# $A_5[Fe_3O_6]$ (A = Rb, Cs), $Cs[FeO_2]$ und $Cs_8[Fe_2O_7]$: Neue Oxoferrate der schweren Alkalimetalle

$A_5[Fe_3O_6]$ (A = Rb, Cs), $Cs[FeO_2]$ and $Cs_8[Fe_2O_7]$: New Oxoferrates of the Heavy Alkaline Metals

Gero Frisch und Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Univ. Freiburg, Albertstr. 21, D-79104 Freiburg
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr.-Ing. C. Röhr. E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. **59b,** 771 – 781 (2004); eingegangen am 16. März 2004

The title compounds were synthesized at a temperature of 775 K *via* reaction of $Fe_2O_3$ with elemental cesium and rubidium alone or in combination with their hyperoxides $AO_2$ where required by stoichiometry. The structures of the dark-red crystals have been determined by single crystal x-ray diffraction ($Cs[FeO_2]$: cubic, space group $Fd3m$, $a = 839.2(2)$ pm, $Z = 8$, $R1 = 0.0547$ and $A_5[Fe_3O_6]$ (A = Cs: orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, $a = 861.8(2)$, $b = 870.7(2)$, $c = 1658.7(3)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0617$ and A = Rb: tetragonal, space group $I42d$, $a = 862.01(8)$, $c = 1504.7(2)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0334$). These three compounds contain three-dimensional networks $[FeO_2]$, in the case of the ideal stuffed cristobalite composed of corner-sharing tetrahedra $[FeO_{4/2}]$, in the case of the new mixed valence compounds $A_5[Fe_3O_6]$ formed by corner-sharing of tetrahedra $[Fe^{III}O_{4/2}]$ and triangles $[Fe^{II}OO_{2/2}]$ in a 1:2 ratio. The crystal structure of the cation rich compound $Cs_8[Fe_2O_7]$ (monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 722.32(12)$, $b = 1789.0(3)$, $c = 733.88(12)$ pm, $\beta = 118.976(3)^\circ$, $Z = 4$, $R1 = 0.0287$) exhibits di-ferrate anions $[Fe_2O_7]^{6-}$ composed of two corner-sharing $[Fe^{III}O_4]$ tetrahedra with a linear Fe-O-Fe bridge.

*Key words:* Ferrates, Oxoferrates

## 1. Einleitung

Während Oxoferrate(III) der leichten Alkalimetalle eine vielfältige Strukturchemie zeigen, sind bislang in der Literatur keine reinen Ferrate(III) der schwereren Alkalimetalle Rubidium und Caesium beschrieben. Ein großer Teil der in der Literatur erwähnten Verbindungen mit Eisen in den niedrigen Oxidationsstufen wurde durch wenig spezifische Reaktionen anderer Oxometallate (meist der Cadmate) mit der Wand der Eisen-Reaktionsgefäße erhalten. Auf diesem Weg konnte beispielsweise das singuläre Oxoferrat(I) $K_3[FeO_2]$ [1] dargestellt werden, das isotyp zum entsprechenden Niccolat(I) kristallisiert und annähernd lineare Hanteln $[O\text{-}Fe\text{-}O]^{3-}$ enthält. Ferrate(II) sind mit den beiden Zusammensetzungen $A_4[FeO_3]$ und $A_6[Fe_2O_5]$ bekannt: Die einzige für die erste Gruppe beschriebene Phase $Na_4[FeO_3]$ [2, 3] enthält trigonalplanare, isolierte Baugruppen $[FeO_3]^{4-}$. Verbindungen $A_6[Fe^{II}{}_2O_5]$, in denen diese Strukturelemente über eine Ecke zu Butterfly-Anionen $[O_2Fe\text{-}O\text{-}FeO_2]^{6-}$ kondensiert sind, sind für eine ganze Reihe – auch gemischter – Alkalimetallkationen A bekannt [4 – 7]. Gemischtvalente Alkalimetalloxoferrate(II/III) sind dagegen bislang nur wenige beschrieben: In $NaFe_2O_3$ [8, 9] liegt eine Packungs-dominierte Struktur mit statistischer Verteilung von $Fe^{III}$ und Na auf den $Fe^{II}$-Plätzen von Wüstit vor. Ebenfalls statistisch verteilt sind $Fe^{II}$ und $Fe^{III}$ in der Struktur von $K_3Fe_2O_4$ [10]. Die metallreiche Phase $Na_9[FeO_3][FeO_4]$ [11] enthält isolierte $[Fe^{II}O_3]^{4-}$- und $[Fe^{III}O_4]^{5-}$-Baugruppen nebeneinander. Besonders Natriumferrate(III) sind dagegen in großer Zahl bekannt: Aufgrund der in diesen Verbindungen vorliegenden Tetraederkoordination von $Fe^{III}$ zeigt die Strukturchemie weitgehende Analogien zur Chemie der Oxosilicate: Die Verbindungsvielfalt reicht von Orthoferraten wie $Na_5[FeO_4]$ [12] mit isolierten Tetraedern, über zweikernige Baugruppen (in $Na_8[Fe_2O_7]$ [13]), Vierer-Kettenstücke (in $K_{14}[Fe_4O_{13}]$ [14]), Tetraederketten (in $Na_3FeO_3$ [15]), Zweierdoppelketten (in $Na_{14}[Fe_6O_{16}]$ [16, 17]) und Phylloferrate wie z. B. $Na_4[Fe_2O_5]$ [18, 19] bis zu den Raumnetzverbänden der Ferrate $A[FeO_2]$ (A = Na, K [20, 21]). Im Unterschied zur Silicatchemie sind mit den Verbindungen $K_6[Fe_2O_6]$ [22 – 24] und $Rb_6[Fe_2O_6]$ [25] auch Beispiele für Kanten-

0932–0776 / 04 / 0700–0771 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von $A_5[Fe_3O_6]$ (A = Rb, Cs), $Cs[FeO_2]$ und $Cs_8[Fe_2O_7]$.

| | | $Rb_5[Fe_3O_6]$ | $Cs_5[Fe_3O_6]$ | $Cs[FeO_2]$ | $Cs_8[Fe_2O_7]$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Kristallsystem | | tetragonal | orthorhombisch | kubisch | monoklin |
| Raumgruppe | | $I\bar{4}2d$ | $P2_12_12_1$ | $Fd\bar{3}m$ | $P2_1/c$ |
| Raumgruppen-Nr. | | 122 | 19 | 227 | 14 |
| Meßtemperatur [K] | | 295 | 245 | 295 | 245 |
| Gitterkonstanten | $a$ | 862.01(8) | 861.8(2) | 839.2(2) | 722.32(12) |
| [pm,°] | $b$ | – | 870.7(2) | – | 1789.0(3) |
| | $c$ | 1504.7(2) | 1658.7(3) | – | 733.88(12) |
| | $\beta$ | – | – | – | 118.976(3) |
| | $c/a(b)$ | 1.746 | 1.948/1.905 | – | – |
| Volumen der EZ [$10^6$ pm$^3$] | | 1118.1(2) | 1244.6(4) | 590.9(4) | 829.6(2) |
| Z | | 4 | | 8 | 2 |
| Dichte (röntgenogr.) [g/cm$^3$] | | 4.104 | 4.95 | 4.96 | 5.15 |
| Diffraktometer | | Stoe IPDS-2 | Bruker AXS-CCD | Stoe IPDS-2 | Bruker AXS-CCD |
| | | Mo-K$_\alpha$-Strahlung, Graphitmonochromator | | | |
| Absorptionskoeffizient $\mu$Mo-K$_\alpha$ [mm$^{-1}$] | | 25.459 | 17.857 | 16.97 | 19.056 |
| $\theta$-Bereich [°] | | 2.7 – 27.5 | 2.4 – 27.0 | 4.2 – 29.0 | 2.3 – 29.1 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | | 7938 | 8444 | 2646 | 7474 |
| Zahl der unabhängigen Reflexe | | 654 | 2706 | 54 | 1976 |
| $R_{int}$ | | 0.0912 | 0.0647 | 0.0484 | 0.0437 |
| Korrekturen | | Lorentz, Polarisation, Absorption (Xshape, [39])(SADABS [40])(Xshape, [39])(SADABS [40]) | | | |
| Strukturbestimmung | | SHELXS-97 [31] | | | |
| Verfeinerung | | SHELXL-97 [32] | | | |
| Zahl der freien Parameter | | 35 | 129 | 5 | 80 |
| Flack-Parameter | | −0.15(19) | 0.00(2) | – | – |
| Goodness-of-fit on $F^2$ | | 1.045 | 1.156 | 1.318 | 1.090 |
| $R$-Werte (für Reflexe | $R1$ | 0.0334 | 0.0617 | 0.0547 | 0.0287 |
| mit $I \geq 2\sigma(I)$) | $wR2$ | 0.0648 | 0.1829 | 0.1064 | 0.0702 |
| $R$-Werte (alle Daten) | $R1$ | 0.0417 | 0.0684 | 0.0764 | 0.0373 |
| | $wR2$ | 0.0668 | 0.1829 | 0.1090 | 0.0740 |
| Restelektronendichte [e$^- \cdot 10^{-6}$ pm$^{-3}$] | | 0.7/−0.6 | 2.8/−3.8 | 1.7/−0.9 | 1.6/−1.7 |

verknüpfung der Tetraeder bekannt. Weitere Beispiele für dieses Verknüpfungsmuster finden sich in den neuen Phasen $A_6[Fe_2O_6]$ bzw. $A_4[Fe_2O_5]$ der schweren Alkalimetalle (A = Rb, Cs) [26, 27].

Auf dem zur Synthese von Alkalimetalloxometallaten mit Hauptgruppenmetallen in besonders niedrigen Oxidationsstufen (wie z. B. $As^{III}$ in $RbAsO_2$ [28]) oder von besonders metallreichen Phasen [29, 30] bewährten präparativen Zugang (Umsetzung der Elementoxide mit den elementaren Alkalimetallen und ggf. den Hyperoxiden $AO_2$) konnten die neuen gemischtvalenten Ferrate(II,III) $A_5[Fe_3O_6]$ von Rubidium und Caesium, sowie das Cs-reiche Ferrat(III) $Cs_8[Fe_2O_7]$ in Form von Einkristallen dargestellt und strukturell charakterisiert werden.

## 2. Experimenteller Teil

### *2.1. Synthesen*

Die Synthese von $Cs_5[Fe_3O_6]$ gelang durch Reduktion von $Fe_2O_3$ (Riedel de Haën, 98 %) mit elementarem Caesium (Alkalimetallhandelsgesellschaft Maassen) in sorgfältig getrockneten Korundtiegeln unter Argon-Schutzgasatmosphäre, wobei die Edukte im molaren Verhältnis von 1:3 eingesetzt wurden: 721.1 mg (5.426 mmol) Cs wurden mit 287.4 mg (1.800 mmol) $Fe_2O_3$ mit 100 K/h auf 775 K erhitzt, bei dieser Temperatur 5 h getempert und anschließend mit 10 K/h auf 675 K und mit 100 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Röntgenpulverdiagramme (Transmissions-Pulverdiffraktometersystem STADI P mit linearem PSD, Fa. Stoe & Cie., Darmstadt, Mo-K$_\alpha$-Strahlung, Graphit-Monochromator) entsprechender Proben ließen sich mit Ausnahme der schwach sichtbaren Reflexe von $CsO_2$, so-

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm$^2$] in der Kristallstruktur von $Rb_5[Fe_3O_6]$.

| Atom | Wyckhoff-Lage | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{äquiv.}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Rb(1) | 8$c$ | 0 | 0 | 0.24431(7) | 307(5) |
| Rb(2) | 8$d$ | 0.71280(9) | 1/4 | 1/8 | 312(3) |
| Rb(3) | 4$a$ | 0 | 0 | 0 | 247(5) |
| Fe(1) | 8$d$ | 0.24498(16) | 1/4 | 1/8 | 186(3) |
| Fe(2) | 4$b$ | 0 | 0 | 1/2 | 215(7) |
| O(1) | 8$d$ | 0.0338(6) | 1/4 | 1/8 | 275(12) |
| O(2) | 16$e$ | 0.3477(7) | 0.0847(6) | 0.1769(5) | 516(16) |

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [$pm^2$] in den Kristallstrukturen von $Cs[FeO_2]$ (oben) und $Cs_5[Fe_3O_6]$ (unten).

| Atom | Wyckoff-Position | *x* | *y* | *z* | $U_{äquiv./iso.}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Cs(1) | 8*b* | 3/8 | 3/8 | 3/8 | 405(14) |
| Fe(1) | 8*a* | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 90(13) |
| O(1) | 16*c* | 0 | 0 | 0 | 700(110) |
| Cs(1) | 4*a* | 0.2038(2) | 0.0060(2) | 0.23403(10) | 310(5) |
| Cs(2) | 4*a* | 0.0097(2) | 0.7784(3) | 0.38650(10) | 297(4) |
| Cs(3) | 4*a* | 0.5028(3) | 0.2622(2) | 0.12480(11) | 252(4) |
| Cs(4) | 4*a* | 0.5035(3) | 0.2337(2) | 0.36194(11) | 318(5) |
| Cs(5) | 4*a* | 0.2503(3) | 0.4558(2) | 0.48950(11) | 305(5) |
| Fe(1) | 4*a* | 0.2578(4) | 0.0090(5) | 0.50458(18) | 186(6) |
| Fe(2) | 4*a* | 0.0015(6) | 0.2343(4) | 0.3743(2) | 208(7) |
| Fe(3) | 4*a* | 0.2420(5) | 0.4913(4) | 0.2530(2) | 182(6) |
| O(1) | 4*a* | 0.399(3) | 0.130(3) | 0.5585(14) | 580(70) |
| O(2) | 4*a* | 0.118(4) | 0.104(3) | 0.4343(17) | 750(90) |
| O(3) | 4*a* | 0.129(3) | 0.339(3) | 0.3036(15) | 590(70) |
| O(4) | 4*a* | 0.143(2) | 0.618(3) | 0.1847(15) | 530(60) |
| O(5) | 4*a* | 0.247(2) | 0.203(2) | 0.0124(9) | 300(40) |
| O(6) | 4*a* | 0.550(2) | −0.004(2) | 0.2378(11) | 320(40) |

wie sehr geringer Anteile von $Fe_3O_4$ und elementarem Eisen mit dem aus den kristallographischen Daten von $Cs_5[Fe_3O_6]$ (s. Tab. 1 und 3) berechneten theoretischen Pulverdiffraktogramm indizieren. $Cs_5[Fe_3O_6]$ bildet tiefrote, spröde, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von annähernd idealer Oktaedergestalt.

Kristalle der analogen Rb-Verbindung $Rb_5[Fe_3O_6]$ konnten aus Proben mit annähernd stöchiometrischer Einwaage (471.6 mg (5.516 mmol) Rb (Alkalimetallhandelsgesellschaft Maassen), 220.1 mg (1.873 mmol) $RbO_2$ (bei 725 K aus den Elementen im Silberschiffchen dargestellt) und 299.3 mg (1.875 mmol) $Fe_2O_3$) bei einer Maximaltemperatur von 875 K (Haltezeit 1 h) und anschließendem Abkühlen mit 100 K/h erhalten werden.

Zur Darstellung des Alkalimetall-Oxoferrates(III) $Cs[FeO_2]$ wurde elementares Caesium, $CsO_2$ (bei 725 K aus den Elementen im Silberschiffchen dargestellt) und $Fe_2O_3$ im molaren Verhältnis von 3:1:2 zur Reaktion gebracht. 451.3 mg (3.396 mmol) Cs wurden mit 187.1 mg (1.135 mmol) $CsO_2$ und 361.3 mg (2.263 mmol) $Fe_2O_3$ unter Argon mit 100 K/h auf 775 K erhitzt, 5 h getempert und anschließend mit 2 K/h auf 675 K und mit 100 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Röntgenpulverdiagramme der Proben ließen sich mit dem aus den kristallographischen Daten von $Cs[FeO_2]$ (s. Tab. 1 und 3) berechneten Pulverdiffraktogramm vollständig indizieren. $Cs[FeO_2]$ ließ sich mit dem oben angegebenen Temperaturprogramm auch aus elementarem Cs und $Fe_2O_3$ darstellen, wobei neben der Zielverbindung elementares Eisen entstand. Die Verbindung bildet tiefrote, oktaedrische Kristalle.

Das Cs-reiche Oxoferrat $Cs_8[Fe_2O_7]$ läßt sich in Form tiefbrauner spröder, sehr luftempfindlicher Kristalle aus Cs, $CsO_2$ und $Fe_2O_3$ darstellen, wenn Temperaturprogramme mit großen Abkühlraten von z. B. 100 K/h und eine Maximaltemperatur von 775 K verwendet werden. Die phasenreine Synthese gelang trotz weiter Variation der Probenzusammensetzungen bislang nicht, die Pulverdiffraktogramme der Probenquerschnitte zeigten bei vielen Zusammensetzungen zusätzlich die Reflexe der sehr stabilen kubischen Phase $Cs[FeO_2]$.

### 2.2. *Kristallstrukturbestimmungen*

Die Strukturbestimmung der feuchtigkeitsempfindlichen tiefroten Kristalle erfolgte an unter Paraffinöl in getrockneten Kapillaren (Durchmesser $\leq 0.1$ mm) eingeschlossenen Kristallbruchstücken auf Diffraktometern mit ortsempfindlichen Zählern.

Die Reflexe der Kristalle von $Rb_5[Fe_3O_6]$ konnten mit einem tetragonal innenzentrierten Gitter indiziert werden. Aufgrund der Auslöschungsbedingung (Reflexe *hhl* nur vorhanden für $2h + l = 4n$) kamen die Raumgruppen $I4_1md$ und $I\bar{4}2d$ in Frage. Die Lösung der Struktur mit direkten Vorzeichenbestimmungsmethoden (Programm SHELXS-97 [31]) gelang in der Raumgruppe $I\bar{4}2d$. Die hierbei erhaltenen Rb- und Fe-Atompositionen wurden per Least-Squares (Programm SHELXL-97 [32]) verfeinert und die Positionen der Sauerstoffatome aus Differenzfourier-Synthesen ermittelt. Die abschließende Verfeinerung, bei der alle Atomlagen anisotrop behandelt wurden, konvergierte bei einem *R*1-Wert von 0.0334. Die erhaltenen Parameter sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt und hinterlegt [33].

Die Beugungsbilder der Kristalle von $Cs_5[Fe_3O_6]$ zeigen ein orthorhombisch primitives Gitter mit den zusätzlichen seriellen Auslöschungsbedingungen Reflexe *h00* nur vorhanden für $h = 2n$, Reflexe *0k0* nur vorhanden für $k = 2n$ und Reflexe *00l* nur vorhanden für $l = 2n$. Auffällig ist die pseudotetragonale Metrik, die die Verwandtschaft zu der oben beschriebenen Rubidiumverbindung deutlich werden läßt. Die Differenzen zwischen der Länge der *a*- und der *b*-Gitterkonstante sowie die Abweichungen von der tetragonalen Symmetrie sind jedoch signifikant. Die Lösung der Struktur gelang in der aus den Auslöschungsbedingungen eindeutig folgenden Raumgruppe $P2_12_12_1$ wie oben beschrieben. Die Positionen der Sauerstoffatome wurden wiederum aus Differenzfourier-Synthesen (Programm SHELXL-97 [32]) erhalten, die Ergebnisse der anisotropen Verfeinerung aller Atomlagen ($R1 = 0.0617$) sind in den Tabellen 1 und 3 zusammengefaßt (s. a. [33]).

$Cs[FeO_2]$ kristallisiert kubisch flächenzentriert. Die zusätzlichen Auslöschungsbedingungen (Reflexe *hhl* nur vorhanden für $h + l = 2n$ und Permutationen) sind mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ vereinbar. Das Modell des gestopften Cristobalit-Typs ließ sich in wenigen Zyklen auf einen *R*1-Wert von 0.0547 verfeinern, wobei wieder alle Ato-

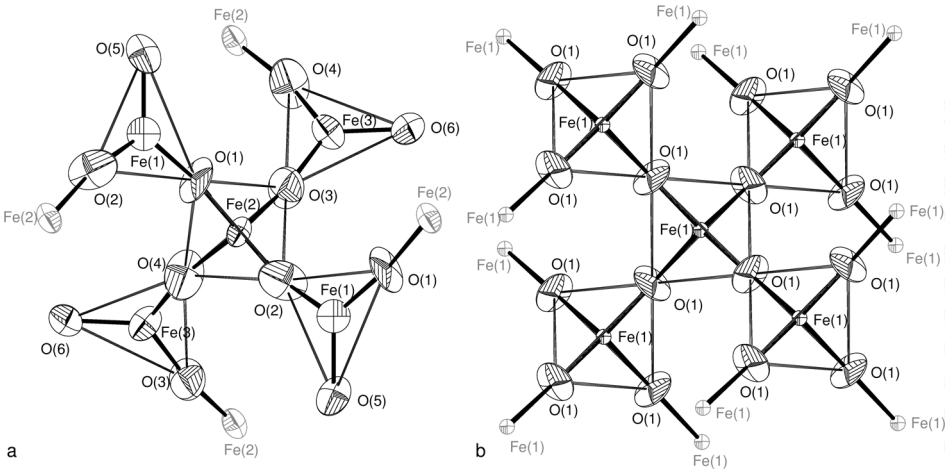


Abb. 1. Ausschnitte aus den $[FeO_2]$-Raumnetzverbänden in $Cs_5[Fe_3O_6]$ (a) und in $Cs[FeO_2]$ (b) in Ortep-Darstellung [37].

Tab. 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [$pm^2$] in der Kristallstruktur von $Cs_8[Fe_2O_7]$.

| Atom | Wyckhoff-Lage | *x* | *y* | *z* | $U_{äquiv.}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Cs(1) | 4*e* | 0.23002(7) | 0.49239(3) | 0.26689(7) | 176(1) |
| Cs(2) | 4*e* | 0.63884(7) | 0.41690(3) | 0.14404(7) | 205(1) |
| Cs(3) | 4*e* | 0.22156(7) | 0.69259(3) | 0.26315(7) | 209(1) |
| Cs(4) | 4*e* | 0.24671(7) | 0.28492(3) | 0.28552(7) | 221(1) |
| Fe(1) | 4*e* | 0.13663(15) | 0.09427(5) | 0.13605(15) | 114(2) |
| O(1) | 2*e* | 0 | 0 | 0 | 151(14) |
| O(2) | 4*e* | 0.0329(7) | 0.8270(3) | 0.0417(7) | 184(10) |
| O(3) | 4*e* | 0.4034(8) | 0.0978(3) | 0.1602(8) | 210(11) |
| O(4) | 4*e* | 0.1502(8) | 0.1041(3) | 0.4028(8) | 216(11) |

me anisotrop behandelt wurden. Pulveraufnahmen sowie die genaue Analyse der aus verschiedenen, sehr lange belichteten Einkristall-Diffraktometerdatensätzen berechneten Präzessions-Aufnahmen ließen keinerlei Anzeichen für die Ausbildung von Überstrukturen erkennen (Kristallographische Daten s. Tab. 1 und 3 sowie [33]).

Die Kristallstruktur der monoklinen Phase $Cs_8[Fe_2O_7]$ mit den systematischen Auslöschungsbedingungen Reflexe *h0l* nur vorhanden für $l = 2n$ und Reflexe *0k0* nur vorhanden für $k = 2n$ konnte in der daraus eindeutig folgenden Raumgruppe $P2_1/c$ über Direkte Methoden [31] gelöst werden. Die Sauerstoffpositionen konnten aus Differenzfouriersynthesen erhalten und wie die Schweratome anisotrop verfeinert werden ($R1 = 0.0287$, weitere Ergebnisse s. Tab. 1 und 4 sowie [33]).

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1. *$Cs[FeO_2]$*

$Cs[FeO_2]$ kristallisiert im idealen gestopften Cristobalit-Typ, der bei großen $A^+$-Gegenionen auch für andere Oxometallate wie z. B. $Cs[AlO_2]$ und $Cs[GaO_2]$ [34] beobachtet wird. In Abb. 1 (b) ist ein Ausschnitt aus dem Tetraederraumnetzverband $[FeO_{4/2}]$ dargestellt. Lange belichtete Einkristall-Beugungsbilder und Pulverdiffraktogramme ergaben keinerlei Hinweise auf eine Verzerrung des Muttertyps wie sie z. B. in den Strukturen der Verbindungen $A[FeO_2]$ mit den leichteren Alkalimetallen Natrium und Kalium und auch bereits bei Rubidium [26] beobachtet wird. Der bei linearer Fe-O-Fe-Brücke resultierende $Fe^{III}$-O-Abstand ist mit 181.7 pm zwar relativ kurz, liegt aber noch im Bereich der z. B. in $Cs_5[Fe_3O_6]$ und anderen Ferraten(III) gefundenen Werte (s. Tab. 8). Auch die Koordination von $Cs^+$ durch zwölf verbrückende O-Atome im Abstand $d_{Cs-O}$ von 336.5 pm ist kristallchemisch unauffällig. Allerdings zeigen die deutlich unterschiedlichen Hauptachsen der Schwingungsellipsoide der O-Atomlage, daß eine geringe dynamische oder statische Fehlordnung dieser Atome nicht sicher ausgeschlossen werden kann. Die mit den Ionenradien der Alkalimetallkationen einhergehende Vergrößerung des Bindungswinkels am Sauerstoff sowie der gruppentheoretische Bezug von $Cs[FeO_2]$ zu den beiden gemischtvalenten Ferraten $A_5[Fe_3O_6]$ (A = Rb, Cs) wird in den Abschnitten 3.3. und 3.4. diskutiert.

### 3.2. *Polyanionen in $A_5[Fe_3O_6]$ (A = Rb, Cs)*

Die gemischtvalenten Oxoferrate $A_5[Fe_3O_6]$ von Rubidium und Caesium sind zwar nicht isotyp, die Unterschiede in den Oxoanionen liegen jedoch fast ausnahmslos in den Bindungswinkeln am Sauerstoff,

| Atome | Abstand | Hfk. | CN | Atome | Abstand | Hfk. | CN | Atome | Abstand | Hfk. | CN |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rb(1) - O(1)* | 281.99(9) | 2× | | Rb(2) - O(1)* | 276.7(5) | | | Rb(3) - O(1)* | 287.52(5) | 4× | 4 |
| - O(2) | 313.2(7) | 2× | | - O(2) | 303.4(6) | 2× | | | | | 4.01 |
| - O(2) | 324.7(6) | 2× | 6 | - O(2) | 328.8(7) | 2× | 5 | | | | |
| | | | 4.93 | | | | 4.33 | | | | |
| Fe(1) - O(1)* | 182.1(5) | 1× | | Fe(2) - O(2) | 186.2(5) | 4× | 4 | | | | |
| - O(2) | 185.0(5) | 2× | 3 | | | | | | | | |
| O(1)* - Fe(1) | 182.1(5) | | | O(2) - Fe(1) | 185.0(5) | | | | | | |
| - Rb(2) | 276.7(5) | | | - Fe(2) | 186.2(5) | | | | | | |
| - Rb(1) | 281.99(9) | 2× | | - Rb(2) | 303.4(6) | | | | | | |
| - Rb(3) | 287.52(5) | 2× | 6 | - Rb(1) | 313.2(7) | | | | | | |
| | | | | - Rb(1) | 324.7(6) | | | | | | |
| | | | | - Rb(2) | 328.8(7) | | 6 | | | | |

Tab. 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $Rb_5[Fe_2O_6]$ (*: terminale O-Atome; CN: oben: einfache Koordinationszahlen, unten: ECoN nach [36]).

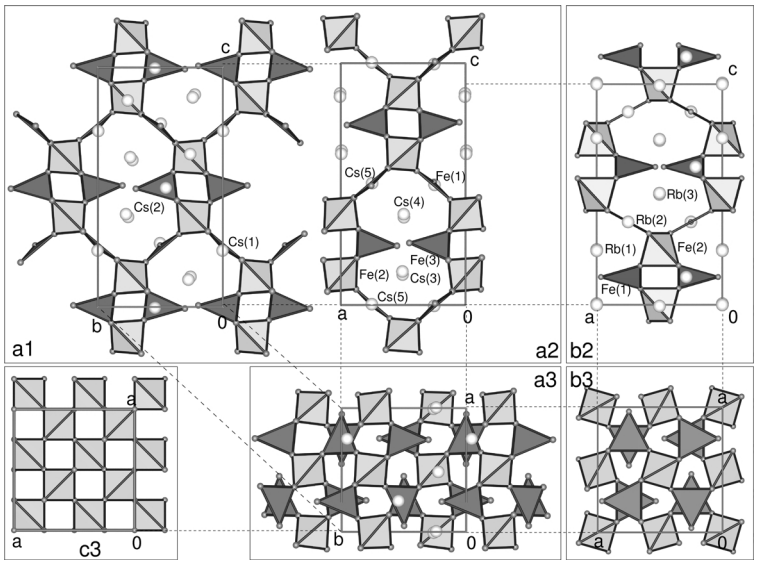


Abb. 2. Vergleich der Kristallstrukturen von $Cs_5[Fe_3O_6]$ (a), $Rb_5[Fe_3O_6]$ (b) sowie $Cs[FeO_2]$ (c) in Projektionen auf die drei orthogonalen Achsen: 1: Projektionen ⊥ [100], 2: Projektionen ⊥ [010] und 3: Projektionen ⊥ [001] (große hellgraue Kugeln: A; kleine dunkelgraue Kugeln: O; helle Tetraeder: $[Fe(2)O_{4/2}]$; dunkle Dreiecke: $[Fe(1,3)OO_{2/2}]$, [38]).

so daß zunächst eine gemeinsame Betrachtung des Anionenteilverbandes in diesen beiden Verbindungen möglich ist. Die beiden Ferrate sind gemischtvalente Verbindungen, die Fe(III) und Fe(II) im Verhältnis 1:2 enthalten. Die Zuordnung der Oxidationsstufen von Eisen zu den Atomen der einzelnen kristallographischen Lagen läßt sich direkt durch Vergleich mit den reinen Ferraten(II) bzw. (III) vornehmen. Fe(III) (in beiden Verbindungen Fe(2)) ist dabei – wie in den in der Einleitung genannten Natrium- und Kalium-Ferraten(III) und in der oben beschriebenen Phase $Cs[FeO_2]$ – tetraedrisch koordiniert, die Fe(II)-Ionen (A = Rb: Fe(1); A = Cs: Fe(1) und Fe(3)) befinden sich in trigonal planarer Umgebung von Sauerstoff, wie z. B. auch in den zweikernigen Butterfly-Einheiten $[O_2Fe\text{-}O\text{-}FeO_2]^{6-}$ in $Rb_6[Fe^{II}{}_2O_5]$ [4] (s. Abb. 1 (a)). Die Tetraeder um Fe(III) sind mit Winkeln $\angle_{O-Fe-O}$ am Zentralatom zwischen 108 und 111° annähernd ideal gebaut, die Fe-O-Abstände (A = Rb: $d_{Fe(2)-O(2)} =$ 186 pm; A = Cs: $d_{Fe(2)-O(1-4)} =$ 181 bzw. 188 pm, s. Tab. 6) sind in guter Übereinstimmung mit denen in anderen Ferraten(III) und nur unwesentlich kleiner als die Summe der Ionenradien nach Shannon [35] von 189 pm. Die nahezu ideale trigonal-planare Umgebung des (A = Rb) bzw. der beiden (A = Cs) kristallographisch unabhängigen Eisen(II)-Ionen (A = Cs: $\angle_{O-Fe-O} = 118 - 124°$; A = Rb: $\angle_{O-Fe-O} = 119 - 123°$; maximale Abweichung von der besten Ebene: 3.2 pm) entspricht dagegen der der reinen Ferrate(II): Die Bindungslängen $d_{Fe-O}$ liegen hier zwischen 180 und 185 pm und sind damit gut vergleichbar mit den entsprechenden Abständen in den analogen kondensierten Baueinheiten in $Rb_6[Fe_2O_5]$ [4], wo die Fe-O-Distanzen zu verbrückenden Sauerstoffligan-

| Atome | Abstand | Hfk. | CN | Atome | Abstand | Hfk. | CN | Atome | Abstand | Hfk. | CN |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cs(1) - O(1) | 347.9(1) | 12× | 12 | Fe(1) - O(1) | 181.69(5) | 4× | 4 | O(1) - Fe(1) | 181.69(5) | 2× | |
| | | | | | | | | - Cs(1) | 347.9(1) | 6× | 8 |
| Cs(1) - O(6)* | 299(2) | | | Cs(2) - O(5)* | 285(2) | | | Cs(3) - O(5)* | 293(2) | | |
| - O(3) | 319(3) | | | - O(5)* | 297(2) | | | - O(6)* | 301(2) | | |
| - O(1) | 327(3) | | | - O(2) | 309(3) | | | - O(6)* | 309(2) | | |
| - O(3) | 328(3) | | | - O(3) | 341(3) | | | - O(5)* | 312(2) | | 4 |
| - O(4) | 342(2) | | | - O(4) | 344(3) | | 5 | | | | 3.91 |
| - O(2) | 351(3) | | | | | | 3.88 | | | | |
| - O(4) | 352(3) | | 7 | | | | | | | | |
| | | | 5.89 | | | | | | | | |
| Cs(4) - O(6)* | 286(2) | | | Cs(5) - O(5)* | 300(2) | | | | | | |
| - O(6)* | 295(2) | | | - O(1) | 321(3) | | | | | | |
| - O(4) | 330(2) | | | - O(1) | 332(3) | | | | | | |
| - O(3) | 349(3) | | | - O(2) | 339(3) | | | | | | |
| - O(1) | 350(3) | | 5 | - O(4) | 343(3) | | | | | | |
| | | | 3.52 | - O(2) | 345(3) | | | | | | |
| | | | | - O(3) | 341(3) | | 7 | | | | |
| | | | | | | | 6.07 | | | | |
| Fe(1) - O(1) | 184(2) | | | Fe(2) - O(2) | 181(2) | | | Fe(3) - O(6)* | 180(2) | | |
| - O(5)* | 185(2) | | | - O(3) | 185(2) | | | - O(4) | 180(2) | | |
| - O(2) | 187(2) | | 3 | - O(1) | 185(2) | | | - O(3) | 185(2) | | 3 |
| | | | | - O(4) | 188(2) | | 4 | | | | |
| O(1) - Fe(1) | 184(2) | | | O(2) - Fe(2) | 181(2) | | | O(3) - Fe(3) | 185(2) | | |
| - Fe(2) | 185(2) | | | - Fe(1) | 187(2) | | | - Fe(2) | 185(2) | | |
| - Cs(5) | 321(3) | | | - Cs(2) | 309(3) | | | - Cs(1) | 319(3) | | |
| - Cs(1) | 327(3) | | | - Cs(5) | 339(3) | | | - Cs(1) | 328(3) | | |
| - Cs(5) | 332(3) | | | - Cs(5) | 345(3) | | | - Cs(5) | 341(3) | | |
| - Cs(4) | 350(3) | | 6 | - Cs(1) | 351(3) | | 6 | - Cs(2) | 341(3) | | |
| | | | | | | | | - Cs(4) | 349(3) | | 7 |
| O(4) - Fe(3) | 180(2) | | | O(5)* - Fe(1) | 185(2) | | | O(6)* - Fe(3) | 180(2) | | |
| - Fe(2) | 188(2) | | | - Cs(2) | 285(2) | | | - Cs(4) | 286(2) | | |
| - Cs(4) | 330(2) | | | - Cs(3) | 293(2) | | | - Cs(4) | 295(2) | | |
| - Cs(1) | 342(2) | | | - Cs(2) | 297(2) | | | - Cs(1) | 299(2) | | |
| - Cs(5) | 343(3) | | | - Cs(5) | 300(2) | | | - Cs(3) | 301(2) | | |
| - Cs(2) | 344(3) | | | - Cs(3) | 312(2) | | 6 | - Cs(3) | 309(2) | | 6 |
| - Cs(1) | 352(3) | | 7 | | | | | | | | |

Tab. 6. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Verbindungen $Cs[FeO_2]$ (oben) und $Cs_5[Fe_3O_6]$ (unten) (*: terminale O-Atome; CN: oben: einfache Koordinationszahlen, unten: ECoN nach [36]).

den 188.5 pm, die zu terminalen O-Atomen 184.9 pm betragen. Die Fe-O-Abstände sind damit unabhängig von der Oxidationsstufe des Eisens, die Radienunterschiede zwischen $Fe^{II}$ und $Fe^{III}$ werden offensichtlich durch den Wechsel in der Koordinationszahl gerade kompensiert.

Die Tetraeder $[Fe(2)O_4]$ sind über alle Ecken (A = Rb: O(2); A = Cs: O(1) bis O(4)) mit den trigonalen Baugruppen um Fe(1) (und Fe(3) für A = Cs) kondensiert. Da letztere jeweils zwei Tetraeder verknüpfen und ein terminales O-Atom aufweisen, entsteht gemäß $[Fe^{III}O_{4/2}][Fe^{II}OO_{2/2}]_2$ der in Abb. 2 a1, a2 und a3 für die Cs-Verbindung in Projektionen auf die drei orthorhombischen Richtungen dargestellte Raumnetzverband. In allen drei Abbildungen sind entsprechend der Raumgruppe $P2_12_12_1$ als Symmetrieelemente deutlich $2_1$-Schraubenketten erkennbar, die alternierend aus eckverknüpften $[FeO_3]$-Dreiecken und $[FeO_4]$-Tetraedern bestehen. Die Tetraeder bilden jeweils die Verknüpfungspunkte zweier senkrecht zueinander verlaufender Schraubenketten.

### *3.3. Vergleich der Raumnetzstrukturen von $A_5[Fe_3O_6]$ und $Cs[FeO_2]$*

Werden die in das Oxoferrat(II,III)-Raumnetz eingelagerten Kationen in die Strukturbeschreibung mit einbezogen, so ergibt sich ein einfacher, gruppentheoretisch faßbarer Zusammenhang zwischen den Strukturen der Verbindungen $A_5[Fe_3O_6]$ und der Struktur von $Cs[FeO_2]$: Im gestopften Cristobalit wie z. B. in $Cs[FeO_2]$ bilden einerseits die $[FeO_4]$-Tetraeder einen diamantartigen Raumnetzverband, andererseits sind auch die Cs-Atome wie die Kohlenstoffatome im Diamant angeordnet. Diese beiden Diamant-

strukturen der Kationenpositionen sind im Symmetriestammbaum (s. Abb. 4) in Spalten nebeneinander eingetragen. Die Zusammensetzung $[A_5Fe_3]O_6$ der gemischtvalenten Ferrate $A_5[Fe_3O_6]$ folgt danach aus $[Cs_4Fe_4]O_8$ (d. h. $Cs[FeO_2]$) durch Entfernen zweier O-Atome pro Formeleinheit (Tetraeder $FeO_4$ →trigonal-planare $FeO_3$-Baugruppen) und gleichzeitige Substitution eines $Fe^{III}$-Kations gegen $Rb^+$ bzw. $Cs^+$ ($[Cs_4][CsFe_3]O_6$). Wie der Symmetriestammbaum in Abb. 4 zeigt, ist diese formale Substitution erst beim Abbau der Symmetrie der doppelten Diamantstruktur bis in die Raumgruppe $I\bar{4}2d$ von $Rb_5[Fe_3O_6]$ möglich. Die Rb(3)- bzw. Cs(3)-Position läßt mit ihrer vierfachen Koordination durch terminale Sauerstoffatome der trigonal-planaren Baugruppen (s. Tab. 5 und 6) kristallchemisch noch erkennen, daß sie aus einer Fe-Position in $Cs[FeO_2]$ hervorgegangen ist. Die Abbildungen 2 c3 (für $Cs[FeO_2]$), a3 und b3 (für $A_5[Fe_3O_6]$) verdeutlichen diesen strukturellen Bezug graphisch.

### 3.4. *Vergleich zwischen $Rb_5[Fe_3O_6]$ und $Cs_5[Fe_3O_6]$*

Die Symmetrieerniedrigung von der Rb- zur Cs-Verbindung läßt sich mit Hilfe eines kristallographischen Gruppe-Untergruppe-Bezuges ebenfalls beschreiben (s. Symmetriestammbaum in Abb. 4 unten): Ausgehend von der Raumgruppe $I\bar{4}2d$ der Rb-Verbindung folgt einem translationengleichen Übergang nach $I221(= I2_12_12_1)$ ein klassengleicher Übergang in die Raumgruppe $P2_12_12_1$ der Cs-Verbindung. Die Konsequenz dieses Symmetrieabbaus ist der Verlust der Eigensymmetrie sämtlicher Atomlagen, die Position Rb(1) splittet in Cs(2) und Cs(4), Rb(2) in Cs(1) und Cs(5) und Fe(1) in Fe(1) und Fe(3) (s. Abb. 4; die Inversion der Achsen im letzten Schritt des Symmetrieabbaus ist nur erforderlich, weil die Kristalle beider Verbindungen unterschiedliche Chiralität aufwiesen).

In den Strukturen der Rb- und der Cs-Verbindung sind insgesamt keine systematischen Unterschiede der Fe-O-Bindungslängen und der -winkel am Fe innerhalb der trigonalen $[FeO_3]$- bzw. der tetraedrischen $[FeO_4]$-Baugruppen feststellbar. Dagegen kommt es von der Rb- zur Cs-Verbindung wie bei den einfachen Raumnetzen der reinen Ferrate(III) $A[FeO_2]$ zu einer signifikanten Verringerung der Bindungswinkel am Sauerstoff von im Mittel 166° in der Cs- auf 153° in der Rb-Verbindung. Die Molvolumina der Verbindungen nehmen durch dieses Einknicken des polyanionischen Raumnetzverbandes um insgesamt 11 % ab, die Symmetrie nimmt dabei jedoch wie oben beschrieben zu. Die auffälligste Strukturänderung ist die überproportionale Vergrößerung der *c*-Achse, das $c/a$-Verhältnis steigt von 1.765 in der Rb- auf 1.948 bzw. 1.905 in der Cs-Verbindung. Die Ganghöhe der $2_1$-Schrauben parallel [001] wird vergrößert, die Senkrechte auf die trigonalen $[FeO_3]$-Baugruppen wird deutlich sichtbar gegen die c-Richtung verkippt (s. Abb. 2 a2 und b2). Die Drehung und Verkippung der Tetraeder $[FeO_4]$ wird in der Aufsicht auf [001] in den Abbildungen 2 a3 und b2 deutlich. Die A-O-Abstände nehmen von der Rb- zur Cs-Verbindung um *ca.* 5 bis 20 pm zu, so daß eine Anpassung der Kationen-Anionen-Kontakte an die Ionenradiendifferenzen zwischen $Rb^+$ (Shannon-Radius [35] für CN = 6: 152 pm) und $Cs^+$ (167 pm) erfolgt. Die effektiven Koordinationszahlen [36] (s. Tab. 6 und 5) bleiben praktisch unverändert. Die A(3)-Kationen sind von vier terminalen O-Atomen mit Abständen von 287.5 pm (A = Rb) bzw. zwischen 293 und 312 pm (A = Cs) koordiniert. Die

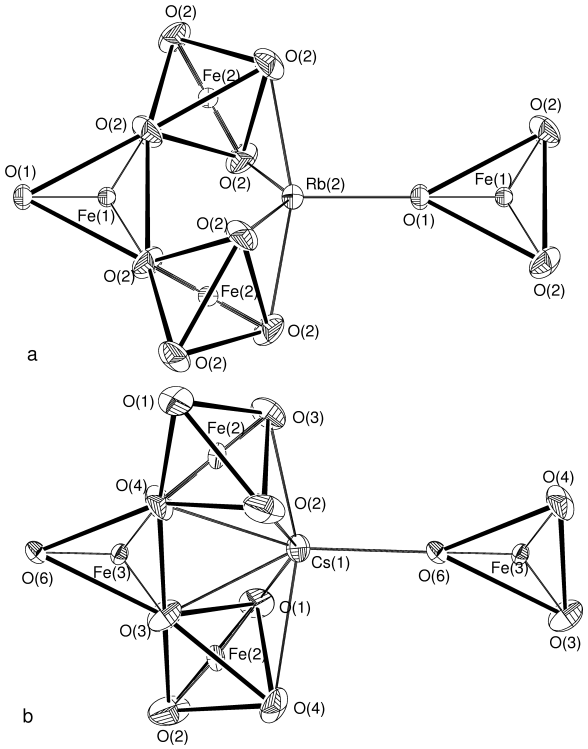


Abb. 3. Vergleich der Rb(2)- (a) bzw. Cs(1)-Koordination (b) in den Verbindungen $A_5[Fe_3O_6]$ (Projektion ⊥ [001], Chiralitäten unterschiedlich, [37]).

| | Diamantstruktur I | | | | Diamantstruktur II | | | | Sauerstoff-Teilstruktur | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $F\frac{4_1}{d}\bar{3}\frac{2}{m}$, Nr. 227[1] | Fe(1) | $8a\ 4\bar{3}m$ | 0 | 0 | 0 | Cs(1) | $8b\ 4\bar{3}m$ | 1/2 | 1/2 | 1/2 | O(1) | $16c\ .\bar{3}m$ | 1/8 | 1/8 | 1/8 |
| $\boxed{Cs[FeO_2]}$ | | | | | | | | | | | | | | | |
| ↓ | | | | | | | | | | | | | | | |
| *t3* | | | | | | | | | | | | | | | |
| $1/2(\mathbf{a}+\mathbf{b}), 1/2(\mathbf{a}-\mathbf{b}), \mathbf{c}$ | | | | | | | | | | | | | | | |
| ↓ | | | | | | | | | | | | | | | |
| $I\frac{4_1}{a}\frac{2}{m}\frac{2}{d}$, Nr. 141[1] | Fe(1) | $4a\ \bar{4}m2$ | 0 | 0 | 0 | Cs(1) | $4b\ \bar{4}m2$ | 0 | 0 | 1/2 | O(1) | $8c\ .\frac{2}{m}.$ | 0 | 1/4 | 1/8 |
| ↓ | | | | | | | | | | | | | | | |
| *t2* | | | | | | | | | | | | | | | |
| ↓ | | | | | | | | | | | | | | | |
| $I\bar{4}m2$, Nr. 119 | Fe(1a) | $2a\ \bar{4}m2$ | 0 | 0 | 0 | Cs(1a) | $2b\ \bar{4}m2$ | 0 | 0 | 1/2 | O(1) | $8i\ 1\frac{2}{m}1$ | 0 | ∼1/4 | ∼1/8 |
| ↓ | Fe(1b) | $2c\ \bar{4}m2$ | 0 | 1/2 | 1/4 | Cs(1b) | $2d\ \bar{4}m2$ | 0 | 1/2 | 3/4 | | | | | |
| *k2* | | | | | | | | | | | | | | | |
| ↓ | | | | | | | | | | | | | | | |
| $P\bar{4}n2$, Nr. 118 | Fe(1a) | $2a\ \bar{4}11$ | 0 | 0 | 0 | Cs(1a) | $2b\ \bar{4}11$ | 0 | 0 | 1/2 | O(1) | $8i\ 111$ | ∼0 | ∼1/4 | ∼1/8 |
| ↓ | Fe(1b) | $2c\ 212$ | 0 | 1/2 | 1/4 | Cs(1b) | $2d\ 212$ | 0 | 1/2 | 3/4 | | | | | |
| *t2* | | | | | | | | | | | | | | | |
| $2\mathbf{a}, 2\ \mathbf{b}, 2\ \mathbf{c}$ | | | | | | | | | | | | | | | |
| ↓ | | | | | | | | | | | | | | | |
| $F\bar{4}d2$ | | | | | | | | | | | | | | | |
| = | | | | | | | | | | | | | | | |
| $1/2(\mathbf{a}+\mathbf{b}), 1/2(\mathbf{a}-\mathbf{b}), \mathbf{c}$ | | | | | | | | | | | | | | | |
| $I\bar{4}2d$, Nr. 122 | Rb(3) | $4a\ \bar{4}11$ | 0 | 0 | 0 | Rb(1) | $8c\ 211$ | 0 | 0 | ∼ 1/4 | O(3)[2] | $16e\ 111$ | ∼1/8 | ∼1/8 | ∼1/16 |
| $\boxed{Rb_5[Fe_3O_6]}$ | Fe(2) | $4b\ \bar{4}11$ | 0 | 0 | 1/2 | Rb(2) | $8d\ 121$ | ∼3/4 | 1/4 | 1/8 | O(2) | $16e\ 111$ | ∼3/8 | ∼1/8 | ∼3/16 |
| ↓ | Fe(1) | $8d\ 121$ | ∼1/4 | 1/4 | 1/8 | | | | | | O(1)[3] | $8d\ 121$ | 0.0338 | 1/4 | 1/8 |
| *t2* | | | | | | | | | | | | | | | |
| ↓ | | | | | | | | | | | | | | | |
| $I\bar{2}21$ | | | | | | | | | | | | | | | |
| = | | | | | | | | | | | | | | | |
| $I\bar{2}_12_12_1$, Nr. 24 | | | | | | | | | | | | | | | |
| ↓ | | | | | | | | | | | | | | | |
| *k2* | | | | | | | | | | | | | | | |
| (-**a**, -**b**, -**c**) | | | | | | | | | | | | | | | |
| ↓ | | | | | | | | | | | | | | | |
| $P2_12_12_1$, Nr. 19 | Cs(3) | $4a\ 111$ | ∼1/2 | ∼1/4 | ∼1/8 | Cs(2) | $4a\ 111$ | ∼0 | ∼3/4 | ∼3/8 | O(1) | $4a\ 111$ | ∼3/8 | ∼1/8 | ∼9/16 |
| $\boxed{Cs_5[Fe_3O_6]}$ | Fe(2) | $4a\ 111$ | ∼0 | ∼1/4 | ∼3/8 | Cs(4) | $4a\ 111$ | ∼1/2 | ∼1/4 | ∼3/8 | O(2) | $4a\ 111$ | ∼1/8 | ∼1/8 | ∼7/16 |
| | Fe(3) | $4a\ 111$ | ∼1/4 | ∼1/2 | ∼1/4 | Cs(1) | $4a\ 111$ | ∼1/4 | ∼0 | ∼1/4 | O(3) | $4a\ 111$ | ∼1/8 | ∼3/8 | ∼5/16 |
| | Fe(1) | $4a\ 111$ | ∼1/4 | ∼0 | ∼1/2 | Cs(5) | $4a\ 111$ | ∼1/4 | ∼1/2 | ∼1/2 | O(4) | $4a\ 111$ | ∼1/8 | ∼5/8 | ∼3/16 |
| | | | | | | | | | | | O(5) | $4a\ 111$ | ∼1/4 | ∼0.2162 | ∼0 |
| | | | | | | | | | | | O(6) | $4e\ 111$ | ∼0.5338 | ∼0 | ∼1/4 |

Abb. 4. Vereinfachter Gruppe-Untergruppe-Bezug zwischen den Kationenpositionen und der Sauerstoffteilstruktur in den Kristallstrukturen von $Cs[FeO_2]$, $Rb_5[Fe_3O_6]$ und $Cs_5[Fe_3O_6]$ ([1]: 1. Aufstellung der Raumgruppe; [2]: in $Rb_5[Fe_3O_6]$ nicht besetzte Position; [3]: neue terminale O-Position der trigonal planaren $FeO_3$-Baugruppe; s. auch Text).

Koordinationszahl der weiteren A-Kationen ist mit der Zahl der koordinierenden Brückensauerstoffatome entsprechend erhöht. Die einzige auffällige Änderung in den Kationen-Koordinationen zwischen dem Rb- und dem Cs-Ferrat ist die Erhöhung der Koordinationszahl von Rb(2) zu Cs(1) bzw. Cs(5): In der Rb-Verbindung ist diese Position von fünf O-Atomen pyramidal koordiniert (s. Abb. 3 a). Die Umgebung besteht aus einem terminalen O(1)-Atom mit einem kurzen Rb-O-Kontakt und zwei Tetraederkanten (O(2)) der benachbarten $2_1$-Schraubenkette. Die effektive Koordinationszahl beträgt 4.33. In der Cs-Verbindung splittet diese Lage in die beiden Positionen Cs(1) und Cs(5); für diese beiden Atome liegt eine echte 7-fache Koordination durch Sauerstoff vor und die effektiven Koordinationszahlen sind mit 5.89 bzw. 6.07 ebenfalls deut-

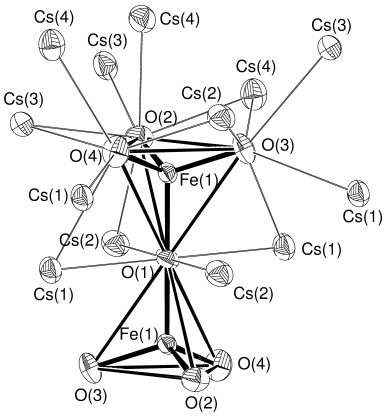


Abb. 5. Ortep-Darstellung des Anions $[Fe_2O_7]^{8-}$ in $Cs_8[Fe_2O_7]$. Für das obere Tetraeder ist die weitere Koordination der O-Atome durch Cs-Kationen eingezeichnet [37].

lich vergrößert. Die Abb. 3 b zeigt, daß durch die Aufweitung der Fe-O-Fe-Winkel des Polyanions eine Verdrillung der Schraubenkette (unter Verlust der senkrechten 2-zähligen Achse) erfolgt und somit eine Koordination von Cs(1) durch zwei Flächen der benachbarten $FeO_4$-Tetraeder (O(1) bis O(4)) ermöglicht wird. Dadurch ist auch die Koordination der O-Atome in den beiden Verbindungen etwas unterschiedlich: Die Sauerstoffatome der Fe-O-Fe-Brücken sind in der Rb-Verbindung von zwei Fe- und vier A-Kationen koordiniert (O(2)), in $Cs_5[Fe_3O_6]$ ist die Koordinationszahl für O(3) und O(4) auf zwei Fe und fünf Cs erhöht. Die terminalen O-Liganden (O(1) bzw. O(5) und O(6)) sind in beiden Verbindungen verzerrt oktaedrisch von Fe und fünf Alkalimetallkationen umgeben.

### 3.5. *$Cs_8[Fe_2O_7]$*

Die metallreiche Verbindung $Cs_8[Fe_2O_7]$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp und enthält Diferrat(III)-Anionen $[Fe_2O_7]^{8-}$ aus zwei eckverknüpften $[Fe^{III}O_4]$-Tetraedern. Im Unterschied zur analogen Na-Verbindung (die K- und die Rb-Verbindung sind noch unbekannt), bei der der Winkel am verknüpfenden Sauerstoffatom lediglich 119.7° beträgt, liegt in der Cs-Verbindung – wie auch in der Raumnetzstruktur von $Cs[FeO_2]$ – eine lineare Fe-O-Fe-Brücke vor (s. Abb. 5). Die Fe-O-Abstände zu terminalen Sauerstoffatomen sind mit 184.9 bis 192.0 pm erwartungsgemäß kürzer als der entsprechende Abstand in der Brücke (196.5 pm). Alle Sauerstoffatome sind zusätzlich von fünf (bzw. vier für O(1)) Cs-Kationen insgesamt verzerrt oktaedrisch koordiniert,

Tab. 7. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $Cs_8[Fe_2O_7]$.

| Atome | Abstand | Hfk. | CN | Atome | Abstand | CN |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cs(1) - O(1) | 290.85(5) | | | Cs(2) - O(2) | 286.9(5) | |
| - O(4) | 299.3(5) | | | - O(1) | 303.92(6) | |
| - O(3) | 300.0(5) | | | - O(4) | 311.1(5) | |
| - O(3) | 307.9(5) | | | - O(3) | 311.7(5) | 4 |
| - O(4) | 312.7(5) | | 5 | | | |
| Cs(3) - O(4) | 283.4(5) | | | Cs(4) - O(2) | 295.6(5) | |
| - O(2) | 285.2(5) | | | - O(2) | 302.6(5) | |
| - O(2) | 297.6(5) | | | - O(3) | 319.9(5) | |
| - O(3) | 300.9(5) | | 4 | - O(4) | 322.7(5) | 4 |
| Fe(1) - O(3) | 184.9(5) | | | | | |
| - O(2) | 190.7(5) | | | | | |
| - O(4) | 192.0(5) | | | | | |
| - O(1) | 196.48(10) | | 4 | | | |
| O(1) - Fe(1) | 196.48(10) | 2× | | O(2) - Fe(1) | 190.7(5) | |
| - Cs(1) | 290.85(5) | 2× | | - Cs(2) | 286.9(5) | |
| - Cs(2) | 303.92(6) | 2× | 6 | - Cs(3) | 285.2(5) | |
| | | | | - Cs(4) | 295.6(5) | |
| | | | | - Cs(3) | 297.6(5) | |
| | | | | - Cs(4) | 302.6(5) | 6 |
| O(3) - Fe(1) | 184.9(5) | | | O(4) - Fe(1) | 192.0(5) | |
| - Cs(1) | 300.0(5) | | | - Cs(3) | 283.4(5) | |
| - Cs(3) | 300.9(5) | | | - Cs(1) | 299.3(5) | |
| - Cs(1) | 307.8(5) | | | - Cs(2) | 311.1(5) | |
| - Cs(2) | 311.7(5) | | | - Cs(1) | 312.7(5) | |
| - Cs(4) | 319.9(5) | | 6 | - Cs(4) | 322.7(5) | 6 |

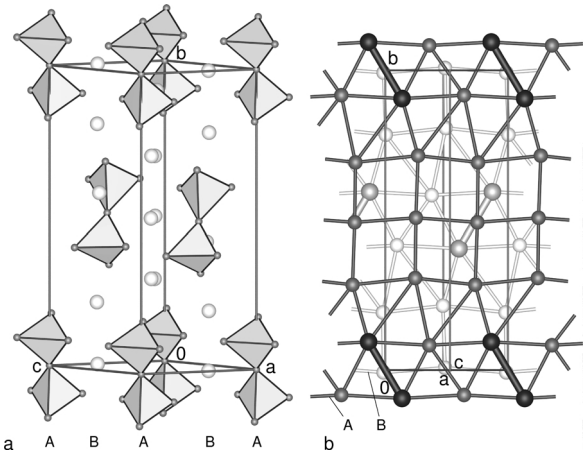


Abb. 6. Anordnung der Diferrat-Anionen in der Elementarzelle der Kristallstruktur von $Cs_8[Fe_2O_7]$ (a) (große hellgraue Kugeln: Cs; kleine dunkelgraue Kugeln: O; helle Tetraeder: $[FeO_4]$) und Kationennetze aus Fe- und Cs-Atomen (b) (dunkelgraue Kugeln: Fe; hellgraue Kugeln: Cs, [38]).

die entsprechenden O-Cs-Abstände liegen im Bereich zwischen 286.9 und 322.7 pm (s. Tab. 7). Die Elementarzelle der Struktur von $Cs_8[Fe_2O_7]$ ist in Abb. 6 a mit Polyederdarstellung für den Ferrat-Teilverband wiedergegeben. Die Gesamtstruktur läßt sich wie die

Tab. 8. Übersicht über Fe-O-Abstände [pm] und Bindungswinkel am Sauerstoff [°] in ausgewählten ternären Oxoferraten(II) und (III) der Alkalimetalle (d.A.: diese Arbeit; K: Kanten-verknüpfte Tetraeder, Mittelwerte in Klammern).

| OS (Fe) | O:Fe | Verbindung | Lit. | $d_{Fe-O}$ endständig | $d_{Fe-O}$ verbrückend | $\angle_{Fe-O-Fe}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| II | 3 | $Na_4[FeO_3]$ | [2, 3] | 186 – 189(187.3) | – | – |
| | 2.5 | $K_6[Fe_2O_5]$ | [4] | 183.3 | 190.6 + 193.5 (192.1) | 131 |
| | | $Rb_6[Fe_2O_5]$ | [4] | 184.1 | 190.8 + 191.1 (191.0) | 141 |
| | | $Cs_6[Fe_2O_5]$ | [4] | 184.5 | 184.6 | 180 |
| II/III | 4.5 | $Na_9[FeO_3][FeO_4]$ | [11] | II: 184.6 – 187.5 (185.7) | – | – |
| | | | | III: 188.5 – 192.9 (190.0) | – | – |
| | 2.5 | $NaFe_2O_3$ | [8, 9] | | | |
| | 2 | $K_3[Fe_2O_4]$ | [10] | – | 195.8 – 197.0 (196.4) | 132.6, 180.0 |
| | | $Rb_5[Fe_3O_6]$ | d.A. | II: 182.1 (182.1) | 185.0 – 186.2 (185.6) | 152.7 (152.7) |
| | | $Cs_5[Fe_3O_6]$ | d.A. | II: 180 – 185 (182) | 181 – 187 (184.4) | 162.9 – 167.5 (165.7) |
| III | 5 | $Na_5[FeO_4]$ | [12] | 187.0 – 190.5 (189.0) | – | – |
| | 3.5 | $Na_8[Fe_2O_7]$ | [13] | 192.2 – 194.2 (193.2) | 186.9 – 190.2 (188.2) | 119.7 |
| | | $Cs_8[Fe_2O_7]$ | d.A. | 184.9 – 192.0 (189.2) | 196.5 | 180 |
| | 3.25 | $K_{14}[Fe_4O_{13}]$ | [14] | 185.9 – 188.1 (187.1) | 190.3 – 194.8 (192.2) | 164.1, 180 |
| | 3 | $Na_3[FeO_3]$ | [15] | 185.6 – 186.2 (185.9) | 191.6 – 192.4 (192.2) | 156.3 |
| | | $K_6[Fe_2O_6]$ | [22 – 24] | 185.3 | 194.1 – 195.5 (194.8) | 88.6 (K) |
| | | $Rb_6[Fe_2O_6]$ | [25] | | | (K) |
| | | $Cs_6[Fe_2O_6]$ | [27] | 183.6 – 184.1 (183.8) | 193.6 – 193.8 (193.7) | 89.7 (K) |
| | 2.67 | $Na_{14}[Fe_6O_{16}]$ | [16, 17] | 182.5 – 184.1 (183.5) | 186.8 – 194.7 (189.9) | 123.8 – 168.0 |
| | 2.5 | $Na_4[Fe_2O_5]$ | [18, 19] | 181.4 | 186.2 – 189.4 (188.2) | 125.3, 169.5 |
| | | $Rb_4[Fe_2O_5]$ | [26, 27] | 178.4 | 187.1 – 193.1 (191.1) | 86.9 (K), 180.0 |
| | 2 | $\beta$-$Na[FeO_2]$ | [20] | – | 186.3 | 126 – 128 |
| | | $K[FeO_2]$ | [10] | – | 184.3 – 187.2 (185.7) | 131.6 – 140.6 (136.1) |
| | | $Cs[FeO_2]$ | d.A. | – | 181.7 | 180.0 |

anderer metallreicher Oxometallate über die Packung der Cs- und Fe-Atome beschreiben (s. Abb. 6 b): senkrecht [101] verlaufen in der Stapelfolge |:A-B:| angeordnete, nahezu ebene Kationenschichten $Cs_8Fe_2$ mit Drei- und Viereckmaschen (Schläfli-Symbol: $3^6 + 3^34^2 + 4^4$ im Verhältnis 2:2:1). Die Cs-Kationen sind von vier bzw. fünf (Cs(1)) O-Atomen koordiniert. Diese Umgebungen und die entsprechenden Cs-O-Abstände sind in guter Übereinstimmung mit denen in der Verbindung $Cs_5[Fe_3O_6]$, insbesondere mit der von Cs(3), das ebenfalls nur von terminalen O-Atomen der Oxoferrat-Teilstruktur umgeben ist.

### *3.6. Vergleich der Anionen in Ferraten(II) und (III)*

Die Kristallchemie der Alkalimetall-Oxoferrate(II) und/oder (III) wird durch eckverknüpfte trigonale $[Fe^{II}O_3]$- und tetraedrische $[Fe^{III}O_4]$-Bauelemente bestimmt. Darüberhinaus sind einige Beispiele mit kantenverknüpften $[Fe^{III}O_4]$-Tetraedern (kationenarme Phasen der schweren Alkalimetalle) und mit oktaedrischer Umgebung von Fe (kationenarme Na-Verbindungen) bekannt. Die Ferrate der Gruppe mit eckverknüpften Strukturelementen zeigen mit Variation der Alkalimetallgegenionen einheitlich, daß die Bindungswinkel am Sauerstoff mit den Ionenradien von $A^+$ steigen. Dies gilt unabhängig von der Oxidationsstufe von Fe und davon, ob oligomere Anionen wie z. B. $[Fe^{II}{}_2O_5]^{6-}$ oder $[Fe^{III}{}_2O_7]^{8-}$ oder eine Gerüststruktur wie z. B. $[FeO_2]^-$ oder $[Fe_3O_6]^{5-}$ vorliegt (s. die Werte in Tab. 8). Die beschriebenen neuen Rb- und Cs-Verbindungen stellen hier jeweils den Abschluß der entsprechenden Reihen dar. Parallel zur Vergrößerung des Bindungswinkels $\angle_{Fe-O-Fe}$ erfolgt eine Verringerung der Fe-O-Abstände zu den verbrückenden Sauerstoffatomen. Einzige Ausnahme hiervon ist die extrem kationenreiche Verbindung $Cs_8[Fe_2O_7]$, in der der Fe-O-Abstand in der Brücke deutlich länger ist als in der Na-Verbindung mit stark gewinkeltem Diferrat-Ion. In allen Ferraten sind die terminalen Fe-O-Kontakte kürzer als die Abstände zu verbrückenden Liganden. Die Unterschiede in den Fe-O-Kontakten sind zwischen $Fe^{II}$ und $Fe^{III}$ insgesamt nicht sehr ausgeprägt. Selbst in der gemischtvalenten Verbindung $Na_9[FeO_3][FeO_4]$ [11] mit jeweils isolierten Baugruppen beträgt die Differenz in den gemittelten Fe-O-Abständen nur 4 pm, in den gemischtvalenten Raumnetzen in $Rb_5[Fe_3O_6]$ und $Cs_5[Fe_3O_6]$ sind keine Unterschiede mehr feststellbar. Die beiden Oxidationsstufen von Eisen können hier allerdings zweifelsfrei über die Koordinationszahlen bzw. über in Planung befindliche spektroskopische Untersuchungen festgestellt werden.

*Dank*

Wir danken der 'Adolf-Messer-Stifung' und der 'Deutschen Forschungsgemeinschaft' für die großzügige finanzielle Unterstützung.

[1] F. Bernhardt, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 967 (1993).
[2] H. Rieck, R. Hoppe, Naturwissenschaften **61**, 126 (1974).
[3] H. Rieck, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **437**, 95 (1977).
[4] F. Bernhardt, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **618**, 63 (1992).
[5] H.-P. Müller, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **569**, 16 (1989).
[6] A. Möller, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **620**, 581 (1994).
[7] A. Möller, Z. Kristallogr. **211**, 325 (1996).
[8] M. Zanne, C. Gleitzer, A. Courtois, J. Solid State Chem. **18**, 293 (1976).
[9] A. M. El Balkhi, A. Courtois, M. Zanne, C. Gleitzer, C. R. Acad.Sc. Paris **285**, 129 (1977).
[10] A. Möller, Z. Anorg. Allg. Chem. **627**, 2537 (2001).
[11] P. Amann, A. Möller, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 917 (2002).
[12] G. Brachtel, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **446**, 77 (1978).
[13] G. Brachtel, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **438**, 15 (1978).
[14] M. Lulei, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **580**, 57 (1990).
[15] B. M. Sobotka, A. Möller, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 2063 (2003).
[16] G. Brachtel, R. Hoppe, Angew. Chem. **89**, 45 (1977).
[17] G. Brachtel, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **446**, 87 (1978).
[18] G. Brachtel, R. Hoppe, Naturwissenschaften **64**, 271 (1977).
[19] G. Brachtel, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **446**, 97 (1978).
[20] I. E. Grey, R. J. Hill, A. W. Hewat, Z. Kristallogr. **193**, 51 (1990).
[21] Z. Tomkowicz, A. Szytuła, J. Phys. Chem. Solids **38**, 1117 (1977).
[22] H. Rieck, R. Hoppe, Angew. Chem. **85**, 589 (1973).
[23] H. Rieck, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **408**, 151 (1974).
[24] H. Rieck, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **446**, 64 (1978).
[25] P. Gadd, H. Borstedt, Z. Anorg. Allg. Chem. **527**, 187 (1985).
[26] G. Frisch, C. Röhr, Z. Kristallogr. Suppl. **21**, 156 (2004).
[27] G. Frisch, C. Röhr, Z. Kristallogr., im Druck.
[28] F. Emmerling, C. Röhr, Z. Naturforsch. **58b**, 620 (2003).
[29] St. Hoffmann, Th. Fässler, C. Hoch, C. Röhr, Angew. Chem. **113**, 4527 (2001).
[30] C. Hoch, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 1541 (2002).
[31] G. M. Sheldrick, Programm SHELXS-97, Universität Göttingen (1997).
[32] G. M. Sheldrick, Programm SHELXL-97, Universität Göttingen (1997).
[33] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 413895 ($Rb_5[Fe_3O_6]$), CSD 413891 ($Cs_5[Fe_3O_6]$), CSD 413893 ($Cs[FeO_2]$) und CSD 413892 ($Cs_8[Fe_2O_7]$) angefordert werden (e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).
[34] G. Frisch, Ch. Hirschle, C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, Z. Kristallogr. Suppl. **20**, 102 (2003).
[35] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. **A32**, 751 (1976).
[36] R. Hoppe, Z. Kristallogr. **150**, 23 (1979).
[37] M. N. Burnett, C. K. Johnson, Program ORTEP-III, ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee USA (1996).
[38] M. Kroeker, L. W. Finger, Program DRAWxtl, http://www.lwfinger.net/drawxtl.
[39] Fa. STOE Darmstadt, Program X-SHAPE: Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction 1.01 (1996).
[40] Siemens Industrial Automation Inc. Madison WI, SADABS: Area-Detector Absorption Correction (1996).