

## Das erste Caesium-haltige Oxoiridat(IV): $\text{Cs}_2\text{Na}_2[\text{IrO}_4]$ mit quadratisch-planarer Baugruppe $[\text{IrO}_4]^{4-}$ \*†

Klaus Mader und Rudolf Hoppe

Institut für Anorganische und Analytische Chemie I, Justus Liebig Universität,  
Henrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen (FRG)

(Eingegangen am 28. Juni 1991)

### Abstract

Dark red cuboid single crystals of  $\text{Cs}_2\text{Na}_2[\text{IrO}_4]$  have been prepared for the first time by heating well-ground mixtures of  $\text{CsO}_{0.52}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  and iridium powder in the molar proportions 3.52:1.30:1.00:1.00 (Ag-bomb; 760 °C; 46 days). The crystals are monoclinic; space group  $C2/m$ ;  $a = 1192.49(14)$  pm,  $b = 590.82(6)$  pm;  $c = 960.37(12)$  pm;  $\beta = 104.27(1)^\circ$ ;  $Z = 4$ . Data refinement gave  $R = 4.32\%$ ;  $R_w = 4.14\%$  (1056 independent  $I_0(hkl)$  out of 7710 measured; four-circle diffractometer Siemens AED 2; Mo  $K\alpha$ ).  ${}^2_2[\text{Na}(1)_2\text{Na}(2)_2\text{Ir}(2)\text{O}_8]^{8-}$  layers are characteristic of  $\text{Cs}_2\text{Na}_2[\text{IrO}_4]$ . Effective coordination numbers ECoN, mean fictive ionic radii MEFIR and the Madelung part of the lattice energy MAPLE, as well as the charge distribution and bond strength are calculated and discussed.

### Zusammenfassung

Erstmals wurden dunkelrote, quaderförmige Einkristalle von  $\text{Cs}_2\text{Na}_2[\text{IrO}_4]$  durch Tempern inniger Gemenge von  $\text{CsO}_{0.52}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  und Iridiumpulver im molaren Verhältnis 3,52:1,30:1,00:1,00 (Ag-Bombe; 760 °C; 46 d) erhalten; monoklin; Raumgruppe  $C2/m$  mit  $a = 1192,49(14)$  pm;  $b = 590,82(6)$  pm;  $c = 960,37(12)$  pm;  $\beta = 104,27(1)^\circ$ ;  $Z = 4$ . Die Verfeinerung der Daten (1056 symmetrieunabhängige  $I_0(hkl)$  aus 7710 gemessenen) endete bei  $R = 4,32\%$ ,  $R_w = 4,14\%$  (Siemens AED 2 Vierkreisdiffraktometer; Mo  $K\alpha$ ).

Charakteristisch für  $\text{Cs}_2\text{Na}_2[\text{IrO}_4]$  sind Schichten  ${}^2_2[\text{Na}(1)_2\text{Na}(2)_2\text{Ir}(2)\text{O}_8]^{8-}$ . Effektive Koordinationszahlen ECoN, Mittlere Fiktive Ionenradien MEFIR und der Madelunganteil der Gitterenergie MAPLE, sowie die Ladungsverteilung und Bindungsstärke werden berechnet und diskutiert.

### 1. Einleitung

Die kürzlich erhaltenen Oxoiridate(IV)  $\text{K}_4[\text{IrO}_4]$  [1],  $\text{K}_2\text{Rb}_2[\text{IrO}_4]$  und  $\text{Rb}_4[\text{IrO}_4]$  [2] weisen planare Anionen  $[\text{IrO}_4]^{4-}$  auf. Das überrascht, denn  $\text{Ir}^{4+}$  (gas) hat im Grundzustand die Elektronenkonfiguration  $(\text{Xe})5d^5$ . Es kommt hinzu, daß magnetochemisch weder high- noch low-spin beobachtet wurde. Warum liegen keine Tetraeder vor? Warum treten keine Aggregationen, z.B. gemäß  $[\text{IrO}_3\text{O}_{2/2}]$  oder  $[\text{IrO}_2\text{O}_{4/2}]$ , auf? Sind es die "vielen großen" Kationen? Wir versuchen, zur Beantwortung solcher Fragen

\*Herrn Professor W. Bronger und Herrn Professor Ch. J. Raub zu ihren 60. Geburtstagen gewidmet.

†Teil der geplanten Dissertation K. Mader, Gießen.

- (i) Oxide wie  $\text{Li}_4[\text{IrO}_4]$  bzw.  $\text{Na}_4[\text{IrO}_4]$  darzustellen, bislang ohne Erfolg;
  - (ii) Derivate zu synthetisieren, z.B.  $\text{Cs}_2\text{Na}_2[\text{IrO}_4]$  oder  $\text{K}_2\text{Na}_2[\text{IrO}_4]$ .
- Hier liegen erste Ergebnisse vor.

## 2. Experimentelles

### 2.1. Ausgangsmaterial; Darstellung der Einkristalle

Verwendet wurden  $\text{IrO}_2$ , dargestellt durch Oxydation von  $\text{IrCl}_3$  (Degussa; 64,3% Iridium) im Sauerstoffstrom bei 560 °C im Korundschiffchen,  $\text{CsO}_{0,52}$ , das durch gezielte Oxydation von metallischem Caesium, nach Hackspill [3] durch Reduktion von  $\text{CsCl}$  (Riedel de Haën; 99.6%ig) mit Magnesium (gekörnt; Merck p.a.; 99.5%ig), nach Klemm und Wahl [4] erhalten wurde, sowie  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (Merck p.a.) und Iridium Pulver (Degussa).

Innige Gemenge der Ausgangsstoffe wurden im Verhältnis  $\text{CsO}_{0,52}:\text{Na}_2\text{O}_2:\text{IrO}_2:\text{Ir} = 3,52:1,30:1,00:1,00$  in ein Ag-Bömbchen unter Argon abgefüllt, und dieses, ebenfalls unter Argon, in Quarz eingeschmolzen. Es wurde schnell auf 400 °C, danach langsam auf 760 °C erhitzt und 46 Tage getempert. Dann wurde langsam abgeheizt.

### 2.2. Eigenschaften von $\text{Cs}_2\text{Na}_2[\text{IrO}_4]$

Wir erhielten so eine schwarze, kristalline Probe, deren kristalline Teile im Auflicht bläulich schimmern. Zerrieben sieht die Probe rotbraun aus. Sie enthält quaderförmige Einkristalle von  $\text{Cs}_2\text{Na}_2[\text{IrO}_4]$  von guter Qualität.

Mit Wasser erfolgt sofortige Reaktion, es bildet sich – wie schon von Umland beschrieben [5] – eine intensiv dunkelblaue Lösung. Die Kristalle sind gegenüber Hydrolyse empfindlich und mußten unter mit Natriumdraht getrockneten Paraffin ausgesucht werden.

### 2.3. Bestimmung von Metrik und Raumgruppe

Eine Guinier–Simon Aufnahme (Cu  $K\alpha$  Strahlung) der Substanz ließ sich bis auf einige sehr schwache Reflexe monoklin indizieren:  $a = 1192,49(14)$  pm;  $b = 590,83(6)$  pm;  $c = 960,37(12)$  pm;  $\beta = 104,27(1)^\circ$ ;  $Z = 4$ ; vgl. Tabelle 1.

Es wurden mehrere wie oben beschrieben präparierte Kristalle durch "Anschwenken" im Röntgenstrahl auf ihre Güte hin untersucht. Von dem vermeintlich Besten wurden Drehkristall- (um  $[010]$ ), Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ( $h0l$ ,  $h1l$ ,  $hk0$ ,  $hk1$ ,  $0kl$ ,  $1kl$ ) angefertigt (Mo  $K\alpha$ ), wobei als Bedingung für erlaubte Reflexe  $hkl$  mit  $h + k = 2n$  gefunden wurde. Das verweist auf die Raumgruppen  $C2$  (Nr. 5, azentrisch),  $Cm$  (Nr. 8, azentrisch) und  $C2/m$  (Nr. 12, zentrisch); die Strukturaufklärung bestätigte die Letztgenannte.

## 3. Strukturaufklärung

Mit dem Vierkreisdiffraktometer AED 2 von Siemens wurden 1056 symmetrieunabhängige Reflexe (aus 7710 gemessenen gemittelt) gesammelt; Absorption wurde über DIFABS [7] korrigiert, vgl. Tabelle 2.

TABELLE 1

Cs<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>[IrO<sub>4</sub>]: Indizierung einer Guinier–Simon Pulveraufnahme<sup>a</sup>

<i>h k l</i>	10 <sup>3</sup> sin θ <sub>0</sub>	10 <sup>3</sup> sin θ <sub>c</sub>	<i>I</i> <sub>0</sub>	<i>I</i> <sub>c</sub>
1 1 0	21,45	21,44	1	134,0
1 1 -1	25,66	25,57	2	256,2
1 1 1	31,06	31,01	3	360,3
2 0 -2	34,39	34,29	1	144,4
1 1 -2	43,47	43,40	2	178,3
3 1 -1	55,67	55,67	3	542,7
2 0 2	55,99	56,04	3	413,2
3 1 0	57,06	56,97	3	467,7
0 2 0	68,01	67,99	9	708,9
3 1 -2				
3 1 1	72,06	71,98	4	332,4
1 1 -3	74,96	74,92	10	1000,0

<sup>a</sup>Cu Kα Strahlung mit λ = 154,178 pm; interner Standard: α-Quarz mit a = 491,26 pm und c = 540,43 pm. Berücksichtigt werden hier nur Reflexe mit *I*<sub>c</sub> > 100. Weitere Daten, insbesondere auch bzgl. der Zusatzreflexe, siehe Mader und Hoppe [6].

Durch Anwendung "direkter Methoden" [8] erhielt man die Lagen von Cs<sup>+</sup> und Ir<sup>4+</sup>. Die Differenzfouriersynthese lieferte dann die Parameter von O<sup>2-</sup> und Na<sup>+</sup>. Verfeinert wurde nach der "least square method" unter Berücksichtigung aller 1056 *I*<sub>0</sub>(*hkl*). Die endgültigen Parameter mit "anisotropen" Temperaturfaktoren gibt Tabelle 3. Schließlich war *R* = 4,32% und *R*<sub>w</sub> = 4,14%.

#### 4. Kristallstrukturbeschreibung

Dem Aufbau liegt das Zweifache der Bruttozusammensetzung gemäß Cs(1)<sub>2</sub>Cs(2)<sub>2</sub>Na(1)<sub>2</sub>Na(2)<sub>2</sub>[Ir(1)O(2)<sub>2</sub>O(3)<sub>2</sub>][Ir(2)O(1)<sub>4</sub>] zugrunde.

Es handelt sich um einen bisher unbekanntem Strukturtyp, der neben quadratisch planar koordiniertem Ir<sup>4+</sup> als wesentliches Merkmal gewellte Schichten der Zusammensetzung [Na<sub>4</sub>Ir(2)O<sub>8</sub>]<sup>8-</sup> aufweist. Die Motive der gegenseitigen Zuordnung mit den Koordinationszahlen (CN) gibt Tabelle 4.

Das Molvolumen von Cs<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>[IrO<sub>4</sub>] beträgt 98,7 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>, was sehr gut mit dem aus den binären Oxiden berechneten übereinstimmt. Durch Subtraktion der Molvolumina der Alkalioxide folgt hieraus das Molvolumen von IrO<sub>2</sub>, so erhält man 21,0 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>. Werte, die analog aus anderen Oxoiridaten(IV) der Alkalimetalle [1, 2, 9] erhalten wurden, zeigen Varianz zwischen 17,4 und 22,8 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

##### 4.1. Primärstruktur

Ir<sup>4+</sup> ist quadratisch planar von O<sup>2-</sup> umgeben. Das Kationenpolyeder CP(Ir(1)) wird (leicht verzerrt) von O(2) und O(3), das CP(Ir(2)) regulär nur von O(1) aufgespannt.

TABELLE 2

Cs<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>[IrO<sub>4</sub>]: Kristallographische Daten

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/m (Nr. 12)
Gitterkonstanten	a = 1192,49(14)
Guinier-Daten (pm)	b = 590,82(6)
	c = 960,37(12)
	β = 104,27(1)°
Dichte (röntgenographisch, g cm <sup>-3</sup> )	5,75
Zahl der Formeleinheiten pro EZ	4
Molvolumen (röntgenographisch, cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	98,7
Molvolumen (Summe der Ausgangsoxide, cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	96,9
Kristallform, -farbe	Quaderförmig, dunkelrot
F(000)	932
Linearer Absorptionskoeffizient μ	298,47 (Mo Kα, cm <sup>-1</sup> )
Diffraktometer	Vierkreis Siemens AED 2
Strahlung	Mo Kα (λ = 71,069 pm)
Monochromator	Graphit
Korrekturen	Polarisations- und Lorentz-korrektur, DIFABS
Meßbereich	3° ≤ θ ≤ 30°
Abtastung	ω-scan, Profil-Fit-Methode
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1056 (aus 7710 gemessenen); alle verwendet
Lösungsverfahren	Direkte Methoden, Diff.- Fouriersynthese
Parameterverfeinerung	“Full matrix”, least squares, “anisotrope” Temperaturfaktoren
Anzahl freier Parameter	54
$R = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$	0,0432
$R = \frac{\sum w^{1/2}   F_o  -  F_c  }{\sum w^{1/2}  F_o }$	0,0414
Wichtungsfaktor	w = 1,000/σ <sup>2</sup> (F)

Das CP(Cs(1)<sup>+</sup>), aus sieben O<sup>2-</sup> gebildet, ist äußerst unregelmäßig. Es läßt sich durch eine rechteckige Grundfläche (4 O(1)) mit einem Dreieck O(3)–O(3)–O(2) als Deckfläche beschreiben. Cs(1)<sup>+</sup> sitzt jedoch nicht in der Mitte dieser Anordnung. Wegen seiner ausgelenkten Position liegt ein nach einer Seite “offenes” Polyeder vor. Auch CP (Cs(2)<sup>+</sup>) ist eine solch “offenes” Polyeder, das man von einem sehr stark verzerrten trigonalen Prisma ableiten kann.

CP(Na(1)<sup>+</sup>) entspricht einer tetragonalen Pyramide, deren Basis vier O(1) und deren Spitze ein O(3) bildet. Das Polyeder ist deutlich verzerrt. CP(Na(2)<sup>+</sup>) entspricht einem leicht verzerrten trigonalen Prisma, das von vier O(1) und je einem O(2) und O(3) aufgespannt wird. Abstände  $d(M^{x+}-O^{2-})$  bzw.  $d(O^{2-}-O^{2-})$  sowie Winkel O<sup>2-</sup>–M<sup>x+</sup>–O<sup>2-</sup> der Polyeder gibt Abb. 1.

TABELLE 3  
 $\text{Cs}_2\text{Na}_2[\text{IrO}_4]$ : Lageparameter<sup>a</sup> ( $\times 10^4$ ) und "anisotrope" Temperaturfaktoren<sup>b</sup> ( $\text{pm}^2$ )

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ir(1)	0	0	0	111(3)	81(4)	54(4)	0	22(3)	0
Ir(2)	0	5000	5000	92(3)	49(3)	65(4)	0	38(2)	0
Cs(1)	3271(1)	0	7593(1)	237(5)	198(5)	164(5)	0	84(4)	0
Cs(2)	3362(1)	0	1371(1)	194(4)	198(5)	140(5)	0	39(4)	0
Na(1)	2165(6)	0	4258(8)	99(25)	188(33)	119(32)	0	-15(22)	0
Na(2)	9741(6)	0	3409(8)	188(29)	206(35)	142(35)	0	55(25)	0
O(1)	1170(6)	7282(14)	5314(10)	122(31)	96(36)	257(47)	-3(25)	84(30)	11(34)
O(2)	1236(11)	0	9061(15)	204(54)	429(87)	105(59)	0	88(84)	0
O(3)	8960(10)	0	8111(14)	164(48)	299(71)	68(54)	0	16(41)	0

<sup>a</sup>Standardabweichungen in Klammern.

<sup>b</sup>Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:

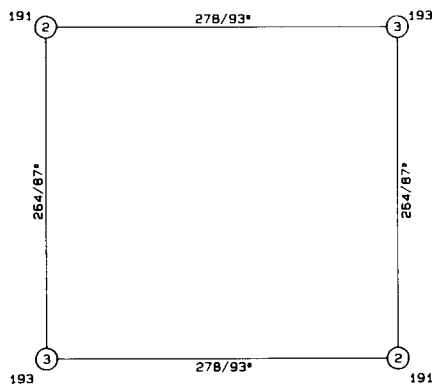
$$\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + U_{33}l^2(c^*)^2 + 2U_{23}kib^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*]\}.$$

TABELLE 4

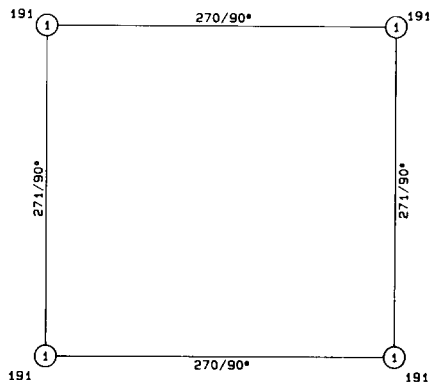
Cs<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>[IrO<sub>4</sub>]: Motive der gegenseitigen Zuordnung, Effektive Koordinationszahlen, ECoN, Mittlere Fiktive Ionenradien, MEFIR<sup>a</sup> (Abstände in pm)

	4 × O(1)	2 × O(2)	2 × O(3)	CN	ECoN <sup>b</sup>	MEFIR <sup>b</sup>	ECoN <sup>c</sup>	ECoN <sup>d</sup>
1 × Ir(1)		2/1 190,8	2/1 192,9	4	4,0	51,7	10,4	4,0
1 × Ir(2)	4/1 191,0			4	4,0	50,9	4,1	4,0
2 × Cs(1)	2/1 + 2/1 330,8 331,3	1/1 309,2	2/2 307,4	7	6,7	178,8	7,4	11,8
2 × Cs(2)	2/1 337,5	1/2 + 2/2 292,9 303,8	1/1 293,1	6	5,3	164,2	6,2	9,4
2 × Na(1)	2/1 + 2/1 235,1 236,8		1/1 233,9	5	5,0	95,5	4,3	6,1
2 × Na(2)	2/1 + 2/1 243,3 270,0	1/1 237,1	1/1 237,6	4 + 2	5,4	105,1	6,5	5,7
C.N.	8	6	6					
ECoN <sup>e</sup>	7,6	6,0	5,9					
MEFIR <sup>e</sup>	143,5	137,4	136,5					
ECoN <sup>f</sup>	10,4	7,9	8,0					

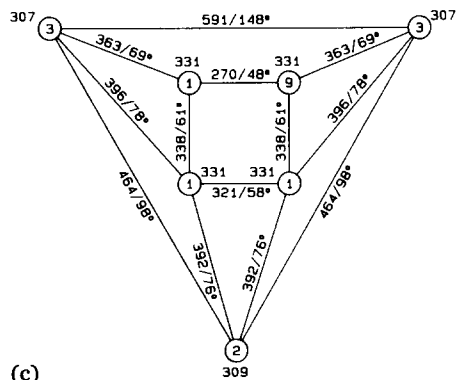
<sup>a</sup>Startwert der Ionenradien: Standardwert  $R(O^{2-}) = 140,0$  pm; daraus über die nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitel  $d(\text{Kation}-O)$ :  $R(\text{Ir}(1)^{4+}) = 51,71$  pm;  $R(\text{Ir}(2)^{4+}) = 50,90$  pm;  $R(\text{Cs}(1)^+) = 178,78$  pm;  $R(\text{Cs}(2)^+) = 164,10$  pm;  $R(\text{Na}(1)^+) = 95,41$  pm;  $R(\text{Na}(2)^+) = 105,08$  pm.  
<sup>b</sup>Kat/ΣO; <sup>c</sup>Kat/ΣKat; <sup>d</sup>Kat/ΣKat + O; <sup>e</sup>O/ΣKat; <sup>f</sup>O/ΣKat + O.



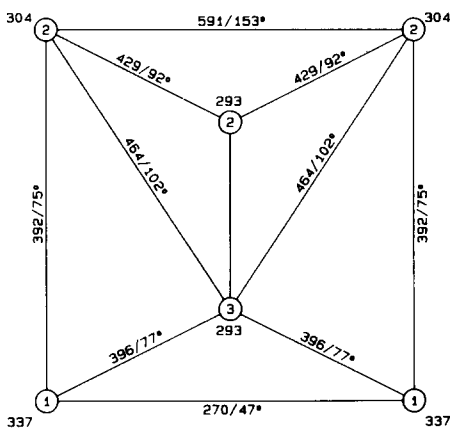
(a)



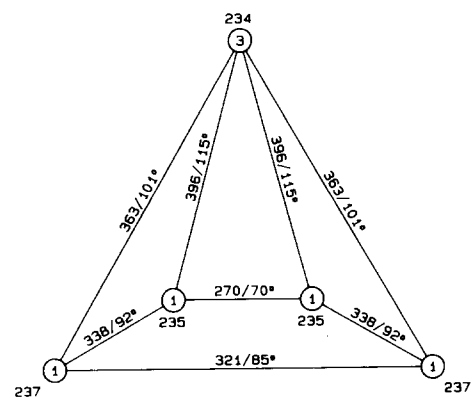
(b)



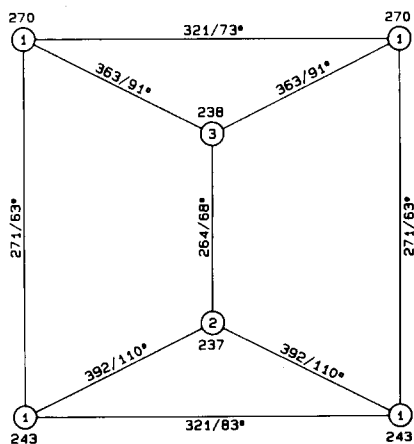
(c)



(d)



(e)



(f)

Abb. 1. Schlegelprojektionen der Kationenpolyeder: eingetragen sind Abstände  $d(M^{x+}-O^{2-})$  und  $d(O^{2-}-O^{2-})$  sowie Valenzwinkel  $O^{2-}-M^{x+}-O^{2-}$ ; (a) CP(Ir(1)); (b) CP(Ir(2)); (c) CP(Cs(1)); (d) CP(Cs(2)); (e) CP(Na(1)); (f) CP(Na(2)).

#### 4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur

Die quadratischen  $[\text{IrO}_4]$ -Baupruppen sind voneinander "isoliert". Die Anordnung der Gruppen in der Elementarzelle gibt Abb. 2. Die Polyeder  $[\text{Ir}(1)\text{O}(2)_2\text{O}(3)_2]$  sind exakt parallel (010) ausgerichtet, die  $[\text{Ir}(2)\text{O}(1)_4]$ -Gruppen sind gegenüber (001) ein wenig gekippt.

Die  $\text{CP}(\text{Na}(1)^+)$  werden untereinander über gegenüberliegende Kanten der Basisfläche längs [010] zu Strängen  $\frac{1}{2}[\text{Na}(1)_2\text{O}(1)_4\text{O}(3)_2]^{10-}$  verbrückt, wobei die Spitzen (O(3)) alternierend angeordnet sind (Abb. 3).

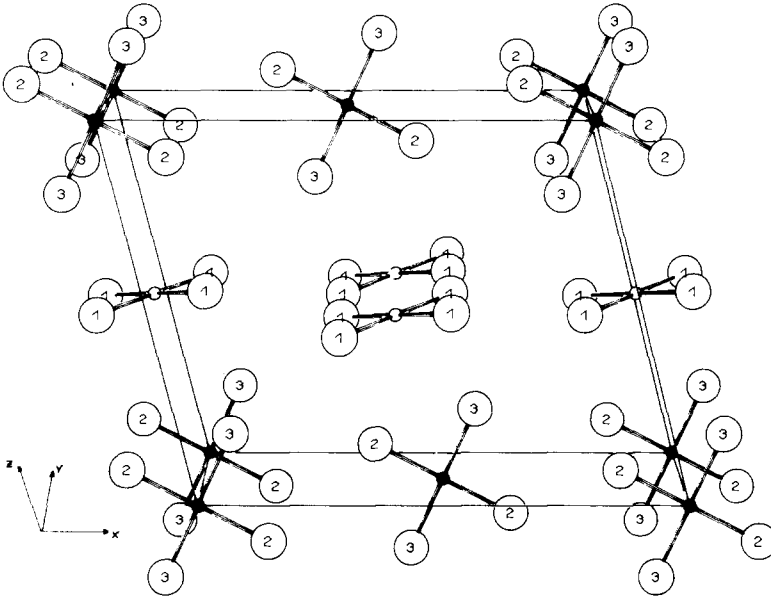


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Anordnung der  $[\text{IrO}_4]^{4-}$  Gruppen in der Elementarzelle: gefüllte kleine Kreise, Ir(1); offene kleine Kreise, Ir(2); nummerierte große Kreise, O(1) etc.

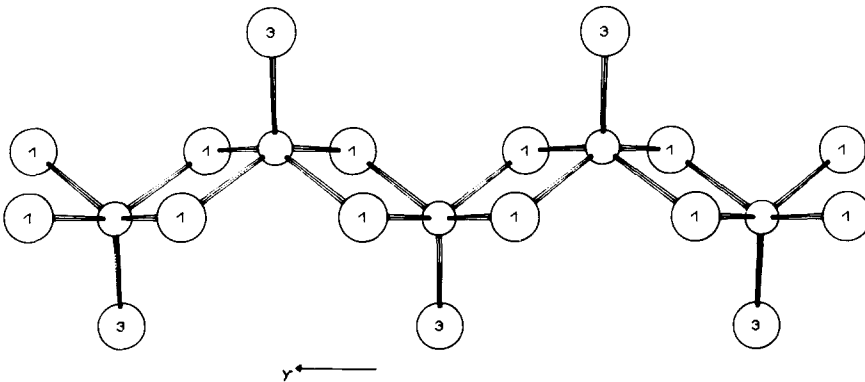


Abb. 3. Seitliche Ansicht eines Stranges  $\frac{1}{2}[\text{Na}(1)\text{O}(1)_4\text{O}(3)_2]$ : offene Kreise, Na(1); nummerierte Kreise, O(1) etc.



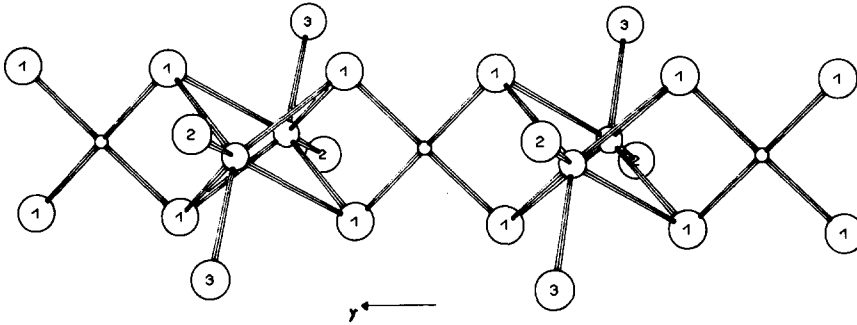


Abb. 4. Aufsicht auf einen Strang  $\frac{1}{2}[\text{Na}(2)_2\text{Ir}(2)\text{O}(1)_4\text{O}(2)_2\text{O}(3)_2]$ : kleine Kreise, Ir(2); große offene Kreise, Na(2); große nummerierte Kreise, O(1) etc.

Zwei  $\text{CP}(\text{Na}(2)^+)$  bilden, durch Verknüpfung über die quadratische Grundfläche (O(1)) der trigonalen Prismen, Doppeldomen  $[\text{Na}(2)_2\text{O}(1)_4\text{O}(2)_2\text{O}(3)_2]$ . Diese sind von ihresgleichen "isoliert", werden aber durch Ir(2) so verbrückt, daß gegenüberliegende Kanten dessen CP aufspannen. Die dabei gebildeten Stränge  $\frac{1}{2}[\text{Na}(2)_2\text{Ir}(2)\text{O}_8]$  sind in Richtung [010] angeordnet. Diese bilden mit den  $\frac{1}{2}[\text{Na}(1)_2\text{O}_6]$ -Strängen parallel [100] ein gewelltes Netz  $\frac{2}{2}[\text{Na}(1)_2\text{Na}(2)_2\text{Ir}(2)\text{O}_8]^{8-}$  (Abb. 4). Gleiche Stränge sind dabei gegeneinander in  $y$ -Richtung um  $1/2$  versetzt. Durch  $\text{Ir}(1)^{4+}$  werden diese leicht gewellten Schichten längs [001] über O(2) und O(3) der Doppeldomen  $[\text{Na}(2)_2\text{O}_8]$  beidseitig zu einem dreidimensionalen Gerüst  $\frac{3}{2}[\text{Ir}(1)\text{Na}(1)_2\text{Na}(2)_2\text{Ir}(2)\text{O}_8]^{4-}$  verknüpft.

$\text{Cs}^+$  besetzt alle Lücken dieses Raumnetzes; siehe Abb. 5.

## 5. Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) [10]

Tabelle 5 gibt  $\text{MAPLE}(\text{Cs}_2\text{Na}_2[\text{IrO}_4])$  mit den Einzelbeiträgen. Ein Vergleich mit MAPLE für  $\text{Cs}_2\text{Na}_2[\text{IrO}_4]$ , das aus den Oxiden berechnet wurde, zeigt eine deutliche Abweichung von  $-3,6\%$ . Ähnlich starke Abweichungen wurden auch bei anderen Oxoiridaten(IV) beobachtet. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann nicht gegeben werden. Allerdings ist der Vergleich mit  $\text{MAPLE}(\text{IrO}_2)$  mit Unsicherheiten behaftet, da dort der  $x$ -Parameter von  $\text{O}^{2-}$  bisher nur aus Pulverdaten bestimmt wurde. Das ist angesichts der starken Dominanz von  $\text{Ir}^{4+}$  bei der Berechnung der Intensitäten äußerst problematisch.

Nach  $\text{MAPLE}(\text{IrO}_2) = \text{MAPLE}(\text{A}_2\text{A}'_2[\text{IrO}_4]) - \text{MAPLE}(\text{A}_2\text{O}) - \text{MAPLE}(\text{A}'_2\text{O})$ , mit A, A' = Alkalimetall, erhält man MAPLE Werte für  $\text{IrO}_2$  aus den polynären Verbindungen. Ein Vergleich der so erhaltenen Werte, siehe Tabelle 6, zeigt bis auf  $\text{Li}_3\text{IrO}_6$  und  $\text{CaIrO}_3$  gute interne Übereinstimmung. Die Bestimmung der Positionen von so schwach streuenden Partnern wie  $\text{Li}^+$  neben sehr starken wie  $\text{Ir}^{4+}$  durch Röntgenbeugungsmethoden ist recht problematisch. Das mag ein Grund für die mangelhafte Übereinstimmung bei  $\text{Li}_3\text{IrO}_6$  sein, zumal bei der Strukturaufklärung eine der  $\text{Li}^+$ -Positionen nur "isotrop"

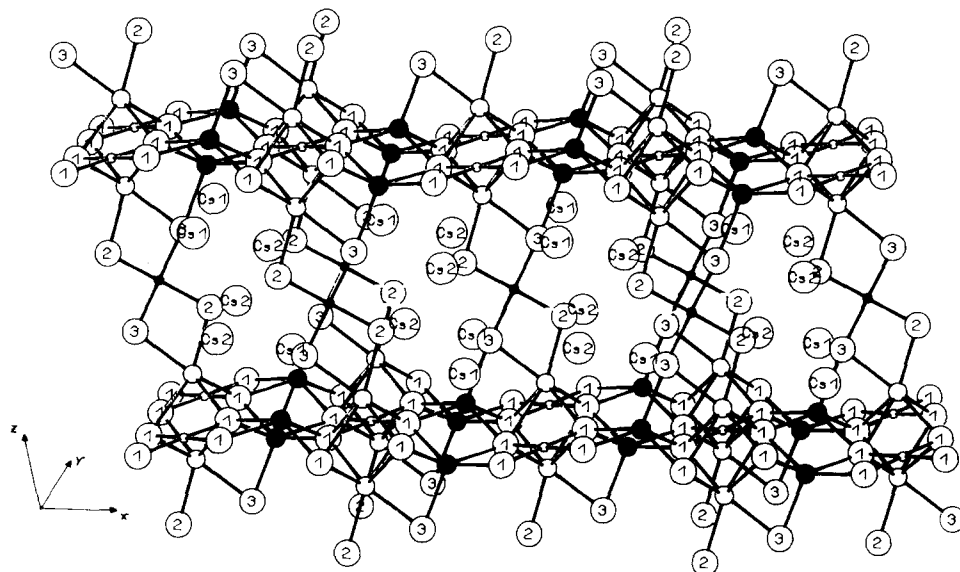


Abb. 5. Perspektivische Darstellung der Verknüpfung zweier Schichten  ${}^2_8[\text{Na}(1)_2\text{Na}(2)_2\text{Ir}(2)\text{O}_8]^{8-}$  durch  $\text{Ir}(1)^{4+}$  und der Anordnung der  $\text{Cs}^+$ ; gefüllte kleine Kreise,  $\text{Ir}(1)$ ; offene kleine Kreise,  $\text{Ir}(2)$ ; gefüllte größere Kreise,  $\text{Na}(1)$ ; offene größere Kreise,  $\text{Na}(2)$ ; nummerierte Kreise,  $\text{O}(1)$  etc.

TABELLE 5

$\text{Cs}_2\text{Na}_2[\text{IrO}_4]$ : MAPLE in  $\text{kcal mol}^{-1}$

	MAPLE <sub>bin</sub>	MAPLE <sub>quat</sub>	*MAPLE <sup>a</sup>	<sup>1</sup> MAPLE' <sup>a</sup>
$\frac{1}{2} \times \text{Ir}(1)$	2050,4	1808,5	113,0	215,7
$\frac{1}{2} \times \text{Ir}(2)$	2050,4	1899,9	118,7	226,6
$1 \times \text{Cs}(1)$	103,7	92,0	92,0	175,5
$1 \times \text{Cs}(2)$	103,7	83,4	83,4	159,2
$1 \times \text{Na}(1)$	121,7	188,8	188,8	360,2
$1 \times \text{Na}(2)$	121,7	163,6	163,6	312,2
$2 \times \text{O}(1)$	585,5 <sup>b</sup>	454,8	113,7	217,0
$1 \times \text{O}(2)$	452,3 <sup>c</sup>	506,5	126,6	241,6
$1 \times \text{O}(3)$	324,4 <sup>d</sup>	494,4	123,6	235,8
$\Sigma$	4449	4293	$\delta = -156 = -3.6\%$	

<sup>a</sup>\*MAPLE = MAPLE/ $q^2$ ; <sup>1</sup>MAPLE = MAPLE/ $q^2 \times$  kürzester Abstand.

<sup>b</sup>Aus  $\text{IrO}_2$ ; <sup>c</sup>aus  $\text{Na}_2\text{O}$ ; <sup>d</sup>aus  $\text{Cs}_2\text{O}$ .

verfeinert werden konnte. Die Kristallstrukturen von  $\text{CaIrO}_3$  und  $\text{Ca}_2\text{IrO}_4$  wurden nicht mit Hilfe moderner Vierkreisdiffraktometerdaten aufgeklärt. Berücksichtigt man dies, so kann die interne Übereinstimmung der so erhaltenen Werte für MAPLE( $\text{IrO}_2$ ) als recht gut bezeichnet werden.

Bei Betrachtung der Einzelbeiträge zu MAPLE( $\text{Cs}_2\text{Na}_2[\text{IrO}_4]$ ) fällt die Differenz zwischen MAPLE( $\text{Ir}(1)^{4+}$ ) und MAPLE( $\text{Ir}(2)^{4+}$ ), die mit 91,4 kcal

TABELLE 6

MAPLE[IrO<sub>2</sub>] aus Oxoidaten(IV) in kcal mol<sup>-1</sup>

Verbindung	MAPLE*(IrO <sub>2</sub> )		MEFIR(Ir <sup>4+</sup> )	Zitat
<i>CN(Ir) = 4</i>				
K <sub>4</sub> IrO <sub>4</sub>	3084	Mittel = 3077	51	1
K <sub>2</sub> Rb <sub>2</sub> IrO <sub>4</sub>	3059		53	2
Rb <sub>4</sub> IrO <sub>4</sub>	3087		52	2
Cs <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> IrO <sub>4</sub>	3065		52/51	6
<i>CN(Ir) = 6</i>				
Li <sub>2</sub> IrO <sub>3</sub>	3078		63	2
Li <sub>8</sub> IrO <sub>6</sub>	3219		60	9
CaIrO <sub>3</sub>	3162		61	11
Ca <sub>2</sub> IrO <sub>4</sub>	3100		60	12
IrO <sub>2</sub>	3222		58	13

TABELLE 7

Cs<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>[IrO<sub>4</sub>]: Ladungsverteilung<sup>a</sup> [14] sowie Bindungsstärke V<sup>b</sup>

	4 × O(1)	2 × O(2)	2 × O(3)	ΣQ(Kat.)	V
1 × Ir(1)		+2,019 -1,032	+1,943 -0,968	+3,96	4,18
1 × Ir(2)	+4,038 -1,000			+4,04	4,28
2 × Cs(1)	+0,465 -0,230	+0,172 -0,176	+0,365 -0,363	+1,00	0,86
2 × Cs(2)	+0,157 -0,078	+0,600 -0,613	+0,232 -0,231	+0,99	1,02
2 × Na(1)	+0,799 -0,396		+0,209 -0,208	+1,01	1,12
2 × Na(2)	+0,561 -0,278	+0,219 -0,223	+0,222 -0,221	+1,00	0,97
ΣQ(Anion)	-1,98	-2,05	-1,99	σ <sub>Q</sub> = 0,25%	σ <sub>V</sub> = 1,86%

<sup>a</sup>Angegeben sind die Ladungsanteile, z.B. +2,019 (Ir1-O2) bzw. -1,032 (O2-Ir1), deren Summe ΣQ(Kation) bzw. ΣQ(Anion) und Standardabweichungen.

<sup>b</sup>Nach Altermatt und Brown [15].

mol<sup>-1</sup> auffällig groß ist, auf. Dieser Befund läßt sich (stark vereinfacht, vgl. Mader und Hoppe [6] durch die zwei längeren Abstände  $d(\text{Ir}(1)^{4+}-\text{O}(3)^{2-}) = 192,9$  pm erklären.

## 6. Berechnung der Ladungsverteilung

Tabelle 7 gibt die Ladungsverteilung berechnet nach Hoppe *et al.* [14] sowie die Bindungsstärken V nach Altermatt und Brown [15]. Die nach

erstgenanntem Konzept berechneten Ladungen stimmen sehr gut mit den Erwartungswerten überein. Die Bindungsstärken für die Kationen weichen deutlich davon ab. Für Anionen liefert das Konzept von "bond length–bond strength" bekanntlich keine Werte.

## 7. Schlußbemerkung

Mit Versuchen zur Darstellung von Einkristallen weiterer Oxoiridate(IV) sind wir beschäftigt. Insbesondere soll versucht werden,  $K_2Na_2[IrO_4]$  zu synthetisieren, da dort die Frage, ob wie in  $K_2Rb_2[IrO_4]$  eine statistische, oder wie in  $Cs_2Na_2[IrO_4]$  eine geordnete Verteilung der Alkalimetall-Ionen vorliegt, erneut auftritt.

Im Zuge dieser Untersuchungen soll auch eine Überprüfung der Ergebnisse von Kroeschell und Hoppe [2] zum magnetischen Moment von  $Ir^{4+}$  erfolgen. Dabei wollen wir eventuelle Verunreinigungen, die bei einer Pulverprobe immer anwesend sein können, durch Messungen an Proben, die durch Aus-suchen von Einkristallen gewonnen wurden, vermeiden.

## Dank

Die Sammlung der Vierkreisdiffraktometerdaten erfolgte durch Dr. M. Serafin. Rechnungen zur Kristallstrukturaufklärung erfolgten mit dem Großrechner Cyber 860 der Fa. Control Data am Hochschulrechenzentrum der Universität Gießen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln.

## Literatur

- 1 P. Kroeschell und R. Hoppe, *Naturwissenschaften*, 73 (1985) 327.
- 2 P. Kroeschell und R. Hoppe, *Dissertation*, P. Kroeschell, Gießen, 1986.
- 3 L. Hackspill, *C.R. Acad. Sci.*, 141 (1905) 106.
- 4 W. Klemm und K. Wahl, *Z. anorg. allg. Chem.*, 283 (1956) 196.
- 5 W. Urland, *Dissertation*, Gießen, 1971.
- 6 K. Mader und R. Hoppe, Teil der geplanten *Dissertation* K. Mader, Gießen.
- 7 G. Sheldrick, *SHELX-76, Programm zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Göttingen, 1976.
- 8 G. Sheldrick, *SHELX-86, überarbeitete Version von SHELX-76*, Göttingen, 1986.
- 9 P. Kroeschell, R. Wolf und R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*, 536 (1986) 81.
- 10 R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*, 283 (1956) 196; *Angew. Chem.*, 78 (1966) 52; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 95; *Angew. Chem.*, 82 (1970) 25; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 25; *Adv. Fluorine Chem.*, 6 (1970) 387.
- 11 F. Rodi und D. Babel, *Z. anorg. allg. Chem.*, 336 (1965) 17.
- 12 D. Babel, W. Rüdorff und R. Tschöpp, *Z. anorg. allg. Chem.*, 347 (1966) 282.
- 13 D. B. Rogers, R. D. Shannon und A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 841.
- 14 R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H. P. Müller and K. Bernet, *J. Less-Common Met.*, 156 (1989) 105.
- 15 D. Altermatt und J. Brown, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 41 (1985) 244.