Eine silberhaltige Phase eines Oxoruthenats: $\text{Ag}_{0,4}\text{Na}_{2,3}\text{Ca}_{4,3}\text{RuO}_8$

A Silver Containing Phase of an Oxoruthenate: $\text{Ag}_{0,4}\text{Na}_{2,3}\text{Ca}_{4,3}\text{RuO}_8$

S. Frenzen, Hk. Müller-Buschbaum*

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

Z. Naturforsch. **51b**, 485–488 (1996); eingegangen am 16. Oktober 1995

Silver, Sodium, Calcium, Ruthenium Oxide, Crystal Structure

Single crystals of $\text{Ag}_{0,4}\text{Na}_{2,3}\text{Ca}_{4,3}\text{RuO}_8$ have been prepared by heating Na_2O_2 , CaO and ruthenium in closed silver tubes. Silver took part in the reaction. The crystal structure was investigated by X-ray techniques. $\text{Ag}_{0,4}\text{Na}_{2,3}\text{Ca}_{4,3}\text{RuO}_8$ crystallizes with orthorhombic symmetry, space group $\text{D}_{2h}^{19}\text{-Cmmm}$; $a = 9.255(1)$, $b = 6.683(1)$, $c = 6.696(3)$ Å, $Z = 2$. It shows relations to the sodium chloride structure. A statistical distribution of Ag^+ and Na^+ can be separated in micro space by splitting one oxygen position to give a dumb-bell like O–Ag–O and an octahedral NaO_6 coordination.

1. Einleitung

Oxoruthenate sind in den letzten Jahren ausgiebig untersucht worden. Dies betrifft sowohl die Alkali- als auch die Erdalkalimetallverbindungen. Die Literatur wird hier auf Verbindungen des Natriums und Calciums eingeschränkt. Eine ausführliche Zusammenstellung ist im Zusammenhang mit $\text{NaSr}_3\text{RuO}_6$ [1] gegeben worden. Von Natrium-Oxoruthenat sind $\text{Na}_{2,1}\text{Ru}_4\text{O}_9$ [2] und Na_3RuO_4 [3, 4] untersucht worden. Na_3RuO_4 wurde ursprünglich dem Kochsalztyp mit statistischer Metallverteilung, später dem Aufbau des Na_3NbO_4 -Typs zugeordnet. Die Oxidationsstufe des Rutheniums war für Na_3RuO_4 mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie [5] und Berechnungen der Coulomb-Terme zur Gitterenergie [4] zu Ru^{5+} bestimmt worden. Bei den calciumhaltigen Oxoruthenaten sind CaRuO_3 [6, 7], Ca_4RuO_6 [8], $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$ [9] und $\text{Ba}_3\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ru}_2\text{O}_9$ [10] bekannt. In den ternären Verbindungen liegt Ru^{4+} in Einzeloktaedern vor, in den gemischten tritt Ru^{5+} in Ru_2O_9 -Oktaederdoppeln auf. Gemischte Alkali-Erdalkalimetall-Oxoruthenate mit Natrium und Calcium sind unbekannt. Wohl aber gibt es solche mit Natrium und Strontium, wie in $\text{NaSr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ [4] und $\text{Na}_3\text{SrRuO}_6$ [1], sowie Natrium und Barium in $\text{Ba}_4\text{NaRu}_3\text{O}_{12}$ [11].

Bei Reaktionen in geschlossenen Silberampullen, die zu gemischten Natrium-Calcium-Oxoruthenaten führen sollten, beteiligte sich die Gefäßoberfläche an der Reaktion, so daß erstmals eine silberhaltige Oxoruthenat-Phase erhalten werden konnte.

Darstellung von Einkristallen der Phase $\text{Ag}_{0,4}\text{Na}_{2,3}\text{Ca}_{4,3}\text{RuO}_8$ und deren röntgenographische Untersuchung

Die Flüchtigkeit von Alkalimetalloxiden und bei hohen Temperaturen auch von Rutheniumoxiden erfordert Synthesen in geschlossenen Systemen. Da Silberoxide schon oberhalb 300 °C nicht mehr stabil sind, andererseits Sauerstoff bei erhöhter Temperatur das Metall passiert, wurden die folgenden Umsetzungen in geschlossenen Silberampullen durchgeführt. Zur Reaktion kamen Na_2O_2 (Merck, p.a.), CaO (durch thermischen Abbau von $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.a.) im Vakuum) und Rutheniumpulver (Degussa), die im Verhältnis 10:3:1 vermengt in Silberrohre eingebracht wurden. Die Silberrohre wurden auf einer Seite mit einer Knallgasflamme zugeschmolzen, auf der anderen Seite nach der Befüllung gefaltet und unter einem Druck von etwa 2 to cm^{-2} verschlossen. Der Überschuß an Na_2O_2 wirkt als Schmelzmittel und Mineralisator. Innerhalb von 2 d wurde auf 870 °C aufgeheizt, die Temperatur 14 d beibehalten und anschließend mit 1 K/h abgekühlt. An den Wänden der Silberampulle hatten

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Müller-Buschbaum.

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{Ag}_{0,4}\text{Na}_{2,3}\text{Ca}_{4,3}\text{RuO}_8$ mit Standardabweichungen in Klammern.

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	D_{2h}^{19} -Cmmm, Nr. 65
Gitterkonstanten [Å]	$a = 9,255(1)$ $b = 6,683(1)$ $c = 6,696(3)$
Formeleinheiten/Elementarzelle	2
Diffraktometer	Enraf Nonius TURBO-CAD4
Strahlung/Monochromator	MoK α /Graphit
Röntg. Dichte (berechnet)	4,005 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	5,392 mm ⁻¹
F(000)	463
2 θ -Bereich	5,0–70,0°
Meßmodus	$\Omega/2\theta$, Background-Peak-Background
Maximale Meßzeit pro Reflex	120 s
Korrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentz-faktor
Absorptionskorrektur	MolEN [17]
Vermessene Reflexe	1948
Symmetrieunabhängige Reflexe	549
Reflexe für ($I > 2\sigma(I)$)	479
Restraints/Parameter	0/28
Goodness-of-fit für F^2	1,138
Gütefaktoren ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0,033$, $wR2 = 0,088$
Gütefaktoren (alle Reflexe)	$R1 = 0,041$, $wR2 = 0,094$

sich schwarze, quaderförmige Kristalle gebildet, die leicht isoliert werden konnten. Sie sind gegenüber Luft und Luftfeuchtigkeit stabil. Die analytische Untersuchung erfolgte mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenz (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) unter Anwendung standardfreier Meßtechnik. Das Verhältnis der Elemente Ag:Na:Ca:Ru betrug 0,4:1,5:3,8:1 und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen standardfreier Messungen bezüglich Ag:Ca:Ru (0,4:4,3:1) mit den röntgenographisch ermittelten Werten überein. Der Anteil an Natrium wird bei einer ZAF-Korrektur in der Regel zu niedrig gefunden. Die Koeffizienten in der Bruttoformel basieren auf der Verfeinerung der Besetzungsfaktoren*.

Mit Weissenberg- und Precessionaufnahmen sowie Vierkreisdiffraktometermessungen wurden

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 404487 angefordert werden.

Tab. II. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Ag}_{0,4}\text{Na}_{2,3}\text{Ca}_{4,3}\text{RuO}_8$ mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe D_{2h}^{19} -Cmmm sind folgende Punktlagen besetzt:

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}
Na/Ag(1) ^a	2a	0	0	0	0,013(1)
Na/Ca(2) ^b	2b	0,5	0	0	0,010(1)
Na(3)	2d	0	0	0,5	0,012(1)
Ca	8m	0,25	0,25	0,2473(1)	0,010(1)
Ru	2c	0,5	0	0,5	0,007(1)
O(1)	8n	0,5	0,2106(2)	0,2913(2)	0,014(1)
O(2)	4h	0,2814(2)	0	0,5	0,009(1)
O(3)*	4g	0,2272(4)	0	0	0,010(1)
O(3a)*	4g	0,2434(4)	0	0	0,010(1)

^a Besetzung: 1,2 Na⁺ und 0,8 Ag⁺; ^b Besetzung: 1,4 Na⁺ und 0,6 Ca²⁺; * Splitlage aus O(3) $x = 0,2371$ hervorgegangen. S.O.F. = 0,5.

die kristallographischen Daten bestimmt. Tab. I gibt diese zusammen mit den Meßbedingungen wieder. Mit dem Programm SHELXS-86 [12] wurden die Lagen der Metalle und mit Fourier-Synthesen die Lagen von Sauerstoff ermittelt und mit dem Programm SHELXL-93 [13] verfeinert. Die abschließenden Werte sind in Tab. II zusammengestellt. Mit diesen berechnen sich die in Tab. III aufgeführten wichtigsten interatomaren Abstände.

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 [14, 15] erstellt.

Beschreibung der Kristallstruktur mit Diskussion

$\text{Ag}_{0,4}\text{Na}_{2,3}\text{Ca}_{4,3}\text{RuO}_8$ zeigt Natrium, Calcium und Ruthenium in oktaedrischer Koordination. Silber, welches mit Natrium bestimmte Gitterposi-

Tab. III. Interatomare Abstände [Å] für $\text{Ag}_{0,4}\text{Na}_{2,3}\text{Ca}_{4,3}\text{RuO}_8$ mit Standardabweichungen in Klammern.

Na/Ag(1)–O(3)*	2,103(5) (2×)	Ca–O(1)	2,347(3) (2×)
–O(3a)♦	2,253(4) (2×)	–O(3)*	2,362(6) (2×)
–O(1)	2,747(2) (4×)	–O(3a)♦	2,353(5) (2×)
		–O(2)	2,395(5) (2×)
Na/Ca(2)–O(3)*	2,524(5) (2×)		
–O(3a)♦	2,374(4) (2×)		
–O(1)	2,405(2) (4×)	Ru–O(1)	1,983(2) (4×)
		–O(2)	2,023(2) (2×)
Na(3)–O(1)	2,386(2) (4×)		
–O(2)	2,604(2) (2×)		

* ♦ Abstände aus Splitlagen treten nur alternativ auf.

Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ag}_{0,4}\text{Na}_{2,3}\text{Ca}_{4,3}\text{RuO}_8$. Verknüpfung von CaO_6 -Oktaedern mit Blick längs $[001]$. Die Abmessungen einer Elementarzelle sind eingezeichnet.

tionen statistisch besetzt, wäre somit ebenfalls oktaedrisch koordiniert. Wie später noch diskutiert wird, ist Ag^+ jedoch eine AgO_{2+4} -Koordination zuzuschreiben, die infolge der kristallchemisch unterschiedlichen Wichtung der O^{2-} -Nachbarn auf eine hantelförmige ($\text{O}-\text{Ag}-\text{O}$) reduziert werden kann.

Die Kristallstruktur wird von der Verknüpfung der MO_6 -Oktaeder bestimmt. Abb. 1 zeigt, daß die CaO_6 -Oktaeder über Kanten in Ebenen parallel (011) und zusätzlich über Ecken längs $[100]$ zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind. Diese Darstellung verdeutlicht, daß annähernd quadratische Tunnel im Oktaedergerüst sich mit stark deformierten rautenförmigen abwechseln. Ohne Verzerrung entspricht diese Oktaederverknüpfung einem Ausschnitt aus der Steinsalzstruktur. Die Vernetzung der statistisch besetzten $(\text{Na}/\text{Ag})\text{O}_6$ -, NaO_6 -, $(\text{Na}/\text{Ca})\text{O}_6$ - und RuO_6 -Oktaeder gibt Abb. 2 wieder. Auch hier sind Ebenen aus kantenverknüpften Oktaedern über die verbleibenden freien Ecken zu einem Oktaedergerüst verbunden. In Bezug auf Abb. 1 durchdringen die $-(\text{Na}/\text{Ag})\text{O}_6-\text{NaO}_6$ -Ketten die quadratischen und die $-(\text{Na}/\text{Ca})\text{O}_6-\text{RuO}_6$ -Ketten die rautenförmig verzerrten Tunnel. Nach der Superposition beider Teilbilder ist die gestörte Steinsalzstruktur perfekt.

Zu diskutieren sind die statistisch besetzten Lagen und die in Tab. II gekennzeichnete Position $\text{O}(3)$, die als Splitposition gewertet wird. Die Verteilung von $0,8 \text{ Ag}^+$ und $1,2 \text{ Na}^+$ auf der Lage (2a) ist anhand der Verfeinerung der Besetzungsfaktoren gut zu bestimmen, da sich die beiden Ionen im Streuvermögen für Röntgenstrahlen stark unterscheiden. Gut unterscheidbar sind auch Na^+ und Ca^{2+} , so daß durch Verfeinerung der Besetzungsfaktoren für die Lage (2b) eine Verteilung von $0,6 \text{ Ca}^{2+}$ und $1,4 \text{ Na}^+$ ermittelt wurde. Ohne die Symmetrie drastisch zu erniedrigen, kann keine geordnete Verteilung von Na^+ , Ag^+ und Ca^{2+} erreicht werden. Auf den Röntgenbeugungsbildern gibt es keine Hinweise für Abweichungen von der orthorhombischen Symmetrie.

$\text{O}(3)$ auf der Lage (4g) führte zunächst zu einem Wert $x = 0,237$, woraus sich für (Na/Ag) -Abstände von $2,196 \text{ \AA}$ berechnen. Die vier langen Abstände von $2,75 \text{ \AA}$ ergänzen die (Na/Ag) -Umgebung zu einem gestauchten Oktaeder. Ein derart stark gestauchtes Oktaeder um Na^+ oder Ag^+ ist ungewöhnlich. Bei der Verfeinerung der thermischen Auslenkungsparameter fiel auf, daß $\text{O}(3)$ in Richtung $[100]$ eine starke Auslenkung aufweist. Diese läßt sich durch eine Splitlage auftrennen und ergibt zwei im Mittel zur Hälfte mit O^{2-} -besetzte Positionen mit $x_1 = 0,227$ und $x_2 = 0,243$.

Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ag}_{0,4}\text{Na}_{2,3}\text{Ca}_{4,3}\text{RuO}_8$. Verknüpfung von Na/AgO_6 -Oktaedern (unschraffiert) mit NaO_6 -Oktaedern (weite Schraffur), Na/CaO_6 -Oktaedern (enge Schraffur) und RuO_6 -Oktaedern (schwarz). Die Lagen der Ca^{2+} -Ionen (große Kugel mit Segment) sind eingezeichnet.

Bedingt durch die Länge der *a*-Achse ergibt sich im Mikrobereich hiermit ein Oktaeder mit Abständen von $2 \times 2,25$ und $4 \times 2,75$ Å und ein alternatives mit $2 \times 2,10$ und $4 \times 2,75$ Å. Dies kann so interpretiert werden, daß Na^+ das weniger gestauchte Oktaeder besetzt, während Ag^+ durch die weitere Verkürzung der Abstände zu O(3) eine hantelförmige Koordination erhält. Nach dem ECoN-Konzept [16] (Berechnung effektiver Koordinationszahlen) tragen die vier fernen O^{2-} -Nachbarn nichts mehr zum Koordinationspolyeder des Silbers bei.

Die offenbar vorhandene Phasenbreite in der Besetzung einer Punktlage mit Na^+ und Ca^{2+} wird bezüglich der Elektroneutralität vom gemischtvalent auftretenden Ruthenium ausgeglichen. Für die hier ermittelte Metallverteilung auf der Lage (2b) ist Ruthenium die gemittelte Ladungszahl $\text{Ru}^{4,67+}$ ($0,33 \text{ Ru}^{4+} : 0,67 \text{ Ru}^{5+}$) zuzuordnen.

Dank

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

-
- [1] S. Frenzen, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **50b**, 581 (1995).
[2] J. Darriet, *Acta Crystallogr.* **B30**, 1459 (1974).
[3] R. Scholder, H. Glaser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **327**, 15 (1964).
[4] A. Tomaszewska, Dissertation, Universität Kiel (1993).
[5] N. N. Greenwood, F. Da Costa, R. Gretrex, *Chim. Miner.* **13**, 133 (1976).
[6] J. J. Randall, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2629 (1959).
[7] H. Schmalle, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **A43**, C-68 (1987).
[8] W. D. Komer, D. J. Machin, *J. Less-Comm. Met.* **61**, 91 (1978).
[9] J. Wilkens, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.* **177**, L31 (1991).
[10] D. Schlüter, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.* **190**, L43 (1993).
[11] P. D. Battle, S. H. Kim, A. V. Powell, *J. Solid State Chem.* **101**, 161 (1992).
[12] G.-M. Sheldrick, SHELXS-86, Program System for the Solution of Crystal Structures, Göttingen (1986).
[13] G.-M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen (1993).
[14] C. K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN (1965).
[15] K. B. Plötz, Dissertation, Universität Kiel (1982).
[16] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **150**, 23 (1979).
[17] MolEN, An interactive structure solution procedure, Enraf-Nonius, Delft, Netherlands (1990).