

Kantenverknüpfte und isolierte FeO_4 -Tetraeder: $\text{Cs}_6[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_6]$, $\text{Rb}_4[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_5]$ und $\text{Rb}_7[\text{Fe}^{\text{IV,V}}\text{O}_4]_2$

Gero Frisch, Caroline Röhr

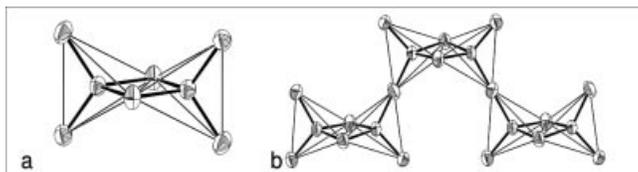
Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-79104 Freiburg i.Br.

Keywords: Ferrates; Oxoferrates

Die Alkalimetalloxoferrate(III) haben im Hinblick auf Strukturvielfalt und -motive (meist eckenverknüpfte FeO_4 -Tetraeder) viele Gemeinsamkeiten mit den entsprechenden Silicaten(IV). Interessante Erweiterungen dieser Strukturchemie sind bei den Ferraten in Form von Kantenverknüpfung der FeO_4 -Tetraeder in $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ [1] und $\text{Rb}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ [2] und unterschiedlicher Valenz von Fe [3] z. B. in den Orthometallaten A_nFeO_4 ($n = 2-5$) [4, 5] bekannt.

Durch Umsetzung von Fe_2O_3 mit dem Alkalimetall A und dem Hyperoxid AO_2 konnten Einkristalle der neuen Phasen $\text{Cs}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ und $\text{Rb}_4\text{Fe}_2\text{O}_5$ [6] mit Kantenverknüpfung der FeO_4 -Tetraeder, sowie das gemischtvalente $\text{Rb}_7\text{Fe}_2\text{O}_8$ synthetisiert werden.

Der Anionenteilverband von $\text{Cs}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ ($P2_1/c$, $a = 724.6$, $b = 212.1$, $c = 757.6$ pm, $\beta = 105.5^\circ$, $Z = 2$, $R_1 = 0.027$, $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$ -Typ) besteht aus isolierten $\text{Fe}_2\text{O}_6^{6-}$ Baueinheiten, in denen zwei FeO_4 -Tetraeder über eine gemeinsame Kante verknüpft sind. In $\text{Rb}_4\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($C2/c$, $a = 711.4$, $b = 1750.0$, $c = 725.3$ pm, $\beta = 104.7^\circ$, $Z = 4$, $R_1 = 0.061$) sind diese Baueinheiten an beiden Enden über je ein gemeinsames O-Atom zu $\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$ -Ketten verknüpft.



(a) $\text{Fe}_2\text{O}_6^{6-}$ in $\text{Cs}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ und (b) $\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$ in $\text{Rb}_4\text{Fe}_2\text{O}_5$

Erwartungsgemäß sind in beiden Verbindungen die Fe-O-Abstände zu endständigen Sauerstoffatomen deutlich kürzer als die zu verknüpfenden, wobei die zu kantenverknüpfenden O-Atomen besonders lang ausfallen. Auffällig sind die extrem kurzen Fe-Fe-Kontakte zwischen zwei kantenverknüpften FeO_4 -Tetraedern von 273.3 pm in $\text{Cs}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ und 265.6 pm in $\text{Rb}_4\text{Fe}_2\text{O}_5$. Die Strukturverwandtschaft beider Verbindungen kann durch unterschiedliche Stapelfolgen ähnlicher Schichten aus Kationen oder Kationen und Anionen veranschaulicht werden.

$\text{Rb}_7\text{Fe}_2\text{O}_8$ ($P2_1/c$, $a = 637.2$, $b = 1047.4$, $c = 2070.7$ pm, $\beta = 92.5^\circ$, $Z = 4$, $R_1 = 0.071$) enthält zwei kristallographisch unterschiedliche Orthoferrat Anionen. Aus Gründen der Elektroneutralität und da die mittleren Fe-O-Abstände mit 175.0 bzw. 176.3 pm zwischen denen der Orthoferrate $\text{Na}_4\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_4$ [4] (180.7 pm) bzw. $\text{K}_3\text{Fe}^{\text{VO}}_4$ [5] (172.0 pm) liegen, ist davon auszugehen, daß $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_4^{4-}$ - und $\text{Fe}^{\text{VO}}_4^{3-}$ -Ionen fehlgeordnet vorliegen.

- [1] H. Rieck, R. Hoppe. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 408, 151.
 [2] P. Gadd, H. Borgstedt. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 527, 187.
 [3] G. Frisch, C. Röhr. *Z. Naturforsch.* im Druck.
 [4] M. Weller, A. Hector. *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4330.
 [5] R. Hoppe, K. Mader. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 586, 115.
 [6] G. Frisch, C. Röhr. *Z. Kristallogr.* eingereicht.

DOI: 10.1002/zaac.200470061

Perowskit-Nitride $(\text{A}_3\text{N}_x)\text{E}$ mit $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ und $\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ($x = 1$), $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ($x < 1$)

Frank Gäbler, Martin Kirchner, Walter Schnelle, Helge Rosner, Rainer Niewa*

Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Nöthnitzer Str. 40, D-01187 Dresden

Keywords: Perovskites; Nitrides; Electronic structures

Calciumnitride der Zusammensetzung $(\text{Ca}_3\text{N})\text{E}$ sind seit einiger Zeit mit $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Tl}$ bekannt und kristallisieren als kubische anti-Perowskite sowie in einer Verzerrungsvariante [1, 2]. Während die Verbindungen mit Gruppe 15 Elementen nach der Oktettregel gezählt werden können und Halbleiter darstellen, sind die Verbindungen mit $\text{E} = \text{Tl}$ und $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ als elektro-nendefizitäre Metalle beschrieben worden.

Wir haben die ersten Perowskite mit $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ durch Nitridierung der Ausgangselemente A und E hergestellt. Die Verbindungen mit $\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$ zeigen wie erwartet halbleitendes Verhalten. Während die Sr-Verbindungen als kubische Perowskite kristallisieren ($Pm\bar{3}m$, $Z = 1$, Sb: $a = 517.25(2)$ pm, Bi: $a = 520.691(8)$ pm) findet bei den Ba Verbindungen ein Strukturwechsel zu hexagonalen Perowskiten statt ($P6_3/mmc$, $Z = 2$, Sb: $a = 753.33(3)$ pm, $c = 664.45(3)$ pm, Bi: $a = 761.28(4)$ pm, $c = 668.05(3)$ pm).

Die entsprechenden Sr- und Ba-Verbindungen mit $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ kristallisieren wiederum als kubische Perowskite. Der an gepressten Pulvern gemessene elektrische Widerstand ist nahezu temperatur-unabhängig und für Metalle sehr hoch ($10^{-2} - 10^{-1} \Omega\text{cm}$). Chemische Analysen und die Rietveld-Verfeinerung eines Neutronenbeugungsdiagramms an einer Probe $(\text{Ba}_3\text{N}_x)\text{Sn}$, $x = 0.64(1)$ ergeben Zusammensetzungen $(\text{A}_3\text{N}_x)\text{E}$ mit x im Bereich von $0.60 < x < 0.85$. Für $x = 2/3$ können die Verbindungen nach der Oktettregel im Sinne von $(\text{A}^{2+})_9(\text{N}^{3-})_2(\text{E}^{4-})_3$ gezählt und deshalb Halbleiter vermutet werden. Abweichungen von $x = 2/3$ sind Ursache für die beobachteten elektrischen Widerstände. Messungen der Bandlücken und der magnetischen Suszeptibilitäten sowie Berechnungen der elektronischen Strukturen sind in Übereinstimmung mit den oben diskutierten Daten.

- [1] M. Y. Chern, D. A. Vennos, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **1992**, 96, 415.
 [2] R. Niewa, W. Schnelle, F. R. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 365.

DOI: 10.1002/zaac.200470062