

75 Parametern konvergierte bei $R=0.0369$ und $wR=0.0771$ ($I > 2\sigma(I)$) sowie bei $R=0.0545$ und $wR=0.0816$ (alle Reflexe). Min./max. Restelektronendichte (abschließende Differenz-Fourier-Synthese): $-0.995/1.772 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-411332 angefordert werden.

[13] X-RED, STOE, Darmstadt, 1999.

[14] X-SHAPE, Crystal optimization for Numerical Absorption Correction STOE, Darmstadt, 1999.

[15] G. M. Sheldrick: SHELX-97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1997.

[16] W. Wichelhaus, H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* **1973**, *60*, 104.

Die Struktur des $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_4^{4-}$ -Ions**

Mark T. Weller* und Andrew L. Hector

Die Chemie der Komplexoxide des Eisens ist hauptsächlich auf die Oxidationsstufen 2 und 3 beschränkt, jedoch können in Kombination mit Kationen der 1. und 2. Hauptgruppe auch Verbindungen mit vier-, fünf- und sechswertigem Eisen gebildet werden. Sechswertiges Eisen tritt in Form des purpurroten tetraedrischen Ferrat(vi)-Ions FeO_4^{2-} in Verbindungen wie Cs_2FeO_4 ^[1] und Na_2FeO_4 ^[2] auf. Ebenfalls strukturell charakterisiert ist das Eisen(v) enthaltende FeO_4^{3-} -Ion der Verbindung K_3FeO_4 .^[3] Zu den Eisen(IV)-Verbindungen zählen die Alkalimetalleisenoxide wie Sr_2FeO_4 ,^[4] $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$,^[5] SrFeO_3 ^[6] und CaFeO_3 ,^[7] die über Ecken verknüpfte, verzerrte FeO_6 -Oktaeder enthalten. Aufgrund eines Spinpaarungsmechanismus weisen einige dieser d^4 -Komplexe ungewöhnliche elektronische Eigenschaften auf.^[8] Die Existenz einer Phase der Stöchiometrie Ba_2FeO_4 , der von Scholder^[9] aufgrund der Ähnlichkeit der Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme die β - Ca_2SO_4 -Struktur zugeschrieben wurde, ist nicht bestätigt worden. In Komplexoxiden wird Fe^{3+} meist oktaedrisch durch Sauerstoff koordiniert, es ist jedoch auch ein in der Verbindung Na_5FeO_4 auftretendes tetraedrisches FeO_4^{5-} -Ion bekannt.^[10]

Scholder^[9] berichtete über die Synthese eines Natriumeisen(IV)-oxides der Stöchiometrie Na_4FeO_4 . Für diese Verbindung, für die man in Analogie zu anderen Verbindungen der Zusammensetzung Na_4MO_4 ($M = \text{Ti, Cr, Co, Ge}$) ein tetraedrisches FeO_4^{4-} -Ion erwarten könnte, sind jedoch keine Strukturinformationen verfügbar.^[11–14] In der Tat ist die Struktur des Ferrat(IV)-Ions bisher noch nicht beschrieben worden. Eisen(IV) ist isoelektronisch mit Mangan(III), und

beide Ionen sind aufgrund ihrer High-spin- d^4 -Konfiguration Jahn-Teller-verzerrt. Die ungewöhnlich starke Magnetoresistivität einiger Mn^{III} - und Fe^{IV} -Verbindungen^[15] wird mit Strukturverzerrungen in Verbindung gebracht. Im Folgenden berichten wir erstmalig über die Geometrie des FeO_4^{4-} -Ions, wie sie anhand von Natriumferrat(IV) bestimmt wurde.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von Na_4FeO_4 , die aus diskreten FeO_4^{4-} -Ionen besteht, zwischen denen sich die Natrium-Ionen befinden. Die Elementarzelle enthält zwei inversionssymmetrisch angeordnete Ferrat(IV)-Ionen. Die

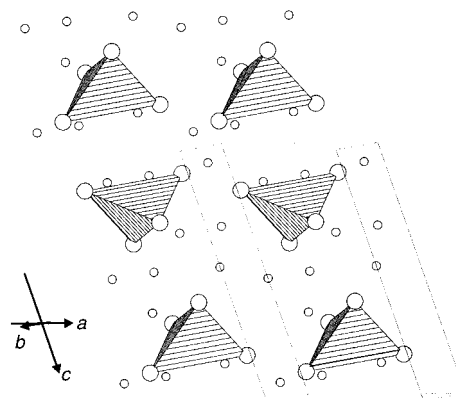


Abbildung 1. Elementarzelle von Na_4FeO_4 . Die FeO_4^{4-} -Einheiten sind als Polyeder und die Natriumatome als Kugeln dargestellt.

Natrium-Ionen werden durch vier (Na1, Na2 und Na3) bzw. fünf Sauerstoffatome (Na4) mit Na-O-Abständen von 2.3–2.5 Å koordiniert, zusätzlich bestehen bei Na1 und Na3 Wechselwirkungen mit etwas längeren Abständen zu zwei bzw. einem Sauerstoffatom. Die bemerkenswerteste strukturelle Eigenschaft ist die starke Verzerrung des FeO_4^{4-} -Tetraeders (Abbildung 2). Die Einheit ist entlang einer C_2 -Achse gestaucht. Hiermit ergibt sich statt einer ideal tetraedrischen

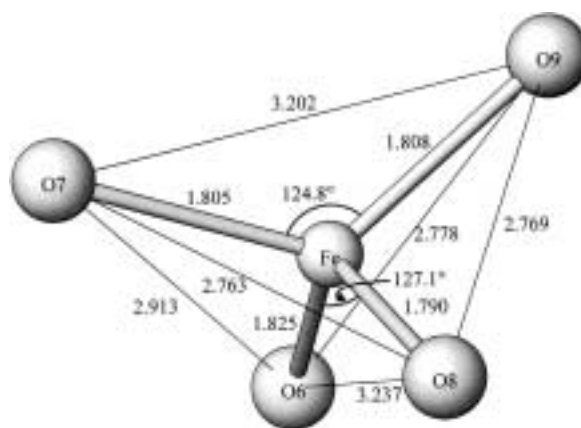


Abbildung 2. Geometrie des FeO_4^{4-} -Ions. Weitere im Bild nicht angegebene Bindungswinkel [°]: O6-Fe-O7 106.7(2), O6-Fe-O9 99.8(2), O7-Fe-O8 100.5(2), O8-Fe-O9 100.6(2).

eine angenäherte D_{2d} -Symmetrie, wobei zwei der O-Fe-O-Bindungswinkel auf 125° bzw. 127° aufgeweitet werden. Ein analoges Verhalten ist von d^9 -Systemen, z. B. dem tetraedrisch koordinierten Kupfer(II) des CuCl_4^{2-} -Ions der Verbindung

[*] Prof. M. T. Weller, Dr. A. L. Hector
Department of Chemistry
University of Southampton
Highfield, Southampton SO17 1BJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 2380-593592
E-mail: mtw@soton.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC (GR/M03610) unterstützt. Wir danken R. I. Smith (Rutherford-Appleton Laboratories) für die Hilfe bei der Aufnahme der Neutronenbeugungsdaten.

Cs_2CuCl_4 , sowie, allerdings sehr viel seltener, von d^4 -Metallzentrierten Tetraedern bekannt.^[16] Das einzige bislang bekannte Beispiel einer oxo-tetraedrischen d^4 -Einheit ist das MnO_4^{5-} -Ion in Na_5MnO_4 mit ebenfalls gestauchte tetraedrischer Geometrie sowie zwei O-Mn-O-Bindungswinkeln im Bereich zwischen 130° und 135° .^[17] Offensichtlich ist das d^4 -Ferrate(IV)-Ion in Na_4FeO_4 analog Jahn-Teller-verzerrt. Im Vergleich zu den anderen Na_4MO_4 -Verbindungen wird das Tetraeder abgeflacht. Dies ermöglicht eine dichtere Packung von benachbarten Tetraedern in der Kristallstruktur, woraus sich eine Kontraktion der Einheitszelle in Richtung der c -Achse auf 8.24 \AA (z. B. gegenüber 8.58 \AA in Na_4GeO_4) ergibt.

Verglichen mit anderen FeO_4^{n-} -Ionen (FeO_4^{2-} 1.647 , FeO_4^{3-} 1.720 , FeO_4^{5-} 1.889 \AA) liegt der mittlere Fe-O-Abstand des Ferrate(IV)-Ions mit 1.807 \AA im erwarteten Bereich. Allerdings weisen die anderen Ferrate-Ionen eine nahezu perfekte Tetraedergeometrie auf.

Experimentelles

In einem Goldtiegel, der unter Vakuum in ein Pyrex-Glasrohr eingeschmolzen wurde, wurde ein Pressling aus FeO (Aldrich, 99.9%) und Na_2O_2 (Aldrich, 97%) im Verhältnis 1:2 48 h bei 400°C getempert. Man erhielt schwarzes Na_4FeO_4 . Alle Ausgangsverbindungen und Reaktionsprodukte wurden unter Stickstoff in einer Handschuhbox gehandhabt. Die Röntgenbeugungsdaten des polykristallinen Reaktionsproduktes (Siemens D5000, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung) ergaben keinen Hinweis auf das Vorhandensein der Ausgangsverbindungen oder anderer, bekannter Verbindungen des Systems Na/Fe/O. Flugzeit-Neutronbeugungsdaten wurden am POLARIS-High-Flux-Diffraktometer der ISIS-Spallationsquelle in 2 h gesammelt. IR (Nujol, Perkin-Elmer Spectrum One): $\tilde{\nu} = 600$ (br.), 799 cm^{-1} (br.); Fe-Gehalt (gravimetrisch mit 8-Hydroxychinolin): gef.: 27.4%, ber.: 26.4%; Fe-Oxidationsstufe (iodometrisch): 3.97 ± 0.05 .

Die 2θ -Werte der Reflexe wurden aus den Neutronenbeugungsdaten bestimmt, und mit Hilfe des Programmes DICVOL91^[18] konnte eine triklinische Zelle mit Abmessungen und Volumen, die denen bekannter Na_4MO_4 -Phasen ähneln, indiziert werden. Allerdings zeigten sich signifikante Differenzen in einem Achsenwinkel und einer Achsenlänge, was einer Stauchung der Elementarzelle in eine Richtung entspricht. Mit der erhaltenen Zelle ergab die LeBail-Extraktion unter Benutzung der hochaufgelösten Rückstreudaten der Neutronenbeugung eine exzellente Anpassung ($\chi^2 \approx 1$), was die Korrektheit der gewählten Zelle bestätigt. Strukturmodelle wurden unter Benutzung der Literaturdaten für Na_4GeO_4 ($P\bar{1}$)^[14] und Na_4CoO_4 ($P1$)^[13] entwickelt und mit Hilfe des Programmpaketes GSAS^[19] verfeinert. Die Verfeinerung ergab eine hervorragende Profilanpassung in der Raumgruppe $P\bar{1}$, sodass darauf verzichtet werden konnte, die Symmetrie auf $P1$ zu erniedrigen. Die verfeinerten Atomkoordinaten und der Parameter B_{iso} der Profilanpassung sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die für die Geometrie des FeO_4 -Tetraeders relevanten Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 2 angegeben, während Abbildung 3 die abschließend erreichte Profilanpassung zeigt.

Eingegangen am 19. Juni 2000 [Z15295]

- [1] K. Mader, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 592, 51–58.
- [2] M. Malchus, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1846–1854.
- [3] R. Hoppe, K. Mader, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 586, 115–124.
- [4] S. E. Dann, M. T. Weller, D. B. Currie, *J. Solid State Chem.* **1991**, 92, 237–240.
- [5] S. E. Dann, M. T. Weller, D. B. Currie, M. F. Thomas, A. D. Al-Rawwas, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 1231–1237.

Tabelle 1. Verfeinerte Atomkoordinaten für Na_4FeO_4 und der Parameter B_{iso} der Profilanpassung (Standardabweichungen in Klammern).^[a]

Atom	x	y	z	$B_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
Na1	0.4061(11)	0.7871(10)	0.1306(7)	1.99(10)
Na2	0.7920(9)	0.2657(9)	0.4835(6)	1.11(10)
Na3	0.7521(10)	0.7702(8)	0.3342(6)	1.37(10)
Na4	0.9502(10)	0.2800(9)	0.0679(6)	1.49(10)
Fe5	0.4083(3)	0.2786(4)	0.2482(2)	0.88(4)
O6	0.2429(7)	0.0979(6)	0.3938(4)	1.60(7)
O7	0.1650(6)	0.5031(6)	0.1708(4)	1.24(7)
O8	0.5630(6)	0.4729(6)	0.2998(4)	1.01(6)
O9	0.6901(6)	0.0282(6)	0.1164(4)	1.05(5)

[a] Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 5.76205(11)$, $b = 5.76188(10)$, $c = 8.24301(15) \text{ \AA}$, $\alpha = 87.8769(14)$, $\beta = 71.9681(14)$, $\gamma = 69.3396(12)^\circ$, $V = 242.690(8) \text{ \AA}^3$, $R_{\text{wp}} = 0.0205$, $R_p = 0.0366$, $R_1 = 0.0305$.

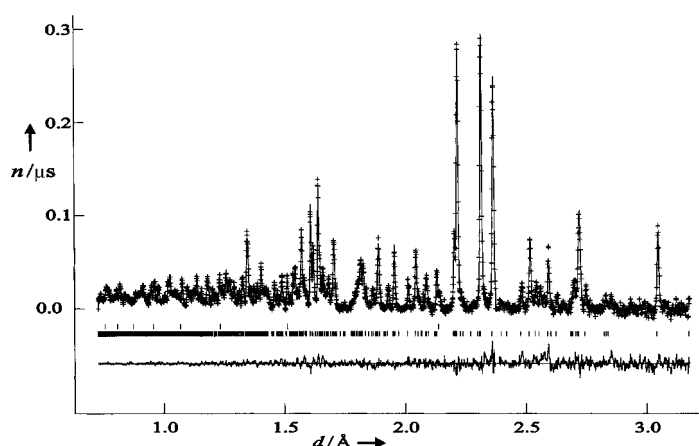


Abbildung 3. Vergleich der Profilanpassung für die Daten der Neutronenbeugung an der Pulverprobe von Na_4FeO_4 . Kreuze stellen die beobachteten Daten, die obere durchgezogene Linie stellt das berechnete Profil und die untere durchgezogene Linie die Differenz dar. Die Striche entsprechen den Reflexlagen von Vanadium (Probenbehälter, obere Serie) und Na_4FeO_4 (untere Serie). n ist die Zählrate.

- [6] H. L. Yakel, *Acta Crystallogr.* **1955**, 8, 394–398.
- [7] Y. Takeda, S. Naka, M. Takano, T. Shinjo, T. Takada, M. Shimada, *Mater. Res. Bull.* **1978**, 13, 61–65.
- [8] P. D. Battle, T. C. Gibb, S. Nixon, *J. Solid State Chem.* **1989**, 79, 86–98.
- [9] R. Scholder, H. Van Busen, W. Zeiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 283, 330–337.
- [10] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 446, 77–86.
- [11] J. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 582, 103–110.
- [12] R. Hoppe, W. Scheld, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 546, 137–141.
- [13] M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 417, 35–40.
- [14] W. H. Baur, E. Halwax, H. Völlenkle, *Monatsh. Chem.* **1986**, 117, 793–797.
- [15] P. D. Battle, M. A. Green, J. Lago, A. Mihut, M. J. Rosseinsky, L. E. Spring, J. Singleton, J. F. Vente, *Chem. Commun.* **1998**, 987–988.
- [16] S. Bailleul, D. Svoronos, P. Porcher, A. Tomas, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2* **1991**, 313, 1149–1153.
- [17] G. Brachtel, N. Bukovec, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 515, 101–113.
- [18] A. Boulif, D. Louer, *J. Appl. Cryst.* **1991**, 24, 987–993.
- [19] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *Generalised Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, **1994**.