur der letztgenannten Stoffe zeigt Ketten, die aus flächenverknüpften M_2O_9 -Oktaederdoppeln und trigonalen Prismen gebildet werden.

Die Literaturübersicht zeigt, daß die gemischten Alkali-Erdalkalimetall-Oxoruthenate nur wenig bearbeitet sind. Der folgende Beitrag erweitert diese Stoffgruppe um das Beispiel $\text{NaSr}_3\text{RuO}_6$.

2. Darstellung von $\text{NaSr}_3\text{RuO}_6$ -Einkristallen mit anschließender Röntgenstrukturanalyse

Zur Darstellung von Einkristallen der Verbindung $\text{NaSr}_3\text{RuO}_6$ wurden Na_2O_2 (Merck, p. a.), SrO (durch thermischen Abbau aus $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p. a.) im Vakuum) und Ruthenium-Metall im molaren Verhältnis 10:3:1 vermischt und in einem Silberrohr 14 d auf 900 °C erhitzt und dann mit 1 °/h auf 300 °C abgekühlt. Na_2O_2 wirkt als Oxidationsmittel für Ruthenium und zugleich als Schmelzmittel für die Bildung von Ein-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum.

kristallen. Wegen des Peroxidüberschusses war das Reaktionsprodukt nicht homogen. Schwarze stäbchenförmige Einkristalle wurden im Argonkasten in trockener Atmosphäre aussortiert. Sie waren jedoch selbst weniger empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. Die analytische Untersuchung erfolgte mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenz (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) unter Anwendung standardfreier Meßtechnik. Die experimentellen Werte führten im Vergleich zur Röntgenstrukturanalyse zu niedrigeren Rutheniumgehalten. Dies ist eine bei Oxoruthenaten wiederholt beobachtete Unzulänglichkeit der ZAF-Korrektur.

Mit Filmaufnahmen und Vierkreisdiffraktometer-Messungen wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Tab. I gibt diese zusammen mit den Meßbedingungen wieder. Mit dem Programm SHELXL-93 [33] wurden die von $\text{NaBa}_3\text{NbO}_6$ [34] übernommenen Atomparameter verfeinert. Hierbei stellte sich heraus, daß der Kristall in der gleichen Weise verzwilligt war, wie dies für $\text{Ba}_{12}\text{Ir}_{9,6}\text{Nb}_{2,4}\text{O}_{36}$ [35, 36] und

$\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_8\text{Cl}_2$ [35, 37] beschrieben wurde. Es wurden alle Reflexe des obversen Individuums ($00l$ mit $l = 3n$) aus dem Datensatz entfernt. Die verbliebenen konnten wie die eines unverzwilligten Kristalls zur Parameterverfeinerung herangezogen werden. Die abschließenden Werte gibt Tab. II wieder. Die damit berechneten Abstände sind Tab. III zu entnehmen.

Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [38, 39] erstellt*.

3. Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß $\text{NaSr}_3\text{RuO}_6$ mit jenen Stoffen isotyp ist, die sich von Sr_4PtO_6 [40] ableiten. Dies sind Ba_4PtO_6 [41, 42], Ca_4PtO_6 [43–45] und $\text{Sr}_{3,67}\text{Na}_{0,33}\text{PtO}_6$

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{NaSr}_3\text{RuO}_6$ mit Standardabweichungen in Klammern.

Kristallsystem	trigonal-rhomboedrisch
Raumgruppe	$D_{3d}^3 - R\bar{3}c$, Nr. 167
Gitterkonstanten [Å]	$a = 9,6069(8)$ $c = 11,513(2)$
Zellvolumen [Å ³]	920,2(2)
Formeleinheiten/ Elementarzelle	6
Diffraktometer	Enraf-Nonius, CAD4
Strahlung/Monochromator	MoK α /Graphit
Röntg. Dichte (berechnet)	5,229 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	28,000 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient	0,0020(6)
F(000)	1272
2 θ -Bereich	4,0–70,0°
Meßmodus	$\Omega/2\theta$
Maximale Meßzeit pro Reflex	90 s
Korrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktor
Vermessene Reflexe	428
Symmetrieunabhängige Reflexe für eine Zwillingspezies	301
Reflexe für ($I > 2\sigma(I)$)	247
Restraints/Parameter	0/20
Goodness-of-fit für F ²	1,126
Gütefaktoren ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0,035$, $wR2 = 0,079$
Gütefaktoren (alle Reflexe)	$R1 = 0,052$, $wR2 = 0,084$

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 401345, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Tab. II. Lageparameter, isotrope und anisotrope* Temperaturfaktoren [Å^2] $\times 10^3$ für $\text{NaSr}_3\text{RuO}_6$ mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe $D_{3d}^3 - R\bar{3}c$ sind folgende Punktlagen besetzt.

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	
Na	6a	0	0	0,2500	0,010(1)	
Sr	18e	0,6423(2)	0	0,2500	0,007(1)	
Ru	6b	0	0	0	0,004(1)	
O	36f	0,1787(5)	0,1547(5)	0,0991(4)	0,010(1)	

*Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Na	10(2)	10(2)	10(2)	0	0	5(1)
Sr	7(1)	6(1)	9(1)	-1(1)	-1(1)	3(1)
Ru	4(1)	4(1)	5(1)	0	0	2(1)
O	9(2)	11(2)	10(2)	-1(1)	-1(1)	5(2)

Na–O	2,371(4) (6 $\times$)
Sr–O	2,535(4) (2 $\times$) 2,572(4) (2 $\times$) 2,590(4) (2 $\times$) 2,779(4) (2 $\times$)
Ru–O	1,976(4) (6 $\times$)

Tab. III. Interatomare Abstände [Å] für $\text{NaSr}_3\text{RuO}_6$ mit Standardabweichungen in Klammern.

[46]. Alle zeigen den in Abb. 1 wiedergegebenen Aufbau. Entlang [001] verknüpfen schraffiert gezeichnete Oktaeder mit trigonalen Prismen über gemeinsame Dreiecksflächen. Es entstehen so $\frac{1}{\infty}[\text{MO}_3]$ -Polyederstränge, die im vorliegenden Fall mit Natrium und Ruthenium besetzt sind. Die Metallverteilung ist eine geordnete, mit Natrium in trigonal prismatischer und Ruthenium in oktaedrischer Koordination. Die Vernetzung in der dritten Dimension erfolgt durch Strontium, welches stark verzerrt quadratisch antiprismatisch durch Sauerstoff koordiniert ist. Aus Gründen der besseren Übersicht wurden in Abb. 1 die Sr^{2+} -Ionen nicht eingezeichnet.

Im Vergleich zu den ursprünglich bekannten Verbindungen M_4PtO_6 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba) mit Platin in der Oxidationsstufe Pt^{4+} , ist hier durch den Austausch eines zweiwertigen Erdalkalimetallions gegen Natrium zum Ausgleich der Elektroneutralität Ruthenium mit der formalen Ladung Ru^{5+} anzusetzen. Berechnungen der Coulomb-Terme zur Gitterenergie [47, 48] stimmen mit denen von $\text{NaBa}_3\text{NbO}_6$ und $\text{NaBa}_3\text{TaO}_6$ [34] sehr gut überein und bestätigen die Oxidationsstufe Ru^{5+} .

Weniger eindeutig war früher die Festlegung der Valenz des Platins bei der Phase $\text{Sr}_{3,67}\text{Na}_{0,33}\text{PtO}_6$ [46], da Pt^{5+} in Oxometallaten fast unbekannt ist. Es sei auch erwähnt, daß der Austausch eines Erd-

Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Verknüpfung von trigonalen NaO_6 -Prismen (offene Polyeder) mit RuO_6 -Oktaedern (schraffiert) in $\text{NaSr}_3\text{RuO}_6$. Kugel mit Segment = Na^+ , offene Kugel = O^{2-} . Die Abmessungen der Elementarzelle sind eingezeichnet.

alkalimetallions durch Cu^{2+} zu einer Veränderung der oben geschilderten Polyederkette führt. Cu^{2+} tendiert zu einer planaren Koordination, wie dies an $\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$ [49, 50], $\text{Sr}_3\text{CuIrO}_6$ [51], $\text{Ca}_3\text{CuIrO}_6$ [52] und $\text{Ca}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{PtO}_6$ [53] nachgewiesen wurde.

Dank

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

- [1] I. J. Davidson, J. E. Greedan, *J. Solid State Chem.* **51**, 104 (1984).
- [2] J. F. Bulac, *C.R. Acad. Sci. Paris* **270**, 223 (1970).
- [3] A. C. W. P. James, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **74**, 287 (1988).
- [4] J. Darriet, *Acta Crystallogr.* **B30**, 1459 (1974).
- [5] R. Scholder, H. Glaser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **327**, 15 (1964).
- [6] A. Tomaszewska, Dissertation, Universität Kiel (1993).
- [7] M. D. Silverman, H. A. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3317 (1954).
- [8] M. Wilhelm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438**, 90 (1978).
- [9] F. Djafri, J. Cannone, F. Abraham, D. Thomas, *J. Less-Comm. Met.* **109**, 323 (1985).
- [10] D. Fischer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **591**, 87 (1990).
- [11] D. Fischer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **617**, 37 (1992).
- [12] N. N. Mössbauer, F. Greenwood, R. Da Costa, R. Gretex, *Chim. Miner.* **13**, 133 (1976).
- [13] J. J. Randall, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2629 (1959).
- [14] H. Schmalte, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **A43**, C-68 (1987).
- [15] W. D. Komer, D. J. Machin, *J. Less-Comm. Met.* **61**, 91 (1978).
- [16] C. W. Jones, P. D. Battle, P. Lightfoot, W. T. Harrison, *Acta Crystallogr.* **C45**, 365 (1989).
- [17] A. Callaghan, C. W. Moeller, R. Ward, *Inorg. Chem.* **5**, 1572 (1966).
- [18] J. A. Kafalas, J. M. Longo, *J. Solid State Chem.* **4**, 55 (1972).
- [19] Hk. Müller-Buschbaum, J. Wilkens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **591**, 161 (1990).
- [20] L. Walz, F. Lichtenberg, *Acta Crystallogr.* **C49**, 1268 (1993).
- [21] P. C. Donohue, L. Katz, R. Ward, *Inorg. Chem.* **5**, 335 (1966).
- [22] P. C. Donohue, L. Katz, R. Ward, *Inorg. Chem.* **4**, 306 (1965).

- [23] I. I. Prosychev, I. S. Shaplygin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **25**, 489 (1980).
- [24] D. Szymanik, A. Edgar, *J. Solid. State Chem.* **79**, 355 (1991).
- [25] C. C. Torardi, *Mater. Res. Bull.* **14**, 613 (1979).
- [26] C. Dussarrat, J. Fompeyrine, J. Darriet, *Eur. J. Solid. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [27] J. Wilkens, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.* **177**, L31 (1991).
- [28] J. Wilkens, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 517 (1993).
- [29] D. Schlüter, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.* **190**, L43 (1993).
- [30] P. D. Battle, S. H. Kim, A. V. Powell, *J. Solid State Chem.* **101**, 161 (1992).
- [31] S. A. Almaer, P. D. Battle, T. Lightfoot, R. S. Mellen, A. V. Powell, *J. Solid State Chem.* **102**, 375 (1993).
- [32] G. Tams, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **49b**, 585 (1994).
- [33] G.-M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen (1993).
- [34] G. Wehrum, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **617**, 45 (1992).
- [35] J. Wilkens, Dissertation, Universität Kiel (1992).
- [36] J. Wilkens, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.* **176**, 141 (1991).
- [37] J. Wilkens, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.* **184**, 195 (1992).
- [38] C. K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN (1965).
- [39] K. B. Plötz, Dissertation, Universität Kiel (1982).
- [40] J. J. Randall, L. Katz, *Acta Crystallogr.* **12**, 519 (1959).
- [41] S. J. Schneider, C. L. McDaniel, *J. Am. Ceram. Soc.* **52**, 518 (1969).
- [42] A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, *Acta Crystallogr.* **C45**, 1672 (1989).
- [43] R. Czaya, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **375**, 61 (1970).
- [44] C. L. McDaniel, *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 426 (1972).
- [45] I. F. Shaplygin, V. B. Lazarev, *Mater. Res. Bull.* **10**, 903 (1975).
- [46] G. Tams, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **49b**, 581 (1994).
- [47] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **78**, 52 (1966).
- [48] R. Hoppe, *Adv. Fluor. Chem.* **6**, 387 (1972).
- [49] A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, W. Kunmann, A. Kvik, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 453 (1991).
- [50] J. L. Hodeau, H. Y. Tu, P. Bordet, T. Fournier, P. Strobel, M. Marezio, G. Chandrashekar, *Acta Crystallogr.* **B48**, 1 (1992).
- [51] M. Neubacher, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **607**, 124 (1992).
- [52] A. Tomaszewska, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 534 (1993).
- [53] A. Tomaszewska, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **617**, 23 (1992).