Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{Ba}_3\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Ru}_2^{\text{IV}}\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{Ln}^{\text{III}}\text{Ru}_2^{\text{IV/V}}\text{O}_9$ (Ln = Sm, Dy, Er) und $\text{Ba}_3\text{Ti}_{2,4}\text{Ru}_{0,6}\text{O}_9$

Single Crystal X-Ray Analysis of $\text{Ba}_3\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Ru}_2^{\text{IV}}\text{O}_9$,
 $\text{Ba}_3\text{Ln}^{\text{III}}\text{Ru}_2^{\text{IV/V}}\text{O}_9$ (Ln = Sm, Dy, Er) and $\text{Ba}_3\text{Ti}_{2,4}\text{Ru}_{0,6}\text{O}_9$

Hk. Müller-Buschbaum*, B. Mertens

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40–60, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **51b**, 79–84 (1996); eingegangen am 18. Mai 1995

Barium, Rare Earth, Ruthenium Oxide, Titanium, Crystal Structure

Single crystals of (I) $\text{Ba}_3\text{CeRu}_2\text{O}_9$, (II) $\text{Ba}_3\text{SmRu}_2\text{O}_9$, (III) $\text{Ba}_3\text{DyRu}_2\text{O}_9$, (IV) $\text{Ba}_3\text{ErRu}_2\text{O}_9$ and (V) $\text{Ba}_3\text{Ti}_{2,4}\text{Ru}_{0,6}\text{O}_9$ have been prepared by high temperature solid state reactions. The compounds were examined by X-ray techniques. They crystallize with hexagonal symmetry, space group $\text{D}_{6h}^4\text{-P6}_3/\text{mmc}$ with (I): $a = 5.8738(7)$, $c = 14.585(4)$; (II): $a = 5.9137(5)$, $c = 14.651(2)$; (III): $a = 5.8805(5)$, $c = 14.506(1)$; (IV): $a = 5.8737(9)$, $c = 14.470(3)$; (V): $a = 5.7265(6)$, $c = 14.006(2)$ Å, $Z = 2$. The crystal structures belong to the 6L-perovskite type. Calculations of the Coulomb terms of the lattice energy led to the valence states (I): $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ and (II)–(IV): $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV/V}}$. (V) shows a partial statistic distribution of Ti^{IV} and Ru^{IV} .

1. Einleitung

Verbindungen der Zusammensetzung BaMO_3 (M = Edelmetalle) kristallisieren oft als Stapelvarianten der Perowskitstruktur. Zu Beginn der Untersuchungen von Edelmetall-Oxometallaten wurden die meisten dieser Stoffe röntgenographisch an mikrokristallinem Material untersucht. Andere Zusammensetzungen wie $\text{Ba}_2\text{M}'\text{MO}_6$ mit M = Ru und M' = Lanthanoide, Y, Sc [1–3] gehören zu den kubischen Perowskitvarianten. Quaternäre Verbindungen zur Formel $\text{Ba}_3\text{M}'\text{M}_2\text{O}_9$ sind für M' = Lanthanoide, Y, Sc, und M = Ir [4], Ru [4–6], Ir/Ru [6–8], Pt/Ru [9–11] sowie für M' = Mg, Ca, Sr, Ba und M = Ti, Nb und Ta [12] bekannt. Sie kristallisieren als hexagonale 6L-Stapelvarianten des BaTiO_3 -Typs. In allen Perowskiten sind die Ba^{2+} -Ionen von Sauerstoff kuboktaedrisch bzw. antikuboktaedrisch koordiniert, während die kleineren Kationen Oktaederplätze besetzen. Die 6L-Stapelvarianten zeichnen sich durch flächenverknüpfte M_2O_9 -Oktaederdoppel und zueinander isolierte Einzeloktaeder aus. Die Besetzung der Doppel- und Einzeloktaeder er-

folgt in Abhängigkeit von der Größe der M- (Ru, Ir, Pt) und M'-Ionen (Lanthanoide, Sc, Y). Offen war die Frage, ob ein valenzstabiles großes vierwertiges Ion in diesen Bautyp eingebaut werden kann, was mit der Synthese von $\text{Ba}_3\text{CeRu}_2\text{O}_9$ gelungen ist. In Ergänzung hierzu wurde eine Phase $\text{Ba}_3\text{Ti}_{2,4}\text{Ru}_{0,6}\text{O}_9$ dargestellt, in der $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Ce}^{\text{IV}}$ und zusätzlich einen Teil des Rutheniums ersetzt.

2. Darstellung und röntgenographische Untersuchung von Einkristallen der Stoffe

(I) $\text{Ba}_3\text{CeRu}_2\text{O}_9$, (II) $\text{Ba}_3\text{SmRu}_2\text{O}_9$,
(III) $\text{Ba}_3\text{DyRu}_2\text{O}_9$, (IV) $\text{Ba}_3\text{ErRu}_2\text{O}_9$
und (V) $\text{Ba}_3\text{Ti}_{2,4}\text{Ru}_{0,6}\text{O}_9$

Einkristalle von (I)–(V) sind durch Erhitzen der Ausgangskomponenten bis auf 1100 °C nicht darstellbar. Die Synthese größerer Kristalle gelingt mit Hochtemperaturreaktionen bei $T > 1500$ °C bzw. für Substanz (V) bereits bei $T = 1350$ °C. Hierzu wurden molare Gemische aus BaCO_3 (Merck, p. a.), metallischem Ruthenium (Degussa, 99%) und einem Lanthanoidoxid (CeO_2 , Sm_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3) (Auer-Remy 99,9%) bzw. TiO_2 (Merck, p. a.) (6:4:1) zu Tabletten verpreßt und in einem Korundschiffchen an Luft mit 1,5 %/min. auf (I): 1550 °C, (II)–(IV): 1650 °C und (V): 1350 °C aufgeheizt. Nach einer Reaktionszeit von mindestens 15 h wurde mit 2,0 %/min. bis auf 600 °C abgekühlt und danach das

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Müller-Buschbaum.

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßbedingungen für (I): Ba₃CeRu₂O₉, (II): Ba₃SmRu₂O₉, (III): Ba₃DyRu₂O₉, (IV): Ba₃ErRu₂O₉ und (V): Ba₃Ti_{2,4}Ru_{0,6}O₉ (Standardabweichungen in Klammern).

	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal	hexagonal	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	D _{6h} ⁴ –P6 ₃ /mmc	D _{6h} ⁴ –P6 ₃ /mmc	D _{6h} ⁴ –P6 ₃ /mmc	D _{6h} ⁴ –P6 ₃ /mmc	D _{6h} ⁴ –P6 ₃ /mmc
Gitterkonstanten	$a = 5,8738(7) \text{ \AA}$ $c = 14,585(4) \text{ \AA}$	$a = 5,9137(5) \text{ \AA}$ $c = 14,651(5) \text{ \AA}$	$a = 5,8805(5) \text{ \AA}$ $c = 14,506(2) \text{ \AA}$	$a = 5,8737(9) \text{ \AA}$ $c = 14,470(4) \text{ \AA}$	$a = 5,7265(6) \text{ \AA}$ $c = 14,006(2) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$V = 435,80(13) \text{ \AA}^3$	$V = 443,73(6) \text{ \AA}^3$	$V = 434,41(6) \text{ \AA}^3$	$V = 432,34(13) \text{ \AA}^3$	$V = 397,75(7) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formel-einheiten	$Z = 2$	$Z = 2$		$Z = 2$	$Z = 2$
Diffraktometer	Enraf-Nonius Turbo-CAD4	Siemens AED2	Enraf-Nonius Turbo-CAD4	Enraf-Nonius Turbo-CAD4	Philips PW1100
Strahlung/Monochromator	MoK α , Feinfokus/Graphit	MoK α , Feinfokus/Graphit	MoK α , Feinfokus/Graphit	MoK α , Feinfokus/Graphit	MoK α , Feinfokus/Graphit
Korrekturen		Untergrund-,	Polarisations- und Lorentzfaktor		
Extinktionskoeffizient	0,0002(4)	0,0037(2)	0,0113(1)	0,0047(2)	0,0031(5)
Meßmodus	$\Omega/2\theta$	$\Omega/2\theta$	$\Omega/2\theta$	$\Omega/2\theta$	$\Omega/2\theta$
2 θ -Bereich [°]	5,6–70	5,6–70	5,6–70	5,6–70	5,8–70
Meßzeit pro Reflex	90 s (max.)	1–5 s	90 s (max.)	90 s (max.)	1–5 s
Anzahl vermessener Reflexe	2025	1243	803	1500	2178
Symmetrieunabhängige Reflexe	415	423	415	413	375
Reflexe für [I > 2 σ (I)]	214	276	244	257	253
Parameter (anisotrop)	23	23	23	23	23
Gütefaktoren					
alle Reflexe	$R1 = 0,122$; $wR2 = 0,158$	$R1 = 0,057$; $wR2 = 0,057$	$R1 = 0,078$; $wR2 = 0,069$	$R1 = 0,064$; $wR2 = 0,060$	$R1 = 0,064$; $wR2 = 0,086$
[I > 2 σ (I)]	$R1 = 0,054$; $wR2 = 0,114$	$R1 = 0,026$; $wR2 = 0,053$	$R1 = 0,029$; $wR2 = 0,050$	$R1 = 0,025$; $wR2 = 0,045$	$R1 = 0,037$; $wR2 = 0,083$

Präparat dem Ofen entnommen. Die Temperaturobergrenzen für (I)–(IV) liegen so dicht an der thermischen Zersetzung der Oxoruthenate, daß neben den Einkristallen ein inhomogenes mikrokristallines Material anfällt. Bis zu einer Temperatur von 1450 °C entstehen bei der Synthese von (I)–(IV) jedoch homogene, aber nur mikrokristalline Präparate. Die rötlich durchscheinenden, in größerer Dicke schwarzen Kristalle von (I), (III) und (IV), sind hexagonale Plättchen, die von (II) und (V) haben dagegen rautenförmige Gestalt.

Die analytische Untersuchung der Einkristalle erfolgte mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000). Standardfreie Messungen ergaben Ba:Ru:(Ce/Sm/Dy/Er) = 3:2:1, für (V) Ba:Ti:Ru = 3,1:2,5:1*.

Mit Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen sowie mit Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten ermittelt. Diese sind zusammen mit den Meßbedingungen in

Tab. I wiedergegeben. Mit dem Programm SHELXL-93 [13] wurden die Parameter verfeinert. Die endgültigen Werte sind in Tab. II aufgeführt. Die sich daraus ergebenden wichtigsten interatomaren Abstände stellt Tab. III zusammen.

Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 des Instituts für anorganische Chemie durchgeführt und die Zeichnung mit einem modifizierten ORTEP-Programm [14, 15] erstellt.

3. Diskussion der Ergebnisse

Die Kristallstrukturen von Verbindungen der Zusammensetzung Ba₃LnRu₂O₉ sind wiederholt beschrieben worden, so daß hier eine kurze Beschreibung für die nachfolgende Diskussion der Ergebnisse genügt. Abb. 1 gibt die Verknüpfung von Ru₂O₉-Doppeloktaedern (weit schraffiert) mit LnO₆-Oktaedern (eng schraffiert) sowie mit BaO₁₂-Kuboktaedern wieder. Der in Blickrichtung gekappte Strukturausschnitt läßt dennoch erkennen, daß die isoliert zueinander auftretenden LnO₆-Oktaeder sowohl in der *a/a*-Ebene als auch längs [001] über Ecken insgesamt sechs Ru₂O₉-Baugruppen verknüpfen. Es entsteht somit ein $[\text{LnRu}_2\text{O}_9]^{6-}$ -Gerüst, mit großen Hohlräumen für die Ba²⁺-Ionen. In einer Schicht mit hexagona-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 401912–401916 angefordert werden.

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq} [Å ²]
(I)					
Ba(1)	2b	0	0	0,25	0,0059(4)
Ba(2)	4f	0,3333	0,6667	0,9019(1)	0,0084(3)
Ce	2a	0	0	0	0,0041(3)
Ru	4f	0,3333	0,6667	0,1649(1)	0,0037(3)
O(1)	6h	0,490(2)	0,980(3)	0,25	0,007(3)
O(2)	12k	0,175(2)	0,350(3)	0,414(1)	0,009(2)
(II)					
Ba(1)	2b	0	0	0,25	0,0118(2)
Ba(2)	4f	0,3333	0,6667	0,9027(1)	0,0144(1)
Sm	2a	0	0	0	0,0073(1)
Ru	4f	0,3333	0,6667	0,1636(1)	0,0088(2)
O(1)	6h	0,4880(5)	0,976(2)	0,25	0,014(1)
O(2)	12k	0,1776(4)	0,3551(7)	0,4099(2)	0,016(1)
(III)					
Ba(1)	2b	0	0	0,25	0,0073(1)
Ba(2)	4f	0,3333	0,6667	0,9053(1)	0,0089(1)
Dy	2a	0	0	0	0,0044(1)
Ru	4f	0,3333	0,6667	0,1629(1)	0,0042(1)
O(1)	6h	0,4869(3)	0,9739(7)	0,25	0,0068(6)
O(2)	12k	0,1762(3)	0,3523(5)	0,4115(1)	0,0122(4)
(IV)					
Ba(1)	2b	0	0	0,25	0,0079(2)
Ba(2)	4f	0,3333	0,6667	0,9046(1)	0,0100(2)
Er	2a	0	0	0	0,0050(2)
Ru	4f	0,3333	0,6667	0,1624(1)	0,0050(2)
O(1)	6h	0,4862(7)	0,973(2)	0,25	0,012(2)
O(2)	12k	0,1754(4)	0,351(1)	0,4126(2)	0,012(1)
(V)					
Ba(1)	2b	0	0	0,25	0,0083(2)
Ba(2)	4f	0,3333	0,6667	0,9043(1)	0,0089(1)
Ti/Ru1*	2a	0	0	0	0,0079(4)
Ti/Ru2**	4f	0,3333	0,6667	0,1554(1)	0,0089(2)
O(1)	6h	0,4845(5)	0,969(1)	0,25	0,0079(9)
O(2)	12k	0,1646(5)	0,329(2)	0,4190(2)	0,0101(7)

Tab. II. Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren für (I): Ba₃CeRu₂O₉, (II): Ba₃SmRu₂O₉, (III): Ba₃DyRu₂O₉, (IV): Ba₃ErRu₂O₉ und (V): Ba₃Ti_{2,4}Ru_{0,6}O₉ (Standardabweichungen in Klammern). In der Raumgruppe D_{6h}⁴–P6₃/mmc sind folgende Punktlagen besetzt:

Besetzt mit: * Ti = 1,85 + Ru = 0,15;
** Ti = 2,89 + Ru = 1,11.

ler Kugelpackung, die aus Ba(1) und O²⁻ besteht, ist Ba(1) kuboktaedrisch von 12 O²⁻-Ionen umgeben. Ba(1) verknüpft zugleich mit zwei angrenzenden LnO₆-Einzel- und drei Ru₂O₉-Doppeloktaedern. Ba(2) ist Bestandteil einer Schicht mit kubischer Kugelpackung, das umgebende Antikuboktaeder verknüpft mit drei LnO₆- und vier Ru₂O₉-Polyedern.

Von Interesse ist bei den hier untersuchten Verbindungen die Oxidationsstufe von Ruthenium in Kombination mit Ce^{IV} und Ln^{III}. Wie in früheren Untersuchungen bereits beschrieben wurde, tritt für die nur in der Oxidationsstufe Ln^{III} vorkommenden Lanthanoide Ruthenium in gemischter Valenz auf. Es kann durch Berechnungen der Cou-

lomb-Terme der Gitterenergie nach dem MAPLE-Konzept [16, 17] verdeutlicht werden, daß Ru^{IV} und Ru^V in den Oktaederdoppeln statistisch verteilt vorliege. Mit der Synthese von Ba₃CeRu₂O₉ liegt ein mehrdeutiger Fall vor, da Cer in zwei Oxidationsstufen vorkommen kann. Die vierwertige ist in Oxiden besonders stabil. So wurden für die denkbaren Ladungskombinationen Ce^{IV}/Ce^{III} in Verbindung mit Ru^{IV}/Ru^V MAPLE-Werte und die auf die Ladung eins normierten *MAPLE-Werte berechnet. In Tab. IV sind diese Werte auszugsweise für Ba₃Ce^{III}Ru₂^{IV/V}O₉ und Ba₃Ce^{IV}Ru₂^{IV}O₉ zusammengestellt. Die Gegenüberstellung zeigt für die Ladungsverteilung Ce^{IV}/Ru^{IV} die ausgewogensten Werte.

(I)			(II)		
Ba(1)–O(1)	2,9388(7)	(6×)	Ba(1)–O(1)	2,959(1)	(6×)
–O(2)	2,977(9)	(6×)	–O(2)	2,966(4)	(6×)
Ba(2)–O(1)	2,854(9)	(3×)	Ba(2)–O(1)	2,889(5)	(3×)
–O(2)	2,943(1)	(6×)	–O(2)	2,961(1)	(6×)
–O(2)	3,137(9)	(3×)	–O(2)	3,176(4)	(3×)
Ce–O(2)	2,183(11)	(6×)	Sm–O(2)	2,247(3)	(6×)
Ru–O(1)	2,018(13)	(3×)	Ru–O(1)	2,029(4)	(3×)
–O(2)	1,975(11)	(3×)	–O(2)	1,924(3)	(3×)
Ru–Ru	2,483(3)		Ru–Ru	2,533(1)	
(III)			(IV)		
Ba(1)–O(1)	2,9432(3)	(6×)	Ba(1)–O(1)	2,940(2)	(6×)
–O(2)	2,951(2)	(6×)	–O(2)	2,953(4)	(6×)
Ba(2)–O(1)	2,902(2)	(3×)	Ba(2)–O(1)	2,914(5)	(3×)
–O(2)	2,943(1)	(6×)	–O(2)	2,940(2)	(6×)
–O(2)	3,103(2)	(3×)	–O(2)	3,073(4)	(3×)
Dy–O(2)	2,206(2)	(6×)	Er–O(2)	2,187(4)	(6×)
Ru–O(1)	2,011(3)	(3×)	Ru–O(1)	2,006(5)	(3×)
–O(2)	1,930(2)	(3×)	–O(2)	1,939(4)	(3×)
Ru–Ru	2,527(1)		Ru–Ru	2,534(1)	
(V)					
Ba(1)–O(1)	2,8673(4)	(6×)	Ti/Ru1–O(2)	1,988(5)	(6×)
–O(2)	2,878(4)	(6×)			
Ba(2)–O(1)	2,816(3)	(3×)	TiRu2–O(1)	2,001(4)	(3×)
–O(2)	2,8708(4)	(6×)	–O(2)	1,971(5)	(3×)
–O(2)	2,985(4)	(3×)	Ti/Ru2–Ti/Ru2	2,651(2)	(3×)

Tab. III. Interatomare Abstände [Å] für (I): Ba₃CeRu₂O₉, (II): Ba₃SmRu₂O₉, (III): Ba₃DyRu₂O₉, (IV): Ba₃ErRu₂O₉ und (V): Ba₃Ti_{2,4}Ru_{0,6}O₉ mit Standardabweichungen in Klammern.

Beim Wechsel von Ba₃CeRu₂O₉ zur Phase Ba₃Ti_{2,4}Ru_{0,6}O₉ wird deutlich, daß die relativ kleinen Ti⁴⁺-Ionen im Gegensatz zu den großen Ce⁴⁺-Ionen auch die Plätze in den Ru₂O₉-Doppeloktaedern einnehmen. Die verfeinerten Besetzungsfaktoren lassen eine bevorzugte Besetzung der Einzeloktaeder durch Titan erkennen, der Anteil an Ru^{IV} ist fast vernachlässigbar. Infolge des hohen Titananteils der Bruttozusammensetzung besetzt Ti^{IV} die Metallpositionen in den Doppeloktaedern mit. Für Ba₃TiRu₂O₉ [18] wurde berichtet,

daß trotz des vergleichbar geringen Titangehalts Ti^{IV} die Ru₂O₉-Doppeloktaeder mitbesetzt. Unverstanden bleibt, weshalb Ti^{IV} und Ru^{IV} nicht statistisch auf Einzel- und Doppeloktaeder verteilt sind. In diesem Zusammenhang fällt auf, daß die (Ti/Ru)–(Ti/Ru)-Abstände in den flächenverknüpften Doppeloktaedern durch die Mitbesetzung mit Ti⁴⁺-Ionen deutlich anwachsen. Dieser Effekt ist auch an anderen Oxoruthenaten zu beobachten. Tab. V stellt hierzu Ru–Ru-Abstände in Ru₂O₉-Baugruppen zusammen. Diese zeigen ei-

Atom	Ladung	a)		Ladung	b)	
		MAPLE	*MAPLE		MAPLE	*MAPLE
Ba(1)	2+	398,97	99,74	2+	418,67	104,67
Ba(2)	2+	451,31	112,83	2+	443,94	110,98
Ce	3+	1214,17	134,91	4+	1853,41	115,84
Ru	4,5+	2305,29	113,84	4+	1954,96	122,18
O(1)	2–	604,44	151,11	2–	536,89	134,22
O(2)	2–	497,05	124,26	2–	518,07	129,52

Tab. IV. MAPLE- und *MAPLE-Werte für Ba₃LnRu₂O₉ mit a) Ln = Ce^{III} und b) Cs^{IV}.

Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindungen der Zusammensetzung Ba₃LnRu₂O₉. Die isoliert zueinander auftretenden LnO₆-Oktaeder sind eng, die Ru₂O₉-Doppeloktaeder weit schraffiert. Die Polyeder um Ba(1) und Ba(2) sind offen gezeichnet. Ba(1) = große Kugel mit Segment, Ba(2) = große Kugel mit Kreuz, O²⁻ = kleine offene Kugel.

nen Gang in Abhängigkeit vom Ersatz des Rutheniums (zum Beispiel gegen Tantal oder Titan), als auch von der Größe, der mit Erdalkalimetallionen, Ni^{II}, Zn^{II}, In^{III}, Ln^{III}, Ce^{IV} oder Ti^{IV}/Ru^{IV} besetzten Einzeloktaeder. Ganz offensichtlich werden die Metall–Metall-Wechselwirkungen des Rutheniums durch Fremdionen abgeschwächt.

Tab. V. Metall–Metall-Abstände in M₂O₉-Doppeloktaedern von Oxoruthenaten.

Substanz	Abstand M–M	Literatur
Ba ₃ CaRu ₂ O ₉ ^a	2,65	[19,20]
Ba ₃ Ca _{0,8} Sr _{0,2} Ru ₂ O ₉ ^a	2,64	[21]
Ba ₃ CaRu _{0,5} Ir _{1,5} O ₉ ^a	2,71	[22]
Ba ₃ CaRu _{1,5} Ta _{0,5} O ₉ ^a	2,74	[22]
Ba ₃ SrRu ₂ O ₉	2,76	[23]
Ba ₃ SrRu _{1,2} Ta _{0,8} O ₉ ^a	2,82	[20]
Ba ₃ SrRu _{0,6} Ta _{1,4} O ₉ ^a	2,87	[20]
Ba ₃ TiRu ₂ O ₉ ^b	2,52	[18]
Ba ₃ Ti _{2,4} Ru _{0,6} O ₉ ^a	2,65	diese Arbeit
Ba ₃ InRu ₂ O ₉	2,58	[24]
Ba ₃ MgRu ₂ O ₉	2,68	[25]
Ba ₃ NiRu ₂ O ₉ ^c	2,68	[26]
Ba ₃ ZnRu ₂ O ₉ ^c	2,69	[26]
Ba ₃ YRu ₂ O ₉ ^a	2,53	[27]
Ba ₃ CeRu ₂ O ₉ ^a	2,48	diese Arbeit
Ba ₃ SmRu ₂ O ₉ ^a	2,53	diese Arbeit
Ba ₃ GdRu ₂ O ₉ ^a	2,53	[27]
Ba ₃ DyRu ₂ O ₉ ^a	2,53	diese Arbeit
Ba ₃ ErRu ₂ O ₉ ^a	2,53	diese Arbeit
Ba ₃ YbRu ₂ O ₉ ^a	2,54	[27]

^a Aus Einkristalldaten; ^b Neutronenbeugung; ^c Neutronenbeugung bei 5 K.

Dank

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

- [1] P. C. Donohue, E. L. Mc Cann, Mat. Res. Bull. **12**, 519 (1977).
- [2] P. D. Battle, C. W. Jones, J. Solid State Chem. **78**, 78 (1989).
- [3] H. Bader, S. Kemmler-Sack, Z. Anorg. Allg. Chem. **466**, 97 (1980).
- [4] U. Treiber, S. Kemmler-Sack, A. Ehmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **487**, 191 (1982).
- [5] U. Thumm, U. Treiber, S. Kemmler-Sack, J. Solid State **35**, 156 (1980).
- [6] U. Treiber, S. Kemmler-Sack, A. Ehmann, H.-U. Schaller, E. Dürschmidt, I. Thumm, H. Bader, Z. Anorg. Allg. Chem. **481**, 143 (1981).
- [7] E. Dürschmidt, S. Kemmler-Sack, Z. Anorg. Allg. Chem. **470**, 109 (1980).
- [8] I. Thumm, U. Treiber, S. Kemmler-Sack, Z. Anorg. Allg. Chem. **477**, 161 (1981).
- [9] H.-U. Schaller, S. Kemmler-Sack, Z. Anorg. Allg. Chem. **473**, 473 (1981).
- [10] S. Kemmler-Sack, A. Ehmann, M. Herrmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **479**, 171 (1981).
- [11] B. Mössner, S. Kemmler-Sack, A. Ehmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **487**, 178 (1982).
- [12] S. Kemmler-Sack, I. Thumm, M. Herrmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **479**, 177 (1981).
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen (1992).
- [14] C. K. Johnson, Report ONRL-3794, 1965, Oak Ridge National Laboratory, TN (1965).

- [15] K.-B. Plötz, Dissertation, Universität Kiel, 1982.
- [16] R. Hoppe, *Angew. Chemie* **78**, 52 (1966).
- [17] R. Hoppe, *Advan. Fluorine Chem.* **6**, 387 (1970).
- [18] D. Verdoes, H. W. Zandbergen, D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr.* **C41**, 170 (1985).
- [19] J. Wilkens, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.* **177**, L31 (1991).
- [20] J. Wilkens, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 517 (1993).
- [21] D. Schlüter, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.* **190**, L43 (1993).
- [22] St. Scheske, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.* **198**, 173 (1993).
- [23] H. W. Zandbergen, D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr.* **C40**, 919 (1984).
- [24] H. U. Schaller, S. Kemmler-Sack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473**, 178 (1981).
- [25] J. Darriet, M. Drillon, G. Villeneuve, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* **19**, 113 (1976).
- [26] P. Lightfoot, P. D. Battle, *J. Solid State Chem.* **89**, 174 (1990).
- [27] M. Rath, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.* **210**, 119 (1994).
- [28] MolEN, An interactive structure solution procedure, Enraf-Nonius, Delft, Netherlands (1990).