

## Über ein neues Oxoiridat(IV): $\text{Ba}_7\text{Ir}_6\text{O}_{19}$

Christoph Lang und Hanskarl Müller-Buschbaum \*

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, D-2300 Kiel,  
Bundesrepublik Deutschland

### About a New Oxoiridat(IV): $\text{Ba}_7\text{Ir}_6\text{O}_{19}$

**Summary.** The so far unknown compound  $\text{Ba}_7\text{Ir}_6\text{O}_{19}$  was prepared by long time solid state reactions using a flux of  $\text{BaCl}_2$ . X-ray single crystal work lead to the space group  $C_{2h}^3-C2/m$ ;  $a = 14.913$ ;  $b = 5.778$ ;  $c = 10.979 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 99.58^\circ$ ;  $Z = 2$ . It crystallizes with a new structure type characterized by three face-shared octahedra. The  $\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ -groups build up a threedimensional network with an incorporated Ba/O-frame.

**Keywords.** Barium; Iridium; Oxygen; Crystal structure.

### Einleitung

Die Kristallchemie der Erdalkalimetall-Oxoiridate zeichnet sich dadurch aus, daß der überwiegende Teil aller bisher bekannt gewordenen Verbindungen zu den Perowskiten zählt. Aufgeführt seien  $\text{SrIrO}_3$  [1—2],  $\text{BaIrO}_3$  [3—8],  $\text{Ba}_3\text{LnIr}_2\text{O}_9$  ( $\text{Ln} = \text{Lanthanoide, Y}$ ) [9, 10],  $\text{Ba}_2\text{InIrO}_6$  [10],  $\text{Ba}_3\text{BIr}_2\text{O}_9$  ( $B = \text{Mg, Co, Ni}$ ) [11, 12],  $\text{Ba}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{IrO}_3$  [13] und  $\text{BaIr}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{O}_3$  [14]. Nur wenige Oxoiridate der Erdalkalimetalle besitzen davon abweichende Kristallstrukturen. Einige bilden die Pyrochlorstruktur:  $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  ( $A = \text{Bi, Pb, Eu, Cd, Ca}$ ) [1, 15—17],  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Struktur:  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  [1, 18] und den Aufbau von  $\text{K}_4\text{CdCl}_6$ :  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  [1].  $\text{Ba}_{0.5}\text{IrO}_3$  ist kein Perowskit, sondern vom  $\text{KSbO}_3$ -Typ [17], verwandt dazu ist  $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$  [19]. Die Ausnahme sind Oxoiridate mit eigenem Bautyp. Hierzu gehören eine hexagonale und orthorhombische Modifikation von  $\text{CaIrO}_3$  [4],  $\text{Ca}_2\text{IrO}_4$  [20] und  $\text{Ba}_5\text{AlIr}_2\text{O}_{11}$  [21]. In weiteren eigenen Experimenten wurde soeben eine neue Verbindung gefunden, die ebenfalls eine neue Kristallstruktur aufweist. Hierüber wird berichtet.

### Ergebnisse und Diskussion

#### *Darstellung und Strukturaufklärung von $\text{Ba}_7\text{Ir}_6\text{O}_{19}$*

Die Erfahrungen an  $\text{Ba}_5\text{AlIr}_2\text{O}_{11}$  [21] zeigten, daß Reaktionen mit  $\text{BaCO}_3$  bzw.  $\text{BaO}$  unter Verwendung von Schmelzmittel ( $\text{BaCl}_2$ ) zur Mitreaktion des Korundtiegels

**Tabelle 1.** Parameter für Ba<sub>7</sub>Ir<sub>6</sub>O<sub>19</sub> mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe C<sub>2h</sub><sup>3</sup>—C2/m sind die nachfolgenden Punktlagen besetzt

	Lage	x	y	z	B[Å <sup>2</sup> ]
IrI	(4i)	0.0239 (5)	0.0	0.3265 (12)	0.4 (1)
IrII	(4i)	0.3642 (5)	0.0	0.2193 (10)	0.2 (1)
IrIII	(4i)	0.1829 (6)	0.0	0.2682 (13)	0.3 (1)
BaI	(4i)	0.7989 (8)	0.0	0.4075 (15)	0.4 (2)
BaII	(4i)	0.5738 (8)	0.0	0.1669 (16)	0.3 (2)
BaIII	(4i)	0.8527 (8)	0.0	0.0529 (16)	0.7 (2)
BaIV	(2d)	0.0	0.5	0.5	0.6 (3)
OI	(8j)	0.630 (5)	0.733 (11)	0.395 (11)	0.3 (13)
OII	(8j)	0.248 (4)	0.763 (11)	0.178 (10)	0.2 (12)
OIII	(8j)	0.434 (5)	0.235 (12)	0.294 (12)	0.4 (12)
OIV	(4i)	0.394 (9)	0.0	0.056 (19)	1.1 (21)
OV	(4i)	0.055 (7)	0.0	0.169 (16)	0.4 (20)
OVI	(4i)	0.690 (8)	0.0	0.600 (18)	1.0 (23)
OVII	(2c)	0.0	0.0	0.5	2.1 (44)

Anhang: Kristallographische Daten und Meßbedingungen

Zellparameter [Å]:  $a = 14.913 (11)$ ;  $b = 5.778 (2)$ ;  $c = 10.979 (15)$ ;  $\beta = 99.58 (8)^\circ$ Volumen [Å<sup>3</sup>]: 932.802 $\Theta$ -Bereich: 5—70°Schrittweite (°2 $\Theta$ ): 0.04

Zeit/Schritt (s): 5

Reflexanzahl: 576 ( $F_0 > 6 \sigma F_0$ ); 874 ( $F_0 > 2 \sigma F_0$ )

Freie Parameter: 38

Absorptionskorrektur: DIFABS [31]

Gütefaktoren: ( $F_0 > 6 \sigma F_0$ )  $R = 0.1065$ ;  $R_w = 0.0847$ [ $w = 8.6184/\sigma^2(F_0)$ ]( $F_0 > 2 \sigma F_0$ )  $R = 0.1503$ ;  $R_w = 0.1003$ [ $w = 2.3294/\sigma^2(F_0)$ ][ $F_0 = F_0(1 - 0.0001 \cdot x \cdot F_0^2/\sin \Theta)$ ] $R = \sum [|F_0| - |F_c|]/\sum |F_0|$   $R_w = \sum w^{1/2} [|F_0| - |F_c|]/\sum w^{1/2} |F_0|$ isotroper empirischer Extinktionsparameter  $x$ :  $x = 0.00011 (1)$ 

fürten. Aus diesem Grunde wurde die Darstellung von Ba<sub>7</sub>Ir<sub>6</sub>O<sub>19</sub> in ZrO<sub>2</sub>-Tiegeln durchgeführt. Die Ausgangskomponenten BaCO<sub>3</sub>:Ir = 1 : 1 reagieren in Gegenwart von BaCl<sub>2</sub> an Luft während einer Reaktionszeit von drei Monaten bei 1 000—1 100 °C zu kleinen schwarzen nadelförmigen Einkristallen. Experimente bei höheren Temperaturen (1 300 °C), zur Verkürzung der Reaktionszeiten, führten zur weitgehenden Verflüchtigung von IrO<sub>2</sub>. Der Partialdruck von O<sub>2</sub> über IrO<sub>2</sub> erreicht bereits bei etwa 1 100 °C ein bar [22—24]. Die Verbindungsbildung zu Ba<sub>7</sub>Ir<sub>6</sub>O<sub>19</sub> verhindert oberhalb 1 000 °C den Zerfall des gebildeten Iridiumoxids. Mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenz wurden die isolierten Einkristalle untersucht (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000). Es ist eindeutig nachzuweisen, daß kein ZrO<sub>2</sub> aus dem Tiegelmaterial mitreagiert hat.

**Tabelle 2.** Interatomare Abstände in [Å] mit Standardabweichungen in Klammern für Ba<sub>7</sub>Ir<sub>6</sub>O<sub>19</sub>

IrI—OV	1.87(18)		IrI—IrIII	2.56(1)
IrI—OVII	2.00(1)		IrII—IrIII	2.58(1)
IrI—OIII	2.03(8)	(2×)	IrIII—OII	2.03(9) (2×)
IrI—OI	2.12(7)	(2×)	IrIII—OV	2.03(11)
IrII—OIII	1.97(8)	(2×)	IrIII—OI	2.18(10) (2×)
IrII—OII	2.00(7)	(2×)	IrIII—OVI	2.19(14)
IrII—OIV	2.03(21)			
IrII—OVI	2.13(20)			
BaI—OI	2.62(10)	(2×)		
BaI—OVI	2.88(19)			
BaI—OVI	2.90(1)	(2×)		
BaI—OII	2.93(10)	(2×)		
BaI—OI	2.94(7)	(2×)		
BaI—OIII	2.97(10)	(2×)		
BaI—OVII	3.00(1)			
BaII—OIV	2.58(21)			
BaII—OIV	2.75(14)			
BaII—OV	2.90(1)	(2×)		
BaII—OI	2.94(11)	(2×)		
BaII—OII	2.99(7)	(2×)		
BaII—OIII	3.02(11)	(2×)		
BaIII—OII	2.71(9)	(2×)		
BaIII—OIV	2.95(3)	(2×)		
BaIII—OV	2.99(17)			
BaIII—OII	3.05(10)	(2×)		
BaIII—OV	3.07(11)			
BaIII—OIII	3.13(11)	(2×)		
BaIV—OIII	2.68(11)	(4×)		
BaIV—OVI	2.86(12)	(2×)		
BaIV—OI	2.87(9)	(4×)		
BaIV—OVII	2.90(0)	(2×)		

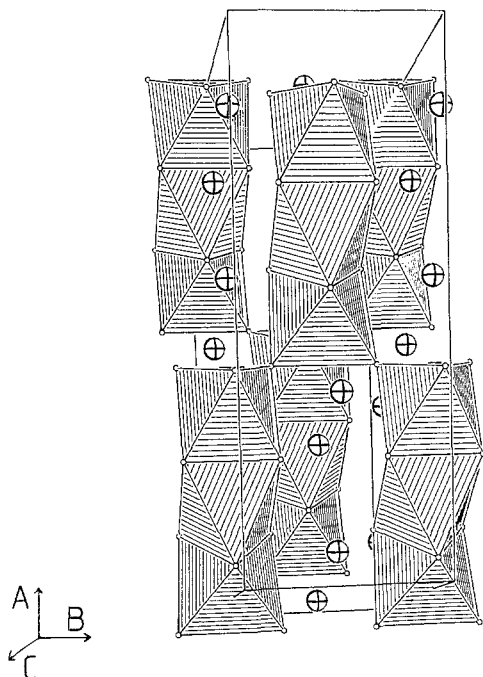
Mit Weissenberg-, Precession- und Vierkreisdiffraktometer-Messungen (Philips PW 1100, modifiziert durch Stoe) wurden die kristallographischen Daten und Auslöschungsbedingungen bestimmt. Diese sind mit den Meßbedingungen im Anhang von Tabelle 1 zusammengestellt. Die Bestimmung der schweren Atomlagen erfolgte mit direkten Methoden des Programms SHELXS-86 [25]. Die leichten Sauerstoffe konnten mit Fourier- und Differenzfouriermethoden ermittelt werden. Die Verfeinerung aller Atomlagen und der Temperaturfaktoren wurde mit dem Programm SHELX-76 [26] vorgenommen. Die endgültigen Werte sind in Tabelle 1 aufgelistet. Hiermit berechnen sich die in Tabelle 2 zusammengestellten Abstände. Eine Gegenüberstellung berechneter ( $F_c$ )- und beobachteter ( $F_o$ )-Strukturaktoren wird an anderer Stelle [27] publiziert.

Es wurden 1 350 symmetrieunabhängige Reflexe vermessen. Die endgültige Verfeinerung der Werte erfolgte mit 874 Reflexen unter der Bedingung  $F_o > 2 \cdot \sigma F_o$ , da wegen der relativ kleinen Einkristalle kaum starke Reflexe gemessen werden konnten.

### Beschreibung der Kristallstruktur

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, gibt es bisher nur zwei Barium-Oxoiridate mit eigenem Aufbau. Die hier untersuchte Substanz  $\text{Ba}_7\text{Ir}_6\text{O}_{19}$  besitzt eine bisher unbekannte Zusammensetzung und einen eigenen Strukturtyp. Zunächst sei die Koordinationssphäre von  $\text{Ir}^{4+}$  beschrieben. Abb. 1 zeigt, daß Iridium von Sauerstoff verzerrt oktaedrisch koordiniert ist. Je drei solcher  $\text{IrO}_6$ -Oktaeder sind über Flächen zu einem Oktaedertripel,  $\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ , verknüpft. Abb. 1 zeigt ferner, daß die Oktaedertripel untereinander eckenverknüpft sind und in der  $a/b$ -Ebene ein zweidimensionales Netz aufspannen. Die Verknüpfung in der dritten Raumrichtung wird durch Abb. 2 verdeutlicht. Entlang der  $c$ -Achse sind die kompakten  $\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ -Baueinheiten ebenfalls über Spitzen miteinander verbunden, so daß der Eindruck eines relativ weitmaschigen Netzes entsteht, in welches die  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen eingelagert sind.  $\text{Ba}^{2+}$  hat unterschiedliche Koordination. BaI und BaIV sind zwölfmal koordiniert, BaII und BaIII haben je zehn  $\text{O}^{2-}$ -Nachbarn. Die Umgebung von BaIV ist im Vergleich zu den anderen Ba/O-Polyedern regelmäßig und kann mit einer  $8 + 4$ -Koordination (Würfel, vierfach bekappt) bzw. einer dichtesten Kugelpackung beschrieben werden. Alle übrigen Bariumlagen weisen eine unregelmäßige und in den Abständen schwankende Koordination auf. Abb. 3 zeigt die Vernetzung im Barium-Sauerstoffgerüst. Diese Darstellung macht deutlich, daß das weitmaschige Gerüst der  $\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ -Oktaedertripel durch eng verknüpfte Ba/O-Polyeder aufgefüllt ist.

Der hier beschriebene Aufbau von  $\text{Ba}_7\text{Ir}_6\text{O}_{19}$  zeigt bezüglich der Verknüpfung der  $\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ -Oktaedertripel eine Verwandtschaft zur 9L-Stapelvariante der Perowskite, in der z. B.  $\text{BaRuO}_3$  kristallisiert. Für Iridate der Zusammensetzung  $\text{BaIr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-y}$  [3] wurden weitere hexagonale Stapelvarianten beschrieben, welche ebenfalls flächenverknüpfte Oktaeder enthalten. Im kürzlich untersuchten quaternären Iridat  $\text{Ba}_5\text{AlIr}_2\text{O}_{11}$  [21] wurden ebenfalls flächenverknüpfte  $\text{IrO}_6$ -Oktaeder beobachtet mit erstaunlich kurzen Metall-Metall-Abständen. Wie Tabelle 2



**Abb. 1.** Verknüpfung der  $\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ -Baugruppen in der  $a/b$ -Ebene (gekreuzte Kugeln = Ba, leere Kugeln = O)

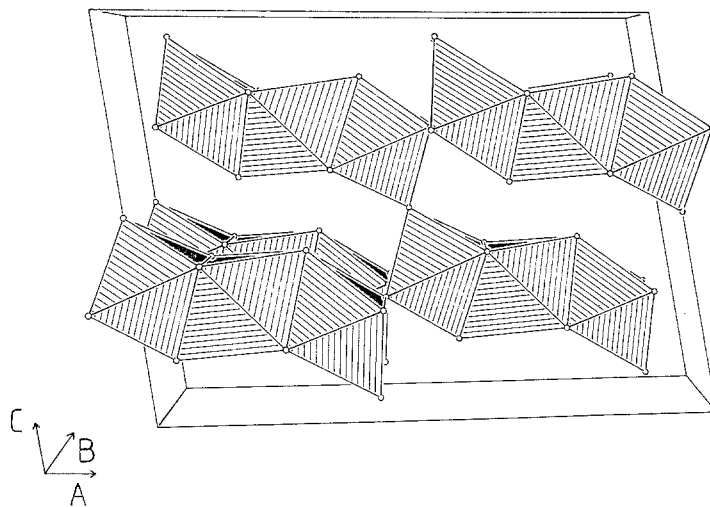


Abb. 2. Verknüpfung der  $\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ -Baugruppen in der  $a/c$ -Ebene (leere Kugeln = O)

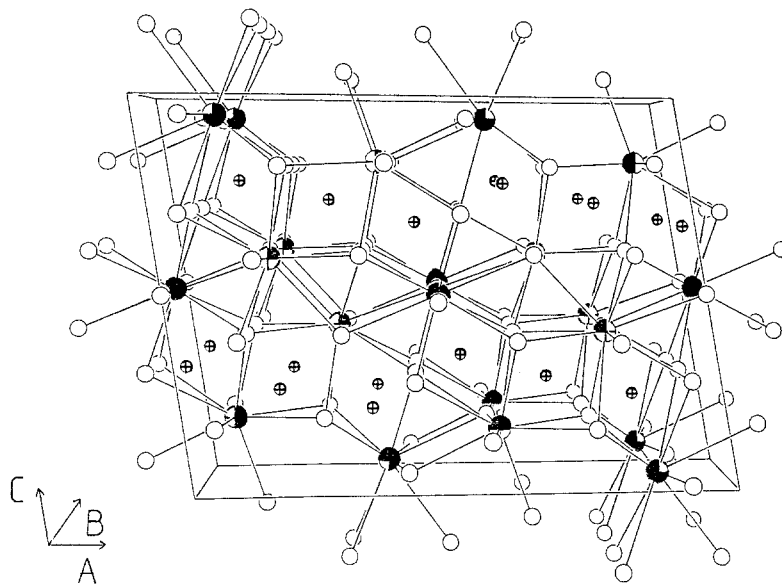


Abb. 3. Sauerstoffumgebung um die kristallographischen Bariumlagen ( $\frac{1}{4}$  geschwärzte Kugeln = BaI,  $\frac{1}{2}$  geschwärzte Kugeln = BaII,  $\frac{3}{4}$  geschwärzte Kugeln = BaIII, schwarze Kugeln = BaIV, kleine Kugeln mit Kreuz = Ir, leere Kugeln = O)

zeigt, sind die Iridiumabstände in der hier untersuchten Verbindung,  $\text{Ba}_7\text{Ir}_6\text{O}_{19}$ , mit 2.56–2.58 Å auch sehr kurz und charakteristisch für flächenverknüpfte Oktaeder.

Die Berechnungen der Coulombanteile der Gitterenergie [28, 29] zeigen für OVII und OII höhere MAPLE-Werte relativ zu den anderen Sauerstofflagen. Die Ursache hierfür ist nicht klar zu erkennen, vermutlich spielen die Abstände der hochgeladenen  $\text{Ir}^{4+}$ -Ionen eine entscheidende Rolle.

Vergleichende Betrachtungen mit den Kristallstrukturen von  $\text{Ba}_{0,5}\text{IrO}_3$  [17] und  $\text{BaIrO}_3$  [3–8] sind zur Zeit nicht möglich, da  $\text{BaIrO}_3$  noch nicht endgültig aufgeklärt ist und  $\text{Ba}_{0,5}\text{IrO}_3$  bisher nur an Röntgenpulverdaten untersucht werden konnte [17].

Nach diesen Untersuchungen kristallisiert Ba<sub>0,5</sub>IrO<sub>3</sub> im KSbO<sub>3</sub>-Typ, der nicht durch flächenverknüpfte Oktaeder ausgezeichnet ist.

Abschließend sei vermerkt, daß Ba<sub>7</sub>Ir<sub>6</sub>O<sub>19</sub> das erste Bariumoxoiridat ist, welches an Einkristallen aufgeklärt wurde.

## Dank

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

Alle Rechnungen wurde auf den elektronischen Rechenanlagen VAX 8550 und PDP 10 ausgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [32, 33] erstellt.

## Literatur

- [1] Rodi F. (1963) Dissertation. Tübingen
- [2] Randall J. J., Ward R. (1959) J. Am. Chem. Soc. **81**: 2629
- [3] Schaller H. U., Kemmler-Sack S., Ehmann A. (1984) J. Less-Common Metals **97**: 299
- [4] Rodi F., Babel D. (1965) Z. Anorg. Allg. Chem. **336**: 17
- [5] Donohue P. C., Katz L., Ward R. (1966) Inorg. Chem. **5**: 339
- [6] Komer W. D., Machin D. J. (1978) J. Less-Common Metals **61**: 91
- [7] Chamberland B. L., Silverman S. (1979) J. Less-Common Metals **65**: 41
- [8] Gai P. L., Jacobsen A. J., Rao C. V. R. (1976) Inorg. Chem. **15**: 480
- [9] Thumm I., Treiber U., Kemmler-Sack S. (1980) J. Solid State Chem. **35**: 156
- [10] Thumm I., Treiber U., Kemmler-Sack S. (1981) Z. Anorg. Allg. Chem. **477**: 161
- [11] Treiber U., Kemmler-Sack S., Ehmann A. (1982) Z. Anorg. Allg. Chem. **487**: 189
- [12] Byrne R. C., Moeller C. W. (1970) J. Solid State Chem. **2**: 228
- [13] Donohue P. C., Katz L., Ward R. (1966) Inorg. Chem. **5**: 335
- [14] Lang C., Müller-Buschbaum H. (1989) Z. Anorg. Allg. Chem. (im Druck)
- [15] Bouchard R., Gilson J. J. (1971) Mat. Res. Bull. **6**: 669
- [16] Longo J. M., Raccach P. M., Goodenough J. B. (1969) Mat. Res. Bull. **4**: 191
- [17] Sleight A. W. (1974) Mat. Res. Bull. **9**: 1177
- [18] Randall J. J., Katz L., Ward R. (1957) J. Am. Chem. Soc. **79**: 266
- [19] Abraham F., Trehoux J., Thomas D. (1979) J. Less-Common Metals **63**: 57
- [20] Babel D., Rüdorff W., Tschöpp R. (1966) Z. Anorg. Allg. Chem. **347**: 282
- [21] Lang C., Müller-Buschbaum H. (1989) Z. Anorg. Allg. Chem. (im Druck)
- [22] Bell W. E., Tagami M., Inyard E. R. (1966) J. Phys. Chem. **70**: 2048
- [23] Schäfer H., Heitland H.-J. (1960) Z. Anorg. Allg. Chem. **304**: 249
- [24] Cordfunke E. H. P., Meyer G. (1962) Rec. Trav. Chim. **81**: 670
- [25] Sheldrick G. M. (1986) Program for the Solution of Crystal Structures. Cambridge
- [26] Sheldrick G. M. (1976) SHELX-Program for Crystal Structure Determination, Version 1. 1. 1976. Cambridge
- [27] Lang C. (1990) Dissertation. Kiel
- [28] Hoppe R. (1970) Adv. Fluorine Chem. **6**: 387
- [29] Hoppe R. (1966) Angew. Chem. **78**: 52
- [30] Donohue P. C., Katz L., Ward R. (1965) Inorg. Chem. **4**: 306
- [31] Walter N., Stuart D. (1983) Acta Cryst. **A39**: 158
- [32] Johnson C. K. (1965) Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee
- [33] Plötz K.-B. (1982) Dissertation. Kiel

Eingegangen 27. Februar 1989. Angenommen 21. März 1989