

Nd₂K₂IrO₇ und Sm₂K₂IrO₇: Normaldrucksynthese komplexer Iridium(VI)-oxide**

Samuel J. Mugavero, III, Mark D. Smith, Won-Sub Yoon und Hans-Conrad zur Loyer*

Zur Synthese von Übergangsmetallociden mit ungewöhnlich hohen Metallocidationsstufen werden typischerweise Hochdruckmethoden angewendet,^[1–9] obgleich Reaktionen wie die elektrolytische Oxidation von Manganaten zu Permanganat^[10] oder von Fe^{III} zu Fe^{IV}^[11] auch bei Normaldruck ausgeführt werden können. Insbesondere ist es bei hohem mechanischem und auch bei hohem Sauerstoffdruck möglich, den kovalenten Anteil der M-O-Bindung zu erhöhen und dadurch die Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen zu stabilisieren. Wichtige Beispiele sind Ni³⁺, Fe⁴⁺, Mn⁵⁺, Rh⁵⁺, Ru⁶⁺ und Ir⁶⁺. Übergangsmetallocide mit derart hohen Metallocidationsstufen wie TiNiO₃,^[12] LaCuO₃,^[13] IrSr₂TbCu₂O₈,^[14] Ln₄Cu₃MoO₁₂ (*Ln* = La, Pr, Nd, Sm),^[15] La₂CuO_{4+δ}^[16] und Hg_{0.8}V_{0.2}Ba₂Ca_{*m*-1}Cu_{*m*}O_{2*m*+2+δ}^[17] haben häufig Eigenschaften, die eher für kovalente als für ionische Verbindungen typisch sind. Die Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften ist daher von besonderem Interesse. Von noch größerer Bedeutung ist die Tatsache, dass hohe Oxidationsstufen mit kleineren Atomradien und eventuell auch anderen Koordinationszahlen einhergehen, was zur Bildung neuer Strukturtypen führen kann, wie es für im Titel genannten Verbindungen der Fall ist.

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung hoher Oxidationsstufen bieten Hydroxid- und Hyperoxidschmelzen. In der Schmelze können hohe Sauerstoffaktivitäten erreicht werden, was die Stabilisierung hoher Oxidationsstufen bedingt. Davon abgesehen, dass die Kristallzucht aus Hydroxidschmelzen eine ausgezeichnete präparative Methode für die Erforschung neuer Materialien ist,^[18–47] ermöglicht die stark oxidative Umgebung in einer solchen Schmelze die Synthese vieler komplexer Oxide, die Elemente in ungewöhnlich hohen Oxidationsstufen enthalten: Ir⁵⁺ in Ln₂MIrO₆ (*Ln* = La, Pr, Nd, Sm, Eu; *M* = Li, Na),^[18,31,33] La₂K_{1.5}IrO₇,^[32] La₂RbIr₄O₂₄,^[34] und Sr₃LiIrO₆,^[19] Ir^{5+/6+} in Ba₃MIr₂O₉ (*M* = Li, Na) und Ba_{3.44}K_{1.56}Ir₂O₁₀,^[30] Rh⁵⁺ in Sr₃MRHo₆ (*M* = Li, Na),^[39,40] Ru^{5+/6+} in Ba₇Li₃Ru₄O₂₀,^[43] und Ba₃MRu₂O₉ (*M* = Li, Na);^[45] Os^{5+/6+} in Ba₃MOs₂O₉ (*M* = Li,

Na);^[42] Os⁷⁺ in Ba₂MOsO₆ (*M* = Li, Na);^[46] Ni³⁺ in MNiO₂ (*M* = Li, Na);^[48] Cu³⁺ in Al₆Ba₄₆Cu₂₄O₈₄,^[47] Mn⁵⁺ in Ba₄Mn₂NaO₉,^[49] Fe⁴⁺ in Ba₅Fe₅O₁₄.^[50]

Wir berichten hier über die Normaldrucksynthese der höchstoxidierten bisher bekannten Iridiumoxide, Nd₂K₂IrO₇ und Sm₂K₂IrO₇, die beide Iridium ausschließlich in der Oxidationsstufe + VI enthalten. Beide Verbindungen wurden durch Reaktion in einer Hydroxidschmelze in Form von Einkristallen hergestellt und kristallisieren in einem neuen Strukturtyp. Diese Herstellung eines Iridium(VI)-oxids ohne Verwendung konventioneller Hochdruckmethoden ist bisher ohne Beispiel, und der gewählte Syntheseansatz hat das Potenzial, auf die gezielte Synthese von anderen Übergangsmetallociden mit ungewöhnlich hohen Metallocidationsstufen übertragen zu werden.

Die meisten der bis dato bekannten komplexen Iridiumoxide enthielten das Metall in seiner üblichen Oxidationsstufe + IV, wenngleich in den letzten Jahren auch eine beträchtliche Zahl fünfwertiger und gemischter fünf-/sechswertiger Iridate hinzugekommen sind (durch Synthesen von polykristallinen Pulvern unter Sauerstoffatmosphäre oder durch Kristallzucht aus Hochtemperaturschmelzen). Verbindungen, die Iridium ausschließlich in sechswertigem Zustand enthalten, sind ausgesprochen selten und wurden bislang nur in Form polykristalliner Pulver mittels Hochdruckmethoden erhalten, so etwa die Doppelperowskite der allgemeinen Formel A₂MIrO₆ (*A* = Ba, Sr; *M* = Ca, Sr, Mg, Zn).^[3–7,51] Unsere Untersuchungen der Reaktivität der Lanthanoide und des Iridiums in Hydroxidschmelzen bei Normaldruck führten uns letztlich zur Isolierung von Einkristallen von Nd₂K₂IrO₇ und Sm₂K₂IrO₇, den ersten Iridiumoxiden, die Ir ausschließlich in der Oxidationsstufe + VI enthalten. Hier berichten wir über die Synthese, Kristallstrukturen und XANES-Daten (Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie) dieser Verbindungen.

Einkristalle von Ln₂K₂IrO₇ (*Ln* = Nd, Sm) wurden aus einer reaktiven Kaliumhydroxidschmelze gezogen, als Reaktionsgefäß dienten zugeschüttete Silbertiegel.^[52] Die Kristalle sind von schwarzer Farbe und zeigen hexagonale Morphologie, wie dem Rasterelektronenbild in Abbildung 1 entnommen werden kann. Sie sind empfindlich gegen Wasser und zersetzen sich mit der Zeit. Die Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe R3c mit den Gitterparametern *a* = 5.73260(10) und *c* = 38.0887 Å (Nd₂K₂IrO₇)^[53] bzw. *a* = 5.70310(10) und *c* = 37.8521(9) Å (Sm₂K₂IrO₇).^[54] Nd₂K₂IrO₇ und Sm₂K₂IrO₇ sind isostrukturell und bilden einen neuen Strukturtyp, der zum Strukturtyp der Oxide der allgemeinen Formel [A_{*n*}B_{*n*-1}O_{3*n*}][A'₂O]^[55] beispielsweise La_{2.5}K_{1.5}IrO₇,^[32] verwandt ist. Die Struktur von Nd₂K₂IrO₇ (*Ln* = Nd, Sm) ist in Abbildung 2a dargestellt. Sie besteht aus einem ver-

[*] Dr. S. J. Mugavero, III, Dr. M. D. Smith, Prof. Dr. H.-C. zur Loyer
Department of Chemistry and Biochemistry, University of South Carolina, Columbia, SC 29208 (USA)
Fax: (+1) 803-777-8508
E-Mail: zurloye@mail.chem.sc.edu

Dr. W.-S. Yoon
Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory
Upton, NY 11973 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde gefördert durch die National Science Foundation, Grant DMR:0450103 und DMR:0804209.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200804045> zu finden.

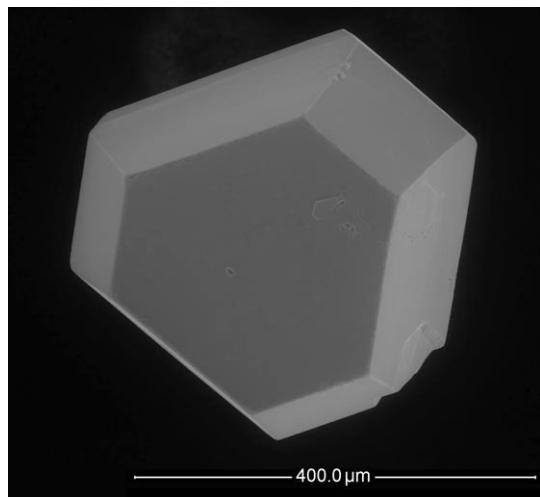


Abbildung 1. Rasterelektronenbild eines $\text{Nd}_2\text{K}_2\text{IrO}_7$ -Einkristalls.

schachtelten schichtartigen Netzwerk von isolierten IrO_6 -Oktaedern (Abbildung 2b), vierfach überkappten trigonalen KO_{10} -Prismen (Abbildung 2c) und unregelmäßigen LnO_{10} -

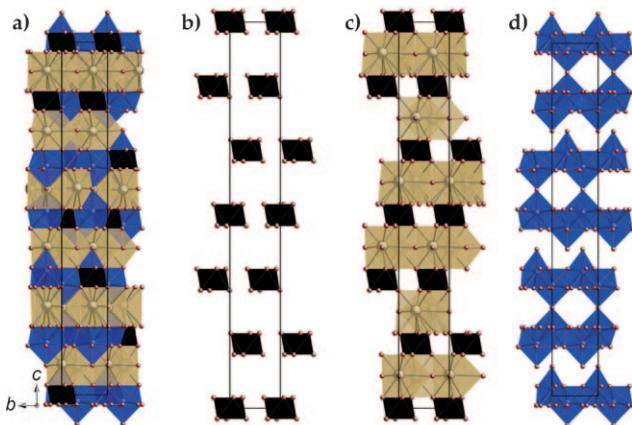


Abbildung 2. a) Struktur von $\text{Ln}_2\text{K}_2\text{IrO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) mit Blick in Richtung der c -Achse. Schwarz: IrO_6 -Oktaeder, braun: KO_{10} -Polyeder, blau: LnO_{10} -Polyeder, rote Punkte: O. Die drei Bausteine der $\text{Ln}_2\text{K}_2\text{IrO}_7$ -Struktur sind rechts gezeigt: b) isolierte oktaedrische IrO_6 -Einheiten; c) gemeinsame Darstellung der IrO_6 -Oktaeder mit den Schichten der KO_{10} -Polyeder; d) schichtartige Einheiten der LnO_{10} -Polyeder.

Polyedern ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$; Abbildung 2d). Die Struktur kann gedanklich in drei sich wiederholende Bausteine zerlegt werden: 1) eine Einheit von acht isolierten IrO_6 -Oktaedern, 2) Schichten von KO_{10} -Polyedern und 3) eine tafelartige Doppelschicht aus LnO_{10} -Polyedern. In allen drei Bausteinen ist die dreizählige Drehachse offensichtlich. Wie in Abbildung 2c gezeigt, ist in den Schichten der KO_{10} -Polyeder außerdem das Inversionszentrum zu erkennen. Die isolierten IrO_6 -Oktaeder sind in x - und y -Richtung über sechs Kanten mit sechs der LnO_{10} -Polyeder verknüpft. In der z -Richtung sind sie über zwei Dreiecksflächen mit den KO_{10} -Polyedern verknüpft. Die KO_{10} -Polyeder sind innerhalb der schichtartigen Einheiten flächenverknüpft und weiterhin mit den LnO_{10} -Polyedern über Dreiecksflächen verbunden. In der z -

Richtung sind sie durch die IrO_6 -Oktaeder voneinander getrennt (Abbildung 2c). Die tafelartigen Doppelschichten der LnO_{10} -Polyeder sind in x - und y -Richtung über Dreiecksflächen miteinander verbunden, in z -Richtung dagegen über acht Ecken miteinander verknüpft. Die drei vollständigen LnO_{10} -Einheiten sind wiederum durch die Schichten der KO_{10} -Polyeder voneinander getrennt.

Aus der Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von hoher Qualität kann auf die Oxidationszahl des Iridiums in $\text{Ln}_2\text{K}_2\text{IrO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) geschlossen werden. Die Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $R\bar{3}c$, die asymmetrische Einheit enthält drei Metallatome (Ir1, Ln1, K1) und zwei Sauerstoffatome (O1, O2). Die Besetzungsfaktoren aller kristallographischen Lagen wurden verfeinert und zeigten keine signifikante Abweichung von eins (weniger als 1%). Somit kann aus der Stöchiometrie der Materialien gefolgert werden, dass die beiden neuen Oxide Iridium in der Oxidationsstufe + VI enthalten.

Trends in den Bindungslängen werden oft genutzt, um das Vorliegen einer bestimmten Oxidationsstufe zu bestätigen,^[45] insbesondere wenn Daten isostruktureller Verbindungen bekannt sind, die das Metall in unterschiedlichen Oxidationsstufen enthalten. Demazeau führte eine derartige Untersuchung an Doppelperowskiten durch.^[3] Da $\text{Ln}_2\text{K}_2\text{IrO}_7$ jedoch einen neuen Strukturtyp annimmt, sind solche Daten in unserem Fall nicht verfügbar. Bekannte Ir-O-Bindungslängen hängen recht stark von der Struktur ab, typische Werte sind für Ir^{IV} 2.00–2.04 Å, für Ir^V 1.97–1.99 Å und für $\text{Ir}^{VI/VI}$ 1.96 Å (Mittelwert von dreimal 1.872 Å und dreimal 2.042 Å). Die kürzesten Bindungen finden sich jeweils in solchen Perowskit-Strukturen, die relativ leicht unterschiedlich lange Bindungen beherbergen können. Die Ir-O-Abstände von 1.98 und 1.97 Å in $\text{Ln}_2\text{K}_2\text{IrO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) sind vergleichsweise groß und passen zu den Werten für gemischte +5/+6-Iridate (Ir-O 1.87–2.04 Å). Jedoch ist abermals zu betonen, dass $\text{Ln}_2\text{K}_2\text{IrO}_7$ in einem neuen Strukturtyp kristallisiert und keine Ir^{VI} -O-Bindungslängen für Vergleiche verfügbar sind.

Um die Oxidationsstufe des Iridiums eindeutig bestimmen zu können, wurden ergänzend zur Einkristallröntgenstrukturanalyse XANES-Messungen durchgeführt.^[56] Das XANES-Spektrum von Ir^{6+} in $\text{Nd}_2\text{K}_2\text{IrO}_7$ an der L_{III} -Kante wurde zusammen mit dem eines Iridium(IV)- und dem eines Iridium(V)-oxids gemessen (Hintergrundinformationen). Die Ergebnisse der XANES-Messungen für $\text{Sr}_3\text{ZnIrO}_6$ (Ir^{4+}), $\text{Sr}_3\text{NaIrO}_6$ (Ir^{5+}) und $\text{Nd}_2\text{K}_2\text{IrO}_7$ (Ir^{6+}) sind in Abbildung 3a gezeigt. XANES-Messungen an der L_{III} -Kante sind ausgesprochen empfindlich gegenüber dem Oxidationszustand, dem Spinzustand und dem Einfluss des Kristallfelds, und durch Vergleich mit den Referenzverbindungen $\text{Sr}_3\text{ZnIrO}_6$ und $\text{Sr}_3\text{NaIrO}_6$ können Rückschlüsse auf die Oxidationsstufe des Iridiums in $\text{Nd}_2\text{K}_2\text{IrO}_7$ gezogen werden. Da die Stabilisierung des Iridiums im sechswertigen Zustand einen sehr hohen kovalenten Anteil der Ir-O-Bindung erfordert, ist verglichen mit den bereits recht kovalenten Ir^{4+} - und Ir^{5+} -Referenzverbindungen keine große Verschiebung im XANES-Spektrum zu erwarten. Dies wurde bereits in anderen Arbeiten dargelegt, die über XANES-Spektren von durch Hochdrucksynthese erzeugten Iridaten mit Doppelperowskitstruktur berichten. In diesen Messungen zeigte sich, dass

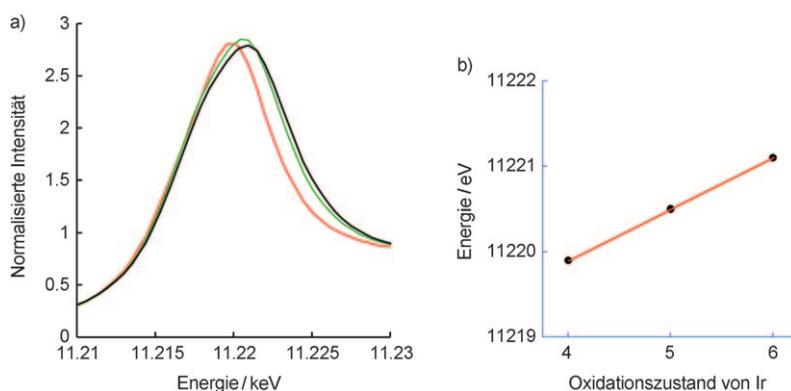


Abbildung 3. a) Normierte XANES-Spektren an der Ir-L_{III}-Kante von Sr₃ZnIr^{IV}O₆ (rot), Sr₃NaIr^{IV}O₆ (grün) und Nd₂K₂Ir^{VI}O₇ (schwarz). Die leichte Verschiebung der Absorptionskante im Spektrum von Nd₂K₂Ir^{VI}O₇ weist darauf hin, dass die Oxidationszahl des Iridiums in Nd₂K₂IrO₇ größer als +5 ist. b) Auftragung der Energie der Absorptionskante gegen die Oxidationszahl des Iridiums. Es ist ein nahezu linearer Anstieg der Energie mit steigender Oxidationszahl des Iridiums zu erkennen.

die mittlere spektrale Lage und der Oxidationszustand des Iridiums eindeutig korreliert sind: Beim Gang von Ir⁴⁺ über Ir⁵⁺ zu Ir⁶⁺ wurde eine Verschiebung zu höherer Energie beobachtet, wenn auch nur um ca. 1 eV.^[57]

Die Daten zu Sr₃ZnIrO₆ (Ir⁴⁺), Sr₃NaIrO₆ (Ir⁵⁺) und Nd₂K₂IrO₇ (Ir⁶⁺) stimmen dahingehend gut mit der Literatur überein, dass wir eine Verschiebung von etwas über 1 eV beim Gang von Sr₃ZnIrO₆ (Ir⁴⁺) über Sr₃NaIrO₆ (Ir⁵⁺) zu Nd₂K₂IrO₇ (Ir⁶⁺) beobachten. In Abbildung 3b ist deutlich zu sehen, dass sich die Lage des Maxima mit zunehmender Oxidationszahl des Iridiums zu höheren Energien hin verschiebt. Die Ergebnisse stimmen folglich gut mit früheren Untersuchungen an durch Hochdruckmethoden erhaltenen Ir^{VI}-Oxiden überein und bestätigen somit die Oxidationszahl + 6 des Iridiums in den neuen Oxiden.

Durch Reaktionen in geschmolzenem Kaliumhydroxid gelang die Normaldrucksynthese der bisher höchstoxidierten Iridiumoxide, Nd₂K₂IrO₇ und Sm₂K₂IrO₇, die Iridium ausschließlich in der Oxidationsstufe + VI enthalten. Dieser Syntheseansatz hat das Potenzial, auf die gezielte Synthese von anderen neuartigen Übergangsmetallociden mit ungewöhnlich hohen Metalloxidationsstufen übertragen zu werden.

Experimentelles

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-419570 und -419571 angefordert werden.

Eingegangen am 15. August 2008
 Online veröffentlicht am 28. November 2008

Stichwörter: Hohe Oxidationsstufen · Iridium · Oxide · Röntgenabsorptionsspektroskopie · Strukturaufklärung

- [1] G. Demazeau, B. Buffat, F. Menil, L. Fournes, M. Pouchard, J. M. Dance, P. Fabrichnyi, P. Hagenmüller, *Mater. Res. Bull.* **1981**, *16*, 1465.
- [2] G. Demazeau, B. Buffat, M. Pouchard, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* **1982**, *45*, 88.
- [3] G. Demazeau, D.-Y. Jung, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1995**, *32*, 383.
- [4] G. Demazeau, D.-Y. Jung, A. Largeteau, C. Cros, J. H. Choy, *J. Alloys Compd.* **1997**, *262–263*, 191.
- [5] G. Demazeau, D.-Y. Jung, J.-P. Sanchez, *High Pressure Research* **1994**, *12*, 313.
- [6] G. Demazeau, D.-Y. Jung, J.-P. Sanchez, E. Colineau, A. Blaise, L. Fournes, *Solid State Commun.* **1993**, *85*, 479.
- [7] D.-Y. Jung, G. Demazeau, *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 447.
- [8] D.-Y. Jung, G. Demazeau, J. H. Choy, *Chem. Mater.* **1995**, *5*, 517.
- [9] D.-Y. Jung, G. Demazeau, J. Etourneau, M. A. Subramanian, *Mater. Res. Bull.* **1995**, *30*, 113.
- [10] H. McComack, *Science* **1921**, *53*, 49.
- [11] A. Wattiaux, L. Fournes, A. Demourgues, N. Bernaben, J. C. Grenier, M. Pouchard, *Solid State Commun.* **1991**, *77*, 489.
- [12] S. J. Kim, G. Demazeau, J. A. Alonso, B. Largeteau, J. M. Martinez-Lope, I. Presniakov, J.-H. Choy, *Solid State Commun.* **2000**, *117*, 113.
- [13] G. Demazeau, A. Baranov, G. Heymann, H. Huppertz, A. Sobolev, I. Presniakov, *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 376.
- [14] A. J. Dos santos-Garcia, J. van Duijn, R. Saez-Puche, G. Heymann, H. Huppertz, M. A. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1167.
- [15] D. A. Vander Griend, K. R. Poeppelmeier, H. Togano, M. Azuma, M. Takano, *Phys. C* **2000**, *341–348*, 335.
- [16] B. Dabrowski, V. Zhang-MacCoy, Z. Wang, R. Hannon, J. D. Jorgensen, B. A. Hunter, D. G. Hinks, J. L. Wagner, R. L. Hitterman, *J. Supercond.* **1994**, *7*, 45.
- [17] A. Maignan, D. Pelloquin, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau, *J. Phys. C* **1995**, *243*, 214.
- [18] M. J. Davis, S. J. Mugavero III, K. I. Glab, M. D. Smith, H.-C. zur Loyer, *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 413.
- [19] M. J. Davis, M. D. Smith, K. E. Stitzer, H. C. zur Loyer, *J. Alloys Compd.* **2003**, *351*, 95.
- [20] G. Wehrum, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1315.
- [21] M. J. Davis, M. D. Smith, H.-C. zur Loyer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6980.
- [22] W. R. Gemmill, M. D. Smith, Y. A. Mozharivsky, G. J. Miller, H.-C. zur Loyer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7047.
- [23] P. Kroeschell, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1985**, *72*, 442.
- [24] P. Kroeschell, R. Wolf, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *536*, 81.
- [25] W. R. Gemmill, M. D. Smith, R. Prozorov, H.-C. zur Loyer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2639.
- [26] W. R. Gemmill, M. D. Smith, H.-C. zur Loyer, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4254.
- [27] W. R. Gemmill, M. D. Smith, H.-C. zur Loyer, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3560.
- [28] W. R. Gemmill, M. D. Smith, H.-C. zur Loyer, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 1750.
- [29] D. Fischer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *601*, 41.
- [30] S.-J. Kim, M. D. Smith, J. Darriet, H.-C. zur Loyer, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1493.
- [31] S. J. Mugavero III, I. V. Puzdrjakova, M. D. Smith, H.-C. zur Loyer, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2004**, *61*, i3.

- [32] S. J. Mugavero III, M. D. Smith, H.-C. zur Loyer, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3176.
- [33] S. J. Mugavero III, M. D. Smith, H.-C. zur Loyer, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 200.
- [34] S. J. Mugavero III, M. D. Smith, H.-C. zur Loyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 946.
- [35] S. J. Mugavero III, M. D. Smith, H. C. zur Loyer, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 3586.
- [36] K. Mader, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *614*, 30.
- [37] S. J. Mugavero III, M. D. Smith, H. C. zur Loyer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3116.
- [38] S. J. Mugavero III, M. D. Smith, H. C. zur Loyer, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 494.
- [39] B. A. Reisner, Dissertation, University of California at Berkeley, **1998**.
- [40] B. A. Reisner, A. M. Stacy, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9682.
- [41] P. L. Smallwood, M. D. Smith, H. C. zur Loyer, *J. Cryst. Growth* **2000**, *216*, 299.
- [42] K. E. Stitzer, A. El Abed, M. D. Smith, M. J. Davis, S. J. Kim, J. Darriet, H.-C. zur Loyer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 947.
- [43] K. E. Stitzer, W. R. Gemmill, M. D. Smith, H.-C. zur Loyer, *J. Solid State Chem.* **2003**, *175*, 39.
- [44] K. Mader, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 225.
- [45] K. E. Stitzer, M. D. Smith, W. R. Gemmill, H.-C. zur Loyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13877.
- [46] K. E. Stitzer, M. D. Smith, H.-C. zur Loyer, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 311.
- [47] P. D. VerNooy, M. A. Dixon, F. D. Hollander, A. M. Stacy, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2837.
- [48] L. D. Dyer, B. S. Borie, G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1499.
- [49] E. Quarez, P. Roussel, O. Perez, H. Leligny, A. Bendraoua, O. Mentre, *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 931.
- [50] J. L. Delattre, A. M. Stacy, T. Siegrist, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 928.
- [51] J.-H. Choy, D.-K. Kim, G. Demazeau, D.-Y. Jung, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6258.
- [52] Einkristalle von $\text{Nd}_2\text{K}_2\text{IrO}_7$ und $\text{Sm}_2\text{K}_2\text{IrO}_7$ wurden aus einer reaktiven Kaliumhydroxidschmelze gezogen. Nd_2O_3 (Alfa Aesar 99.9%, 1 mmol) bzw. Sm_2O_3 (Alfa Aesar 99.9%, 1 mmol), pulverförmiges Ir-Metall (Engelhard, 99.9%, 1 mmol) und KOH (Fisher ACS reagent, 20.0 g) wurden zusammen in Silbertiegel gegeben, die dann bedeckt mit einem Silberblech in einen pro grammierbaren Muffelofen gestellt wurden. Die Tiegel wurden innerhalb einer Stunde auf 550°C erhitzt, 24 h bei dieser Temperatur gehalten und dann auf Raumtemperatur abkühlen lassen, indem der Ofen abgeschaltet wurde. Die erkaltete Schmelze wurde, unterstützt durch Ultraschallbehandlung, in Methanol gelöst und die Kristalle daraufhin abgesaugt. Sie schienen etwas feuchtigkeitsempfindlich zu sein (wahrscheinlich wegen der ungewöhnlich hohen Oxidationsstufe des Iridiums) und wurden deshalb im Vakuumexsikkator aufbewahrt.
- [53] Kristallographische Daten für $\text{Nd}_2\text{K}_2\text{IrO}_7$: $Z=6$, $M=670.88 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.06 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}^3$, hexagonale Morphologie, Raumgruppe $R\bar{3}c$, $a=5.73260(10)$, $c=38.0887(15) \text{ \AA}$, $V=1084.00(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}}=6.166 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000)=1746$, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$, $T=294 \text{ K}$, $\mu=33.668 \text{ mm}^{-1}$; Flächendetektor Bruker SMART Apex CCD; 6869 Reflexe, davon 545 symmetrieeunabhängig, $R_{\text{int}}=0.0485$; Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen F^2 ($2\theta_{\text{max}}=70.2^\circ$), Multiscan-Absorptionskorrektur, $R(I>2\sigma(I))=0.0229$, $wR2=0.0448$, $\text{GoF}=1.054$.
- [54] Kristallographische Daten für $\text{Sm}_2\text{K}_2\text{IrO}_7$: $Z=6$, $M=683.10 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.04 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}^3$, hexagonale Morphologie, Raumgruppe $R\bar{3}c$, $a=5.70310(10)$, $c=37.8521(9) \text{ \AA}$, $V=1066.21(4) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}}=6.383 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000)=1770$, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$, $T=294 \text{ K}$, $\mu=36.143 \text{ mm}^{-1}$, Flächendetektor Bruker SMART Apex CCD; 7392 Reflexe, davon 659 symmetrieeunabhängig, $R_{\text{int}}=0.0302$; Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung von F^2 ($2\theta_{\text{max}}=76.2^\circ$), Multiscan-Absorptionskorrektur, $R(I>2\sigma(I))=0.0285$, $wR2=0.0545$, $\text{GoF}=1.142$.
- [55] Y. Wang, J. Lin, Y. Du, R. Qin, B. Han, C. Loong, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2842; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2730.
- [56] Die XANES-Messungen an der Ir-L_{III}-Kante wurden am Strahlrohr X19A der National Synchrotron Light Source (NSLS) in Brookhaven durchgeführt. Zur Monochromatisierung der Strahlung wurde ein Paar von Si(111)-Kristallen verwendet. Frequenzverunreinigungen wurden durch Verstellen des Monochromators unterdrückt, indem die Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung um ca. 10% vermindert wurde. Um Probleme mit verschobenen Energiewerten zu vermeiden, wurden die Referenzspektren bei jeder Messung unter Gebrauch einer Ir-Metallfolie gleichzeitig aufgenommen.
- [57] H.-H. Choy, D.-K. Kim, S.-H. Hwang, G. Demazeau, D.-Y. Jung, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8857.