

## Ba<sub>12</sub>Ir<sub>12-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>36</sub> (x=2,4) – Eine neue Verbindung mit 12R-Perowskit-Stapelvariante

J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,  
Olshausenstr. 40–60, W-2300 Kiel (F.R.G.)

(Eingegangen am 25. April 1991)

### Zusammenfassung

Einkristalle der bisher unbekanntenen Verbindung Ba<sub>12</sub>Ir<sub>9,6</sub>Nb<sub>2,4</sub>O<sub>36</sub> wurden mit Hilfe der Schmelzflußtechnik dargestellt. Die schwarzen, sechseckigen Zwillingkristalle wurden röntgenographisch untersucht. Ba<sub>12</sub>Ir<sub>9,6</sub>Nb<sub>2,4</sub>O<sub>36</sub> kristallisiert rhomboedrisch als 12R-Perowskit-Stapelvariante mit der Sequenz (hcc)<sub>3</sub> (Raumgruppe  $R\bar{3}m-D_{3d}^5$ , a = 5,7713 Å, c = 28,71 Å, Z = 1). Eckenverknüpfte Ir<sub>3</sub>O<sub>12</sub>- und (Ir,Nb)O<sub>6</sub>-Baugruppen bilden eine dreidimensionale Gerüststruktur. Der Zusammenhang mit anderen Kristallstrukturen wird diskutiert.

### Abstract

Single crystals of the so far unknown compound Ba<sub>12</sub>Ir<sub>9,6</sub>Nb<sub>2,4</sub>O<sub>36</sub> were prepared by the flux technique. Well-crystallized black hexagonal platelets were investigated by X-ray methods. The structure was derived from a twin crystal. Ba<sub>12</sub>Ir<sub>9,6</sub>Nb<sub>2,4</sub>O<sub>36</sub> crystallizes rhombohedrally in a 12R stacking polytype with the sequence (hcc)<sub>3</sub>; space group  $R\bar{3}m-D_{3d}^5$ , a = 5.7713 Å, c = 28.71 Å, Z = 1. Corner-connected Ir<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and (Ir,Nb)O<sub>6</sub> groups form a three-dimensional framework. Relations to other crystal structures are discussed.

### 1. Einleitung

Die ternären Bariumoxoiridate sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Insbesondere die Struktur von BaIrO<sub>3</sub> blieb lange Zeit unaufgeklärt [1–6]. Erst vor kurzem konnte eindeutig bewiesen werden, daß diese Substanz zu den monoklin verzerrten 9L-Perowskitvarianten zählt [7]. Eng verwandt mit der BaIrO<sub>3</sub>-Struktur ist auch der Aufbau zweier anderer ternärer Bariumoxoiridate: Ba<sub>7</sub>Ir<sub>6</sub>O<sub>19</sub> [8] und Ba<sub>4</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>10</sub> [9]. In allen drei Verbindungen liegen flächenverknüpfte Ir<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-Baugruppen vor. Die wesentlichen Unterschiede resultieren vor allem aus der gegenseitigen Verknüpfung der Ir<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-Oktaedertripel. Schließlich ist noch die Verbindung Ba<sub>0,5</sub>IrO<sub>3</sub> [10] bekannt, die im KSbO<sub>3</sub>-Typ kristallisiert.

Die quaternären Bariumoxoiridate erweitern die Zahl der bekannten Verbindungen; so liegen gerade aus jüngerer Zeit eine Reihe von interessanten

Strukturuntersuchungen vor. Aufgeführt seien  $\text{BaIr}_{2/3}\text{Be}_{1/3}\text{O}_3$  [11],  $\text{Ba}_5(\text{Ir,Ru})_3\text{O}_{12}$  [12],  $\text{Ba}_2\text{EuIrO}_6$  [13],  $\text{Ba}_9\text{Ir}_{3,2}\text{Mn}_{5,8}\text{O}_{27}$  [14],  $\text{Ba}_5\text{AlIr}_2\text{O}_{11}$  [15],  $\text{Ba}_4\text{Ir}_{1,45}\text{Ti}_{1,55}\text{O}_{10}$  [16] und  $\text{Ba}_4\text{Ir}_2\text{AlO}_{10}$  [17]. Diese Stoffe zeichnen sich ebenfalls durch eine charakteristische Verknüpfung der Ir/O-Polyeder aus.

Das System Bariumiridat–Bariumniobat hingegen ist aus kristallchemischer Sicht wenig untersucht worden. Im folgenden Beitrag wird über die bisher nicht bekannte Substanz  $\text{Ba}_{12}\text{Ir}_{9,6}\text{Nb}_{2,4}\text{O}_{36}$  berichtet.

## 2. Darstellung und Strukturaufklärung von $\text{Ba}_{12}\text{Ir}_{9,6}\text{Nb}_{2,4}\text{O}_{36}$

Zur Darstellung von Bariumoxoiridat-Einkristallen hat sich die Präparation in  $\text{BaCl}_2$ -Schmelzen bewährt. Ein gründlich verriebenes Gemisch aus  $\text{BaCO}_3$ , Iridium-Pulver und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Mol-Verhältnis 3:2:1) wurde mit einem zwanzigfachen Überschuss von  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  versetzt und an Luft 4 Tage auf 1100 °C erhitzt. Nach dieser Zeit war  $\text{BaCl}_2$  weitgehend abgedampft und aus dem erhaltenen Reaktionsgut konnten einige wenige schwarze Plättchen isoliert werden, die der hexagonalen Kristallsymmetrie angehören. Nach Reinigung der Kristalloberfläche mit Wasser zeigte die Untersuchung mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000), daß in allen gemessenen Kristallen die Elemente Barium, Iridium und Niob enthalten sind.

Die röntgenographische Untersuchung erfolgte mit Hilfe von Weissenberg- und Precessionaufnahmen sowie mit Vierkreisdiffraktometermessungen. Es stellte sich heraus, daß die isolierbaren Einkristalle sogenannte reverse–obverse-Zwillinge waren [18]. Aus diesem Grunde mußten die gemessenen Einkristalldaten korrigiert werden. Die einfachste Lösung war die Eliminierung aller Reflexe, die der Reflexionsbedingung  $h - k + l = 3n$  folgen. In Bezug auf den obverse-Kristall betrifft dies alle Reflexe mit  $l = 3n$ . Die verbliebenen Intensitätsdaten konnten nunmehr wie die eines unverzwilligten, rhomboedrischen Einkristalls behandelt werden. In Tabelle 1 sind die Meßbedingungen und die kristallographischen Daten für  $\text{Ba}_{12}\text{Ir}_{9,6}\text{Nb}_{2,4}\text{O}_{36}$  zusammengestellt.

Unter Verwendung des Programmpakets SHELX-76 [19] erfolgte die Verfeinerung der Atomparameter. Diese sind in Tabelle 2 aufgeführt. Eine Zusammenfassung der wichtigsten interatomaren Abstände gibt Tabelle 3 wieder.

## 3. Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß  $\text{Ba}_{12}\text{Ir}_{9,6}\text{Nb}_{2,4}\text{O}_{36}$  ein Vertreter der 12R-Perowskit-Stapelvariante ist. Die Schichtabfolge wird mit der Sequenz  $(hhcc)_3$  charakterisiert. Bevor  $\text{Ba}_{12}\text{Ir}_{9,6}\text{Nb}_{2,4}\text{O}_{36}$  mit anderen Verbindungen verglichen wird, erfolgt eine kurze Strukturbeschreibung.

Die Ba(1)- und Ba(2)-Ionen bilden zusammen mit allen Sauerstoffionen eine dichteste Kugelpackung. Barium ist, analog zum kubischen Perowskit,

TABELLE 1

Meßbedingungen und kristallographische Daten für  $\text{Ba}_{12}\text{Ir}_{9,6}\text{Nb}_{2,4}\text{O}_{36}$  mit Standardabweichungen in Klammern

Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}m-D_{3d}^5$ (Nr. 166)
Gitterkonstanten	$a = 5,7713(4) \text{ \AA}$ , $c = 28,71(1) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$828,12 \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten/EZ	$Z = 1$
Diffraktometer	4-Kreis, Philips PW 1100 modifiziert durch Stoe
Strahlung/Monochromator	Mo $K\alpha$ /Graphit
Korrektur	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktor
Extinktionskorrektur	Isotroper, empirischer Extinktionsparameter $x = 0,00029(6)$ [18]
$2\theta$ -Bereich	$5^\circ - 70^\circ$
Abtastung	$\Omega/2\theta$
Schrittweite	$0,025^\circ$
Zeit/Schritt	Variabel, 1,5–4 s
Zahl der gemessenen Reflexe <sup>a</sup>	1622
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe <sup>a</sup>	319 für $F_0 > 0\sigma(F_0)$
Zahl der freien Parameter	17
Gütefaktor bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren	$F_0 > 0\sigma(F_0)$ $R = 0,091$ , $R_w = 0,070$ $R = \sum \ F_0\  -  F_c  / \sum  F_0 $ $R_w = \sum w^{1/2} \ F_0\  -  F_c  / \sum w^{1/2}  F_0 $ $w = 0,4498 / \sigma^2(F_0)$

<sup>a</sup>Nach Korrektur des Datensatzes.

TABELLE 2

Lageparameter für  $\text{Ba}_{12}\text{Ir}_{9,6}\text{Nb}_{2,4}\text{O}_{36}$  mit Standardabweichungen in Klammern

	Lage	$x$	$y$	$z$	$B (\text{Å}^2)$
Ba(1)	(6c)	0,0	0,0	0,1288(2)	0,52(7)
Ba(2)	(6c)	0,0	0,0	0,2860(2)	0,49(6)
Nb, Ir <sup>a</sup>	(3a)	0,0	0,0	0,0	0,28(9)
Ir(1)	(3b)	0,0	0,0	0,5	0,24(6)
Ir(2)	(6c)	0,0	0,0	0,4114(1)	0,30(5)
O(1)	(18h)	0,153(3)	0,847(3)	0,456(1)	0,36(42)
O(2)	(18h)	0,170(3)	0,830(3)	0,627(1)	0,40(39)

<sup>a</sup>Statistische Besetzung der Lage mit 80% Nb und 20% Ir.

12-fach von Sauerstoff koordiniert. In die Oktaederlücken, die von den  $\text{O}^{2-}$ -Ionen gebildet werden, sind die kleinen hochgeladenen Kationen eingelagert. Dies geschieht in der Form, daß man einerseits flächenverknüpfte Oktae-

TABELLE 3

Interatomare Abstände (Å) für  $\text{Ba}_{12}\text{Ir}_{9,6}\text{Nb}_{2,4}\text{O}_{36}$  (Standardabweichungen in Klammern)

Ba1-O1	2,89(1) (6×)	Nb, Ir-O2	1,99(3) (6×)
Ba1-O1	2,95(3) (3×)		
Ba1-O2	3,04(3) (3×)	Ir1-O1	1,98(2) (6×)
Ba2-O1	2,82(3) (3×)	Ir2-O1	2,00(2) (3×)
Ba2-O2	2,89(1) (6×)	Ir2-O2	2,03(3) (3×)
Ba2-O2	3,01(3) (3×)	Ir1-Ir2	2,544(3) (2×)

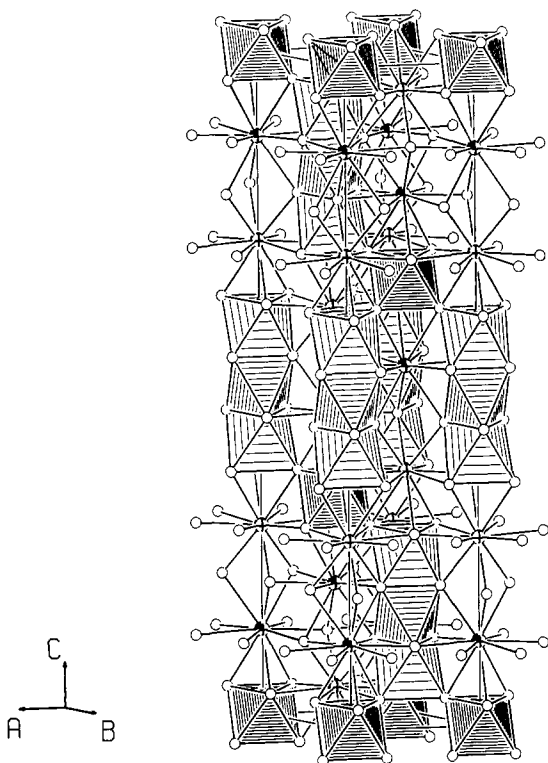


Abb. 1. Atomverteilung und Koordinationspolyeder im Bereich einer Elementarzelle von  $\text{Ba}_{12}\text{Ir}_{9,6}\text{Nb}_{2,4}\text{O}_{36}$ . Die Polyeder um Nb/Ir sind eng, um Ir(1) mittel und um Ir(2) weit schraffiert. Ba(1), Kugel mit Segment; Ba(2), Kugel mit Kreuz; O, leere Kugel.

dertripel, andererseits Einzeloktaeder erhält. Die  $\text{M}_3\text{O}_{12}$ -Baugruppen sind vollständig mit Iridium, die  $\text{MO}_6$ -Einzeloktaeder dagegen statistisch mit Niob und Iridium im Verhältnis 4:1 besetzt. Durch Eckenverknüpfung der Oktaedertripel mit den Einzeloktaedern gelangt man zu einer dreidimensional unendlichen Gerüststruktur. Diesen Zusammenhang verdeutlicht Abb. 1. Weiterhin sei darauf hingewiesen, daß in  $\text{Ba}_{12}\text{Ir}_{9,6}\text{Nb}_{2,4}\text{O}_{36}$ , im Gegensatz zu vielen

anderen 12R-Perowskiten (z.B. [20]), die Metallpositionen innerhalb der von den Sauerstoffionen aufgespannten Oktaedern keine Kationenfehlstellen aufweisen.

Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse kann eine eindeutige Zuordnung der Oxidationsstufen von Niob und Iridium nicht durchgeführt werden. Für die ermittelte Atomverteilung sind mehrere Ladungsverteilungen auf den drei Punktlagen denkbar; als Beispiele seien genannt:  $\text{Nb}^{4+}/\text{Ir}^{4+}-\text{Ir}(1)^{4+}-\text{Ir}(2)^{4+}$ ;  $\text{Nb}^{5+}/\text{Ir}^{5+}-\text{Ir}(1)^{3+}-\text{Ir}(2)^{4+}$ ;  $\text{Nb}^{5+}/\text{Ir}^{5+}-\text{Ir}(1)^{4+}-\text{Ir}(2)^{3+}/\text{Ir}(2)^{4+}$ . Berechnungen des Coulombanteils der Gitterenergie nach dem MAPLE-Konzept [21, 22] zeigen, daß die dritte Variante die ausgewogensten Werte ergibt [18]. Eine weitere Aufspaltung der Oxidationsstufen ergibt keine signifikanten Veränderungen der MAPLE-Werte. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Untersuchungen an  $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{NbO}_{12}$  und  $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{TaO}_{12}$  [23]. Beide Oxoruthenate kristallisieren ebenfalls als 12R-Stapelvariante mit der Sequenz  $(hhcc)_3$ . Die Auswertung von  $^{99}\text{Ru}$ -Mössbauer-Spektren bewies das gleichzeitige Vorliegen von  $\text{Ru}^{3+}$ - und  $\text{Ru}^{4+}$ -Ionen neben Niob bzw. Tantal in der Oxidationsstufe 5+.

Mit  $\text{Ba}_{12}\text{Ir}_{9,6}\text{Nb}_{2,4}\text{O}_{36}$  ist es gelungen, ein zweites Beispiel der Bariomoxoirdate mit 12R-Perowskitstruktur zu präparieren. Bisher ist nur die Verbindung  $\text{BaIr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  [1] durch Untersuchungen an mikrokristallinem Material bekannt, in der allerdings die Oktaedertripel im Gegensatz zu  $\text{Ba}_{12}\text{Ir}_{9,6}\text{Nb}_{2,4}\text{O}_{36}$  total statistisch mit  $\text{Ir}^{5+}$ - und  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen besetzt sind. Die verknüpfenden Einzeloktaeder enthalten in  $\text{BaIr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  nur  $\text{Co}^{3+}$ ; in der hier untersuchten Substanz  $\text{Ba}_{12}\text{Ir}_{9,6}\text{Nb}_{2,4}\text{O}_{36}$  sind diese mit  $\text{Nb}^{5+}$ - und  $\text{Ir}^{5+}$  besetzt. Aufgrund der großen kristallchemischen Ähnlichkeit zwischen Iridium und Ruthenium sei abschließend auch  $\text{Ba}_4\text{ZrRu}_3\text{O}_{12}$  erwähnt. In diesem Fall konnte aber die Verteilung der  $\text{Ru}^{4+}$  und  $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen mit Hilfe der Neutronenbeugung nicht ermittelt werden [24].

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage CRVAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [25, 26] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55407, des Autors und Zeitschriftentitels angefordert werden.

## Dank

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

## Literatur

- 1 H. U. Schaller, S. Kemmler-Sack und A. Ehmman, *J. Less-Common Met.*, 97 (1984) 299.
- 2 F. Rodi und D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 336 (1965) 17.
- 3 P. C. Donohue, L. Katz und R. Ward, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 339.

- 4 W. D. Komer und D. J. Machin, *J. Less-Common Met.*, 61 (1978) 91.
- 5 B. L. Chamberland und S. Silvermann, *J. Less-Common Met.*, 65 (1979) 41.
- 6 P. L. Gai, A. J. Jacobsen und C. V. R. Rao, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 480.
- 7 T. Siegrist und B. L. Chamberland, *J. Less-Common Met.*, 170 (1991) 93.
- 8 Ch. Lang und Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.*, 120 (1989) 705.
- 9 J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 592 (1991) 79.
- 10 A. W. Sleight, *Mater. Res. Bull.*, 9 (1974) 1177.
- 11 Ch. Lang und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 574 (1989) 169.
- 12 Ch. Lang und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 580 (1990) 71.
- 13 Ch. Lang und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, 161 (1990) 1.
- 14 Ch. Lang und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, 157 (1990) 301.
- 15 Ch. Lang und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 568 (1989) 29.
- 16 M. Neubacher und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 586 (1990) 87.
- 17 M. Neubacher und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 18 J. Wilkens, *Dissertation*, Universität Kiel, 1991.
- 19 G. M. Sheldrick, *SHELX-Program for Crystal Structure Determination*, Version 1.1.1976, University of Cambridge, 1976.
- 20 S. Kemmler-Sack und M. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 480 (1981) 171.
- 21 R. Hoppe, *Adv. Fluorine Chem.*, 6 (1970) 387.
- 22 R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 52.
- 23 R. Greatrex und N. N. Greenwood, *J. Solid State Chem.*, 31 (1980) 281.
- 24 C. H. De Vreugd, H. W. Zandbergen und D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr. C*, 40 (1984) 1987.
- 25 C. K. Johnson, *Report ORNL-3794*, 1965 (Oak Ridge National Laboratory, TN).
- 26 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.