

## Zur Kristallstruktur von $\text{FeJ}_3\text{O}_9$

MARTIN JANSEN

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus Liebig-Universität,  
63 Gießen, Südanlage 6, Deutschland*

Received June 3, 1975; in revised form August 2, 1975

Single crystals of  $\text{FeI}_3\text{O}_9$  were obtained by oxidizing  $\text{FeI}_2$  at 520°C and 500 atm oxygen pressure. The crystal structure has been determined and refined by full-matrix least-squares procedures using diffractometer data to a final  $R$ -value of 0.067; the space group is  $P6_3-C_6^6$ ,  $a = 9.225 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.224 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0.57$ . The structure consists of  $\text{FeO}_6$ -octahedra connected by iodine, each of which is coordinated by three oxygen ( $d(\text{I-O})$ : 1.89 and 1.90 Å for bridging O; 1.79 Å for terminal O). The Cr and  $\beta$ -Sc iodates have the same structure.

### 1. Einleitung

Eisen(III)-jodat(V) wurde erstmals von v. Endrédy erhalten, jedoch nicht näher charakterisiert (1). Kürzlich berichteten Nassau et al. über Eigenschaften, optische Parameter (2, 3) und magnetisches Verhalten (4) der wasserfreien sowie hydratisierten Jodate(V) der 3d Übergangsmetalle. Ferner werden Gitterkonstanten und Indizierungsvorschläge für Röntgenpulveraufnahmen angegeben (4).

Bei unseren Einkristalluntersuchungen an  $\text{FeJ}_3\text{O}_9$ , die zur Aufklärung der Kristallstruktur führten, stellten wir bezüglich der Metrik der wasserfreien Jodate(V) von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  Abweichungen von den bei (4) angegebenen Daten fest.

### 2. Darstellung der Einkristalle, Eigenschaften

Zur Darstellung wurde  $\text{FeJ}_2$  [aus Eisenpulver p.a. und Jod, doppelt sublimiert (beides Fa. Merck, Darmstadt) nach M. Guichard (5)] unter 500 atm  $\text{O}_2$ -Druck in einem Stahllautoklaven (Fa. Hofer, Mühlheim) auf 520°C erhitzt; die Reaktionszeit betrug 3 Tage. Bei dieser Reaktionsführung setzt sich  $\text{FeJ}_2$  teils zu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , teils zu einkristallinem  $\text{FeJ}_3\text{O}_9$  um. Die lindgrünen, nadelförmigen Einkristalle (max Länge: 1.2 mm,

max  $\phi$ : 0.2 mm) sind weitgehend unempfindlich gegenüber atmosphärischen Einflüssen; nach 48-stündiger Lagerung an der Luft sind noch keine Zersetzungs- oder Verwitterungserscheinungen erkennbar.

### 3. Strukturaufklärung

Aus Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen eines nach der Nadelachse [00.1]justierten Kristalls bestimmte man vorläufige Gitterkonstanten, Lauesymmetrie und gesetzmäßige Auslöschungen; mögliche Raumgruppen sind  $P6_3-C_6^6$  und  $P6_322-D_6^6$ ;  $a = 9.19$ ,  $c = 5.22 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0.57$ ; Molvolumen = 116.0  $\text{cm}^3$ ;  $d_{r0} = 5.01 \text{ g.cm}^{-3}$ ;  $Z = 2$ .

Die Datensammlung erfolgte mit Hilfe des off-line Zweikreisdiffraktometers Stadi 2 der Fa. Stoe, Darmstadt ( $\omega$ -scan,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Es wurden drei symmetrieäquivalente Reflexgruppen vermessen, aus denen nach Mittelung der Nettointensitäten und Durchführung der PL-Korrektur ein 141 unabhängige Reflexe umfassender Datensatz entstand. Auf Absorption wurde nicht korrigiert.

Die Positionen der Jodatome entnahm man der 3-dimensionalen Pattersonsynthese; wiederholte Differenzfouriersynthesen ließen zunächst die Eisenlagen und schließlich auch

TABELLE I  
ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER VON  $\text{FeJ}_3\text{O}_9$ , RAUMGRUPPE  $P6_3$ ,  
STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN

	Punktlage	x	y	z	B
Fe	2b	1/3	2/3	0.6387(32)	1.11(23)
J	6c	0.3128(3)	0.9779(3)	0.0	0.04(5)
O <sub>1</sub>	6c	0.8240(35)	0.0435(34)	0.2414(81)	1.31(56)
O <sub>2</sub>	6c	0.5785(39)	0.1266(36)	0.3444(85)	0.62(52)
O <sub>3</sub>	6c	0.1967(36)	0.7156(38)	0.3994(64)	0.54(51)

TABELLE II  
BERECHNETE ( $F_c$ ) UND BEOBACHTETE ( $F_o$ ) STRUKTURFAKTOREN

hkl	FO	FC	hkl	FO	FC	hkl	FO	FC	hkl	FO	FC
090	93.8	89.4	250	8.6	11.0	441	98.1	92.2	072	18.7	27.3
810	54.8	55.5	260	70.8	71.4	411	152.3	157.0	612	30.7	31.6
820	0.0	9.3	230	72.6	73.1	421	38.7	42.7	622	0.0	10.3
080	63.4	63.7	240	67.0	66.0	041	23.0	21.3	062	125.1	122.1
730	39.8	42.5	210	64.5	63.9	371	53.0	51.5	532	60.8	48.7
710	47.3	43.6	220	97.6	95.3	351	92.5	90.3	512	57.1	52.6
720	95.3	96.9	020	39.7	39.4	361	0.0	8.5	522	66.3	61.8
070	8.7	12.5	170	48.3	43.5	331	0.0	10.0	052	42.5	45.7
630	114.0	110.5	180	38.4	35.9	341	59.7	61.0	432	62.0	63.6
640	11.9	23.8	150	41.8	45.1	311	64.4	65.9	442	62.7	61.6
610	55.9	57.2	160	70.6	70.8	321	79.4	76.8	412	91.3	90.9
620	0.0	2.8	130	71.2	70.5	031	57.3	57.2	422	84.7	85.4
060	157.9	159.9	140	33.2	24.1	271	64.1	67.6	042	28.8	27.6
550	6.1	20.7	110	85.1	76.0	251	115.3	112.0	352	0.0	19.8
530	52.2	49.2	120	0.0	4.5	261	50.2	49.7	332	135.0	135.6
540	67.3	58.3	010	21.5	20.3	231	56.0	53.9	342	12.6	10.1
510	63.8	58.1	811	14.8	18.8	241	46.3	44.2	312	33.0	32.2
520	60.8	53.0	081	88.1	88.0	211	41.2	43.7	322	28.1	25.0
050	38.0	43.0	731	0.0	14.7	221	153.4	161.4	032	178.4	201.2
450	55.6	60.7	711	82.0	77.0	021	53.9	52.8	252	66.6	61.3
460	72.4	78.4	721	10.4	14.9	171	86.3	80.7	262	45.3	42.5
430	33.4	31.0	071	45.1	41.9	181	46.8	40.9	232	51.6	49.7
440	51.6	42.0	631	15.5	7.5	151	62.2	56.7	242	61.0	54.9
410	79.7	73.0	641	70.5	73.5	161	0.0	13.8	212	33.4	31.2
420	59.3	54.2	611	55.5	59.1	131	29.8	31.5	222	102.8	99.7
040	21.0	21.0	621	66.2	58.6	141	142.5	140.3	022	29.1	28.2
370	0.0	24.8	061	19.6	13.9	111	180.4	221.2	152	31.1	28.9
350	46.6	42.7	551	63.6	67.7	121	42.3	42.3	162	82.4	82.9
360	107.4	99.6	531	77.1	80.1	011	35.5	36.7	132	56.8	58.4
330	187.8	202.6	541	37.3	33.0	0-11	35.7	36.7	142	101.1	103.8
340	41.7	40.3	511	0.0	11.2	033	20.6	16.8	112	111.1	116.9
310	44.2	44.4	521	127.4	123.1	213	49.7	50.5	122	51.1	51.8
320	0.0	15.0	051	93.7	90.5	023	27.4	23.5	012	3.5	11.2
030	182.4	215.6	451	27.8	23.5	113	151.0	162.1			
270	56.6	52.2	461	0.0	12.2	123	26.2	22.3			
280	0.0	14.0	431	30.7	26.2	013	29.1	28.9			

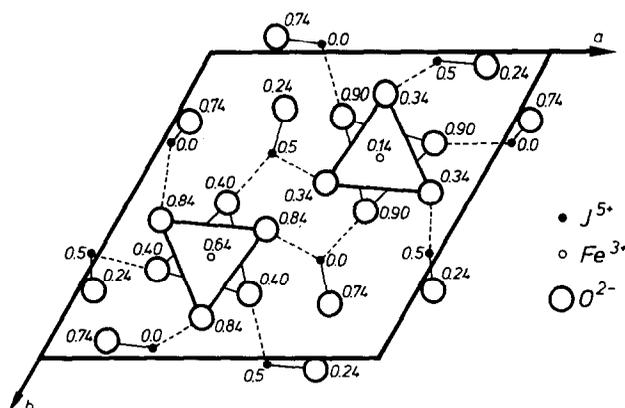


ABBILDUNG 1. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{FeJ}_3\text{O}_9$  längs  $[00.1]$ .

alle Sauerstoffteilchen zweifelsfrei erkennen. Anschließend wurden die Orts- und isotropen Temperaturparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis zu einem konventionellen  $R$ -Wert von 6.76% verfeinert. Bezüglich Endparameter und Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturaktoren vgl. Tabelle I bzw. II.

#### 4. Beschreibung der Kristallstruktur und Diskussion

$\text{FeJ}_3\text{O}_9$  kristallisiert in einem bislang unbekanntem Strukturtyp. Wie aus Tabelle III ersichtlich, betätigt  $\text{Fe}^{3+}$  gegenüber Sauerstoff die Koordinationszahl (C.N.) 6; die Koordinationspolyeder sind verzerrte Oktaeder mit  $C_3$ -Symmetrie ( $\Delta$  aus O bei  $z = 0.3444$  um  $50.3^\circ$  (statt  $60^\circ$ ) gegenüber  $\Delta$  aus O bei  $z = 0.8994$  verdreht). Die  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder können insofern als "isoliert" bezeichnet werden, als sie keine gemeinsamen Flächen, Kanten oder Ecken besitzen. Die Verknüpfung dieser Baugruppen zu einem dreidimensionalen Verband vermitteln die  $\text{J}^{5+}$  Teilchen, die jeweils von zwei Sauerstoffteilchen benachbarter Oktaeder und einem, nur dem betreffenden Jod(V)-ion zugehörigen O umgeben sind; es liegen also zwei funktional unterschiedliche Sauerstoffteilchen vor:  $\text{O}_1$  und  $\text{O}_2$  mit C.N. 2 und  $\text{O}_3$  mit C.N. 1. Erwartungsgemäß sind die Abstände der verbrückenden O zu Jod [ $d(\text{O}_2\text{-J})$  und  $d(\text{O}_3\text{-J})$ ] mit 1.89 bzw. 1.90 Å deutlich länger als  $d(\text{O}_1\text{-J})$  (1.79 Å); die

Abweichungen von der praktisch ideal gebauten  $\text{JO}_3$ -Gruppe in  $\text{NaJO}_3$  (6) [ $d(\text{J}-\text{O}) = 1.82$  (3x) und  $\angle \text{O-J-O} = 99^\circ$ ] auch bezüglich der Winkel sind beträchtlich (vergl. Tabelle III). Für die Abstände Fe-O wurden mit 1.98 Å Werte bestimmt, die mit 1.995 Å, der Summe der Ionenradien (7) von  $\text{Fe}^{3+}$  (high-spin, C.N. = 6) und  $\text{O}^{2-}$  (C.N. = 2), gut übereinstimmen.

Anhand der Abbildung 1 erkennt man, daß formal betrachtet noch weitere 4 "Oktaederlücken" in der Elementarzelle vorhanden sind,

TABELLE III

ABSTÄNDE UND WINKEL IN  $\text{FeJ}_3\text{O}_9$  BIS 3.0 Å; MAXIMALE STANDARDABWEICHUNG: 0.03 (ABSTÄNDE), 1.2° (WINKEL)

Fe-O <sub>2</sub> : 1.98 (3x)	O <sub>2</sub> -J: 1.89
-O <sub>3</sub> : 1.98 (3x)	-Fe: 1.98
J-O <sub>1</sub> : 1.79	-O <sub>3</sub> : 2.69
-O <sub>2</sub> : 1.89	-O <sub>3</sub> : 2.76
-O <sub>3</sub> : 1.90	-O <sub>1</sub> : 2.78
-O <sub>1</sub> : 2.69	-J: 2.79
-O <sub>2</sub> : 2.79	-O <sub>2</sub> : 2.87 (2x)
-O <sub>3</sub> : 2.96	-O <sub>3</sub> : 2.97
O <sub>1</sub> -J: 1.79	O <sub>3</sub> -J: 1.90
-J: 2.69	-Fe: 1.98
-O <sub>3</sub> : 2.70	-O <sub>3</sub> : 2.66 (2x)
-O <sub>2</sub> : 2.78	-O <sub>2</sub> : 2.69
-O <sub>3</sub> : 2.93	-O <sub>1</sub> : 2.70
O <sub>1</sub> -J-O <sub>2</sub> : 98.3°	-O <sub>2</sub> : 2.76
O <sub>1</sub> -J-O <sub>3</sub> : 93.7°	-O <sub>1</sub> : 2.93
O <sub>2</sub> -J-O <sub>3</sub> : 93.6°	-J: 2.96
	-O <sub>2</sub> : 2.97

TABELLE IV

AUSWERTUNG VON PULVERDATEN, BEOBSACHTETE DATEN NACH (3) UND (4)

Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			β-Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>0</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>i</sub> (Å)	<i>I</i> <sub>0</sub>	<i>I</i> <sub>c</sub> · <i>K</i>	<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>0</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>i</sub> (Å)	<i>I</i> <sub>0</sub>	<i>I</i> <sub>c</sub> · <i>K</i>	<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>0</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>i</sub> (Å)	<i>I</i> <sub>0</sub>	<i>I</i> <sub>c</sub> · <i>K</i>
100	—	7.99	—	0.3	100	—	7.863	—	0.4	100	—	8.27	—	0.1
110	4.60	4.61	1	2.2	110	4.505	4.539	5	4.7	110	4.75	4.77	s	1.5
—	4.50	—	1	—	101	—	4.352	—	0.9	101	—	4.35	—	0.2
101	—	4.37	—	0.5	200	—	3.932	—	0.5	200	—	4.13	—	0.2
200	—	3.99	—	0.3	111	3.401	3.427	10	27.1	111	3.48	3.49	st	10.0
111	3.45	3.46	10	18.0	201	3.134	3.141	2	1.2	201	3.21	3.21	ss	0.4
201	3.16	3.17	1	0.9	120	2.962	2.972	2	0.1	120	3.12	3.13	ss	0.3
210	—	3.02	—	0.3	210	2.972	2.972	2	0.7	210	3.12	3.13	ss	0.3
120	—	3.02	—	0.0	300	2.619	2.621	8	7.1	300	2.75	2.76	m	2.5
300	2.66	2.66	4	4.9	002	2.619	2.613	—	1.9	211	2.66	2.67	ss	0.2
211	—	2.61	—	0.2	121	2.585	2.583	2	0.5	121	2.55	2.56	ss	0.1
121	2.61	2.61	2	0.3	211	2.585	2.583	—	0.4	002	2.55	2.56	ss	0.7
002	—	2.61	—	1.2	102	—	2.480	—	0.0	102	—	2.44	—	0.0
102	—	2.48	—	0.0	301	2.341	2.342	2	0.7	301	2.43	2.43	ss	0.2

301	2.37	2.37	2.08	2.20}	2.269}	6	1.1	2.20	2.39	2.39	ss	0.4
220	2.31	2.31	0.9	1.12}	2.264}		2.9	3.10}	2.29	2.29	ss	0.1
112	2.27	2.27	1.9	3.10}	2.181}	2	0.1	1.30}	2.29	2.29	ss	0.2
310	—	2.22	0.0	1.30}	2.181}		0.7	1.12	2.25	2.25	s	1.0
130	—	2.22	0.7	2.02	—		0.1	2.02}	2.17	2.17	m	0.1
202	—	2.19	0.0	2.21	2.083	8	4.8	2.21}	2.16	2.16	m	1.7
221	2.11	2.11	3.4	1.31}	2.013}	2	0.1	3.11}	2.09	2.09	ss	0.3
311}	2.04	2.04	0.6	3.11}	2.013}		0.8	1.31}	2.09	2.09	ss	0.0
131}	—	2.04	0.1	4.00	—		0.0	4.00	—	2.07	—	0.0
400	—	2.00	0.0	2.12}	1.966		0.1	2.12	1.98	1.98	ss	0.2
212}	—	1.976}	0.1	1.22}	1.962}	1	0.4	4.01	—	1.92	—	0.0
122}	1.975	1.976}	0.9	3.02	1.851	9	5.8	3.20}	1.88	1.89	—	0.0
401	—	1.866	0.0	4.01	—		0.1	2.30}	1.88	1.89	m	0.1
302	1.866	1.865	3.9	3.20	1.840		0.2	3.02}	1.87	1.87	m	2.1
320	—	1.833	0.0	4.10}	1.716}		0.4	—	—	—	ss	—
410	—	1.743	0.1	1.40}	1.716}	3	0.1	3.21}	1.78	1.78	ss	0.2
321}	—	1.730}	0.4	2.22}	1.714}		1.1	2.31}	1.78	1.78	ss	0.1
231}	1.729	1.730}	0.3	3.21}	1.708}	2	0.6	2.22}	1.75	1.74	ss	0.4
222}	—	1.729	0.8	2.31}	1.708}		0.3	3.12}	1.71	1.71	ss	0.0
103	—	1.701	0.0	—	—		—	—	1.70	1.71	sm	0.1
312	—	1.690	0.1	—	—		—	—	—	1.70	—	0.9
411}	1.654	1.654}	1.7	—	—	5	1.7	—	—	—	—	0.8
141}	—	1.654}	1.3	—	—		—	—	—	—	—	—
113	1.630	1.629	1.7	—	—	3	—	—	—	—	—	—

TABELLE V  
GITTERKONSTANTEN VON  $\text{FeJ}_3\text{O}_9$ ,  $\text{CrJ}_3\text{O}_9$ , UND  
 $\beta\text{-ScJ}_3\text{O}_9$

	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$
$\text{FeJ}_3\text{O}_9$	$9.225 \pm 0.005$	$5.224 \pm 0.003$	0.57
$\text{CrJ}_3\text{O}_9$	$9.080 \pm 0.007$	$5.226 \pm 0.003$	0.58
$\beta\text{-ScJ}_3\text{O}_9$	$9.548 \pm 0.008$	$5.112 \pm 0.004$	0.54

nämlich bei 0, 0, 0.49, 0, 0, 0.99,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ , 0.13 und  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$ , 0.63; unter Vermeidung flächenverknüpfter  $\text{MO}_6$ -Gruppen kann von diesen möglichen Kationenpositionen nur eine—entweder 0, 0, 0.49 oder 0, 0, 0.99—besetzt werden.

Für den Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) (8, 9) berechnet man 14 770 kcal/mole, dieser Wert weicht nur um 0.9% von der Summe der Madelungenergien der binären Komponenten  $\text{J}_2\text{O}_5$  (10) and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (11) ab.

### 5. Weitere Verbindungen im $\text{FeJ}_3\text{O}_9$ -Typ

Die von Nassau et al. angegebenen  $d$ -Werte und beobachteten Intensitäten von  $\text{FeJ}_3\text{O}_9$ ,  $\text{CrJ}_3\text{O}_9$ , und  $\beta\text{-ScJ}_3\text{O}_9$  lassen sich widerspruchsfrei mit Hilfe unserer Gitterkonstanten und Lageparameter interpretieren (vgl. Tabelle IV). Die durch Ausgleichsrechnung ermittelten Gitterkonstanten sind in Tabelle V zusammengestellt; sie weichen bezüglich der  $a$ -Achse beträchtlich (ca um den Faktor  $\sqrt{3/2}$ ) von den bei (4) zitierten Werten ab.

Obwohl aus den gemessenen Pulverdaten der wasserfreien Jodate(V) der zweiwertigen

$3d$  Elemente klar hervorgeht, daß ein prinzipiell ähnlicher Aufbau vorliegt, kann allein auf Grund von Pulverintensitäten nicht sicher entschieden werden, welche der drei möglichen Oktaederlücken durch das bei einem Zellinhalt entsprechend  $\text{M}_3\text{J}_6\text{O}_{18}$  zusätzlich unterzubringende  $\text{M}^{2+}$  besetzt wird.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Untersuchungen mit Sachmitteln.

Herrn Prof. Dr. R. Hoppe danke ich für die Förderung dieser Arbeit. Mein Dank gilt ferner Herrn W. Scheld für tatkräftige Mitarbeit bei den Hochdruckexperimenten.

### Literaturverzeichnis

1. A. VON ENDRÉDY, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **217**, 53 (1934).
2. K. NASSAU, J. W. SHIEVER, UND B. E. PRESCOTT, *J. Solid State Chem.* **7**, 186 (1973).
3. K. NASSAU UND J. W. SHIEVER, *J. Solid State Chem.* **13**, 368 (1975).
4. S. C. ABRAHAMS, R. C. SHERWOOD, J. L. BERNSTEIN, UND K. NASSAU, *J. Solid State Chem.* **7**, 205 (1973).
5. M. GUICHARD, *C.R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **145**, 807 (1907).
6. C. H. MACGILLAVRY UND P. VAN ECK, *Rec. Trav. Chim.* **62**, 729 (1943).
7. R. D. SHANNON UND C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **B25**, 925 (1969).
8. R. HOPPE, *Angew. Chem.* **82**, 7 (1970) sowie *Angew. Chem. int. Ed.* **9**, 25 (1970).
9. R. HOPPE, *Advances in Fluorine Chem. (London)* **6**, 387 (1970).
10. K. SELTE UND A. KJEKSHUS, *Acta Chem. Scand.* **22**, 3309 (1968).
11. R. W. G. WYCKHOFF, "Crystal Structures," Vol. 2, Interscience Publishers, New York (1965).