$K_5[FeO_4]$ und $K_{17}[Fe_5O_{16}]$: Zwei neue Kalium-Oxoferrate(III)

$K_5[FeO_4]$ and $K_{17}[Fe_5O_{16}]$: Two New Potassium Oxoferrates(III)

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,** 1224 – 1230 (2005); eingegangen am 06. September 2005

Professor Gerhard Thiele zum 70. Geburtstag gewidmet

The title compounds were synthesized from potassium rich mixtures of Fe_2O_3, elemental potassium and the hyperoxide KO_2 by applying short reaction times, a maximum temperature of 875 K and subsequent quenching of the samples. The structures of the two new oxoferrates(III) have been determined by single crystal X-ray diffraction. The orthoferrate(III) $K_5[FeO_4]$ ($Na_5[GaO_4]$ structure type, space group *Pbca*, $a = 1124{,}0(2)$, $b = 667{,}95(9)$, $c = 2034{,}8(3)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0{,}0585$) exhibits isolated ortho-anions $[FeO_4]^{5-}$ with nearly ideal tetrahedral geometry and Fe-O distance in the narrow range of 189 to 192 pm. The pentaferrate $K_{17}[Fe_5O_{16}]$ (space group *Cm*, $a = 671{,}71(5)$, $b = 3560{,}8(3)$, $c = 670{,}81(5)$ pm, $\beta = 119{,}687(5)^\circ$, $Z = 2$, $R1 = 0{,}0291$) crystallizes with a new structure type. Its building units are isolated novel penta-nuclear anions composed of five corner sharing $[FeO_4]$ tetrahedra. These linear chain pieces $[Fe_5O_{16}]$ are arranged in a hexagonal rod packing, with a stacking sequence according to |:AB:| along the large monoclinic *b* axis. The structure is thus related to that of the tetra-ferrate $K_{14}[Fe_4O_{13}]$ with a comparable packing of tetra-nuclear ferrate(III) anions.

Key words: Ferrates, Oxoferrates, Potassium

Einleitung

Mit den beiden Modifikationen des Caesium-Orthoferrates(III) $Cs_5[FeO_4]$ [1] und den isotypen Diferraten(III) $A^I_8[Fe_2O_7]$ von Rubidium und Caesium [2, 3] konnten kürzlich die ersten Inselferrate(III) der schweren Alkalimetalle Rb und Cs dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Während die entsprechenden Verbindungen des leichten Alkalimetalles Natrium, $Na_5[FeO_4]$ [4] und $Na_8[Fe_2O_7]$ [5], von Hoppe und Brachtel bereits vor über 25 Jahren erhalten wurden, bildete das Tetraferrat $K_{14}[Fe_4O_{13}]$ [6] das bislang einzige (und damit auch alkalimetallreichste) Inselferrat(III) des Kaliums.

Auf dem bei der Darstellung zahlreicher Rb- und Cs-Ferrate(III) erfolgreichen Weg, der Umsetzung von Fe_2O_3 mit den Hyperoxiden und den elementaren Alkalimetallen, konnten nun zwei neue Inselferrate(III) des Kaliums erhalten werden: Das Kalium-reichste Ferrat(III) $K_5[FeO_4]$ fügt sich dabei in die Reihe der Alkalimetall-Orthoferrate(III) mit isolierten Tetraederanionen direkt ein, während in der zweiten Titelverbindung, dem Pentaferrat(III) $K_{17}[Fe_5O_{16}]$, mit Kettenstücken aus fünf über Ecken verknüpften $[FeO_4]$-Tetraedern ein bei Ferraten bislang nicht beobachtetes neues Inselferrat-Anion vorliegt.

Experimenteller Teil

Synthesen

Zur Darstellung der Titelverbindungen wurden als Edukte Fe_2O_3 (Riedel de Haën, 98 %), elementares Kalium (Merck, 99,8 %) und das Hyperoxid KO_2, das bei 725 K aus den Elementen synthetisiert wurde, unter Argon-Schutzgasatmosphäre in sorgfältig getrocknete Korundfingertiegel eingewogen und in Rohröfen, ebenfalls unter Argon, bei 875 K zur Reaktion gebracht. Beide Titelphasen entstehen aus Kalium-reichen Proben ähnlicher Elementzusammensetzung von K : Fe : O wie 5 : 1 : 4 bei Anwendung unterschiedlicher Reaktionszeiten und anschließendem raschem Abkühlen der Proben. Das Orthoferrat ist Hauptprodukt bei der Anwendung kurzer Reaktionszeiten von *ca.* 30 min, während bei längerer Temperzeit vor allem das Pentaferrat gebildet wird. Trotz Variation der Reaktionstemperaturen und -zeiten sowie der Eduktzusammensetzungen gelang es bisher nicht, die gleichzeitige Bildung des besonders leicht zugänglichen Ferrates(II) $K_6[Fe_2O_5]$ [2], das an

0932–0776 / 05 / 1200–1224 $ 06.00 © 2005 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von $K_5[FeO_4]$ und $K_{17}[Fe_5O_{16}]$.

		$K_5[FeO_4]$	$K_{17}[Fe_5O_{16}]$
Kristallsystem		orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe		*Pbca*, Nr. 61	*Cm*, Nr. 8
Gitterkonstanten	*a*	1124,0(2)	671,71(5)
[pm,°]	*b*	667,95(9)	3560,8(3)
	c	2034,8(3)	670,81(5)
	β	–	119,687(5)
Volumen der EZ [10^6 pm^3]		1527,8(4)	1393,9(2)
Z		8	2
Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3]		2,742	2,859
Diffraktometer		Stoe IPDS2	
		Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator	
Absorptionskoeffizient μ_{Mo-K_α} [mm^{-1}]		4,645	5,140
θ-Bereich [°]		2,7 – 29,4	2,3 – 29,3
Zahl der gemessenen Reflexe		7467	11645
Zahl der unabhängigen Reflexe		2079	3627
R_{int}		0,127	0,0324
Korrekturen		Lorentz, Polarisation, Absorption	
		X-Shape, [15]	
Strukturbestimmung		SHELXS-97 [11]	
Verfeinerung		SHELXL-97 [8]	
Zahl der freien Parameter		91	179
Flack-Parameter		–	0,0(2)
Goodness-of-fit on F^2		0,824	0,929
R-Werte (für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$)	*R*1	0,0585	0,0291
	*wR*2	0,0941	0,0628
R-Werte (alle Daten)	*R*1	0,1519	0,0393
	*wR*2	0,1123	0,0650
Restelektronendichte [e$^-$ · 10^{-6} pm^{-3}]		0,8/−1,5	0,4/−0,8

seiner rubinroten Farbe gut erkennbar ist, vollständig zu unterdrücken.

Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete xenomorphe gelbbraune sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle des Orthoferrats $K_5[FeO_4]$ konnten bei Reaktionszeiten von 30 min bei 875 K (z. B. durch Einwaage von 253,2 mg (1,586 mmol) Fe_2O_3, 464,6 mg (11,882 mmol) Kalium und 281,9 mg (3,965 mmol) KO_2) erhalten werden. Bei vergleichbaren Probenzusammensetzungen (z. B. 255,6 mg (1,601 mmol) Fe_2O_3, 469,0 mg (11,995 mmol) K und 285,1 mg (4,010 mmol) KO_2) und gleicher Maximaltemperatur läßt sich nach einer Reaktionszeit von 90 min das Pentaferrat $K_{17}[Fe_5O_{16}]$ in Form goldgelber Plättchen darstellen. Die Röntgenpulverdiffraktogramme (Transmissions-Pulverdiffraktometersystem STADI P mit linearem PSD, Fa. Stoe & Cie., Darmstadt, Mo-K_α-Strahlung, Germanium-Monochromator) dieser und vergleichbarer Proben zeigen neben den Reflexen der Titelverbindungen stets zusätzlich Fremdreflexe, die der Phase $K_6[Fe_2O_5]$ zugeordnet werden können.

Kristallstrukturbestimmungen

Zur Strukturbestimmung wurden die feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle der Titelverbindungen unter getrocknetem Paraffinöl in Kapillaren (Durchmesser $\leq$ 0,1 mm) eingeschlossen. Die Intensitäten der Reflexe mindestens einer halben Ewald-Kugel wurden auf einem Diffraktometer mit Image-Plate System gesammelt.

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von $K_5[FeO_4]$ (alle Atome auf der Wyckoff-Lage 8*e*).

Atom	*x*	*y*	*z*	$U_{äquiv.}$
K(1)	0,29705(15)	0,0772(3)	0,36806(9)	215(4)
K(2)	0,17074(16)	0,3945(4)	0,17636(8)	221(5)
K(3)	0,35490(18)	0,0773(4)	0,00273(9)	271(5)
K(4)	0,41060(18)	0,3839(4)	0,25389(8)	259(5)
K(5)	0,06828(17)	0,0867(4)	0,06648(9)	248(4)
Fe(1)	0,03471(9)	0,1803(2)	0,37558(5)	132(2)
O(1)	0,4565(5)	0,3972(9)	0,3836(2)	155(12)
O(2)	0,1126(5)	0,2960(10)	0,4485(3)	187(13)
O(3)	0,1163(5)	0,2601(10)	0,2970(3)	178(15)
O(4)	0,3714(4)	0,2586(10)	0,1280(4)	196(12)

Die Beugungsbilder der braunen Kristalle von $K_5[FeO_4]$ zeigten ein orthorhombisch primitives Gitter mit den systematischen Auslöschungsbedingungen Reflexe *h*0*l* nur vorhanden für $l = 2n$ und Reflexe 0*k*0 nur vorhanden für $k = 2n$, die auf die Raumgruppe *Pbca* schließen lassen. Die Abmessungen der Gitterparameter wiesen auf Isotypie zu $Na_5[FeO_4]$ [4] ($Na_5[GaO_4]$-Strukturtyp [7]) hin. Ausgehend von den Atomparametern der Na-Verbindung konnte die Struktur inklusive der anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome per Least-Squares (Programm SHELXL-97 [8]) in wenigen Zyklen auf einen *R*1-Wert von 0,0585 verfeinert

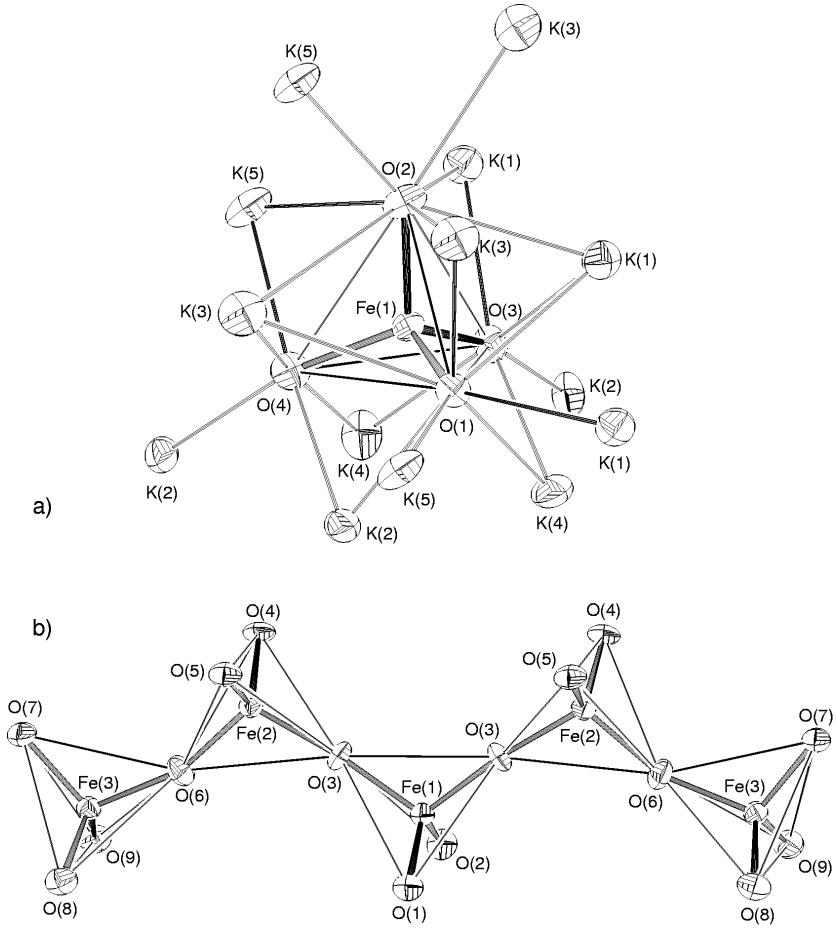

Abb. 1. Ortep-Darstellung [13] (jeweils 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Oxoferrat-Anionen $[FeO_4]^{5-}$ in $K_5[FeO_4]$, mit K-Koordination der O-Liganden (a) und $[Fe_5O_{16}]^{17-}$ in $K_{17}[Fe_5O_{16}]$ (b).

werden. Die standardisierten [9] Parameter sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt (s. a. [10]).

$K_{17}[Fe_5O_{16}]$ kristallisiert monoklin C-zentriert; zusätzliche weitere Auslöschungsbedingungen fehlen, so daß die Raumgruppen $C2/m$, $C2$ und Cm für die Strukturlösung in Frage kamen. Die Lösung der Struktur, die unmittelbar die neun Kalium- und drei Eisenpositionen lieferte, gelang über direkte Vorzeichenbestimmungsmethoden (Programm SHELXS-97 [11]) in der azentrischen Raumgruppe Cm. Die Positionen der Sauerstoff-Atome konnten aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt werden und in der abschließenden Verfeinerung, die bei einem $R1$-Wert von 0,0291 konvergiert, ebenfalls anisotrop behandelt werden (s. Tab. 1 sowie 4, [10]).

Ergebnisse und Diskussion

$K_5[FeO_4]$

Die Alkalimetall-reiche Verbindung $K_5[FeO_4]$ kristallisiert im $Na_5[GaO_4]$-Typ und ist damit auch isotyp zum entsprechenden Na-Ferrat(III) [4]. Erste Untersuchungen gemischter Na/K-Verbindungen zeigen, daß offensichtlich eine Mischkristallreihe zwischen diesen beiden Verbindungen existiert. Die Strukturen enthalten isolierte Orthoferrat(III)-Anionen $[FeO_4]^{5-}$, die zwar keine kristallographische Eigensymmetrie aufweisen (Abb. 1a), die jedoch mit Fe-O-Abständen (d_{Fe-O}) im engen Bereich zwischen 188,7 und 191,9 pm und nahezu idealen Winkeln am Eisen ($\angle_{O-Fe-O}$) in Übereinstimmung mit der HS-d^5 Elektronenkonfiguration von Fe nur wenig von der vollen Tetraedersymmetrie abweichen (s. Tab. 3). Die Fe-O-Abstände sind sowohl mit denen in der Natrium-Phase ($d_{Fe-O} = 187-190$ pm [4]) als auch mit den Abständen in den beiden Modifikationen von $Cs_5[FeO_4]$ ($d_{Fe-O} = 188-191$ pm [1]) vergleichbar (s. auch Tabelle 6). Auch mit der Summe der Ionenradien nach Shannon [12] von 189 pm besteht gute Übereinstimmung.

Atome		Abstand	CN	Atome		Abstand	CN	Atome		Abstand	CN
K(1)	- O(2)	269,0(7)		K(2)	- O(4)	262,3(6)		K(3)	- O(1)	268,5(5)	
	- O(3)	274,3(7)			- O(4)	266,6(7)			- O(2)	275,1(7)	
	- O(3)	277,7(6)			- O(3)	268,4(6)			- O(4)	282,8(8)	
	- O(1)	280,7(6)			- O(1)	269,9(5)	4		- O(2)	305,9(6)	4
	- O(2)	301,9(6)									
	- O(1)	311,0(6)	6								
K(4)	- O(3)	266,5(6)		K(5)	- O(2)	257,5(6)		Fe(1)	- O(2)	188,7(6)	
	- O(3)	267,8(7)			- O(4)	261,3(7)			- O(1)	190,1(6)	
	- O(1)	269,1(5)			- O(1)	262,9(6)			- O(4)	190,9(5)	
	- O(4)	273,1(8)	4		- O(2)	282,7(7)	4		- O(3)	191,9(6)	4
O(1)	- Fe(1)	190,1(6)		O(2)	- Fe(1)	188,7(6)					
	- K(5)	262,9(6)			- K(5)	257,5(6)					
	- K(3)	268,5(5)			- K(1)	269,0(7)					
	- K(4)	269,1(5)			- K(3)	275,1(7)					
	- K(2)	269,9(5)			- K(5)	282,7(7)					
	- K(1)	280,8(6)			- K(3)	305,9(6)	6				
	- K(1)	311,0(6)	7								
O(3)	- Fe(1)	191,9(6)		O(4)	- Fe(1)	190,9(5)					
	- K(4)	266,5(6)			- K(5)	261,3(7)					
	- K(4)	267,8(7)			- K(2)	262,3(6)					
	- K(2)	268,4(6)			- K(2)	266,6(7)					
	- K(1)	274,3(7)			- K(4)	273,1(8)					
	- K(1)	277,7(6)	6		- K(3)	282,8(8)	6				

Tab. 3. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $K_5[FeO_4]$.

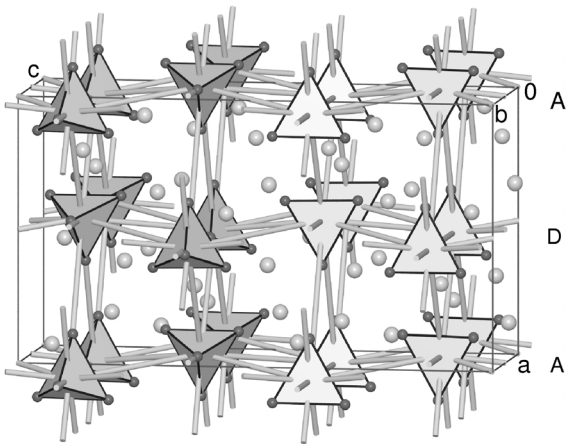

Abb. 2. Packung der Orthoferrat-Tetraeder in $K_5[FeO_4]$ (große hellgraue Kugeln: K; kleine dunkelgraue Kugeln: O; Tetraeder: $[FeO_4]$ [14]).

Die Ortep-Darstellung des Anions und seiner K-Umgebung in Abb. 1a zeigt, daß die Sauerstoff-Atome neben Eisen- zusätzlich von fünf (O(2) bis O(4)) bzw. sechs (O(1)) Kalium-Kationen koordiniert sind. Die O-K-Abstände betragen dabei zwischen 257,5 und 311,0 pm (s. Tab. 3) und sind damit – wie in vielen anderen kationenreichen Oxometallaten – zum Teil etwas geringer als die Summe der Ionenradien nach Shannon von 278 pm [12]. Die Koordination der fünf kristallographisch unabhängigen Kalium-Kationen durch Sauerstoff ist – mit der Ausnahme sechsfacher Koordination von K(1) – verzerrt tetraedrisch (CN=4).

Wie auch in den beiden Modifikationen von $Cs_5[FeO_4]$ [1] ergibt sich aus den Abstandsspektren eine achtfache Koordination aus Kalium um Eisen, wobei die mit 303,2 bis 346,0 pm nächsten Kalium-Nachbarn (weitere folgen erst bei 420 pm) diejenigen sind, welche die $[FeO_4]$-Tetraederflächen oder -kanten überkappen. Im Unterschied zu den genannten Cs-Orthoferraten, bei denen sich keine einfache Packung der Fe-Zentren bzw. der Polyeder FeK_8 ergibt, tritt in $K_5[FeO_4]$ eine vergleichsweise einfache und auch bei anderen Verbindungen mit Tetraederanionen bekannte Packung auf, die in Abb. 2 dargestellt ist: Sowohl in der *a*-*b*- als auch in der *b*-*c*-Ebene liegen leicht verzerrte hexagonal dichte Schichten aus $[FeO_4]$-Tetraedern vor (Achsverhältnisse: $a : b = 1{,}683$ bzw. $b : \frac{c}{2} = 1{,}523$, ideal: $\sqrt{3} = 1{,}732$). Die Stapelung dieser 3^6-Netze erfolgt jeweils über die Kanten der benachbarten Schichten (Stapelfolge |:A-D:|) und es liegt damit eine tetragonal innenzentrierte Packung (auch α-Uran-Typ) der Fe-Zentren vor: Jedes $[FeO_4]$-Tetraeder ist (bis 722 pm) von 10 weiteren $[FeO_4]$-Baugruppen umgeben, vier weitere folgen in Abständen um 760 pm.

$K_{17}[Fe_5O_{16}]$

Das Pentaferrat $K_{17}[Fe_5O_{16}]$ enthält als Oxometallat-Ionen Kettenstücke $[Fe_5O_{16}]^{17-}$, die

Tab. 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von $K_{17}[Fe_5O_{16}]$.

Atom	Wyckoff-Lage	*x*	*y*	*z*	$U_{äquiv.}$
K(1)	2*a*	0,0017(4)	0	0,5841(4)	281(4)
K(2)	4*b*	0,0005(3)	0,08432(4)	0,8775(3)	271(3)
K(3)	4*b*	0,0030(2)	0,16841(3)	0,6063(2)	219(2)
K(4)	4*b*	0,0424(2)	0,45346(4)	0,0000(2)	186(2)
K(5)	4*b*	0,0446(2)	0,36055(3)	0,0166(2)	191(2)
K(6)	4*b*	0,0551(2)	0,26617(3)	0,0078(2)	247(2)
K(7)	4*b*	0,4485(2)	0,22617(3)	0,4607(2)	275(3)
K(8)	4*b*	0,4591(2)	0,13777(3)	0,4745(2)	194(2)
K(9)	4*b*	0,4611(2)	0,04596(3)	0,45930(19)	182(2)
Fe(1)	2*a*	0,00085(19)	0	0,07592(17)	131(2)
Fe(2)	4*b*	0,00072(12)	0,089277(17)	0,38626(11)	134(2)
Fe(3)	4*b*	0,00118(13)	0,178998(17)	0,08626(12)	138(1)
O(1)	2*a*	0,7364(9)	0	0,7950(9)	196(11)
O(2)	2*a*	0,2684(9)	0	0,0605(9)	189(10)
O(3)	4*b*	−0,0001(8)	0,04293(11)	0,2435(7)	168(5)
O(4)	4*b*	0,2647(7)	0,09245(10)	0,6687(6)	187(8)
O(5)	4*b*	0,2364(7)	0,40743(9)	0,4061(7)	185(8)
O(6)	4*b*	0,0017(7)	0,12864(10)	0,1976(6)	193(7)
O(7)	4*b*	0,0062(7)	0,21312(10)	0,3008(6)	209(7)
O(8)	4*b*	0,2351(6)	0,31418(9)	0,8061(6)	208(7)
O(9)	4*b*	0,2675(6)	0,18605(9)	0,0682(6)	202(7)

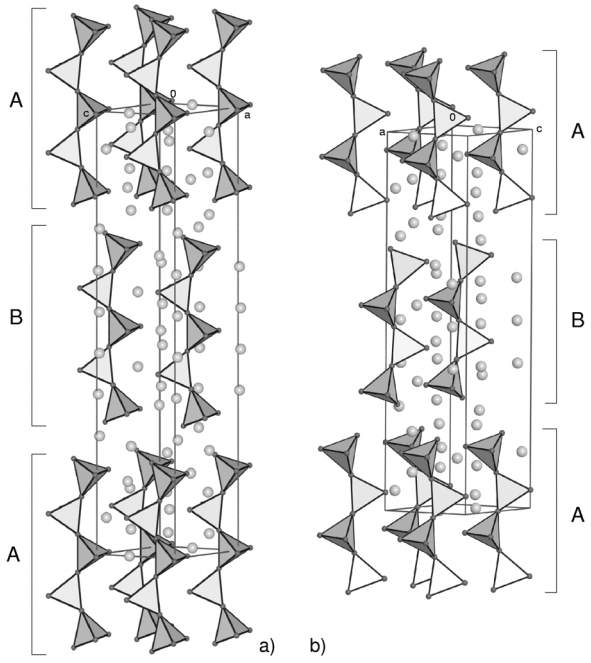

Abb. 3. Vergleich der Packung der Kettenstücke in den Strukturen von $K_{17}[Fe_5O_{16}]$ (a) und $K_{14}[Fe_4O_{13}]$ (b) (große hellgraue Kugeln: K; kleine dunkelgraue Kugeln: O; Tetraeder: $[FeO_4]$ [14]).

aus fünf über Ecken kondensierten $[FeO_4]$-Tetraedern bestehen (Abb. 1b). Das mittlere Tetraederzentrum Fe(1) und die mit ihm verknüpften terminalen Sauerstoff-Atome O(1) und O(2) liegen auf Spiegelebenen (Wyckoff-Lage 2*a*). Die $[FeO_4]$-Tetraeder sind im Unterschied zum Orthoferrat aufgrund ihrer Verknüpfung deutlich verzerrt: Die verbrückenden Sauerstoff-Atome O(3) und O(6) weisen mit Abständen zum Eisen zwischen 189,1 und 194,2 pm etwas größere Bindungslängen auf als die terminalen O-Atome. Diese unterscheiden sich wiederum nach dem Verknüpfungsgrad der $[FeO_4]$-Tetraeder nochmals: die Fe-O-Abstände von Tetraedern innerhalb des Kettenstückes (2-fach verknüpft) sind mit 184,1 bis 184,9 pm kürzer als die an den terminierenden Tetraedern (O(7) bis O(9): 186 bis 186,9 pm, weitere Abstände s. Tab. 5). Entsprechend sind die Winkel $\angle_{O-Fe-O}$ im Tetraeder zu den terminalen O-Atomen O(1) und O(2) (an Fe(1)) bzw. O(4) und O(5) (an Fe(2)) auf 114,5 bis 112,9° aufgeweitet. Die Bindungswinkel $\angle_{Fe-O-Fe}$ am Sauerstoff, die in den verschiedenen Ferraten stark mit dem Gegenion variieren, betragen 173,7 (an O(3)) bzw. 160,4° (an O(6)). Vergleichbare Werte und Tendenzen in den Bindungswinkeln finden sich auch im Tetraferrat $K_{14}[Fe_4O_{13}]$ [6], wo die entsprechenden Fe-O-Fe-Winkel 180 bzw. 164,1° betragen.

Auch die Packung der Kettenstücke ist, wie Abb. 3 zeigt, im Tetra- und im hier vorgestellten Penta-Ferrat vergleichbar: Die Anionen sind jeweils entlang der langen monoklinen *b*-Achse ($K_{17}[Fe_5O_{16}]$: 3561 pm bzw. $K_{14}[Fe_4O_{13}]$: 2956 pm) ausgerichtet und bilden in der *a*-*c*-Ebene hexagonal dichte Stabpackungen. Entspre-

Tab. 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $K_{17}[Fe_5O_{16}]$.

Atome		Abstand	Hfk.	CN	Atome		Abstand	Hfk.	CN	Atome		Abstand	CN
K(1)	- O(3)	274,5(4)	2×		K(2)	- O(6)	266,1(4)			K(3)	- O(7)	260,4(3)	
	- O(1)	277,0(6)				- O(4)	276,7(4)				- O(9)	277,4(4)	
	- O(2)	278,4(6)		4		- O(5)	277,1(4)				- O(8)	279,4(3)	
						- O(3)	286,5(4)		4		- O(6)	308,2(3)	
											- O(4)	313,9(4)	
											- O(5)	315,0(4)	6
K(4)	- O(4)	264,3(4)			K(5)	- O(9)	264,1(3)			K(6)	- O(9)	275,0(3)	
	- O(2)	265,2(4)				- O(6)	271,2(4)				- O(7)	277,3(4)	
	- O(3)	267,6(5)				- O(4)	272,7(4)				- O(8)	279,9(3)	
	- O(1)	284,8(4)				- O(5)	281,8(4)				- O(7)	286,0(3)	
	- O(5)	287,9(4)		5		- O(8)	285,4(4)		5		- O(9)	312,5(4)	5
K(7)	- O(7)	252,7(3)			K(8)	- O(5)	266,8(4)			K(9)	- O(5)	263,7(4)	
	- O(8)	259,2(4)				- O(8)	268,8(4)				- O(1)	265,4(4)	
	- O(7)	265,3(4)				- O(6)	271,0(4)				- O(3)	269,5(5)	
	- O(9)	269,8(4)		4		- O(4)	277,3(4)				- O(2)	284,3(5)	
						- O(9)	292,7(4)		5		- O(4)	288,0(4)	5
Fe(1)	- O(1)	184,1(6)			Fe(2)	- O(5)	184,9(4)			Fe(3)	- O(8)	186,0(4)	
	- O(2)	185,1(5)				- O(4)	184,9(4)				- O(9)	186,9(3)	
	- O(3)	189,9(4)				- O(6)	189,1(3)				- O(7)	187,1(3)	
	- O(3)	189,9(4)		4		- O(3)	190,7(4)		4		- O(6)	194,2(3)	4
O(1)	- Fe(1)	184,1(6)			O(2)	- Fe(1)	185,1(5)			O(3)	- Fe(1)	189,9(4)	
	- K(9)	265,4(4)	2×			- K(4)	265,2(4)	2×			- Fe(2)	190,7(4)	
	- K(1)	277,0(6)				- K(1)	278,4(6)				- K(4)	267,6(5)	
	- K(4)	284,8(4)	2×	1+5		- K(9)	284,3(5)	2×	1+5		- K(9)	269,5(5)	
											- K(1)	274,5(4)	
											- K(2)	286,5(4)	2+4
O(4)	- Fe(2)	184,9(4)			O(5)	- Fe(2)	184,9(4)			O(6)	- Fe(2)	189,1(3)	
	- K(4)	264,3(4)				- K(9)	263,7(4)				- Fe(3)	194,2(3)	
	- K(5)	272,7(4)				- K(8)	266,8(4)				- K(2)	266,1(4)	
	- K(2)	276,7(4)				- K(2)	277,1(4)				- K(8)	271,0(4)	
	- K(8)	277,3(4)				- K(5)	281,8(4)				- K(5)	271,2(4)	
	- K(9)	288,0(4)		1+5		- K(4)	287,9(4)		1+5		- K(3)	308,2(4)	2+4
O(7)	- Fe(3)	187,1(3)			O(8)	- Fe(3)	186,0(4)			O(9)	- Fe(3)	186,9(3)	
	- K(7)	252,7(3)				- K(7)	259,2(4)				- K(5)	264,1(3)	
	- K(3)	260,4(3)				- K(8)	268,8(4)				- K(7)	269,8(4)	
	- K(7)	265,3(4)				- K(3)	279,4(3)				- K(6)	275,0(3)	
	- K(6)	277,3(4)				- K(6)	279,9(3)				- K(3)	277,4(4)	
	- K(6)	286,0(3)		1+5		- K(5)	285,4(3)		1+5		- K(8)	292,7(4)	
											- K(6)	312,5(4)	1+6

chend ist die Basis der Elementarzellen beider Verbindungen pseudohexagonal ($K_{17}[Fe_5O_{16}]$: $a = 671{,}7$, $c = 670{,}8$ pm, $\beta = 119{,}7°$ bzw. $K_{14}[Fe_4O_{13}]$: $a = 671{,}8$, $c = 672{,}1$ pm, $\beta = 119{,}4°$). Die Stapelung dieser Stabpackungen entlang b folgt dem Motiv der hexagonalen Kugelpackung (Stapelfolge |:AB:|). Im Unterschied zum Pentaferrat kristallisiert das Tetraferrat jedoch in der Raumgruppe $P2_1/c$, die Ferrat-Ionen weisen hier $\bar{1}$-Symmetrie auf. Dies zeigt, daß kein direkter Gruppe-Untergruppe-Bezug zwischen den beiden Strukturen besteht, sie jedoch mit $C2/m$ eine gemeinsame Obergruppe haben, in der das Anion $2/m$-Symmetrie aufweisen muß. Die Symmetrie-Reduktionen ausgehend von dieser Obergruppe sind für das Pentaferrat ein translationengleicher Abstieg ($C2/m \xrightarrow{t2} Cm$) und für das Tetraferrat ein klassengleicher Abstieg ($C2/m \xrightarrow{a\leftrightarrow c} A2/m \xrightarrow{k2} P2_1/c$) jeweils vom Index 2.

Dank

Wir danken der ‚Adolf-Messer-Stiftung' und der ‚Deutschen Forschungsgemeinschaft' für die finanzielle Unterstützung. Carolin Meyer und Robin Brückner danken wir für die engagierte Mitarbeit bei den synthetischen Arbeiten.

Tab. 6. Fe-O-Abstände [pm] und O-Fe-O-Winkel [°] in Oxoferraten(III) mit oligomeren Anionen.

Verbindung	Lit.	Struktur-typ	$d^{terminal}_{Fe-O}$ [pm]		$\angle_{O-Fe-O}$ [°]	$d^{brückend}_{Fe-O}$ [pm]		$\angle_{Fe-O-Fe}$ [°]
			Bereich	Mittel-wert	Bereich	Bereich	Mittel-wert	Einzel-werte
$Li_5[FeO_4]$	[16]	$Li_5[GaO_4]$	186,5 – 189,6	188,6	103,0 – 121,8			
$Li_3Na_2[FeO_4]$	[17]	$Li_3Na_2[GaO_4]$	186 – 190	187,5	105 – 118			
$Li_3K_2[FeO_4]$	[17]	$Li_3K_2[GaO_4]$	188 – 189	188,5	104 – 115			
$Na_5[FeO_4]$	[4]	$Na_5[GaO_4]$	187,0 – 190,5	189,0	106 – 113			
$K_5[FeO_4]$	*	$Na_5[GaO_4]$	188,7 – 191,9	190,3	108,4 – 111,3			
$Rb_5[FeO_4]$	–	–	–	–	–			
α-$Cs_5[FeO_4]$	[1]	eigener	188,3 – 191,3	190,1	107,5 – 111,2			
β-$Cs_5[FeO_4]$	[1]	eigener	188,9 – 190,4	189,7	107,6 – 111,3			
$Na_8[Fe_2O_7]$	[5]	eigener	192,2 – 194,2	193,2		186,9 – 190,2	188,2	119,7
$K_8[Fe_2O_7]$	–	–	–	–		–	–	–
$Rb_8[Fe_2O_7]$	[2]	$Cs_8[Fe_2O_7]$	185,1 – 187,0	185,9		192,2	192,2	180
$Cs_8[Fe_2O_7]$	[3]	$Cs_8[Fe_2O_7]$	184,9 – 192,0	189,2		196,5	196,5	180
$K_{14}[Fe_4O_{13}]$	[6]	eigener	185,9 – 188,1	187,1		190,3 – 194,8	192,2	164,1, 180
$K_{17}[Fe_5O_{16}]$	*	eigener	184-1 – 187,1	185,6		189,9 – 194,2	191,0	160,4, 173,7

(* = diese Arbeit)

[1] G. Frisch, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem. **631**, 507 (2005).
[2] G. Frisch, C. Röhr, Z. Naturforsch. **60b**, 732 (2005).
[3] G. Frisch, C. Röhr, Z. Naturforsch. **59b**, 771 (2004).
[4] G. Brachtel, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **446**, 77 (1978).
[5] G. Brachtel, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **438**, 15 (1978).
[6] M. Lulei, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **580**, 57 (1990).
[7] D. Fink, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **414**, 193 (1975).
[8] G. M. Sheldrick, Programm SHELXL-97, Universität Göttingen (1997).
[9] E. Gelato, E. Parthe, J. Appl. Crystallogr. **20**, 139 (1987).
[10] 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 415754 ($K_5[FeO_4]$) bzw. 415753 ($K_{17}[Fe_5O_{16}]$) angefordert werden (e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).
[11] G. M. Sheldrick, Programm SHELXS-97, Universität Göttingen (1997).
[12] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. **A32**, 751 (1976).
[13] M. N. Burnett, C. K. Johnson, Program ORTEP-III, ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee USA (1996).
[14] M. Kroeker, L. W. Finger, B. H. Toby, Program DRAWxtl, http://www.lwfinger.net/drawxtl.
[15] STOE & Cie, Darmstadt, Program X-SHAPE: Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction 1.01 (1996).
[16] R. Luge, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **513**, 141 (1984).
[17] R. Luge, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **520**, 39 (1985).