Über $\text{NaBa}_3\text{RuO}_6$ und $\text{NaBa}_3\text{IrO}_6$. Zwei Edelmetall-Oxometallate mit Sr_4PtO_6 -Struktur

On $\text{NaBa}_3\text{RuO}_6$ and $\text{NaBa}_3\text{IrO}_6$.
Two Noble Metal Oxometallates Showing
 Sr_4PtO_6 Structure

S. Frenzen, Hk. Müller-Buschbaum

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

Z. Naturforsch. **51b**, 1204–1206 (1996);
eingegangen am 26. Februar 1996

Sodium, Barium, Ruthenium, Iridium, Oxide,
Crystal Structure

Single crystals of $\text{NaBa}_3\text{RuO}_6$ (**I**) and
 $\text{NaBa}_3\text{IrO}_6$ (**II**) have been prepared by crystalli-
zation from melts in closed silver tubes. The crys-
tal structures were investigated by X-ray techni-
ques. Both compounds crystallize with trigonal
(rhombohedral) symmetry, space group $D_{3d}^6-R\bar{3}c$.
I: $a = 10.107(2)$, $c = 11.872(2)$ Å, **II**: $a = 10.128(2)$,
 $c = 11.905(2)$ Å, $Z = 6$. **I** and **II** are isostructural
to the Sr_4PtO_6 type.

Einleitung

Die umfangreiche Literatur der Alkali- und Erdalkalimetall-Oxoruthenate und -Oxoiridate ist früher wiederholt zusammengestellt worden, so daß hier nur gemischte Alkali-Erdalkalimetall-Oxometallate der Edelmetalle zitiert werden. Aufzuführen sind $\text{NaSr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ und $\text{KSr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ [1], die unpubliziert blieben, da es seinerzeit nicht gelungen war, Einkristalle ausreichender Qualität darzustellen. Dennoch konnte erkannt werden, daß sie isotyp zu $\text{NaBa}_4\text{Cu}_{0,5}\text{Pt}_{1,5}\text{O}_8$ [2] sind. Die Kristallstrukturen dieser Stoffe zeigen Ketten, die aus flächenverknüpften M_2O_9 -Oktaederdoppeln und trigonalen NaO_6 -Prismen gebildet werden. Wenig später wurde über $\text{NaSr}_3\text{RuO}_6$ [3] und $\text{NaSr}_3\text{IrO}_6$ [4] berichtet. Beide Verbindungen kristallisieren isotyp zu Sr_4PtO_6 und zeichnen sich durch Polyederstränge aus, die alternierend aus trigonalen NaO_6 -Prismen und RuO_6 -(IrO_6 -)Oktaedern aufgebaut sind. Es sei erwähnt, daß kürzlich auch eine silberhaltige Phase der Zusammensetzung $\text{Ag}_{0,4}\text{Na}_{2,3}\text{Ca}_{4,3}\text{RuO}_8$ [5] erhalten wurde,

die Verwandtschaft zur Natriumchloridstruktur aufweist. Es fällt auf, daß die Verbindungen des Bariums $\text{Ba}_4\text{LiRu}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ba}_4\text{NaRu}_3\text{O}_{12}$ [6], $\text{Ba}_2\text{Na}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{TaO}_6$ [7], $\text{BaM}_{0,5}\text{Ir}_{0,5}\text{O}_{2,75}$ und $\text{BaM}_{0,25}\text{Ir}_{0,75}\text{O}_3$ ($M = \text{Li, Na}$) [8] nur an mikrokristallinem Material untersucht wurden. Die drei letztgenannten Stoffe gehören zu den kubischen Perowskiten, so daß die Alkali- und Edelmetallionen die Oktaederpositionen statistisch besetzen.

Soeben gelang erstmals die Darstellung von Einkristallen der Barium-Natrium-Oxometallate des Rutheniums und Iridiums, so daß zuverlässige Röntgenstrukturanalysen ausgeführt werden konnten.

Experimentelles

Zur Darstellung von Einkristallen der Verbindungen $\text{NaBa}_3\text{RuO}_6$ (**I**) und $\text{NaBa}_3\text{IrO}_6$ (**II**) wurden innige Gemenge von Na_2O_2 (Merck, p.a.), BaO (durch thermischen Abbau aus $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.a.) im Hochvakuum erhalten) und Ruthenium- bzw. Iridium-Pulver (beide Degussa, 99,9%) im molaren Verhältnis 10:3:1 in geschlossenen Silberampullen auf 800 °C erhitzt und die Temperatur 21 d gehalten. Anschließend wurde zunächst langsam mit 0,5 °C/h auf 650 °C, dann rascher mit 20 °C/h auf 300 °C abgekühlt. Der Überschuß an Na_2O_2 wirkt als Oxidationsmittel für Ruthenium und Iridium und zugleich als Schmelzmittel für die Bildung von Einkristallen. Nach dem Öffnen der Silberbombschen unter trockener Gasatmosphäre wurden aus dem inhomogenen Reaktionsprodukt schwarze Einkristalle isoliert. Diese zeigten für **I** die Gestalt trigonaler Plättchen, für **II** waren es hexagonale Stäbchen. Die analytische Untersuchung erfolgte mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) unter Anwendung standardfreier Meßtechnik. Bei Normierung auf die Edelmetalle ergaben sich die Werte: **I** Na:Ba:Ru = 0,8:2,5:1 und **II** Na:Ba:Ir = 1,1:3,3:1.

Mit Weissenberg-Aufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die in Tab. I wiedergegebenen kristallographischen Daten ermittelt. Mit dem Programm SHELXL-93 [9] wurden die von $\text{NaSr}_3\text{IrO}_6$ übernommenen Parameter verfeinert. Für Substanz **II** stellte sich heraus, daß es sich um einen Reverse/Obverse-Zwilling handelte. Durch die Überlagerung der beiden Individuen waren die Reflexe hkl mit $l = 3n$ verfälscht. Wie auch schon für $\text{NaSr}_3\text{IrO}_6$ [4] beschrieben, wurden

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

Tab. I. Kristallographische Daten und Messparameter für NaBa₃RuO₆ (I) und NaBa₃IrO₆ (II) mit Standardabweichungen in Klammern.

	(I)	(II)
Kristallsystem	trigonal-rhomboedrisch	
Raumgruppe	D _{3d} ⁶ -R ³ c, Nr. 167	
Gitterkonstanten [Å]	<i>a</i> = 10,107(2) <i>c</i> = 11,872(2)	<i>a</i> = 10,128(2) <i>c</i> = 11,905(2)
Zellvolumen [Å ³]	1050,3(2)	1057,6(3)
Anzahl Formeleinheiten	6	6
Diffraktometer	Siemens AED2	
Strahlung/Monochromator	MoK α /Graphit	
Röntg. Dichte (berechnet)	5,996 g/cm ³	6,813 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	18,785 mm ⁻¹	35,370 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient	0,00169(7)	0,00064(3)
F(000)	1620	1818
2 θ -Bereich	8,0–70,0°	8,2–69,90°
Messmodus	$\Omega/2\theta$	$\Omega/2\theta$
Messzeit/Schritt	1–3s	2–5s
Korrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktor	
Vermessene Reflexe	1032	2082
Symmetrieunabhängige Reflexe	519	523
Symmetrieunabhängige Reflexe für eine Zwillingspezies	—	343
Reflexe für (I>2 σ (I))	450	267
Restraints/Parameter	0 / 20	0 / 20
Goodness-of-fit für F ²	1,116	0,937
Gütefaktoren anisotrop (alle Reflexe)	<i>R</i> 1 = 0,027 <i>wR</i> 2 = 0,041	<i>R</i> 1 = 0,041 <i>wR</i> 2 = 0,039

die Reflexe eines Zwillingsindividuums eliminiert. Mit dem zweiten Reflexdatensatz wurden die Parameter verfeinert. Die endgültigen Werte stellt Tab. II zusammen. In Tab. III sind die wichtigsten Metall-Sauerstoff-Abstände wiedergegeben*.

Tab. II. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren für NaBa₃RuO₆ (I) und NaBa₃IrO₆ (II) mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe D_{3d}⁶-R³c sind folgende Punktlagen besetzt.

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
(I)					
Na	6a	0	0	0,2500	0,011(1)
Ba	18e	0,6432(1)	0	0,2500	0,010(1)
Ru	6b	0	0	0	0,007(1)
O	36f	0,1674(2)	0,1499(2)	0,0986(2)	0,010(1)
(II)					
Na	6a	0	0	0,2500	0,010(1)
Ba	18e	0,6439(1)	0	0,2500	0,010(1)
Ir	6b	0	0	0	0,007(1)
O	36f	0,1674(3)	0,1501(3)	0,0986(3)	0,011(1)

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer (I) CSD 405133 und (II) CSD 405134 angefordert werden.

Tab. III. Interatomare Abstände [Å] für NaBa₃RuO₆ (I) und NaBa₃IrO₆ (II) mit Standardabweichungen in Klammern.

	(I)	(II)
Na-O	2,414(2) (6x)	Na-O 2,420(3) (6x)
Ba-O	2,695(2) (2x) 2,717(2) (2x) 2,775(2) (2x) 2,878(2) (2x)	Ba-O 2,695(3) (2x) 2,725(3) (2x) 2,781(3) (2x) 2,889(3) (2x)
Ru-O	1,991(2) (6x)	Ir-O 1,997(3) (6x)

Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel durchgeführt.

Diskussion

Die Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß NaBa₃RuO₆ und NaBa₃IrO₆ zum Sr₄PtO₆-Typ gehören. Dieser wurde mehrfach ausführlich beschrieben [3,4,10]. Charakteristisch für diese Kristallstruktur sind längs [001] orientierte $\frac{1}{2}$ [NaRuO₆]-Polyederketten der Abfolge -NaO₆(Prisma)-Ru/IrO₆(Oktaeder)-. Die Verknüpfung zum dreidimensionalen Kristallverband erfolgt durch die Bariumionen. Ba²⁺ erhält mit den benachbarten O²⁻-Ionen der $\frac{1}{2}$ [NaRuO₆]-Polyederketten eine verzerrt quadratisch antiprismatische Umgebung. Der Vergleich mit dem Aristotyp Sr₄PtO₆ [10] zeigt, daß durch den Ersatz eines Erdalkalimetallions gegen Na⁺ das Ladungsdefizit durch Anhebung der Oxidationsstufe des Edelmetalls von M⁴⁺ auf M⁵⁺ ausgeglichen wird. In der Phase Sr_{3,67}Na_{0,33}PtO₆ [11] sollte somit Platin partiell fünfwertig sein, was jedoch nicht eindeutig bewiesen werden konnte. Bei Ersatz eines Erdalkalimetallions gegen Cu²⁺ bleibt in den Verbindungen Sr₃CuPtO₆ [12,13], Sr₃CuIrO₆ [14] und Ca₃CuIrO₆ [15] die Oxidationsstufe des Edelmetalls zwar erhalten, Kupfer besetzt in den $\frac{1}{2}$ [NaRuO₆]-Ketten jedoch nicht die Mitte der trigonalen NaO₆-Prismen, sondern liegt nahe einer der rechteckigen Prismenflächen, wodurch eine quadratisch planare Koordination angestrebt wird. Eine Besonderheit weist Ca_{3,5}Cu_{0,5}PtO₆ [16] auf. Hier liegt infolge Symmetrierniedrigung eine geordnete Verteilung von Ca²⁺ und Cu²⁺ vor, so daß die Ca²⁺-Ionen eine trigonal prismatische und die Cu²⁺-Ionen eine fast planare Koordination erhalten. Neuerdings wurde Erdalkalimetall auch gegen Zn²⁺ und Ni²⁺ ersetzt [17]. Im Gegensatz zu Cu²⁺ besetzt Ni²⁺ wie Natrium in NaBa₃RuO₆ und NaBa₃IrO₆ die trigonalen Prismen.

Dank

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

-
- [1] A. Tomaszewska, Dissertation Univ. Kiel (1993).
 - [2] G. Tams, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **49b**, 585 (1994).
 - [3] S. Frenzen, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **50b**, 581 (1995).
 - [4] S. Frenzen, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **51b**, 225 (1996).
 - [5] S. Frenzen, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **51b**, 485 (1996).
 - [6] P. D. Battle, S. H. Kim, A. V. Powell, *J. Solid State Chem.* **101**, 161 (1992).
 - [7] S. A. Almaer, P. D. Battle, T. Lightfoot, R. S. Mel-
len, A. V. Powell, *J. Solid State Chem.* **102**, 375
(1993).
 - [8] D. Y. Jung, G. Demazeau, J. Etourneau, M. A. Su-
bramanian, *Mater. Res. Bull.* **30**, 113 (1995).
 - [9] G.-M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal
Structure Determination, Göttingen (1993).
 - [10] J. J. Randall, L. Katz, *Acta Crystallogr.* **12**, 519
(1959).
 - [11] G. Tams, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.*
49b, 581 (1994).
 - [12] A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, W. Kunmann,
A. Kvik, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 453
(1991).
 - [13] J. L. Hodeau, H. Y. Tu, P. Bordet, T. Fournier, P.
Strobel, M. Marezio, G. Chandrashekhhar, *Acta Cry-
stallogr.* **B48**, 1 (1992).
 - [14] M. Neubacher, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg.
Allg. Chem.* **607**, 124 (1992).
 - [15] A. Tomaszewska, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. An-
org. Allg. Chem.* **619**, 534 (1993).
 - [16] A. Tomaszewska, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. An-
org. Allg. Chem.* **617**, 23 (1992).
 - [17] T. N. Nguyen, H. C. zur Loye, *J. Solid State Chem.*
117, 300 (1995).