

Fehlende Glieder bekannter Reihen: Die Oxoferrate(III) $\text{Rb}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$, $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ und $\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$

Missing Links in Known Series: The Oxoferrates(III) $\text{Rb}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$, $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$, and $\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$

Gero Frisch und Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstraße 21,
D-79104 Freiburg

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr.-Ing. C. Röhr.
E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. **60b**, 732–740 (2005); eingegangen am 11. April 2005

The title compounds were synthesized at temperatures between 775 and 1175 K from (mostly stoichiometric) mixtures of Fe_2O_3 , elemental rubidium or potassium (A) and their hyperoxides AO_2 . The structures have been determined by single crystal X-ray diffraction. The alkaline rich ferrate(III) $\text{Rb}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$ ($\text{Cs}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$ structure type, space group $P2_1/c$, $a = 696.7$, $b = 1722.1$, $c = 692.0$ pm, $\beta = 119.40^\circ$, $Z = 2$, $R1 = 0.0496$) exhibits diferrate anions $[\text{Fe}_2\text{O}_7]^{8-}$ composed of two vertex-sharing $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]$ tetrahedra with a linear Fe-O-Fe bridge and nearly ideal $3m$ symmetry. This is in marked contrast to the Na homologue, where the diferrate anions are decidedly angular. In the series $\text{A}_3[\text{FeO}_3]$, the anions in the compounds of the light alkaline cations are chains $[\text{FeO}_2\text{O}_{2/2}]^{3-}$, but similar to the isotopic $\text{K}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ and to $\text{Cs}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ the new ferrate $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ ($\text{K}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ structure type, space group $C2/m$, $a = 741.8(2)$, $b = 1148.7(2)$, $c = 680.08(12)$ pm, $\beta = 103.65(2)^\circ$, $Z = 4$, $R1 = 0.0370$) contains isolated binuclear anions $[\text{O}_2\text{FeO}_2\text{FeO}_2]^{6-}$ composed of two edge sharing $[\text{FeO}_4]$ tetrahedra. The new potassium ferrate of the series $\text{A}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$, $\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ (space group $P2_1/c$, $a = 645.91(14)$, $b = 593.69(13)$, $c = 1003.0(2)$ pm, $\beta = 103.124(4)^\circ$, $Z = 4$, $R1 = 0.0355$), constitutes a new structure type, but its structure is still closely related to the Na compound, which crystallizes in the isomorphous subgroup $P2_1/n$ with a doubled a axis. Both compounds are phylloferrates with layers $[\text{Fe}_2\text{O}_5]^{4-}$ consisting of six-membered rings of $[\text{FeO}_4]$ tetrahedra. In contrast, $\text{Rb}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ contains chains of vertex and edge sharing tetrahedra, so that in both series, $\text{A}_3[\text{FeO}_3]$ and $\text{A}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$, the linkedness of the ferrate tetrahedra increases with the ionic radii of the A counterions.

Key words: Ferrates, Rubidium, Potassium

Einleitung

Mit Natrium als Alkalimetall-Gegenion sind zahlreiche Oxoferrate(III) bekannt, deren Strukturchemie sich an die der Silicate direkt anschließt; mit abnehmendem Na:Fe-Verhältnis erfolgt zunehmende Kondensation von $[\text{FeO}_4]$ -Tetraedern über O-Ecken. Mit dem Orthoferrat $\text{Na}_5[\text{FeO}_4]$ (isolierte Tetraeder [1]), dem Diferrat $\text{Na}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$ [2], dem Kettenferrat $\text{Na}_3[\text{FeO}_3]$ [3], dem Phylloferrat $\text{Na}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ [4, 5] und dem Gerüstferrat $\text{Na}[\text{FeO}_2]$ sind hier Vertreter für alle Dimensionalitäten von Polyanionen bekannt. Die Strukturchemie entsprechender Ferrate(III) der schweren Alkalimetalle Rubidium und Caesium [6–8] unterscheidet sich dagegen z. T. deutlich von jener der Na-Ferrate; im Unterschied zu diesen sind z. B. mit

den Verbindungen $\text{Cs}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ und $\text{Rb}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ [6] auch Beispiele für Kantenverknüpfung von $[\text{FeO}_4]$ -Tetraedern bekannt. Die ‚mittleren‘ Vertreter, die Verbindungen mit Kalium oder Rubidium als Gegenionen, waren bislang in zahlreichen Alkalimetall-Ferrat(III)-Reihen noch nicht beschrieben. So waren in der Reihe der Diferrate $\text{A}_8^1[\text{Fe}_2\text{O}_7]$ einerseits die Na- und andererseits nur die Cs-Verbindung bekannt. Bei den Verbindungen $\text{A}_3^1[\text{FeO}_3]$ zeigt sich der Strukturwechsel von Silicat-analogen Bauverbänden zu Polyanionen mit Kantenverknüpfung von Tetraedern bereits bei $\text{K}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ [9–11]. Auch $\text{Cs}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ [6] konnte kürzlich strukturell aufgeklärt werden. Die analoge Rb-Verbindung wurde zwar beschrieben [12], eine nähere Betrachtung des Syntheseweges und der kristallographischen Daten zeigt jedoch, daß es sich

	$\text{Rb}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$	$\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$	$\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$
Strukturtyp	$\text{Cs}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$ [7]	$\text{K}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ [9]	eigener
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$, Nr. 14	$C2/m$, Nr. 12	$P2_1/c$, Nr. 14
Gitterkonstanten [pm, °]	<i>a</i> 696.7(2)	741.8(2)	645.91(14)
	<i>b</i> 1722.1(3)	1148.7(2)	593.69(13)
	<i>c</i> 692.0(2)	680.1(1)	1003.0(2)
	β 119.40	103.65(2)	103.124(4)
Volumen der EZ [10^6 pm^3]	723.3(2)	563.2(2)	374.6(1)
Z	2	4	4
Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3]	3.98	4.25	3.09
Diffraktometer	Stoe	Bruker	Bruker
	IPDS-2	AXS-CCD	AXS-CCD
	— Mo- $\text{K}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator —		
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ [mm^{-1}]	43.286	28.331	6.056
θ -Bereich [°]	2.4–29.6	3.1–29.0	3.2–28.6
Zahl der gemessenen Reflexe	8380	3187	2535
Zahl der unabhängigen Reflexe	2007	784	886
R_{int}	0.1031	0.0755	0.0336
Korrekturen	— Lorentz, Polarisation, Absorption —		
	(Xshape, [25])	(SADABS [26])	(SADABS [26])
Strukturbestimmung	— SHELXS-97 [17] —		
Verfeinerung	— SHELXL-97 [15] —		
Zahl der freien Parameter	80	38	52
Goodness-of-fit on F^2	0.951	1.019	1.003
R-Werte (für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$)	<i>R</i> 1 0.0496	0.0370	0.0355
	<i>wR</i> 2 0.1256	0.0719	0.0946
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 0.0681	0.0526	0.0543
	<i>wR</i> 2 0.1342	0.0758	0.1001
Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	2.1/–1.9	0.9/–1.1	0.8/–0.6

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von $\text{Rb}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$, $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ und $\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$.

bei der von den Autoren mit Filmmethoden untersuchten Phase nicht um $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$, sondern um das Ferrat(II) $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ [13] handelte. Ein Strukturwechsel von Ecken- zu Kantenverknüpfung erfolgt auch bei den Ferraten $\text{A}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$, von denen allerdings bislang ebenfalls neben der Natrium- (Schichten eckverknüpfter $[\text{FeO}_4]$ -Tetraeder) nur die Rubidium-Verbindung (Ketten kanten- und eckverknüpfter $[\text{FeO}_4]$ -Tetraeder) beschrieben war.

Experimenteller Teil

Synthesen

Zur Darstellung der Titelverbindungen wurden als Edukte Fe_2O_3 (Riedel de Haën, 98 %), die elementaren Alkalimetalle (Alkalimetallhandels-gesellschaft Maassen, Bonn) und die entsprechenden Hyperoxide, die bei 725 K aus den Elementen synthetisiert wurden, unter Argon-Schutzgasatmosphäre in sorgfältig getrocknete Korundtiegel eingewogen und in Rohröfen, ebenfalls unter Argon, auf 775 bis 1175 K erhitzt.

Das Rb-reiche Oxoferrat $\text{Rb}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$ läßt sich in Form goldgelber spröder, sehr luftempfindlicher Kristalle bei einer Maximaltemperatur von 775 K darstellen. Für die Einkristallstrukturanalyse besonders geeignete Kristalle konnten aus Proben der molaren Zusammensetzung

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von $\text{Rb}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$.

Atom	Wyckoff-Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{äquiv.}}$
Rb(1)	4e	0.23061(13)	0.49483(4)	0.46223(11)	307(2)
Rb(2)	4e	0.77784(14)	0.19113(5)	0.04161(13)	350(2)
Rb(3)	4e	0.36241(13)	0.58025(5)	0.00362(14)	345(2)
Rb(4)	4e	0.23664(14)	0.28760(5)	0.45362(14)	357(2)
Fe(1)	4e	0.1392(2)	0.40359(6)	0.00047(19)	288(3)
O(1)	2c	0	0	1/2	273(14)
O(2)	4e	0.0448(9)	0.8247(3)	0.4986(9)	290(11)
O(3)	4e	0.1623(10)	0.1033(3)	0.2449(9)	329(12)
O(4)	4e	0.4130(9)	0.3993(3)	0.2530(9)	311(11)

$\text{Rb}:\text{Fe}:\text{O}$ wie 7:1:5 (z.B. durch Einwaage von 109.2 mg (0.6839 mmol) Fe_2O_3 , 615.4 mg (7.2002 mmol) Rubidium und 281.0 mg (2.3921 mmol) RbO_2) erhalten werden. Bei geringeren Rb-Gehalten der Proben und Einsatz von nahezu stöchiometrischen Eduktzusammensetzungen (z.B. $\text{Rb}:\text{Fe}:\text{O}$ wie 7:2:8: 197.1 mg (1.2344 mmol) Fe_2O_3 , 475.5 mg (5.5634 mmol) Rb und 362.7 mg (3.0859 mmol) RbO_2) und einer Maximaltemperatur von 775 K bildet sich neben $\text{Rb}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$ zusätzlich das Rb-ärmere Ferrat(II) $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_5]$. Allerdings wird die Bestimmung der genauen Phasenzusammensetzung aus Pulverdiffraktogrammen bei den Rubidium und Eisen enthaltenden Proben sowohl bei der

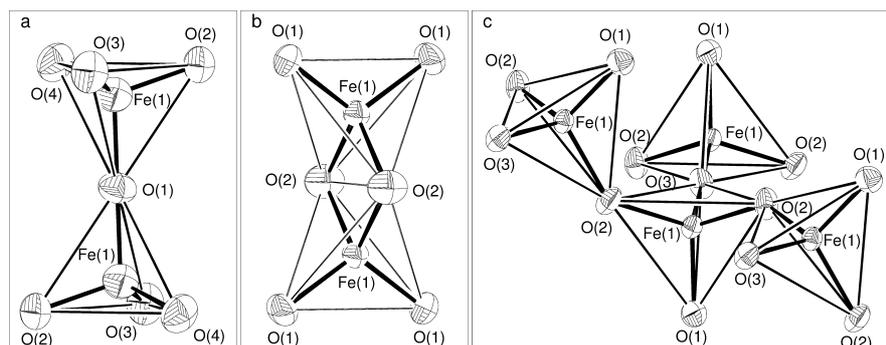


Abb. 1. Ortep-Darstellungen [23] (jeweils 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Oxoferrat-Anionen $[\text{Fe}_2\text{O}_7]^{8-}$ (in $\text{Rb}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$, a) und $[\text{Fe}_2\text{O}_6]^{6-}$ (in $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$, b) sowie ein Ausschnitt aus dem Schichtanion $[\text{Fe}_2\text{O}_5]^{4-}$ (in $\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$, c).

Verwendung von Cu-, als auch bei Einsatz von Mo-Strahlung sehr stark durch anormale Streuung erschwert. Im Fall der Phase $\text{Rb}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$ kommt zusätzlich erschwerend hinzu, daß sich die intensivsten Reflexe im Pulverdiagramm im Bereich von $2\theta_{\text{Cu}}$ von 29 bis 30° mit den Reflexen der Fremdphasen überlagern.

Die phasenreine Synthese von $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ gelingt aus stöchiometrischen Proben, wenn z.B. 221.3 mg (1.3859 mmol) Fe_2O_3 , 534.0 mg (6.2478 mmol) Rb und 244.7 mg (2.0831 mmol) RbO_2 mit 200 K/h auf 975 K aufgeheizt werden, und nach einstündigem Tempern der Rohröfen abgeschaltet wird. Die Röntgenpulverdiagramme (Transmissions-Pulverdiffraktometersystem STADI P mit linearem PSD, Fa. Stoe & Cie., Darmstadt, Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator) entsprechender Proben ließen sich mit dem aus den kristallographischen Daten von $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ (s. Tab. 1 und 5) berechnetem theoretischen Pulverdiffraktogramm vollständig indizieren. $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ zeigt Pleochroismus, der Farbeindruck variiert mit dem Betrachtungswinkel zwischen blaßgrün und blaßbraun.

Das Kaliumferrat(III) $\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ entsteht als rubinrote transparente Kristalle aus stöchiometrischen Proben (K:Fe:O wie 4:2:5, z.B. 458.2 mg (2.8695 mmol) Fe_2O_3 , 337.1 mg (8.6215 mmol) K und 204.4 mg (2.8749 mmol) KO_2) bei Temperaturen zwischen 775 und 1175 K. Die Röntgenpulverdiagramme der Probenquerschnitte zeigen neben den Hauptreflexen, die sich mit den kristallographischen Daten der Zielverbindung $\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ (Tab. 1 und 7) indizieren lassen, unabhängig von der Reaktionstemperatur Fremdreflexe geringer Intensität, die dem sehr gut streuenden Raumnetzferat(III) $\text{K}[\text{FeO}_2]$ [14] bzw. elementarem Eisen zugeordnet werden können.

Kristallstrukturbestimmungen

Zur Strukturbestimmung wurden die feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle der Titelverbindungen unter getrocknetem Paraffinöl in Kapillaren (Durchmesser ≤ 0.1 mm) eingeschlossen. Für die sämtlich im monoklinen System kristallisierenden Verbindungen wurden die Intensitäten der Reflexe

mindestens einer halben Ewald-Kugel auf Diffraktometern mit ortsempfindlichen Zählern gesammelt.

Die Beugungsbilder der goldgelben Kristalle von $\text{Rb}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$ zeigten ein monoklines primitives Gitter mit den systematischen Auslöschungsbedingungen Reflexe $h0l$ nur vorhanden für $l = 2n$ und Reflexe $0k0$ nur vorhanden für $k = 2n$, die auf die Raumgruppe $P2_1/c$ schließen lassen. Die Abmessungen der Gitterparameter wiesen auf Isotypie zum entsprechenden Cs-Ferrat [7]. Ausgehend von den Atomparametern dieser Verbindung konnte die Struktur inklusive der anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome per Least-Squares (Programm SHELXL-97 [15]) in wenigen Zyklen auf einen $R1$ -Wert von 0.0496 verfeinert werden. Die erhaltenen Parameter sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt (s. a. [16]).

$\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ bildet ein C-zentriertes monoklines Gitter ohne weitere Auslöschungsbedingungen. Dies, sowie die Abmessungen der Gitterkonstanten, deuteten auf Isotypie zu $\text{K}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ [9–11]. Wie oben für $\text{Rb}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$ beschrieben konnte die Struktur auch hier ausgehend von den Parametern der isotypen Phase problemlos verfeinert werden (Ergebnisse s. Tab. 1 und 5, [16]).

$\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ kristallisiert ebenfalls monoklin und zeigt die oben für $\text{Rb}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$ genannten Auslöschungsbedingungen, so daß sich auch hier die Raumgruppe $P2_1/c$ eindeutig ergibt. Die Lösung der Struktur, die die Kalium- und Eisenpositionen lieferte, gelang über direkte Vorzeichenbestimmungsmethoden (Programm SHELXS-97 [17]). Die Positionen der Sauerstoffatome konnten aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt werden. Die Atomparameter wurden vor der abschließenden anisotropen Verfeinerung so transformiert, daß der strukturelle Bezug zur verwandten Na-Verbindung deutlich wird (s. Text unten und Tab. 1 sowie 7, [16]).

Ergebnisse und Diskussion

$\text{A}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$, $\text{A} = \text{Rb}$

Die Alkalimetall-reiche Verbindung $\text{Rb}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$ ist isotyp zum entsprechenden Cs-Ferrat [7] und enthält

Tab. 3. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $\text{Rb}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$.

Atome	Abstand	Hfk. CN	Atome	Abstand	CN
Rb(1) - O(1)	278.84(7)		Rb(2) - O(2)	269.0(5)	
- O(3)	279.7(6)		- O(3)	278.2(6)	
- O(4)	286.8(6)		- O(2)	280.4(6)	
- O(4)	292.7(6)		- O(4)	280.9(6)	4
- O(3)	303.1(6)	5			
Rb(3) - O(2)	273.9(5)		Rb(4) - O(2)	283.2(6)	
- O(1)	286.77(8)		- O(2)	288.6(5)	
- O(4)	290.8(6)		- O(4)	296.8(6)	
- O(3)	291.5(6)	4	- O(3)	298.1(6)	4
Fe(1) - O(4)	185.1(6)				
- O(3)	185.7(6)				
- O(2)	187.0(5)				
- O(1)	192.18(11)	4			
O(1) - Fe(1)	192.18(11)	2×	O(2) - Fe(1)	187.0(5)	
- Rb(1)	278.84(7)	2×	- Rb(2)	269.0(5)	
- Rb(3)	286.77(8)	2× 2+4	- Rb(3)	273.9(5)	
			- Rb(2)	280.4(6)	
			- Rb(4)	283.2(6)	
			- Rb(4)	288.6(5)	1+5
O(3) - Fe(1)	185.7(6)		O(4) - Fe(1)	185.1(6)	
- Rb(2)	278.2(6)		- Rb(2)	280.9(6)	
- Rb(1)	279.7(6)		- Rb(1)	286.8(6)	
- Rb(3)	291.5(6)		- Rb(3)	290.8(6)	
- Rb(4)	298.1(6)		- Rb(1)	292.7(6)	
- Rb(1)	303.1(6)	1+5	- Rb(4)	296.8(6)	1+5

Diferrat(III)-Anionen $[\text{Fe}_2\text{O}_7]^{8-}$ aus zwei eckenverknüpften $[\text{FeO}_4]$ -Tetraedern mit einer linearen Fe-O-Fe-Brücke (Abb. 1a). Die Fe-O-Abstände ($d_{\text{Fe-O}}$, Tab. 3) sind in der Rb- vergleichbar mit den Werten in der Cs-Verbindung. Die Abstände von Fe zu terminalen Sauerstoffatomen sind mit 185.1 bis 187.0 pm erwartungsgemäß kürzer als der Fe-O-Abstand in der Brücke (192.2 pm). Diese Werte liegen damit im selben Bereich wie in vielen anderen Ferraten(III) und sind mit der Summe der Ionenradien nach Shannon [18] von 189 pm in sehr guter Übereinstimmung. Alle O-Atome sind zusätzlich von fünf (bzw. vier für O(1)) Rb-Kationen insgesamt verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die O-Rb-Abstände betragen zwischen 269.0 und 303.1 pm (s. Tab. 3) und sind damit wie in vielen anderen Oxometallaten etwas geringer als die Summe der Ionenradien (292 pm, [18]). Die Koordinationszahlen sind in den beiden isotypen Ferraten von Rb und Cs identisch: A(1) ist von fünf, die übrigen A-Kationen von vier O-Atomen koordiniert. Die Gesamtstruktur sowie die gemeinsame Packung der Kationen A/Fe sind im Zusammenhang mit der Struktur der isotypen Cs-Verbindung in [7] ausführlich diskutiert.

Tab. 4. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$.

Atome	Abstand	Hfk. CN	Atome	Abstand	Hfk. CN
Rb(1) - O(1)	285.3(5)	2×	Rb(2) - O(1)	285.9(5)	2×
- O(1)	299.7(5)	2×	- O(1)	293.7(5)	2×
- O(2)	319.1(4)	2× 6	- O(2)	334.4(3)	2× 6
Rb(3) - O(2)	268.6(6)		Fe(1) - O(1)	184.4(5)	2×
- O(1)	291.6(5)	2×	- O(2)	194.2(6)	2× 4
- O(1)	298.2(4)	2× 5	- Fe(1)	272.8(2)	1×
O(1) - Fe(1)	184.4(5)		O(2) - Fe(1)	194.6(6)	2×
- Rb(1)	285.3(5)		- Rb(3)	268.6(6)	
- Rb(2)	285.9(5)		- Rb(1)	319.1(4)	2×
- Rb(3)	291.6(5)		- Rb(2)	334.4(3)	2× 2+5
- Rb(2)	293.7(5)				
- Rb(3)	298.2(4)				
- Rb(1)	299.7(5)	1+6			

Da alle Versuche, die in der Reihe $\text{A}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$ noch unbekanntes Kalium-Verbindung darzustellen, bislang erfolglos blieben, kann zu dieser Serie nur der Vergleich der Na- [2] mit den beiden isotypen Rb/Cs-Ferraten(III) gezogen werden. Auffälligster Unterschied der beiden Strukturtypen ist der Winkel $\angle_{\text{Fe-O-Fe}}$ am verknüpfenden Sauerstoff-Atom im Diferrat-Ion, der in der Na-Verbindung 119.7° , bei der Rb- und der Cs-Verbindung dagegen 180° beträgt. Diese Winkeländerung kann leicht mit dem Raumbedarf der Gegenionen begründet werden und findet sich vergleichbar z.B. auch bei den Disilicaten der Alkalimetallreihe [19]. Mit steigendem A-Ionenradius nehmen die terminalen Fe-O-Abstände leicht ab (Mittelwerte: 193.2 (Na) bzw. 188.3(Rb)/189.2(Cs) pm), die Abstände zum Brücken-O-Atom steigen dagegen mit dem Bindungswinkel leicht an (Na-Rb-Cs: 188.2-192.2-196.5 pm).



Wie in den benachbarten K- und Cs-Ferraten der Reihe $\text{A}_6^1[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ sind die Anionen in $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ isolierte dimere Baugruppen $[\text{Fe}_2\text{O}_6]^{6-}$, die aus zwei über eine gemeinsame Kante verknüpften Tetraedern aufgebaut sind (Abb. 1b). Die Fe-O-Abstände (Tab. 4) zu terminalen Sauerstoffatomen entsprechen mit Werten von $d_{\text{Fe-O}}^{\text{term.}} = 184.4$ pm denen in den vergleichbaren Kettenferraten, der Fe-O-Abstand zu brückenden Sauerstoffatomen ist mit $d_{\text{Fe-O}}^{\text{br.}} = 194.2$ pm wieder deutlich länger. Der Fe-Fe-Abstand im Anion ist mit lediglich 272.8 pm ähnlich kurz wie in den wenigen anderen bekannten Oxoferraten mit kantenverknüpften tetraedrischen Baugruppen, die strukturell in [6] im De-

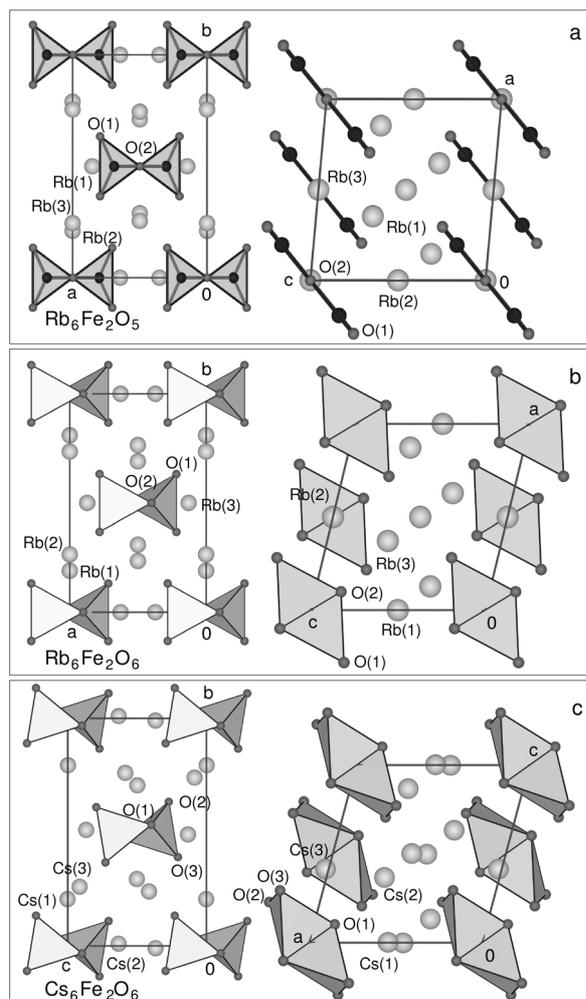


Abb. 2. Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ (a), $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ (b) und $\text{Cs}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ (c) (s. Text; große hellgraue Kugeln: A^+ ; kleine dunkelgraue Kugeln: O; schwarze Kugeln: Fe; helle Ebenen: $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_3]$; helle Tetraeder: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]$ [24]).

tail diskutiert sind. Die Konsequenzen dieser Fe-Fe-Wechselwirkungen für die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind Gegenstand weiterer laufender Untersuchungen.

$\text{K}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ und $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ sind isotyp ($\text{K}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ -Typ, Abb. 2b), die Cs-Verbindung kristallisiert dagegen im nahe verwandten $\text{K}_6[\text{Mn}_2\text{O}_6]$ -Strukturtyp (Abb. 2c). Zwischen diesen beiden Strukturtypen besteht ein direkter *klassengleicher* Gruppe-Untergruppe-Bezug, der gemäß $C2/m \rightarrow P2_1/a$ nach Vertauschen der *a*- und der *c*-Achse von der Rb-Verbindung auf die monokline Standardsauf-

stellung der Raumgruppe $P2_1/c$ der Cs-Verbindung führt. Die Atomparameter der beiden Verbindungen sind einander in Tabelle 5 so gegenübergestellt, daß der Bezug der beiden Strukturen zueinander auch numerisch unmittelbar deutlich wird. Die mit dem Symmetrieabstieg einhergehenden kristallchemischen Änderungen werden aus einem Vergleich der Abbildungen 2b und c deutlich: In der primitiven Elementarzelle des $\text{K}_6[\text{Mn}_2\text{O}_6]$ -Strukturtyps (c) sind die Diferrat-Ionen gegen die monokline *b*-Achse gekippt, so daß die Anionen, die in der *C*-zentrierten Zelle der K- und Rb-Verbindung noch $2/m$ -Symmetrie zeigen, hier keine kristallographische Eigensymmetrie mehr aufweisen. Dadurch ergeben sich zwar nur geringe Unterschiede in der O-Koordination der A-Gegenionen ($\text{CN}_{\text{Rb}} = 4 + 2$ und 5 bzw. $\text{CN}_{\text{Cs}} = 5$), die verbrückenden Sauerstoffatome der Diferrat-Anionen sind jedoch außer von den beiden Fe-Atomen in $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ (d.h. bei kleineren Gegenionen) von fünf, in $\text{Cs}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ dagegen nur von vier A^+ koordiniert.

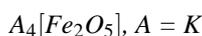
Anzumerken bleibt, daß es sich bei der von Gadd und Borgstedt [12] als $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ beschriebenen Verbindung (Gitterkonstanten aus Filmaufnahmen: $a = 715$, $b = 1176$, $c = 691$ pm, $\beta = 94.98^\circ$, $V = 579 \cdot 10^6$ pm³, Raumgruppe $C2/m$) vermutlich um das Ferrat(II) $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ ($a = 718.9$, $b = 1183.1$, $c = 695.44$ pm, $\beta = 95.10^\circ$, $V = 589 \cdot 10^6$ pm³, Raumgruppe $C2/m$ [13]) und nicht um $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ (vgl. Tab. 1: $a = 741.8$, $b = 1148$, $c = 680.1$ pm, $\beta = 103.65^\circ$, $V = 563.2 \cdot 10^6$ pm³) handelt. Die Ähnlichkeiten in den Gitterkonstanten und den Pulverdiagrammen folgen jedoch wiederum aus einer engen Beziehung der Strukturen von $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ (dimere Fe_2O_6 -Baugruppen aus zwei über eine Kante verknüpften $[\text{FeO}_4]$ -Tetraedern, s. Abb. 2b) und $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ (dimere Fe_2O_5 -Butterfly-Anionen aus zwei über eine Ecke verknüpften $[\text{FeO}_3]$ -Dreiecken, s. Abb. 2a): Die Schweratomstrukturen sind isopunktal und auch von den einzelnen Lageparametern her gut vergleichbar (s. Tab. 5). Auch die Positionen der terminalen O-Atome sind in $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ und $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ sehr ähnlich, so daß der grundsätzliche Unterschied der beiden Strukturen nur in den Brücken-O-Atomen (die zudem in $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ fehlgeordnet sind) liegt. Zu dieser Fehlinterpretation der Filmdaten passt sowohl der gewählte synthetische Zugang (reduktive Umsetzung von Fe(III)-Oxid mit elementarem Rubidium) als auch die Abweichung der Ergebnisse der naßchemischen Analysen.

Verbindung	$\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_5]$		$\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$		$\text{Cs}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$			
Literatur	[13]		d. Arbeit		[6]			
Abbildung	2a		2b		2c			
Raumgruppe	Raumgruppe C2/m				Raumgruppe $P2_1/c$			
Strukturtyp	$\text{Cs}_6[\text{Fe}_2\text{O}_5]$		$\text{K}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$		$\text{K}_6[\text{Mn}_2\text{O}_6]$			
Gitterkonstanten [pm, °]	$a = 718.9$ $b = 1183.1$ $c = 695.44$ $\beta = 95.10$		$a = 741.8(2)$ $b = 1148.7(2)$ $c = 680.08(12)$ $\beta = 103.65(2)$		$c = 767.6$ $b = 1212.1$ $a = 724.6$ $\beta = 105.03$			
Wyckoff-P.	Atom	x, y, z	Atom	x, y, z	Wyckoff-P.	Atom	z, y, x	
4h	0	Rb(2)	0	Rb(1)	0	Cs(1)	-0.0018	
	y		0.7787		0.80910(8)	y	0.7942	
	1/2		1/2		1/2	z	0.4560	
	$U_{\text{äquiv.}}$				212(2)			
4g	0	Rb(3)	0	Rb(2)	0	Cs(3)	0.0855	
	y		0.7550		0.73507(8)	y	0.7396	
	0		0		0	z	-0.0188	
	$U_{\text{äquiv.}}$				254(2)			
4i	x	Rb(1)	0.3535	Rb(3)	0.37230(12)	4e	Cs(2)	0.3670
	0		0		0	y	-0.0099	
	z		0.6760		0.65292(11)	z	0.6649	
	$U_{\text{äquiv.}}$				234(2)			
4i	x	Fe(1)	0.1945	Fe(1)	0.16243(16)	4e	Fe(1)	0.1479
	0		0		0	y	0.0079	
	z		0.1811		0.14469(16)	z	0.1524	
	$U_{\text{äquiv.}}$				143(2)			
4i	x	O(2)	0	O(2)	0.0989(9)	4e	O(1)	0.1036
	0		0		0	y	0.0325	
	z		0		0.8508(8)	z	0.8802	
	$U_{\text{äquiv.}}$				250(14)			
8j	x	O(1)	0.2049	O(1)	0.2180(7)	4e	O(2)	0.2714
	y		0.6342		0.6318(4)	y	0.6331	
	z		0.7266		0.7357(6)	z	0.7077	
	$U_{\text{äquiv.}}$				223(10)			
					4e	O(3)	0.7057	
					y		0.1097	
					z		0.7518	

Tab. 5. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ (Mitte) mit Vergleich mit den Lageparametern in $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ (links) und $\text{Cs}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ (rechts).

Während in der Reihe $\text{A}_6^1[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ ab Kalium [10] als Alkalimetallkation die oben beschriebenen isolierten dimeren Baugruppen $[\text{Fe}_2\text{O}_6]^{6-}$ kantenverknüpfter Tetraeder vorliegen (Linkedness $L = 2$), bilden die Oxoferrat-Anionen im reinen Natriumferrat [3] sowie in den Na-reichen gemischten Ferraten dieser Zusammensetzung [20–22] gemäß ${}_{\infty}^1[\text{FeO}_2\text{O}_{2/2}]$ eindimensionale Ketten eckenverknüpfter $[\text{FeO}_4]$ -Tetraeder ($L = 1$). Durch diese Änderungen im Verknüpfungstyp (Abnahme von L) ist die Dimensionalität des Ferrat-Anions bei kleineren Gegenionen entsprechend höher. Bei den Kettenferraten mit gemischten Alkalimetall-Gegenionen fällt die große Strukturvielfalt auf: $\text{Na}_3[\text{FeO}_3]$ [3], $\text{ANa}_2[\text{FeO}_3]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$) [20] und $\text{NaK}_2[\text{FeO}_3]$ [22] enthalten zwar alle Zweiereinfachketten, kristallisieren aber in drei verschiedenen Strukturtypen. In der Natrium-reichen Cs-

Verbindung $\text{CsNa}_5[\text{FeO}_3]_2$ [21] liegen Vierereinfachketten vor. Durch die hohe Flexibilität der Tetraederketten wird hier jeweils eine optimale Anpassung der Kettenkonformation an die für die unterschiedlichen Gegenionen günstigsten Koordinationszahlen und Geometrien erreicht.



In der Kristallstruktur von $\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ sind die $[\text{FeO}_4]$ -Tetraeder gemäß $[\text{FeOO}_{3/2}]^{2-}$ über drei O-Ecken zu Schichten mit ovalen Sechsringen kondensiert (s. Abb. 1c sowie Abb. 3a). Die terminalen O(1)-Liganden ($d_{\text{Fe-O}} = 183.9$ pm, Tab. 6) sind alternierend ober- und unterhalb der Schichtebene ausgerichtet, so daß insgesamt ein nahezu planares Phyllo-Ferrat-Anion resultiert. Die Schichten liegen

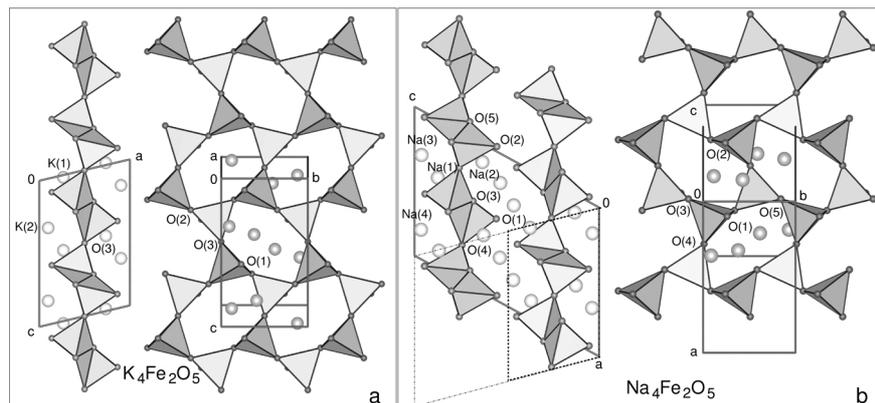


Abb. 3. Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ (a) und $\text{Na}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ (b), zwischen denen ein direkter Gruppe-Untergruppe-Bezug besteht (s. Text; große hellgraue Kugeln: A^+ ; kleine dunkelgraue Kugeln: O; helle Tetraeder: $[\text{FeO}_4]$ [24]).

Tab. 6. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$.

Atome	Abstand	Hfk. CN	Atome	Abstand	Hfk. CN
K(1) - O(1)	265.1(3)		K(2) - O(1)	262.0(3)	
- O(3)	273.82(10)		- O(1)	268.1(3)	
- O(1)	274.8(3)		- O(1)	270.4(3)	
- O(2)	280.0(3)		- O(3)	278.92(11)	
- O(2)	285.9(3)		- O(2)	318.0(3)	5
- O(2)	310.6(3)	6			
Fe(1) - O(1)	183.9(3)		O(1) - Fe(1)	183.9(3)	
- O(3)	191.38(6)		- K(2)	262.0(3)	
- O(2)	192.7(3)		- O(1)	265.1(3)	
- O(2)	192.7(3)	4	- K(2)	268.2(3)	
			- K(2)	270.4(3)	
			- K(1)	274.8(3)	1+5
O(2) - Fe(1)	192.7(3)	2×	O(3) - Fe(1)	191.38(6)	2×
- K(1)	280.0(3)		- K(1)	273.82(10)	2×
- K(1)	285.9(3)		- K(2)	278.92(11)	2× 2+4
- K(1)	310.6(3)				
- K(2)	318.0(3)	2+4			

in der $b-c$ -Ebene bei $x \approx 1/2$. Zwischen der neuen K-Verbindung und dem entsprechenden bekannten Na-Ferrat(III) $\text{Na}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ [4, 5], im dem ebenfalls Sechsring-Schichten auftreten, besteht ein direkter Gruppe-Untergruppe-Bezug, der anhand der Gitterkonstanten (s. Tab. 7) bereits deutlich wird: Die Na-Verbindung kristallisiert mit der nach $2a, b, c$ vergrößerten Zelle in der isomorphen Untergruppe $P2_1/n$ (Transformation der Koordinaten: $1/2x, y, z (+1/2, 0, 0)$). Abb. 3 zeigt die beiden Elementarzellen von $\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ (a) und $\text{Na}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ (b) in der Standardaufstellung der Raumgruppe, $P2_1/c$. Für die Na-Verbindung ist die Nichtstandardaufstellung $P2_1/n$, die den direkten Gruppe-Untergruppe-Bezug unmittelbar verdeutlicht, gestrichelt eingezeichnet. Mit der Überführung in die Standardaufstellung $P2_1/c$ ergibt sich insgesamt für die Transformationen der Struk-

turen der neuen K- in die bekannte Na-Verbindung die Matrix $(0, 0, -1; 0, 1, 0; 2, 0, 1)$. In Tabelle 7 sind die verfeinerten Atomparameter der K-Phase den Literaturdaten der Na-Verbindung gegenübergestellt, so daß diese Relation zwischen den beiden Strukturen auch hier numerisch deutlich wird. Die allgemeinen Atomlagen $4e$ der Obergruppe spalten bei der Symmetrierniedrigung jeweils in zwei $4e$ -Lagen auf ($\text{K}(1) \mapsto \text{Na}(1) + \text{Na}(2)$; $\text{K}(2) \mapsto \text{Na}(3) + \text{Na}(4)$; $\text{Fe}(1) \mapsto \text{Fe}(1) + \text{Fe}(2)$; $\text{O}(1) \mapsto \text{O}(1) + \text{O}(2)$ und $\text{O}(2) \mapsto \text{O}(3) + \text{O}(5)$), die spezielle $\text{O}(3)$ -Lage $2d$ mit $\bar{1}$ -Symmetrie wird ebenfalls zur allgemeinen Lage ($\text{O}(3) \mapsto \text{O}(4)$). Daraus wird bereits eine wesentliche Änderung der Struktur von der K- zur Na-Verbindung deutlich, die auch vergleichbar in anderen Ferraten(III) mit eckenverknüpften Tetraederbaugruppen gefunden wird: In $\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ ist die Fe-O-Fe-Brücke an $\text{O}(3)$ symmetriebedingt linear, in der Na-Verbindung ist der Winkel dagegen auf 169.5° verringert. Auch der Winkel der $\text{O}(2)$ -Brücke ist mit $136.7(2)^\circ$ deutlich größer als die Winkel an $\text{O}(3)$ und $\text{O}(5)$ in der Na-Verbindung (125.3 bzw. 125.4° [4, 5]). Wie auch in den Gerüstferraten $\text{A}[\text{FeO}_2]$ und den gemischtvalenten Fe(II/III)-Verbindungen der Zusammensetzung $\text{A}_5[\text{Fe}_3\text{O}_6]$ [7] nimmt damit der Bindungswinkel am Sauerstoff mit der Größe der Gegenionen deutlich zu, während sich die Fe-O-Abstände nur minimal vergrößern ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Na/K}$: $d_{\text{Fe-O}}^{\text{term.}} = 182.7/183.9$ pm und $d_{\text{Fe-O}}^{\text{br.}} = 185.6-190.4/191.4-192.7$ pm). Von der Na- zur K-Verbindung steigt erwartungsgemäß der A-O-Abstand ($d_{\text{O-Na}} = 227.1-275.6$ pm [4, 5] bzw. $d_{\text{O-K}} = 262.0-318$ pm, s. Tab. 6) und die Koordinationszahl der A^+ -Kationen nimmt zu ($\text{CN}_{\text{Na}} = 5$ für alle Na in $\text{Na}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$, $\text{CN}_{\text{K}} = 6$ für $\text{K}(1)$ bzw. 5 für $\text{K}(2)$ in $\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$).

Verbindung	$\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$			$\text{Na}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$				
Literatur	d. Arbeit			[4]				
Abbildung	3a			3b				
Raumgruppe	Raumgruppe $P2_1/c$			Raumgruppe $P2_1/n$				
Gitterkonstanten [pm, °]	$c = 645.91(14)$ $b = 593.69(13)$ $a = 1003.0(2)$ $\beta = 103.124(4)^\circ$			$a = 1187$ $b = 567$ $c = 917$ $\beta = 104.5$				
	Wyckoff-P.	Atom	x, y, z	Wyckoff-P.	Atom	x, y, z		
$4e$	x	K(1)	0.26617(14)	0.1331	$4e$	x	0.1257	
	y		0.87979(16)	0.8797	y		0.8838	
	z		0.51566(10)	0.5157	z		0.5166	
	$U_{\text{äquiv.}}$	211(10)						
$4e$	x			0.3669	$4e$	x	Na(2)	0.3679
	y			0.1202	y			0.1202
	z			0.4943	z			0.4908
$4e$	x	K(2)	0.90190(15)	0.4510	$4e$	x	Na(3)	0.4621
	y		0.90846(18)	0.9085	y			0.9132
	z		0.16301(10)	0.1630	z			0.1634
	$U_{\text{äquiv.}}$	225(3)						
$4e$	x			0.5490	$4e$	x	Na(4)	0.5351
	y			0.4092	y			0.4280
	z			0.3370	z			0.3373
$4e$	x	Fe(1)	0.40661(8)	0.7033	$4e$	x	Fe(1)	0.6992
	y		0.11230(10)	0.1123	y			0.1200
	z		0.15534(6)	0.1553	z			0.1564
	$U_{\text{äquiv.}}$	111(2)						
$4e$	x			0.2033	$4e$	x	Fe(2)	0.2015
	y			0.1123	y			0.1512
	z			0.1553	z			0.1569
$4e$	x	O(1)	0.1381(4)	0.5690	$4e$	x	O(1)	0.5568
	y		0.2309(5)	0.2691	y			0.2600
	z		0.0983(3)	0.0983	z			0.1039
	$U_{\text{äquiv.}}$	167(7)						
$4e$	x			0.4310	$4e$	x	O(2)	0.4466
	y			0.7309	y			0.7604
	z			0.4017	z			0.4120
$4e$	x	O(2)	0.5983(4)	0.7991	$4e$	x	O(3)	0.8174
	y		0.3529(5)	0.3529	y			0.3409
	z		0.2299(3)	0.2299	z			0.2364
	$U_{\text{äquiv.}}$	172(7)						
$4e$	x			0.2991	$4e$	x	O(5)	0.2996
	y			0.3529	y			0.4165
	z			0.2299	z			0.1978
$2d$	x	O(3)	1/2	3/4	$4e$	x	O(4)	0.7427
	y		0	0	y			0.0102
	z		0	1	z			0.9878
	$U_{\text{äquiv.}}$	160(9)						

Tab. 7. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von $\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ (links, Standardaufstellung der Raumgruppe) mit Vergleich mit den Literaturdaten der Na-Verbindung in der $P2_1/n$ -Aufstellung (rechts).

Aus der Reihe der Oxoferrate(III) der Summenformel $\text{A}_4^{\text{I}}[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ ist neben den beiden beschriebenen, eng miteinander verwandten Schicht-Ferraten mit $\text{A}^{\text{I}} = \text{Na}$ und $\text{A}^{\text{I}} = \text{K}$ zusätzlich die Rubidiumverbindung $\text{Rb}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ [6] bekannt. Diese enthält jedoch – ähnlich dem Übergang von ecken-

verknüpften Kettenferraten ($\text{A} = \text{Na}$) zu isolierten, kantenverknüpften Einheiten ($\text{A} = \text{K}$) in der Reihe $\text{A}_6^{\text{I}}[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ – keine Schichten eckenverknüpfter Tetraeder, sondern Ketten aus alternierend über Ecken und Kanten verknüpften Ferrat-Tetraedern [6].

Dank

Wir danken der ‚Adolf-Messer-Stiftung‘ und der ‚Deutschen Forschungsgemeinschaft‘ für finanzielle Un-

terstützung. Jérôme Krämer, Cengiz Koç, Tobias Rumpf und Kai Laemmerhold haben bei den experimentellen Arbeiten engagiert mitgewirkt.

-
- [1] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446**, 77 (1978).
 [2] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438**, 15 (1978).
 [3] B. M. Sobotka, A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 2063 (2003).
 [4] G. Brachtel, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **64**, 271 (1977).
 [5] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446**, 97 (1978).
 [6] G. Frisch, C. Röhr, *Z. Kristallogr.* **220**, 135 (2005).
 [7] G. Frisch, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **59b**, 771 (2004).
 [8] G. Frisch, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 507 (2005).
 [9] H. Rieck, R. Hoppe, *Angew. Chem.* **85**, 589 (1973).
 [10] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **408**, 151 (1974).
 [11] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446**, 64 (1978).
 [12] P. Gadd, H. Borstedt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **527**, 187 (1985).
 [13] F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **618**, 63 (1992).
 [14] Z. Tomkowicz, A. Szytuła, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 1117 (1977).
 [15] G. M. Sheldrick, Programm SHELXL-97, Universität Göttingen (1997).
 [16] 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 415301 ($\text{K}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$), 415302 ($\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$) und 415314 ($\text{Rb}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$) angefordert werden (e-mail: crysdata@fiz – karlsruhe.de).
 [17] G. M. Sheldrick, Programm SHELXS-97, Universität Göttingen (1997).
 [18] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).
 [19] C. Hoch, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **56b**, 423 (2001).
 [20] K. Mader, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **602**, 155 (1991).
 [21] R. Luge, R. Hoppe, *Rev. Chim. Mineral.* **23**, 201 (1986).
 [22] R. Luge, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **71**, 264 (1984).
 [23] M. N. Burnett, C. K. Johnson, Program ORTEP-III, ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee USA (1996).
 [24] M. Kroeker, L. W. Finger, Program DRAWxtl, <http://www.lwfinger.net/drawxtl>.
 [25] Fa. STOE Darmstadt, Program X-SHAPE: Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction 1.01 (1996).
 [26] Siemens Industrial Automation Inc. Madison WI, SA-DABS: Area-Detector Absorption Correction (1996).