

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):  $-0.995/1.772 \text{ e Å}^{-3}$ . 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 Schnerring, *Naturwissenschaften* **1973**, *60*, 104.

beide Ionen sind aufgrund ihrer High-spin-d<sup>4</sup>-Konfiguration Jahn-Teller-verzerrt. Die ungewöhnlich starke Magnetoresistivität einiger Mn<sup>III</sup>- und Fe<sup>IV</sup>-Verbindungen<sup>[15]</sup> wird mit Strukturverzerrungen in Verbindung gebracht. Im Folgenden berichten wir erstmalig über die Geometrie des  $\text{FeO}_4^{4-}$ -Ions, wie sie anhand von Natriumferrat(iv) bestimmt wurde.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$ , die aus diskreten  $\text{FeO}_4^{4-}$ -Ionen besteht, zwischen denen sich die Natrium-Ionen befinden. Die Elementarzelle enthält zwei inversionssymmetrisch angeordnete Ferrat(iv)-Ionen. Die

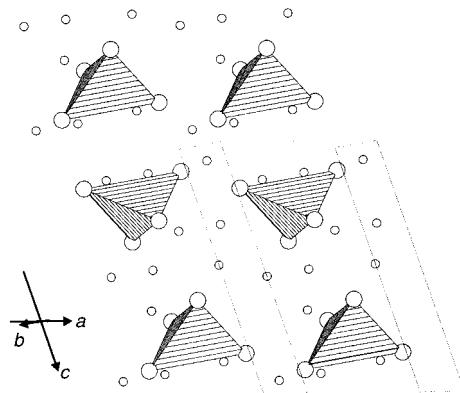


Abbildung 1. Elementarzelle von  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$ . Die  $\text{FeO}_4^{4-}$ -Einheiten sind als Polyeder und die Natriumatome als Kugeln dargestellt.

## 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  $\text{FeO}_4^{2-}$  in Verbindungen wie  $\text{Cs}_2\text{FeO}_4$ <sup>[1]</sup> und  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ <sup>[2]</sup> auf. Ebenfalls strukturell charakterisiert ist das Eisen(v) enthaltende  $\text{FeO}_4^{3-}$ -Ion der Verbindung  $\text{K}_3\text{FeO}_4$ .<sup>[3]</sup> Zu den Eisen(iv)-Verbindungen zählen die Alkalimetalleisenoxide wie  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ ,<sup>[4]</sup>  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ ,<sup>[5]</sup>  $\text{SrFeO}_3$ ,<sup>[6]</sup> und  $\text{CaFeO}_3$ ,<sup>[7]</sup> die über Ecken verknüpfte, verzerrte  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder enthalten. Aufgrund eines Spinpaarungsmechanismus weisen einige dieser d<sup>4</sup>-Komplexe ungewöhnliche elektronische Eigenschaften auf.<sup>[8]</sup> Die Existenz einer Phase der Stöchiometrie  $\text{Ba}_2\text{FeO}_4$ , der von Scholder<sup>[9]</sup> aufgrund der Ähnlichkeit der Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme die  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SO}_4$ -Struktur zugeschrieben wurde, ist nicht bestätigt worden. In Komplexoxiden wird  $\text{Fe}^{3+}$  meist oktaedisch durch Sauerstoff koordiniert, es ist jedoch auch ein in der Verbindung  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  auftretendes tetraedrisches  $\text{FeO}_4^{5-}$ -Ion bekannt.<sup>[10]</sup>

Scholder<sup>[9]</sup> berichtete über die Synthese eines Natriumeisen(iv)-oxides der Stöchiometrie  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$ . Für diese Verbindung, für die man in Analogie zu anderen Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Na}_4\text{MO}_4$  ( $M=\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ge}$ ) ein tetraedrisches  $\text{FeO}_4^{4-}$ -Ion erwarten könnte, sind jedoch keine Strukturinformationen verfügbar.<sup>[11-14]</sup> In der Tat ist die Struktur des Ferrat(iv)-Ions bisher noch nicht beschrieben worden. Eisen(iv) ist isoelektronisch mit Mangan(III), und

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  $\text{FeO}_4^{4-}$ -Tetraeders (Abbildung 2). Die Einheit ist entlang einer  $C_2$ -Achse gestaucht. Hiermit ergibt sich statt einer ideal tetraedrischen

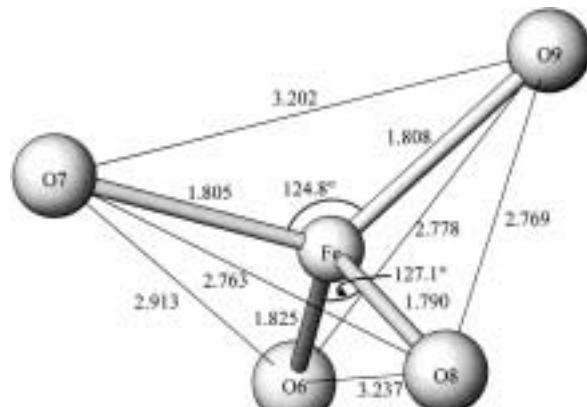


Abbildung 2. Geometrie des  $\text{FeO}_4^{4-}$ -Ions. Weitere im Bild nicht angegebene Bindungswinkel [ $^\circ$ ]: O6-Fe-O7 106.7(2), O6-Fe-O9 99.8(2), O7-Fe-O8 100.5(2), O8-Fe-O9 100.6(2).

eine angeneherte  $D_{2d}$ -Symmetrie, wobei zwei der O-Fe-O-Bindungswinkel auf  $125^\circ$  bzw.  $127^\circ$  aufgeweitet werden. Ein analoges Verhalten ist von d<sup>9</sup>-Systemen, z.B. dem tetraedrisch koordinierten Kupfer(II) des  $\text{CuCl}_4^{2-}$ -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.

$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , sowie, allerdings sehr viel seltener, von  $d^4$ -Metallzentrierten Tetraedern bekannt.<sup>[16]</sup> Das einzige bislang bekannte Beispiel einer oxo-tetraedrischen  $d^4$ -Einheit ist das  $\text{MnO}_4^{5-}$ -Ion in  $\text{Na}_5\text{MnO}_4$  mit ebenfalls gestaucht tetraedrischer Geometrie sowie zwei O-Mn-O-Bindungswinkel im Bereich zwischen  $130^\circ$  und  $135^\circ$ .<sup>[17]</sup> Offensichtlich ist das  $d^4$ -Ferrat(iv)-Ion in  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  analog Jahn-Teller-verzerrt. Im Vergleich zu den anderen  $\text{Na}_4\text{MO}_4$ -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  $8.24 \text{ \AA}$  (z.B. gegenüber  $8.58 \text{ \AA}$  in  $\text{Na}_4\text{GeO}_4$ ) ergibt.

Verglichen mit anderen  $\text{FeO}_4^{n-}$ -Ionen ( $\text{FeO}_4^{2-}$ :  $1.647$ ,  $\text{FeO}_4^{3-}$ :  $1.720$ ,  $\text{FeO}_4^{5-}$ :  $1.889 \text{ \AA}$ ) liegt der mittlere Fe-O-Abstand des Ferrat(iv)-Ions mit  $1.807 \text{ \AA}$  im erwarteten Bereich. Allerdings weisen die anderen Ferrat-Ionen eine nahezu perfekte Tetraedergeometrie auf.

### Experimentelles

In einem Goldiegel, der unter Vakuum in ein Pyrex-Glasrohr eingeschmolzen wurde, wurde ein Pressling aus  $\text{FeO}$  (Aldrich, 99.9%) und  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (Aldrich, 97%) im Verhältnis 1:2 48 h bei  $400^\circ\text{C}$  getempert. Man erhielt schwarzes  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$ . Alle Ausgangsverbindungen und Reaktionsprodukte wurden unter Stickstoff in einer Handschuhbox gehandhabt. Die Röntgenbeugungsdaten des polykristallinen Reaktionsproduktes (Siemens D5000, Cu $K\alpha$ -Strahlung) ergaben keinen Hinweis auf das Vorhandensein der Ausgangsverbindungen oder anderer, bekannter Verbindungen des Systems Na/Fe/O. Flugzeit-Neutronenbeugungsdaten wurden am POLARIS-High-Flux-Diffraktometer der ISIS-Spallationsquelle in 2 h gesammelt. IR (Nujol, Perkin-Elmer Spectrum One):  $\nu = 600$  (br.),  $799 \text{ cm}^{-1}$  (br.); Fe-Gehalt (gravimetrisch mit 8-Hydroxychinolin): gef.: 27.4 %, ber.: 26.4%; Fe-Oxidationsstufe (iodometrisch):  $3.97 \pm 0.05$ .

Die  $2\theta$ -Werte der Reflexe wurden aus den Neutronenbeugungsdaten bestimmt, und mit Hilfe des Programmes DICVOL91<sup>[18]</sup> konnte eine trikline Zelle mit Abmessungen und Volumen, die denen bekannter  $\text{Na}_4\text{MO}_4$ -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  $\text{Na}_4\text{GeO}_4$  ( $P\bar{1}$ )<sup>[14]</sup> und  $\text{Na}_4\text{CoO}_4$  ( $P\bar{1}$ )<sup>[15]</sup> entwickelt und mit Hilfe des Programm paketes GSAS<sup>[19]</sup> verfeinert. Die Verfeinerung ergab eine hervorragende Profilanpassung in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ , sodass darauf verzichtet werden konnte, die Symmetrie auf  $P\bar{1}$  zu erniedrigen. Die verfeinerten Atomkoordinaten und der Parameter  $B_{\text{iso}}$  der Profilanpassung sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die für die Geometrie des  $\text{FeO}_4$ -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  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  und der Parameter  $B_{\text{iso}}$  der Profilanpassung (Standardabweichungen in Klammern).<sup>[a]</sup>

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

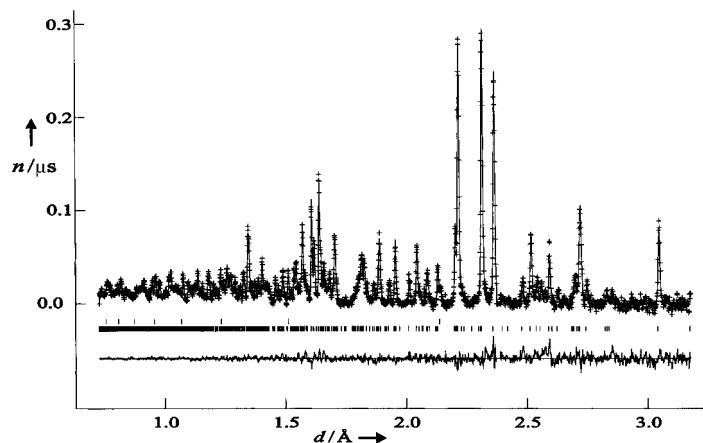


Abbildung 3. Vergleich der Profilanpassung für die Daten der Neutronenbeugung an der Pulverprobe von  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$ . Kreuze stellen die beobachteten Daten dar, die obere durchgezogene Linie stellt das berechnete Profil und die untere durchgezogene Linie die Differenz dar. Die Striche entsprechen den Reflexlagen von Vanadium (Probenbehälter, obere Serie) und  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  (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. Boultif, 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**.