



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Eisen III: Alkalimetall-Chalkogenido-Ferrate $A_x^I[Fe_y Q_z]$

Einfache Verbindungen als Modelle für komplexe Systeme, von Metalloproteinen bis zu IBSC

Forschungsbericht aus dem AK Röhrl

Caroline Röhrl

AC Oberseminar, 29. November 2018



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Einleitung

Ortho-Ferrate ($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III) ($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

K. Preis (1869) zu $KFeS_2$, inkl. Herstellung



Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

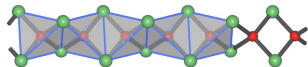
Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Nöllner und R. Hoffmann constatiren übereinstimmend die Bildung dieses Doppelsulfides bei der Fabrication des gelben Blutlaugensalzes und letzterer glaubt ihm die Zusammensetzung, K_2FeS_4 , beilegen zu können, weil die Zersetzung desselben mittelst Säuren unter blosser Schwefelwasserstoffentwicklung ohne Abscheidung von Schwefel erfolgt; sonst

Mich bewog zur wiederholten Bearbeitung dieses Gegenstandes der Umstand, dass es mir gelungen, ein solches Doppelsalz im krystallisirten Zustande darzustellen. Das erste Product dieser Art, also ein krystallisirtes Kaliumeisensulfid, erhielt ich bei gelegentlicher Bereitung von Rhodankalium nach Liebig's Methode. Die nach diesem Verfahren erhaltene und erkaltete Schmelze zeigte schon auf der Oberfläche eine ganz deutlich krystallinische Structur, indem die Masse durchsetzt erschien, welche nach dem Auslaugen mit Weingeist und Wasser auch wirklich in Form prächtig schillernder, nadelförmiger Individuen zurückblieben. Von der in den



3Fe4S- und 4Fe4S-Cluster im Ferredoxin I von *Azotobacter vinelandii*

$A_x^I Fe_y Q_z$

Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

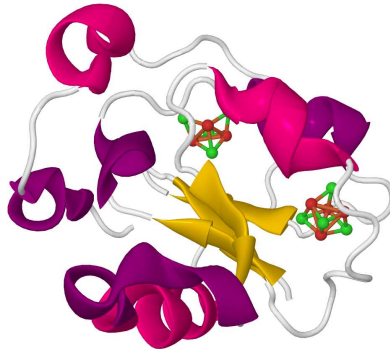
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung



Fe-basierte Supraleiter (IBSC)



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate
(II/III)

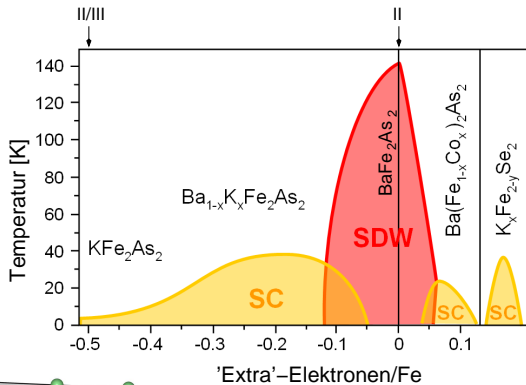
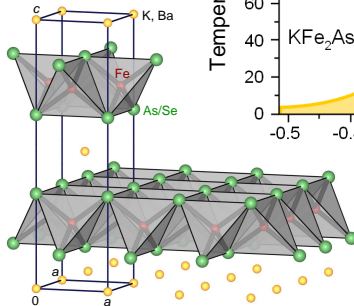
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung



Vergleich der Chalkogenido-'Liganden'

 $A_x^I Fe_y Q_z$

Einleitung

 Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

 Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

 Zusammen-
fassung

	Oxido	Sulfido	Selenido	Tellurido
Ladung	einheitlich -2 (hoch)			
kovalent	σ -Donor, π -Donor			
Ligandenfeldaufspaltung	mittel (HS/LS)	schwach (HS)		
Elektronegativität (Allred-Rochow)	sehr groß ($\chi = 3.50$)	\rightarrow ($\chi = 2.44$)	\rightarrow ($\chi = 2.48$)	mittelgross ($\chi = 2.01$)
HSAB	hart Ladungs-kontrolliert	\rightarrow	\rightarrow	weich Orbital-kontrolliert
Stabilisierung von M -OS	hohe OS	mittlere OS	kleinere OS	
$s \leftrightarrow p$ -Abstand	sehr groß	\rightarrow	\rightarrow	groß
Ionenradien $r^{[6]}$ [pm]	140	184	198	221
Koordinationszahlen für M	4 ... <u>6</u>	<u>4</u> ... 6		

? M: Fe ?

$A_x^I Fe_y Q_z$

Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

- reine Oxido/Sulfido/Selenido/Tellurid-Ferrate lange bekannt^[1] und kristallographisch gut untersucht^[2,3]
 - ? gezielte Synthesen
 - ? fehlende Verbindungen in bekannten Reihen
 - ? chemische Bindung und elektronische Strukturen
 - ? physikalische Eigenschaften
- viele Oxidationsstufen (besonders für $Q = O$), variable $d-e^-$ -Konfigurationen
- mit allen Chalkogenen gemischtvalente Ferrate(II/III)
- Kontroversen zum atomarer Magnetismus (HS/LS ??)
- interessanter kollektiver Magnetismus, verschiedene Aussagen zum Mechanismus des magnetischen Austauschs
- Bindungstheorie handhabbar
- einfache Modelle für (s.v.) biologische Systeme, IBSC etc.

[1] K. Preis et al. (1869) , [2] R. Hoppe et al. (1980), AK C.R. (2000); [3] W. Bronger et al. (1970-2000).

? Gegenionen: (schwere) Alkalimetalle (Na^+), K^+ , Rb^+ , Cs^+ ?



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

- Li-, Na-, Erdalkalimetall- und Seltenerd-Salze zumeist gut untersucht
- K-, Rb- und Cs-Salze
 - maximale Ionenradien
 - maximale Zahl an Kationen pro Anion
- \mapsto große Gesamtvolumina der Kationen
 - isolierte Anionen bzw. niedriger Kondensationsgrad im Anion
 - niedrige Koordinationszahlen \mapsto ! nur Tetraeder !
- ...

Synthetische Zugänge zu Chalkogenido-Ferraten $A_x[Fe_yQ_z]$

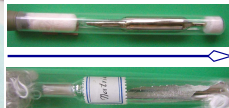


■ bisher:

- $Q = O$: meist Nebenprodukte bei Arbeiten in Eisentiegeln^[2]
- $Q = S, Se, Te$: Synthesen im H_2Q -Strom und mit A-Carbonaten als A-Quelle^[3]

■ hier: in Korundtiegeln (ggf. Tiegel-in-Tiegel-Technik) in Stahlautoklaven unter Argon ausgehend von:

- M : elementar und/oder M -Chalkogenid M_xQ_y
- $Q = O$: Oxide A_2O , Peroxide/Hyperoxide A_2O_2/AO_2 , Suboxide
- $Q = S, Se, Te$: (Poly-)Chalkogenide A_2Q_x , elementare Chalkogene
- $A = s.o.$ bei Q ; elementare Alkalimetalle



■ \mapsto breite Variation der Probenzusammensetzung möglich

\mapsto fast komplette Phasendiagramme A-Fe-Q präparativ erreichbar



Einleitung

Ortho-Ferrate ($n:1:4$)

Einleitung

Ortho-Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ferrate(II/III) ($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Zusammenfassung

Ortho-Oxido- und Sulfido-Ferrate $A_n[FeQ_4]$



Einleitung

Ortho-Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate
(II/III)

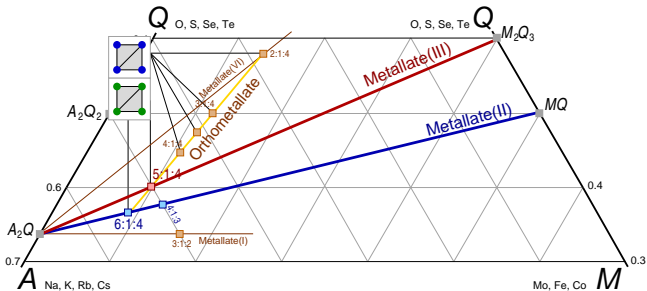
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung



! Tetraeder, mit Fe in allen Oxidationsstufen !

- [1] C. Hoch, *Z. Naturforsch.* **66b**, 1248-1254 (2011); [2] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446**, 77-86 (1978); [3] C. Jeannot et al., *J. Solid State Chem.* **165**, 266-277 (2002); [4] K. Wahl, W. Klemm, G. Wehrmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **285**, 322-336 (1956); [5] R. J. Audette et al., *J. Solid State Chem.* **8**, 43-49 (1973); [6] W. Bronger, H. Balk-Hardtdegen, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **616**, 14-18 (1992); [7] K. O. Klepp, W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **532**, 23-30 (1986).

Ortho-Oxido- und Sulfido-Ferrate $A_n[FeQ_4]$



Einleitung

Ortho-Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

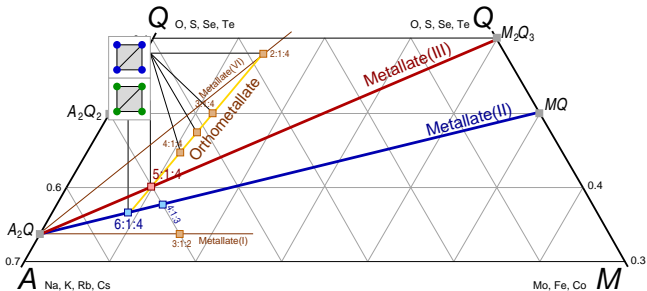
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

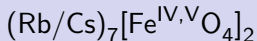
Zusammenfassung



! Tetraeder, mit Fe in allen Oxidationsstufen !

A	'Oxido'						'Sulfido' und 'Selenido'		
	II	III	IV	V	VI	II	III	>III	
Na ⁺	–	Na ₅ GaO ₄ [2]	Na ₄ CoO ₄ [3]	–	Na ₂ CrO ₄ [4]	Na ₆ ZnO ₄ [6]	Na ₅ GaO ₄ [7]	–	
K ⁺	–	Na ₅ GaO ₄	–	K ₃ PS ₄ [4]	β-K ₂ SO ₄ [5]	K ₉ Ni ₂ O ₇ + Sulfid		–	
Rb ⁺	–	–	gemischtvalent		β-K ₂ SO ₄ [5]	K ₉ Ni ₂ O ₇		–	
Cs ⁺	Cs ₄ FeO ₃ [1]	2 Formen	gemischtvalent		β-K ₂ SO ₄ [5]	K ₉ Ni ₂ O ₇		–	

[1] C. Hoch, *Z. Naturforsch.* **66b**, 1248-1254 (2011); [2] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446**, 77-86 (1978); [3] C. Jeannot et al., *J. Solid State Chem.* **165**, 266-277 (2002); [4] K. Wahl, W. Klemm, G. Wehrmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **285**, 322-336 (1956); [5] R. J. Audette et al., *J. Solid State Chem.* **8**, 43-49 (1973); [6] W. Bronger, H. Balk-Hardtdegen, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **616**, 14-18 (1992); [7] K. O. Klepp, W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **532**, 23-30 (1986).



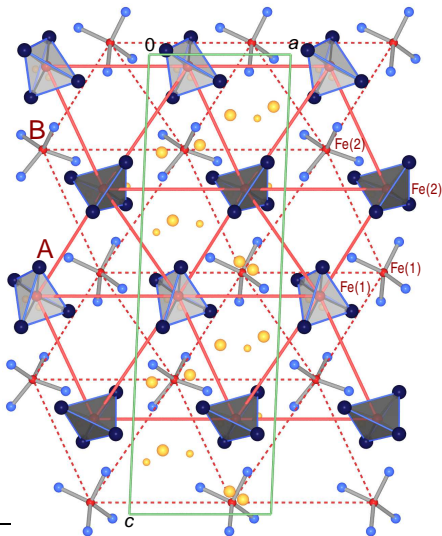
Synthese: Rb/Cs, (Rb/Cs)O₂, Fe₂O₃ (9:5:2)

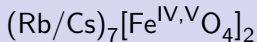
$T_{\text{max}}=500^\circ\text{C}$

Kristalle: schwarz

	A	Rb	Cs
Strukturtyp		eigener monoklin	
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe		$P2_1/c$, Nr. 14	
Gitterparameter a	a	637.19(5)	666.0(1)
Gitterparameter b	b	1047.39(8)	1097.4(2)
Gitterparameter c	c	2070.66(14)	2156.6(4)
β	β	92.47(1)	92.83(1)
Z		4	
R-Wert	R1	0.0677	0.0466
Abstände [pm]	Fe(1)–O	175-178	177-179
	Fe(2)–O	174-176	174-178
CN	O	1 + 5, 1 + 6	
	A	6 - 8	

Gitterenergie: für Fe(1)^{IV}/Fe(2)^V
60 kJ/mol günstiger als
für Fe(1)^V/Fe(2)^{IV}





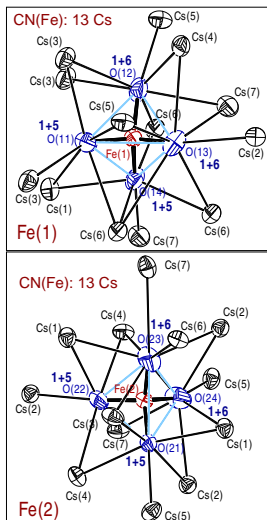
Synthese: Rb/Cs, (Rb/Cs)O₂, Fe₂O₃ (9:5:2)

$T_{\text{max}}=500^\circ\text{C}$

Kristalle: schwarz

A	Rb	Cs
Strukturtyp	eigener	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$, Nr. 14	
Gitterparameter a	637.19(5)	666.0(1)
Gitterparameter b	1047.39(8)	1097.4(2)
Gitterparameter c	2070.66(14)	2156.6(4)
β	92.47(1)	92.83(1)
Z	4	
R-Wert	R1	0.0677
Abstände Fe(1)–O	175–178	177–179
Abstände Fe(2)–O	174–176	174–178
CN O	1 + 5, 1 + 6	
A	6 - 8	

Gitterenergie: für Fe(1)^{IV}/Fe(2)^V
60 kJ/mol günstiger als
für Fe(1)^V/Fe(2)^{IV}



$K_5[Fe^{III}O_4]$

$A_x^I Fe_y Q_z$

Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

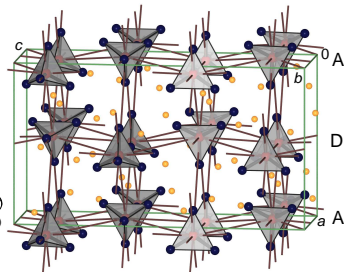
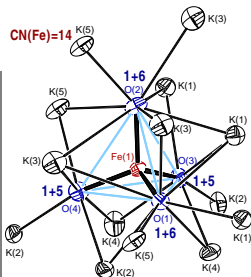
Schichten

Zusammen-
fassung

Synthese: Fe_2O_3 , K, KO_2 (stöchiom.); $T_{max}=600\text{ °C}$

Kristalle: gelbbraun transparent

Strukturtyp	Na_5GaO_4
Kristallsystem	orthorhomb.
Raumgruppe	$Pbca$, Nr. 61
Gitterparameter	a 1124.0(2)
[μm]	b 667.95(9)
Z	c 2034.8(3)
	8
R -Wert	$R1$ 0.0585
Abstände	Fe-O 187.7-191.9
[μm]	
CN	O 1 + 5, 1 + 6
	K 4 - 6



isotyp: $Na_5[FeO_4]^2$, $Na_5[FeS_4]^3$ (!)

α/β -Cs₅[Fe^{III}O₄]

Synthese: Cs, CsO₂, Fe₂O₃ ('Cs₂O'-Überschuss); T_{\max} =500 °C

Farbe: α : braun-transparent

β : rubinrot durchscheinend

Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

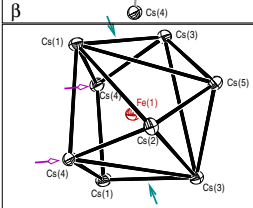
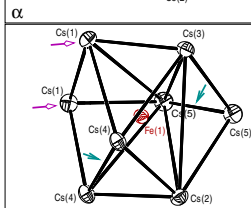
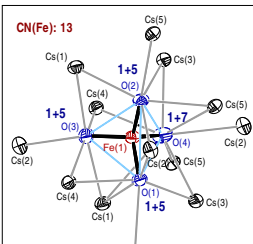
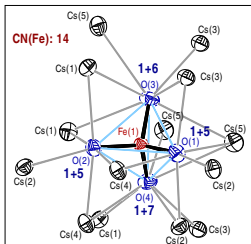
Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Form	α	β	
Strukturtyp	jeweils eigene		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$P2_1/c$, Nr. 14		
Gitterparameter	a	b	
	880.78(13)	1133.92(10)	
	b	1067.4(2)	
	1067.4(2)	1269.49(13)	
	c	1115.7(2)	
	1115.7(2)	725.05(6)	
β	97.354(3)	99.073(7)	
V [10 ⁶ pm ³]	1030.7(2)	1040.2(3)	
Z	4		
R-Wert	R1	0.0259	
		0.0388	
Abstände	Fe-O	188.3 - 191.3	188.9 - 190.4
CN	O	1+5 (2×) 1+6 (1×) 1+7 (1×)	1+5 (3×) - 1+7 (1×)
	Cs	4 (3×)	5 (2×)
		6 (2×)	6 (3×)



Ortho-Oxido-Ferrate: Fe-O-Abstände und O-Fe-O-Winkel



Einleitung

Ortho-Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate
(II/III)

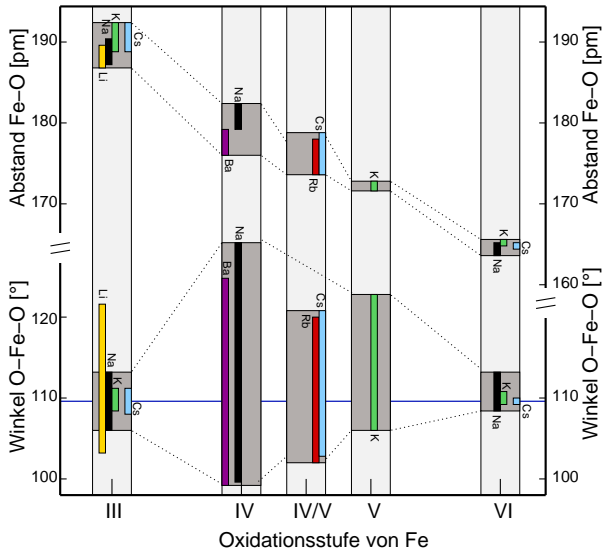
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

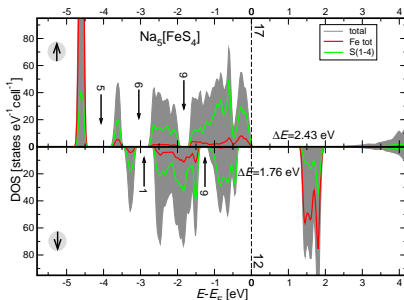
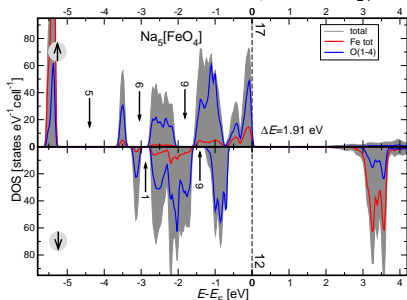
Zusammenfassung



Vergleich der Zustandsdichten von $\text{Na}_5[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]$ und $\text{Na}_5[\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_4]$

$A_x^I \text{Fe}_y \text{Q}_z$

$$1 \times \text{Fe}^{\text{III}} d^5 + 4 \times \text{Q} p^6 = 29, \text{ davon } 17^\uparrow \text{ und } 12^\downarrow$$



	$\text{Na}_5[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]$	$\text{Na}_5[\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_4]$
q_{Fe}	+1.57	+1.11
$V_{\text{Fe}} [10^6 \text{ pm}^3]$	10.0	12.5
μ_{Fe}	3.92 (4.74 [↑] , 0.82 [↓])	3.66 (4.56 [↑] , 1.17 [↓]) (3.83 ^[3])
$\text{HF}^* [\text{T}]$	30	23 (25 ^[3])
$\rho_{\text{BCP}}^{\text{Fe}-\text{Q}} [e^- / 10^6 \text{ pm}^3]$	0.73-0.79	0.53-0.55
$\nabla^2 \rho_{\text{BCP}} [10^{-10} \text{ pm}^{-5}]$	+10.92-11.96	+3.42-3.50

FM, FP-LAPW, PBE-GGA+U, $U=4.2/2.0\text{eV}$, 30/56 k-Pkte/IBZ; [1] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446**, 77-86 (1978); [2] K. O. Klepp, W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **532**, 23-30 (1986); [3] M. Atanasov, R. H. Potze, G. A. Sawatzky, *J. Solid State Chem.* **199**, 380-393 (1995); *: nur Fermi-Kontakt-Anteil.

Einleitung

Ortho-Ferrate ($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III) ($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

$K_9[Fe^{III}S_4](S_2)(S)$: Kristallstruktur



Einleitung

Ortho-
ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

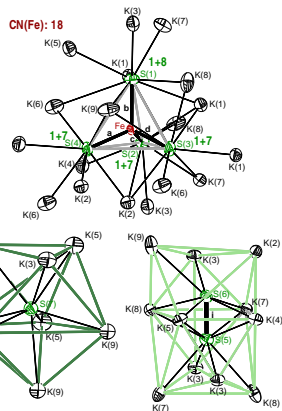
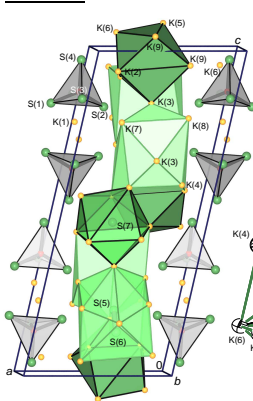
Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Strukturtyp		eigener monoklin
Kristallsystem		
Raumgruppe		$P2_1/c$, Nr. 14
Gitter- parameter	a	1068.58(2)
	b	787.48(1)
	c	2372.96(3)
[$\text{pm},^\circ$]	β	102.967(1)
Z		4
R-Wert	R1	0.0325
Abstände	Fe—S	229.9–230.6
[pm]	S—S	213.9
CN	S	1+7, 1+8
	K	6

Synthese: K, Fe, S (stöchiom); $T_{\max}=900\text{ }^\circ\text{C}$



weitere Orthoferrate(III): $Na_5[FeS_4]^{[2]}$, $(Rb/Cs)_9[Fe^{III}S_4][Fe^{II}S_3]^{[3]}$

[1] M. Schwarz, M. Haas, C.R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **639**, 360-374 (2013); [2] K. O. Klepp, W. Bronger *Z. Anorg. Allg. Chem.* **532**, 23-30 (1986); [3] W. Bronger, U. Ruschewitz, *J. Alloys Compd.* **197**, 83-86 (1993).



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Einleitung

Ortho-Ferrate ($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III) ($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Oxido/Sulfido/Selenido-Ferrate(III)



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate
(II/III)

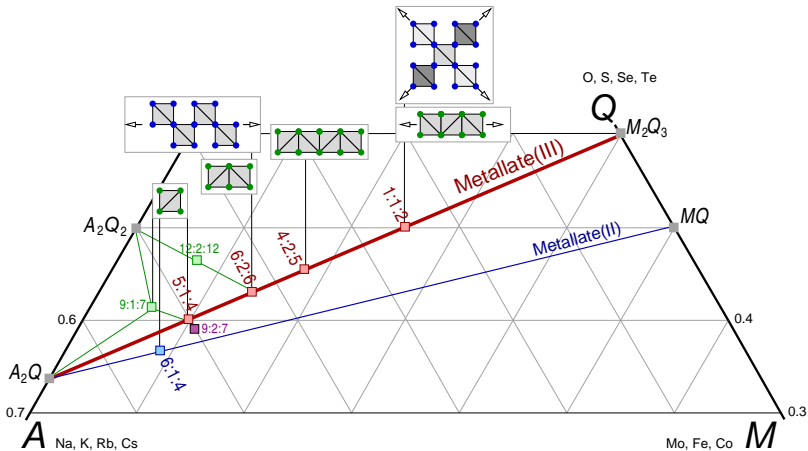
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung



! von isolierten Tetraedern bis zu Tetraeder-Raumnetzen !



Einleitung

Ortho-Ferrate ($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III) ($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Einleitung

Ortho-Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Vergleich der Chalkogenido-Diferrate $A_6[Fe_2^{III}Q_6]$



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

	'Oxido'			'Sulfido' + 'Selenido'		
A	Strukturtyp	CN _Q	d_{Fe-Fe}	Strukturtyp	CN _Q	d_{Fe-Fe}
Na ⁺	Kettenferrat (polymorph) [1,2]	1+6	375.8	Na ₆ [Fe ₂ S ₆] ^[3] <i>P2₁/c</i>	1+6 2+5	287.7
K ⁺	Rb ₆ [In ₂ S ₆] ^[4] <i>C2/m</i>	1+6 2+5	271	Cs ₆ [Ga ₂ Se ₆] <i>P2₁/c</i>	1+7 2+5	298.4
Rb ⁺	Rb ₆ [In ₂ S ₆] <i>C2/m</i>	1+6 2+5	272.8	Cs ₆ [Ga ₂ Se ₆] <i>P2₁/c</i>	1+7 2+5	300.5
				Ba ₆ [Al ₂ Sb ₆] <i>Cmce</i>	1+6 2+5	
Cs ⁺	K ₆ [Mn ₂ O ₆] <i>P2₁/c</i>	1+6/5	273.3	Ba ₆ [Al ₂ Sb ₆] ^[5] <i>Cmce</i>	1+6	295.0
		2+4			2+5	

- [1] B. M. Sobotka, A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 2063-2065 (2003); [2] M. Sofin, M. Jansen, *Solid State Sci.* **8**, 19-23 (2006); [3] P. Müller, W. Bronger, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1264-1266 (1979); [4] H. Rieck, R. Hoppe, *Angew. Chem.* **85**, 589-590 (1973); [5] W. Bronger, U. Ruschewitz, P. Müller *J. Alloys Compd.* **187**, 95-103 (1992).

$K_6[Fe_2O_6]$ und $Rb_6[Fe_2O_6]$: Kristallstrukturen

$A_x^I Fe_y Q_z$

Synthese: Fe_2O_3 , K/Rb, (K/Rb) O_2 (stöch.)

$T_{max} = 600\text{ °C}$

Einleitung

Kristalle: je nach Betrachtungswinkel
blaßgrün bis blaßbraun (Pleochroismus)

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)

(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

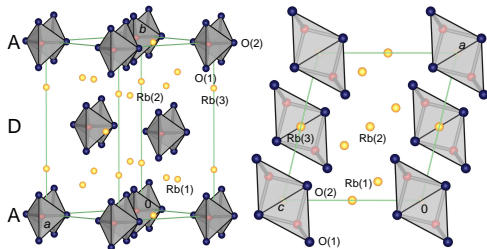
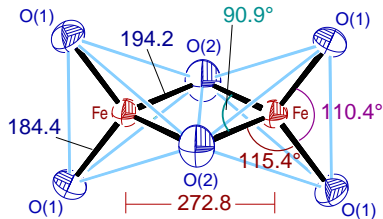
Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

	A	K ^[1]	Rb ^[2]
Strukturtyp		$Rb_6[In_2S_6]$	
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe		C2/m, Nr. 12	
Gitterparameter <i>a</i>	713	741.8(2)	
Gitterparameter <i>b</i>	1112	1148.7(2)	
Gitterparameter <i>c</i>	652	680.1(1)	
$[pm, °]$	β	102.3	103.65(2)
Z		4	
R-Wert	R1	-	0.0370
Abstände [pm]	$Fe-O^t$	185.3	184.4(5)
	$Fe-O^{br}$	194.1-195.5	194.2(6)
	Fe-Fe	271	272.8
CN	O	1 + 6, 2 + 5	
	A	5, 6	



$\text{Cs}_6[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_6]$: Kristallstruktur

$A_x^I \text{Fe}_y \text{Q}_z$

Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

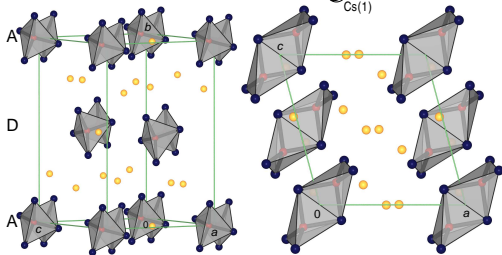
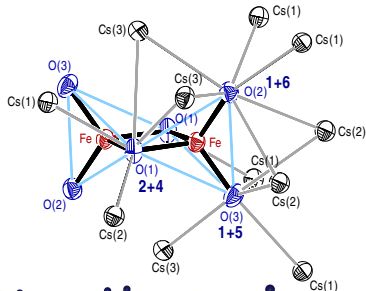
Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Synthese: Fe_2O_3 , Cs, CsO_2 (stöch.)
 $T_{\text{max}} = 600 \text{ } ^\circ\text{C}$

Strukturtyp	$\text{K}_6[\text{Mn}_2\text{O}_6]$	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$, Nr. 14	
Gitterparameter	a	724.6(2)
	b	1212.1(5)
	c	767.6(3)
$[\text{pm}, ^\circ]$	β	105.03(4)
Z		2
R-Wert	R1	0.0272
Abstände [pm]	$\text{Fe}-\text{O}^t$	183.6, 184.1
	$\text{Fe}-\text{O}^{br}$	193.6, 193.8
	$\text{Fe}-\text{Fe}$	273.3
CN	O	1+6, 1+5, 2+4
	Cs	5 ($2 \times$), 5+2



Untergruppe ($k2$) von $C2/m$ des $\text{Rb}_6[\text{In}_2\text{S}_6]$ -Typs ($A = \text{K}, \text{Rb}$)

$K_6[Fe_2^{III}S_6]$, $m-Rb_6[Fe_2^{III}S_6]$ und $m-Rb_6[Fe_2^{III}Se_6]$

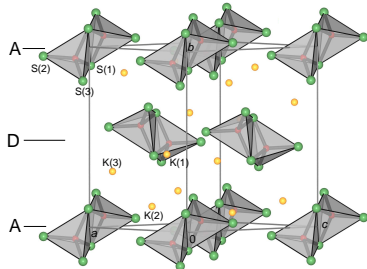
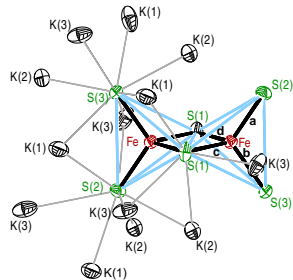
Synthese: K/S: K, Fe, S (5:1:4); $T_{max}=1100\text{ °C}$

Rb/S: Rb_2S , Fe, S; $T_{max}=500\text{ °C}$

Rb/Se: Rb, Fe, Se (stöchiom.), $T_{max}=700\text{ °C}$

Kristalle: grünmetallisch glänzend

Verbindung	$K_6[Fe_2S_6]$ ^[1]	$Rb_6[Fe_2S_6]$ ^[1]	$Rb_6[Fe_2Se_6]$ ^[2]	
Strukturtyp	$Cs_6[Ga_2Se_6]$			
Kristallsystem	monoklin			
Raumgruppe	$P2_1/c$, Nr. 14			
Gitterparameter	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
[pm, °]	<i>β</i>	Z	<i>R</i> -Wert	
	<i>R1</i>	0.0356	0.0466	0.0443
Abstände [pm]	Fe-S ^t	224.3	224.9	237.4/239.3
	Fe-S ^{br}	230.5	231.0	241.0/243.3
	Fe-Fe	298.4	300.5	313.4
CN	S	1+7, 2+5		
	A	6 (2×), 7		



[1] M. Schwarz, M. Haas, C.R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **639**, 360-374 (2013); [2] M. Schwarz, P. Stüble, C.R., *Z. Naturforsch.* **72b**, 529-547 (2017).

α -Rb₆[Fe₂S₆] und α -Rb₆[Fe₂Se₆]

Synthese: Rb/S: Rb₂S, Fe, S; T_{\max} =800 °C

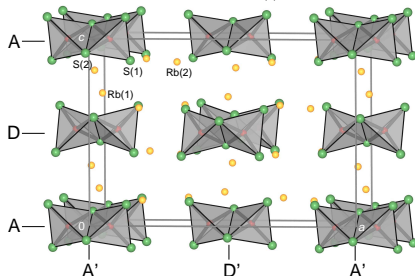
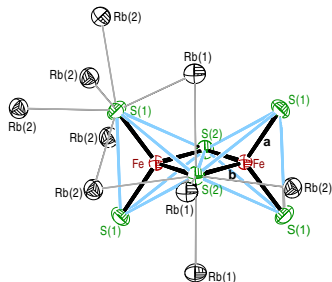
Rb/Se: Rb, Fe, Se (stöchiom.)

Kristalle: S/Se: grünmetallisch-glänzend

Verbindung	Rb ₆ [Fe ₂ S ₆] ^[1]	Rb ₆ [Fe ₂ Se ₆] ^[2]
Strukturtyp	Ba ₆ [Al ₂ Sb ₆]-Typ	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Cmce, Nr. 64	
Gitterparameter <i>a</i>	1884.36(3)	1963.70(3)
Gitterparameter <i>b</i>	695.66(1)	718.98(3)
Gitterparameter <i>c</i>	1296.09(2)	1348.40(7)
Z	4	
<i>R</i> -Wert	R1	0.0220
		0.0264
Abstände [pm]	Fe-Q ^t	225.2(1)
	Fe-Q ^{br}	230.0(1)
	Fe-Fe	297.3(1)
CN	Q	1+6, 2+5
	A	5, 6

isotyp: Cs₆[Fe₂S₆]^[3], Cs₆[Fe₂Se₆]^[4]

t2-Obergruppe des monoklinen Cs₆[Ga₂Se₆]-Typs



[1] M. Schwarz, M. Haas, C.R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **639**, 360-374 (2013); [2] M. Schwarz, P. Stüble, C.R., *Z. Naturforsch.* **72b**, 529-547 (2017); [3] W. Bronger, U. Ruschewitz, P. Müller, *J. Alloys Compd.* **187**, 95-103, (1992); [4] W. Bronger, U. Ruschewitz, *J. Alloys Compd.* **198**, 177-179, (1993).

Vergleich: Kristallstrukturen der Chalkogenido-Diferrate $A_6[Fe_2^{III}Q_6]$



	O	S	Se	Te
Na				
K				
Rb				
Cs				

Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Fer-
rate(II/III)

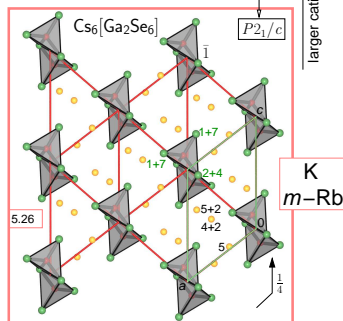
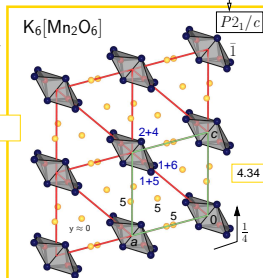
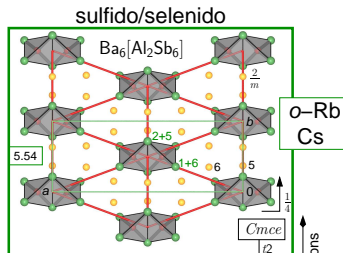
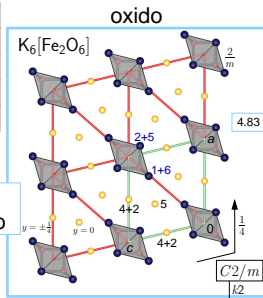
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung



A₆[Fe₂Q₆]: Magnetische Wechselwirkungen



Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

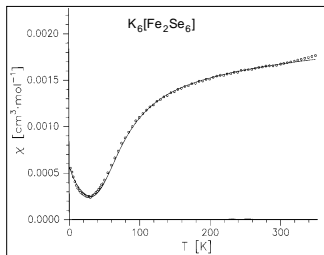
Diferrate

Cluster

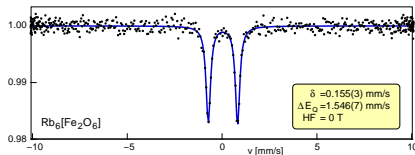
Bänder

Schichten

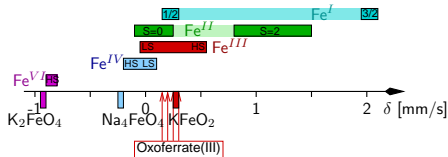
Zusammen-
fassung



magn. Messung χ -T für K₆[Fe₂Se₆]^[1]
(besten Fit für $S = \frac{3}{2}$)



Mössbauer-Spektrum von Rb₆[Fe₂O₆]^[2]



■ Vergleiche für δ :

- Na₅[Fe^{III}S₄]: 0.18 mm/s
- Na₆[Fe^{II}S₄]: 0.66 mm/s

■ vgl. für ΔE_Q von Rb₆[Fe₂O₆]:
EFG = $8 \cdot 10^{21} \frac{V}{m^2}$; $\eta = 0.251$

[1] W. Bronger, H. S. Genin, P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625**, 274-278 (1999); [2] S. C. Engelhardt, G. Frisch, F. Emmerling, C.R., *Z. Kristallogr. Suppl.* **25**, (2007); [3] M. Schwarz, P. Stüble, C.R. *Z. Naturforsch.* **72b**, 529-547 (2017).

Magnetische Wechselwirkungen in Chalkogenido-Metallaten



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

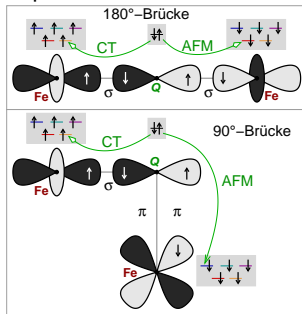
Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

- starke AFM-Wechselwirkung ($J \approx -20\text{meV}$)
- hohe Néel-Temperaturen ($\gg RT$)
- gegenüber HS erniedrigte magnetische Momente μ (?)
- starke (kovalente ?) σ (+ π ?) $L \rightarrow M$ -Hinbindung
- kontroverse Diskussion der Mechanismen der magnetischen Wechselwirkung \mapsto

- 1 direkter Fe-Fe-Austausch ?
 $d_{\text{Fe-Fe}}$ in reinem Eisen: 248 pm
- 2 Superaustausch ?



Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA)
Regeln^[1] für Superaustausch zwischen
HS- d^5 -Ionen

[1] J. B. Goodenough, J.-S. Zhou, *Struct. Bond.*, **98**, 17-114 (2001).

(t)DOS, Elektronen- und Spin-Dichten der Rb-Diferrate $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{Q}_6]$

$A_x^I \text{Fe}_y \text{Q}_z$

Einleitung

Ortho-Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

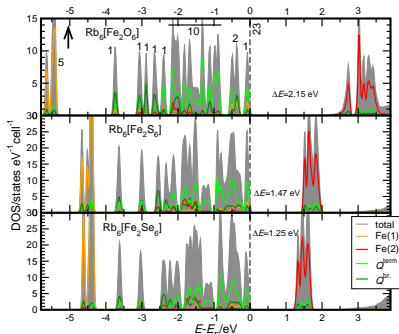
Diferrate

Cluster

Bänder

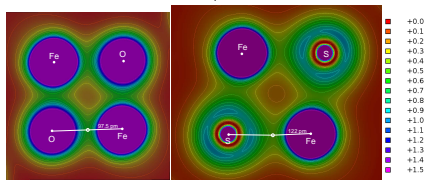
Schichten

Zusammenfassung



$$\underbrace{2 \times \text{Fe}^{\text{III}} d^5}_{10} + \underbrace{6 \times \text{Q} p^6}_{36} = 46 (23^\uparrow, 23^\downarrow)$$

		Oxido-	Sulfido-	Selenido-
q	Fe	+1.61	+1.11	+0.97
	Q^{br}	-1.32	-1.08	-0.99
	Q^t	-1.34	-1.20	-1.15
V [10^6 pm^3]	Fe	10.3	11.9	13.5
	Q^{br}	18.2	32.6	29.3
	Q^t	18.0	39.4	47.1
μ_{Fe} $\text{HF}^* [\text{T}]$		3.83	3.49	3.48
		27.4	21.3	19.8
ρ_{BCP} [$e^- / 10^6 \text{ pm}^3$]	Fe-Q	0.66 -	0.52 -	0.51 -
		0.85	0.58	0.55
$\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$ [10^{-10} pm^{-5}]		+12.92	+3.55	+2.61



pDOS und Spin-Dichten der Rb-Diferrate $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{Q}_6]$

$A_x^1 \text{Fe}_y \text{Q}_z$

Einleitung

Ortho-Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

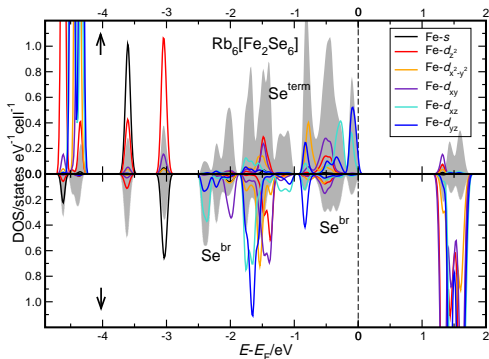
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung



	↑			↓		
	O	S	Se	O	S	Se
s	0.077	0.111	0.116	0.064	0.095	0.098
d_{z^2}	0.899	0.915	0.915	0.163	0.129	0.122
$d_{x^2-y^2}$	0.904	0.915	0.915	0.143	0.152	0.148
d_{xz}	0.899	0.890	0.895	0.102	0.236	0.247
d_{xy}	0.902	0.895	0.901	0.157	0.254	0.267
d_{yz}	0.908	0.897	0.902	0.127	0.260	0.277
Σ	4.59	4.62	4.64	0.76	1.13	1.16
MM	3.83	3.49	3.48			

pDOS und Spin-Dichten der Rb-Diferrate $\text{Rb}_6[\text{Fe}_2\text{Q}_6]$

$$A_x^I \text{Fe}_y \text{Q}_z$$

Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

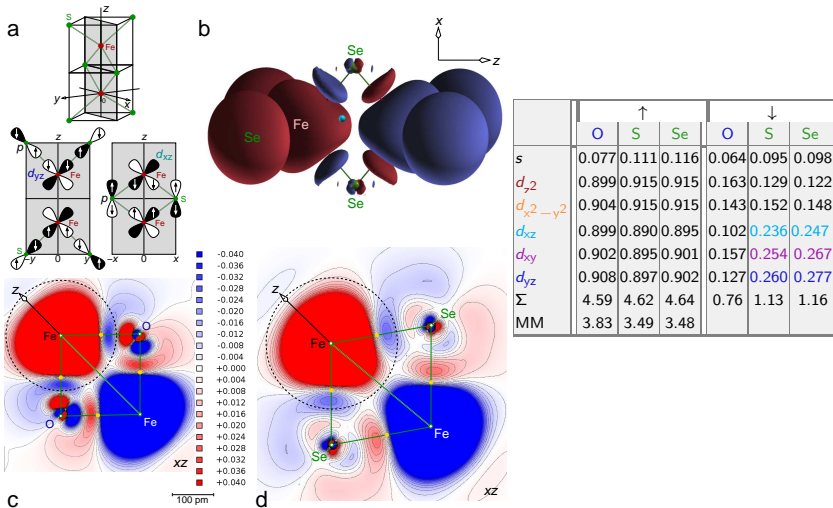
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung





Einleitung

Ortho-Ferrate ($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III) ($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Einleitung

Ortho-Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Oxido/Sulfido/Selenido-Ferrate(III)



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate
(II/III)

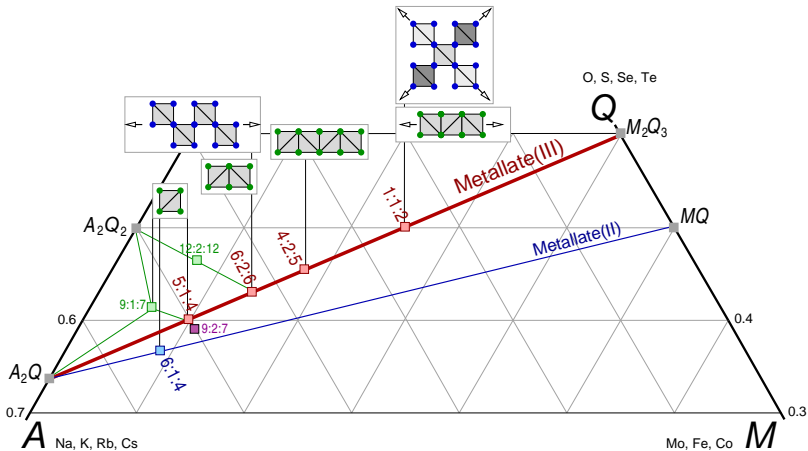
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung



! von isolierten Tetraedern bis zu Tetraeder-Raumnetzen !

$K_4[Fe_2^{III}O_5]$: Kristallstruktur; inkl. Bezug zu $Na_4[Fe_2^{III}O_5]$

$A_x^I Fe_y Q_z$

Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Fer-
rate(II/III)

Diferrate

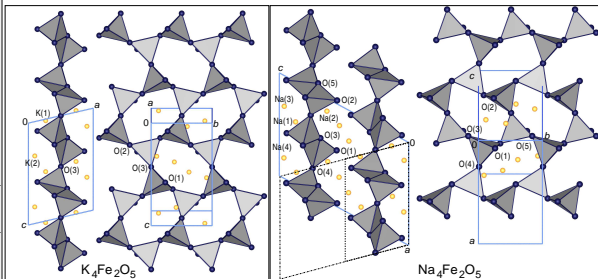
Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Strukturtyp	eigener	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$, Nr. 14	
Gitterparameter	a	645.91(14)
	b	593.69(13)
	c	1003.0(2)
[pm, °]	β	103.124(4)
R -Wert	$R1$	0.0355
Abstände	Fe-O ^t	183.9
	Fe-O ^e	191.4-192.7
CN	K(1)	6
	K(2)	5



Synthese: Fe_2O_3 , K, KO_2

$T_{max}=500\text{ °C}$

Farbe: transparent rubinrot

Vergleich der Kristallstrukturen von $K_4Fe_2O_5$ und $Na_4Fe_2O_5$

$A=Na^{[1]}$: isomorphe Untergruppe ($P2_1/n$) mit $a=2a$

Rb₄[Fe^{III}O₅]: Kristallstruktur

A_xFe_yQ_z

Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate
(II/III)

Diferrate

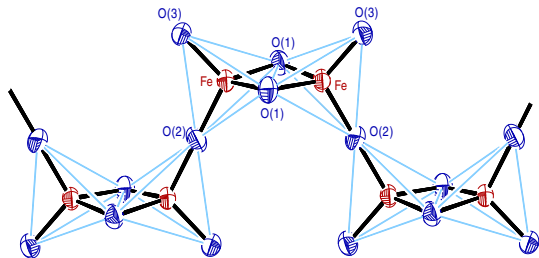
Cluster

Bänder

Schichten

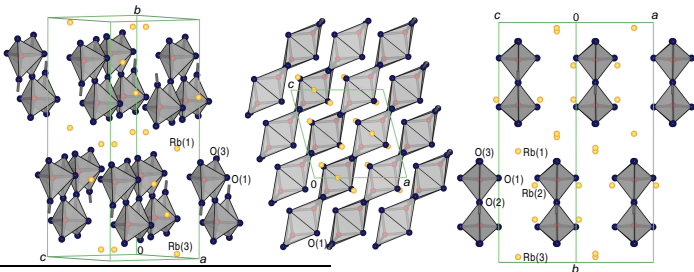
Zusammen-
fassung

Strukturtyp	eigener	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/m, Nr. 12	
Gitterparameter	<i>a</i>	711.43(14)
	<i>b</i>	1750.0(5)
	<i>c</i>	725.3(2)
[pm, °]	<i>β</i>	104.72(2)
<i>R</i> -Wert	<i>R</i> 1	0.0611
Abstände [pm]	Fe-O ^t	178.4
	Fe-O ^e	187.1
	Fe-O ^k	193.1
	Fe-Fe	265.6
CN	O	1+6,2+5,2+4
	Rb	6



Synthese: Fe₂O₃, Rb, RbO₂ (Rb-Überschuss); *T*_{max}=500 °C

Farbe: tiefrot



$A_8[Fe_4^{III}S_{10}]$ ($A = Rb, Cs$)

Synthese: $(Rb/Cs)_2S, Fe, S$ (Rb:Fe:S=9:1:9)
 $T_{max}=800\text{ }^\circ\text{C}$

Kristalle: kupferglänzend

$A_x^I Fe_y Q_z$

Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate
(II/III)

Diferrate

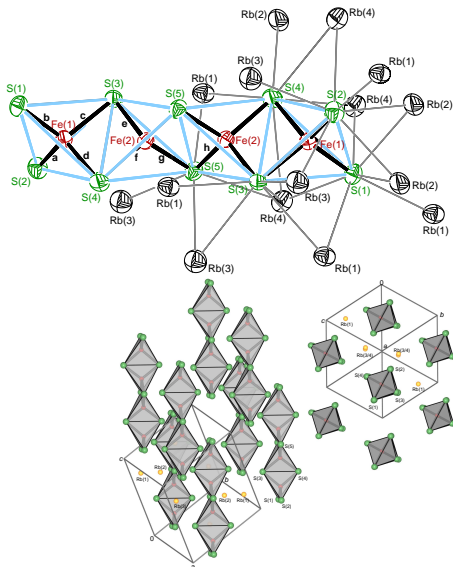
Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

A	Rb ^[1]	Cs ^[2]
Strukturtyp	eigener triklin	
Kristallsystem	$P\bar{1}$, Nr. 2	
Raumgruppe	$P\bar{1}$, Nr. 2	
Gitter- parameter	a 744.65(3)	767.83(10)
	b 851.21(3)	885.57(12)
	c 1042.77(4)	1067.7(2)
$[\text{pm}, ^\circ]$	α 77.990(2)	79.013(6)
	β 85.244(2)	85.151(6)
	γ 81.051(2)	80.185(6)
Z	1	
R-Wert	R1	0.0537
		0.0413
Abstände	Fe-S ^t	222.5
	Fe-S ^{br}	221.2-231.9
	Fe(1)-Fe(2)	286.9
	Fe(2)-Fe(2)	288.7
		279.9
		284.0
CN	S	1+6, 2+5/4
	A	5, 6 7, 8





Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Einleitung

Ortho-Ferrate ($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III) ($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Oxido/Sulfido/Selenido-Ferrate(III)



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Fer-
rate(II/III)

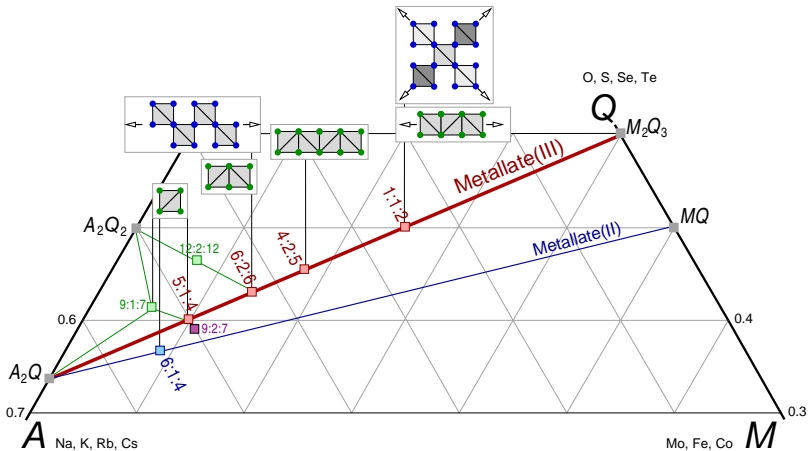
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung



! von isolierten Tetraedern bis zu Tetraeder-Raumnetzen !

A[FeO₂]: vereinfachter Symmetriestammbaum

A_x^IFe_yQ_z

Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

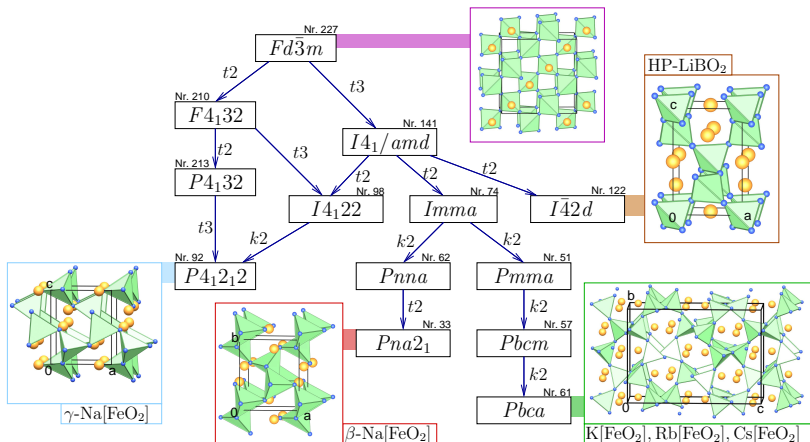
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung



Rb[FeO₂]: Kristallographische Daten



Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

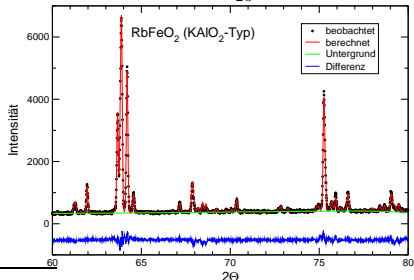
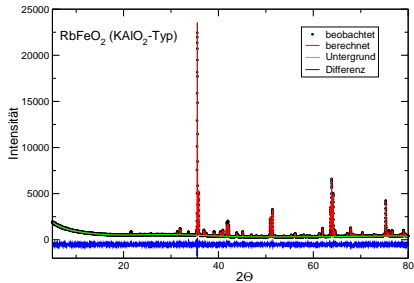
Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Strukturtyp		KAIO ₂
Daten		Synchrotron
λ		175.866 pm
Indizierung		DICVOL
Verfeinerung		Rietveld, GSAS
$N_{Para.}$, N_{Obs}		28, 7500
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		<i>Pbca</i> , Nr. 61
Gitterparameter	<i>a</i>	571.659(3)
	<i>b</i>	1150.771(7)
	<i>c</i>	1635.99(1)
	[pm]	
VEZ [10 ⁻⁶ pm ³]		1076.235(7)
Z		16
R-Werte	R_p	0.0482
	R_{F2}	0.0752
Abstände,	d_{Fe-O}	177.2 - 189.3
Winkel	d_{Rb-O}	286.6 - 353.2
[pm, °]	$\angle_{Fe-O-Fe}$	142.4 - 153.4



Rb[FeO₂]: Kristallographische Daten

A_x^IFe_yQ_z

Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

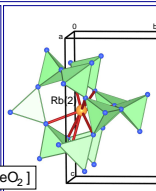
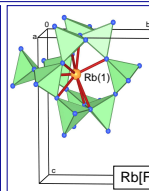
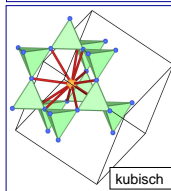
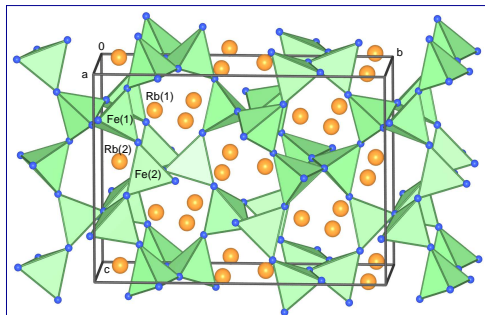
Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Strukturtyp		KAIO ₂
Daten		Synchrotron
	λ	175.866 pm
Indizierung		DICVOL
Verfeinerung		Rietveld, GSAS
N _{Para.} , N _{Obs}		28, 7500
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		Pbca, Nr. 61
Gitterparameter	a	571.659(3)
	b	1150.771(7)
	c	1635.99(1)
VEZ [10 ⁻⁶ pm ³]		1076.235(7)
Z		16
R-Werte	R _P	0.0482
	R _{F2}	0.0752
Abstände,	d _{Fe-O}	177.2 - 189.3
Winkel	d _{Rb-O}	286.6 - 353.2
[pm, °]	∠ _{Fe-O-Fe}	142.4 - 153.4



Rb[FeO₂]: ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektrum

A_x^IFe_yQ_z

Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

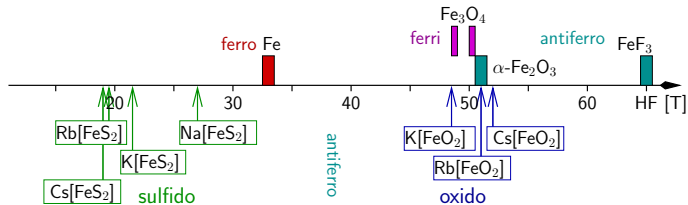
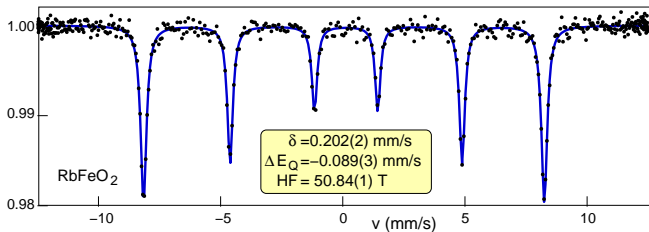
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung



Cs[Fe^{III}Se₂]

A_xFe_yQ_z

Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

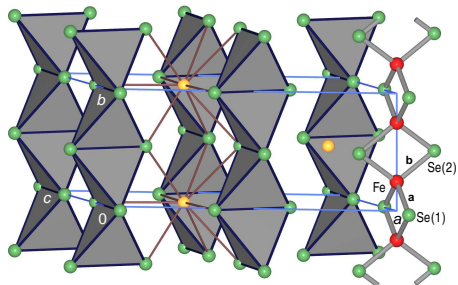
Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Synthese: Cs, FeSe₂ (stöchiometrisch)
T_{max}=700 °C

Strukturtyp	Tl[FeS ₂]	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/m, Nr. 12	
Gitterkonstanten	<i>a</i>	1392.95(10)
	<i>b</i>	564.43(3)
	<i>c</i>	737.44(6)
[pm, °]	β	119.163(5)
Z	4	
R-Wert	R1	0.0550
Abstände [pm]	Fe–Se	235.6 -236.6
	Fe–Fe	283.8
CN	Se ^{br.}	2+4, 2+5
	Cs	9



A[Fe^{III}(S/Se)₂]: Kristallstrukturen und physikalische Eigenschaften

A_xFe_yQ_z

Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)

(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

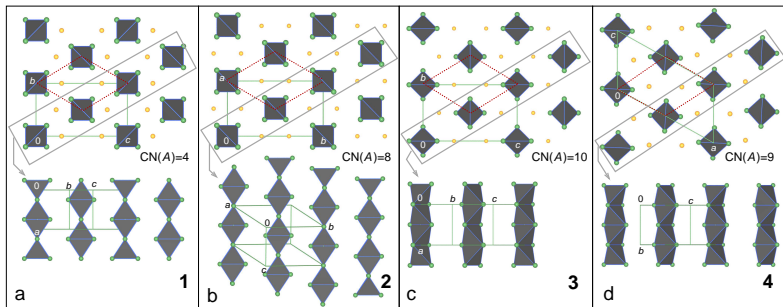
Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-

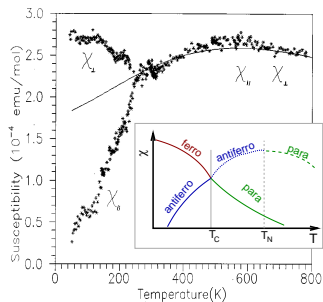
fassung



	Struktur- typ	Raum- gruppe	d [pm]		MB [mms ⁻¹]		$T_C/T_{max,N}$ [K]	H_{eff} [T]	
			Fe–S/Se	Fe–Fe	δ	ΔE			
Cluster	Na[FeS ₂] ^[1,2]	Na[FeS ₂], 1	<i>I</i> 222	222.2	270	0.36	0.58	< 77/?	27.0
	K[FeS ₂] ^[2,3]	K[FeS ₂], 2	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	223.2, 223.8	270.0	0.21	0.51	250/600	21.5
	Rb[FeS ₂] ^[2,3]	K[FeS ₂], 2	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	220, 222	271.6	0.19	0.45	190/?	19.6
Diferrate	HT-Rb[FeS ₂] ^[4]	Cs[FeS ₂], 3	<i>I</i> mmm	222.1, 222.5	271.1, 274.2				
Cluster	Cs[FeS ₂] ^[2,3,5]	Cs[FeS ₂], 3	<i>I</i> mmm	222.6, 223.6	269.6, 272.5	0.21	0.44	66/800	19.1
Bänder	K[FeSe ₂] ^[2]	K[FeS ₂], 2	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	236.3, 236.9	281.5	0.34	0.44		21.8
Schichten	Rb[FeSe ₂] ^[6]	K[FeS ₂], 2	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	238.3, 238.6	283.1	0.24	0.34		21.6
	Cs[FeSe ₂] [*]	Tl[FeS ₂], 4	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	235.5, 236.6	280.6, 283.8				

- [1] H. Boller, H. Blaha, *Monath. Chem.* **114**, 145 (1983); [2] W. Bronger, A. Kyas, P. Müller, *J. Solid State Chem.* **70**, 262 (1987); [3] W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **359**, 225 (1968); [4] A. A. Smyk, K. A. Sablina, I. T. Kokov *Kristallografiya* **34**, 757 (1989); [5] W. Bronger, P. Müller, *J. Less-Common Met.* **70**, 253 (1980); [6] Z. Seidov et al., *Phys. Rev. B* **94** 134414 (2016).

A[Fe^{III}(S/Se)₂]: Kristallstrukturen und physikalische Eigenschaften



magn. Messung an orientierten EK von K[FeS₂]

S.K. Tiwary, S. Vasudevan, *Phys. Rev. B* **56**, 781 (1997).

	Struktur- typ	Raum- gruppe	d [pm]		MB [mms ⁻¹]		$T_C/T_{max,N}$ [K]	H_{eff} [T]	
			Fe–S/Se	Fe–Fe	δ	ΔE			
Cluster	Na[FeS ₂] [?] [1,2]	Na[FeS ₂], 1	<i>I</i> 222	222.2	270	0.36	0.58	< 77/?	27.0
Weitere Fer- rate(II/III)	K[FeS ₂] ^[2,3]	K[FeS ₂], 2	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	223.2, 223.8	270.0	0.21	0.51	250/600	21.5
	Rb[FeS ₂] ^[2,3]	K[FeS ₂], 2	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	220, 222	271.6	0.19	0.45	190/?	19.6
	HT-Rb[FeS ₂] ^[4]	Cs[FeS ₂], 3	<i>I</i> mmm	222.1, 222.5	271.1, 274.2				
Diferrate	Cs[FeS ₂] ^[2,3,5]	Cs[FeS ₂], 3	<i>I</i> mmm	222.6, 223.6	269.6, 272.5	0.21	0.44	66/800	19.1
Cluster	K[FeSe ₂] ^[2]	K[FeS ₂], 2	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	236.3, 236.9	281.5	0.34	0.44		21.8
	Bänder	Rb[FeSe ₂] ^[6]	K[FeS ₂], 2	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	238.3, 238.6	283.1	0.24	0.34	
Schichten	Cs[FeSe ₂] [*]	Tl[FeS ₂], 4	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	235.5, 236.6	280.6, 283.8				

[1] H. Boller, H. Blaha, *Monath. Chem.* **114**, 145 (1983); [2] W. Bronger, A. Kyas, P. Müller, *J. Solid State Chem.* **70**, 262 (1987); [3] W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **359**, 225 (1968); [4] A. A. Smyk, K. A. Sablina, I. T. Kokov *Kristallografiya* **34**, 757 (1989); [5] W. Bronger, P. Müller, *J. Less-Common Met.* **70**, 253 (1980); [6] Z. Seidov et al., *Phys. Rev. B* **94** 134414 (2016).

A_x^IFe_yQ_z

Einleitung

Ortho-
Ferrate
(*n*:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)

(*n*:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Fer-
rate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

(t)DOS von CsFeS₂ und Fazit Oxido/Sulfido/Selenido-Ferrate(III)

A_x^IFe_yQ_z

Einleitung

Ortho-Ferrate (n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III) (n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

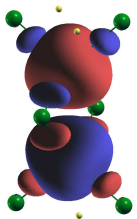
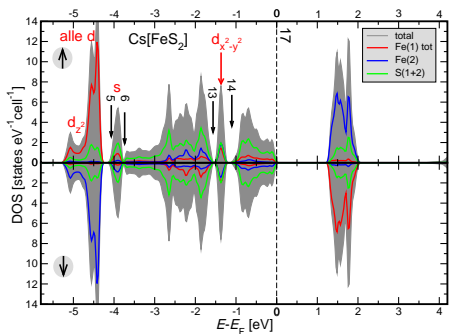
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung



- 4.62d[↑], 1.35d[↓], 0.40s[↑], 0.35s[↓]
- (↓ vor allem d_{x²-y²}, d_{xz} und d_{yz}; vgl. exp. Elektronendichte^[2])
- für KFeS₂^[1]: 4.94d[↑], 1.11d[↓], 0.43s[↑], 0.42s[↓]

	→ Tetr.-Verknüpfung steigend →			
	Q	5:1:4	6:2:6	1:1:2
berechnete Verbindung	O	Na ₅ [FeO ₄]	Rb ₆ [Fe ₂ O ₆]	Rb[FeO ₂]
	S	Na ₅ [FeS ₄]	Rb ₆ [Fe ₂ S ₆]	Cs[FeS ₂]
	Se		Rb ₆ [Fe ₂ Se ₆]	Cs[FeSe ₂]

q _{Fe}	O	+1.57	+1.61	+1.73
	S	+1.11	+1.11	+1.04
	Se		+0.97	+0.93
V _{Fe} [10 ⁶ pm ³]	O	10.0	10.3	9.6
	S	12.5	11.9	11.9
	Se		13.5	13.1
μ _{Fe}	O	3.92	3.89	3.94
	S	3.66	3.56	3.31
	Se		3.54	3.43
ρ _{RCP} ^{Fe-Q} [e ⁻ /10 ⁶ pm ³]	O	0.73-0.79	0.66-0.85	0.76-0.85
	S	0.53-0.55	0.52-0.58	0.57-0.61
	Se		0.51-0.55	
HF [T] (MB-Daten)	O	-	27.4	(51.6)
	S	-	21.3	21.1(19.1)
	Se	-	20.4	19.6

Vergleich Oxido/Sulfido/Selenido-Ferrate(III)

[1] Xα-Rechnungen: C. A. Taft, M. Braga, *Phys. Rev. B* **21**, 5802 (1980); [2] A. K. Pant, E. D. Stevens, *Phys. Rev. B* **37**, 1109-1120 (1988).



Einleitung

Ortho-Ferrate ($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III) ($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Einleitung

Ortho-Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Gemischivalente Ferrate(II/III) $n:1:2$



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3
4:2:5
1:1:2

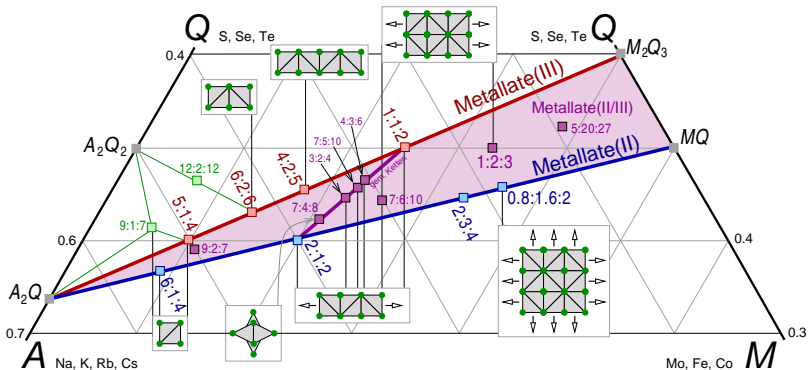
Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten
Cluster

Weitere Fer-
rate(II/III)

Diferrate
Cluster
Bänder
Schichten

Zusammen-
fassung



Gemischivalente Ferrate(II/III) $n:1:2$



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3
4:2:5
1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

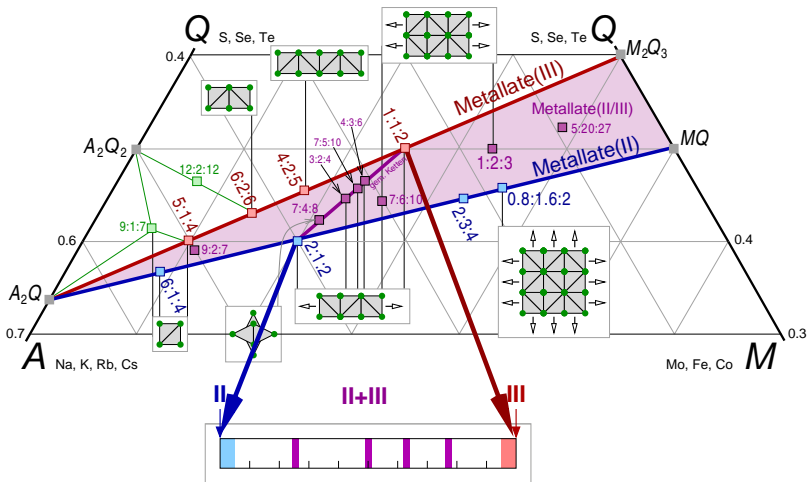
Ketten
Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate
Cluster

Bänder
Schichten

Zusammen-
fassung





Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Einleitung

Ortho-Ferrate ($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III) ($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Gemischivalente Ferrate(II/III) $n:1:2$



	'Sulfido'	'Selenido'	'Tellurido'
Na	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> II ↓ III ↓ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> 1 </div>	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> II ↓ III ↓ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> 2 </div>	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> II ↓ III ↓ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> 2 </div>
K	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> 2 </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> 2 </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> 2 </div>
Rb	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> 2 </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> 2 </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> 2 </div>
Cs	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> 3 </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> 4 </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> 2 </div>

Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Gemischivalente Ferrate(II/III) $n:1:2$



	'Sulfido'	'Selenido'	'Tellurido'
Na	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> II ↓ III ↓ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> 5 1 </div>	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> II ↓ III ↓ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> 5 2 </div>	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> II ↓ III ↓ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> 5 2 </div>
K	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> 2 </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> 2 </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> 2 </div>
Rb	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> 2 </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> 2 </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> 2 </div>
Cs	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> 3 </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> 4 </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> 2 </div>

Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Na₂[Fe^{II}S₂] und Na₂[Fe^{II}Se₂]

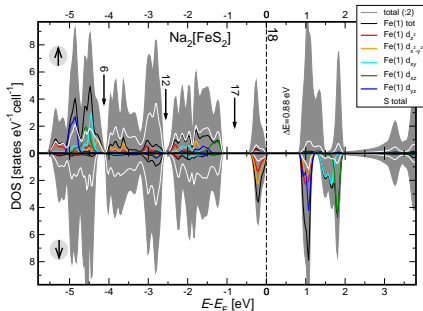
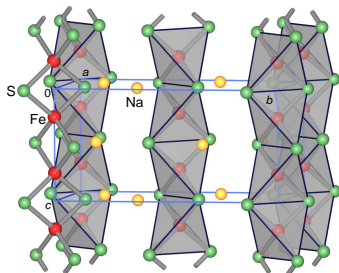
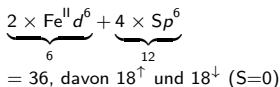
Synthese: Pyrit + Na (stöchiom.); $T_{\max} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$

Na + Fe + Se ($Q = \text{Se}$)

Kristalle: schwarzglänzende Nadeln

Verbindung	Na ₂ [Fe ^{II} S ₂]	Na ₂ [Fe ^{II} Se ₂]
Strukturtyp	K ₂ ZnO ₂	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Ibam</i> , Nr. 72	
Gitterparameter <i>a</i>	643.54(8)	660.81(1)
Gitterparameter <i>b</i>	1140.2(2)	1190.30(2)
Gitterparameter <i>c</i>	562.90(6)	585.59(1)
Volumen <i>V</i>	413.0	460.6
Z	4	
<i>R</i> -Wert <i>R</i> 1	0.0372	0.0466
Abstände Fe-Q ^{br}	234.5(1)	245.77(3)
Abstände Fe-Fe	281.45(3)	292.8
CN <i>Q</i>	2+5	
CN Na	5	

isotyp: fast alle Na-M^{II}-Sulfide



Na₂[Fe^{II}S₂] (und K[Fe^{III}S₂]): (t)DOS und Spin-Dichten

A_x^IFe_yQ_z

Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Fer-
rate(II/III)

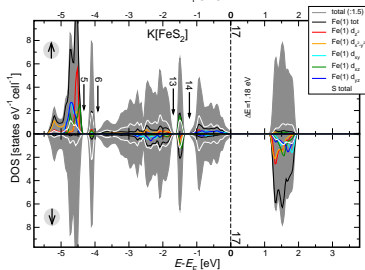
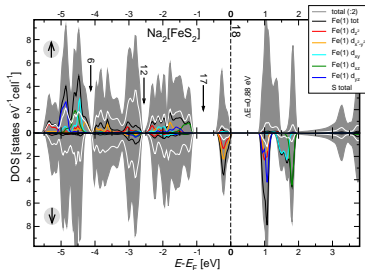
Diferrate

Cluster

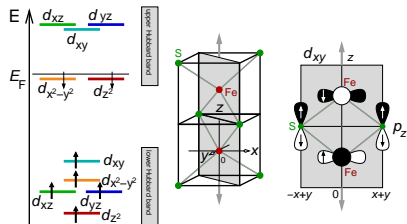
Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung



	Na ₂ [Fe ^{II} S ₂]	K[Fe ^{III} S ₂]
$d_{\text{Fe-Fe}}$ [pm]	281.5	270.0
q	Fe +0.864 S ^{br} -1.266	+1.017 -0.926
V [10 ⁶ pm ³]	Fe 12.9 S ^{br} 35.0	11.9 32.5
μ_{Fe}	3.15	3.30
HF* [T]	17.8	21.3
ρ_{BCP} [e ⁻ /10 ⁶ pm ³] Fe-S	0.456	0.596 - 0.599



Na₂[Fe^{II}S₂] (und K[Fe^{III}S₂]): (t)DOS und Spin-Dichten

A_x^IFe_yQ_z

Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate
(II/III)

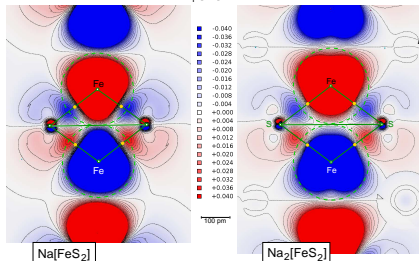
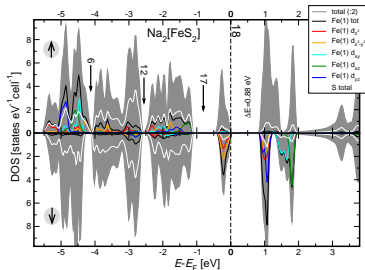
Diferrate

Cluster

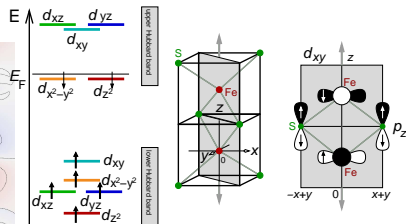
Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung



	Na ₂ [Fe ^{II} S ₂]	K[Fe ^{III} S ₂]
$d_{\text{Fe-Fe}}$ [pm]	281.5	270.0
q	Fe +0.864 S ^{br} -1.266	+1.017 -0.926
V [10 ⁶ pm ³]	Fe 12.9 S ^{br} 35.0	11.9 32.5
μ_{Fe}	3.15	3.30
HF* [T]	17.8	21.3
ρ_{BCP} [e ⁻ /10 ⁶ pm ³] Fe-S	0.456	0.596 - 0.599



Gemischivalente Ferrate(II/III) $n:1:2$



	'Sulfido'	'Selenido'	'Tellurido'
Na			
K			
Rb			
Cs			

Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Fer-
rate(II/III)

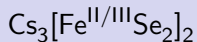
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung



Einleitung

Ortho-

Ferrate

(*n*:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)

(*n*:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate

(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

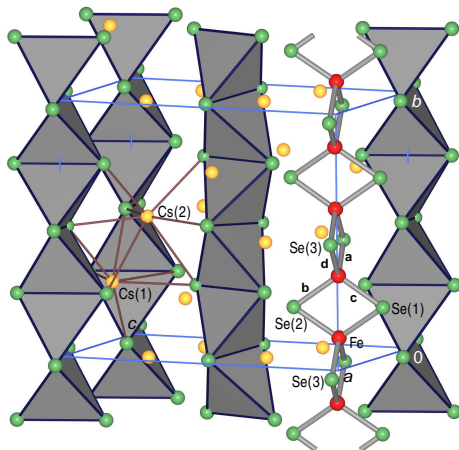
Zusammen-

fassung

Synthese: Cs, FeSe₂ (stöchiometrisch)

$T_{\text{max}}=800\text{ }^\circ\text{C}$

Strukturtyp	Cs ₃ [FeS ₂] ₂	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma, Nr. 62	
Gitter-	<i>a</i>	777.88(6)
konstanten	<i>b</i>	1151.02(6)
[pm]	<i>c</i>	1341.61(7)
Z		4
<i>R</i> -Wert	<i>R</i> 1	0.0470
Abstände	Fe–Se ^{t.}	241.3 - 243.7
[pm]	Fe–Fe	279.2/297.3
CN	Se ^{br.}	2+5, 2+7
	Cs	7
		8



$A_3[Fe_2^{II,III}S_4]$: Vergleich der beiden Strukturtypen (beide RG Pnma)

$A_x^I Fe_y Q_z$

Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

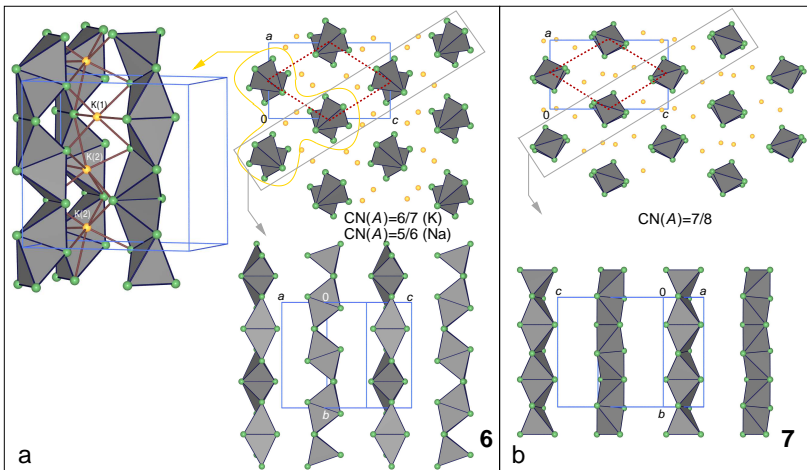
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung



Kettenferrate(III) und (II/III)



Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Verbindung	Kationen /Fe	$r_{\text{lon}}^{\text{rel.}}$ [pm]	ECoN(A)	$\angle_{\text{Fe}-\text{Fe}-\text{Fe}}$ [°]	$\bar{d}_{\text{Fe}-\text{Fe}}$ [pm]	$d_{\text{Fe}-\text{Fe}}$ [pm]	$\angle_{\text{K}-\text{K}-\text{K}}$ [°]	Δd [pm]
Na[FeS ₂] (?)	1 Na	102	2.77	180	270	270	180.0	0
K[FeS ₂]	1 K	138	7.89	176.7	270	270	180.0	0
Rb[FeS ₂]	1 Rb	152	7.96	177.6	271.6	271.6	180.0	0
HT-Rb[FeS ₂]	1 Rb	152	7.91	180	272.7	271.1	180.0	
						274.2	180.0	3.1
Cs[FeS ₂]	1 Cs	167	7.84	180	271.1	269.6	180.0	
						272.5	180.0	2.9
Cs[FeSe ₂]	1 Cs				282.2	280.6	180.0	
						283.8	180.0	3.2
Na ₃ [FeS ₂] ₂	1.5 Na	153	5.14, 5.65	160.6	274.7	274.5	143.0	
						274.9	180.0	0.3
K ₃ [FeS ₂] ₂	1.5 K	207.0	5.73, 5.86	159.2	284.2	278.5	140.2	
						289.8	180.0	11.3
Rb ₃ [FeS ₂] ₂	1.5 Rb	228	5.99, 5.88	159.1	288.2	281.6	139.9	
						294.8	180.0	13.2
Cs ₃ [FeS ₂] ₂	1.5 Cs	250.5	5.98, 7.05	175.3	280.2	277.9	170.8	
						282.4	180.0	4.5
Cs ₃ [FeSe ₂] ₂	1.5 Cs				288.3	279.2	170.3	
						297.3	180.0	18.1

Gemischivalente Ferrate(II/III) $n:1:2$



	'Sulfido'	'Selenido'	'Tellurido'
Na			
K			
Rb			
Cs			

Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Fer-
rate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Gemischivalente Ferrate(II/III) $n:1:2$



	'Sulfido'	'Selenido'	'Tellurido'
Na			
K			
Rb			
Cs			

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

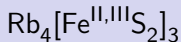
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung



Synthese: Rb, Fe, S (stöchiometrisch)

$T_{\text{max}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$

Kristalle: dunkelgrün-metallisch glänzende

Nadelchen

Fe-OS: +2.667 (2 × Fe^{III} + 1 × Fe^{II})

Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)

(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

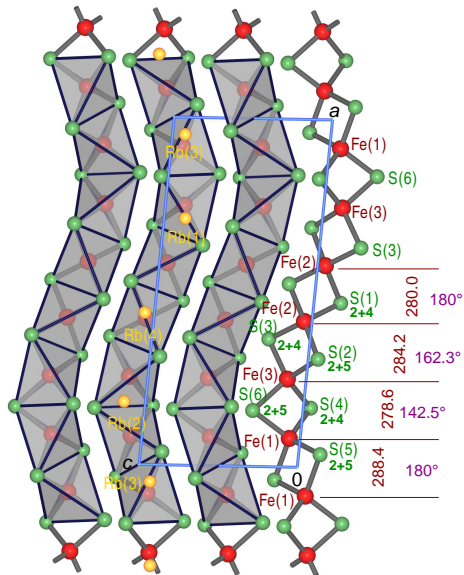
Cluster

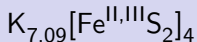
Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Strukturtyp	eigener	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$, Nr. 14	
Gitterkonstanten	a	1640.49(12)
	b	1191.94(9)
	c	743.33(6)
	β	94.759(4)
Z	4	
R-Wert	$R1$	0.1198
Abstände [pm]	Fe-S ^b	224.6 - 230.3
	Fe(1)–Fe(1)	288.4
	Fe(1)–Fe(3)	278.6
	Fe(2)–Fe(2)	280.0
	Fe(2)–Fe(3)	284.2
CN	S	2+4 (3 ×), 2+5 (3 ×)
	Rb	6 [Rb(2)], 7 (3 ×)





Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Synthese: K, FeS₂ (19:10)

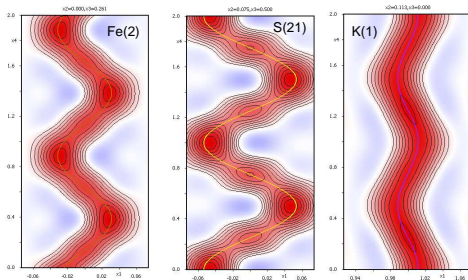
$T_{\max}=800\text{ °C}$

Kristalle: dunkelgrün-metallisch glänzende

Nädelchen

Fe-OS: +2.22

Strukturtyp	eigener	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	C222(00 γ)00s, Nr. 21.1.13.2	
q-Vektor	0,0,0.444	
Gitter-	<i>a</i>	1363.87(5)
konstanten	<i>b</i>	2487.23(13)
[pm]	<i>c</i>	583.47(3)
Z	4	
R-Werte	R1	0.0860/0.1997/0.301
Abstände	Fe—S ^b	226 - 238
[pm]	Fe—Fe	287 - 300
CN	K	5-7



- gemittelte Struktur: Raumgruppe *Cccm*
- Basisstruktur: *C222*
- Positionsmodulation der [FeS₂]-Ketten und der umgebenden K-Positionen (s.o.)
- Besetzungsmodulation von K(51) und K(52) \mapsto live !!

Kettenferrate(III) und (II/III)



	Verbindung	Fe-OS/%		Struktur- typ	Raum- gruppe	Abstände		MB/mms ⁻¹		H _{eff} ⁰ /T	J /meV
		Fe ^{II}	Fe ^{III}			Fe—Q ^{br.}	Fe—Fe	δ	ΔE		
Einleitung	Na[FeS ₂]	0	100	Na[FeS ₂]	<i>I222</i>	222.2	270	0.36	0.58	27.0	
	Na ₃ [FeS ₂] ₂	50	50	Na ₃ [Fe ₂ S ₄]	<i>Pnma</i>	228.9/233.5	274.6/274.9	0.48		24.4	
Ortho- Ferrate (n:1:4)	Na ₂ [FeS ₂]	100	00	K ₂ [ZnO ₂]	<i>lbam</i>	234.5	281.5				
	K[FeS ₂]	0	100	K[FeS ₂]	<i>C2/c</i>	223.2/223.8	270.0	0.21	0.51	21.5	
Ferrate(III)	K ₇ [FeS ₂] ₅	40	60	eigener	<i>P2₁/c</i>	225.6-232.8	277.1-283.9				
3:1:3	K ₃ [FeS ₂] ₂	50	50	Na ₃ [Fe ₂ S ₄]	<i>Pnma</i>	228.2-234.6	278.5/289.8				
4:2:5	Rb[FeS ₂]	0	100	K[FeS ₂]	<i>C2/c</i>	220/222	271.6	0.19	0.45	19.6	
1:1:2	HT-Rb[FeS ₂]	0	100	Cs[FeS ₂]	<i>Immm</i>	222.1/222.5	271.1/274.2		0.48		24.4
Ferrate(II/III) (n:1:2)	Rb ₄ [FeS ₂] ₃	33	67	eigener	<i>P2₁/c</i>	224.6-230.3	278.6-288.4				
	Rb ₇ [FeS ₂] ₅	40	60	eigener	<i>P2₁/c</i>						
	Rb ₃ [FeS ₂] ₂	50	50	Na ₃ [Fe ₂ S ₄]	<i>Pnma</i>	228.8-235.4	281.5/294.9				
Ketten	Cs[FeS ₂]	0	100	Cs[FeS ₂]	<i>Immm</i>	222.6/223.6	269.5/272.5	0.18	0.46	19.1	
Cluster	Cs ₃ [Fe ₂ S ₄]	50	50	Na ₃ [Fe ₂ S ₄]	<i>Pnma</i>	230.3-231.3	277.0/282.4				
Weitere Fer- rate(II/III)	Na ₃ [FeSe ₂] ₂	50	50	Na ₃ [Fe ₂ S ₄]	<i>Pnma</i>	239.5-244.9	283.0/283.6	0.42		22.5	
	Na ₂ [FeSe ₂]	100	0	K ₂ [ZnO ₂]	<i>lbam</i>	245.5	292.8				
Diferrate	K[FeSe ₂]	0	100	K[FeS ₂]	<i>C2/c</i>	236.3/236.9	281.5	0.34	0.44	21.8	
Cluster	K ₃ [FeSe ₂] ₂	50	50	Na ₃ [Fe ₂ S ₄]	<i>Pnma</i>						
Bänder	Rb[FeSe ₂]	0	100	K[FeS ₂]	<i>C2/c</i>	238.3/238.6	283.1	0.24	0.34	21.6	
Schichten	Rb ₃ [FeSe ₂] ₂	50	50	Na ₃ [Fe ₂ S ₄]	<i>Pnma</i>	243.6	280.2/308.3				
	Cs[FeSe ₂]	0	100	Tl[FeS ₂]	<i>C2/m²</i>	235.5/236.6	280.6/283.8				
Zusammen- fassung	Cs ₃ [FeSe ₂] ₂	50	50	Na ₃ [Fe ₂ S ₄]	<i>Pnma</i>	241.3-243.7	279.2/297.3				



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Einleitung

Ortho-Ferrate ($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III) ($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

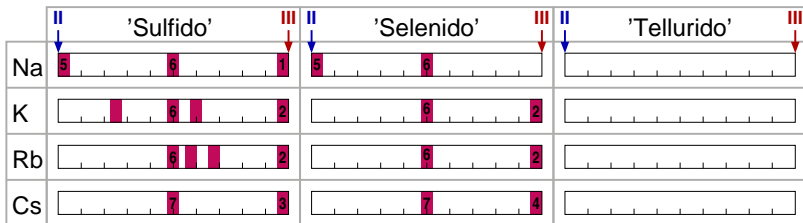
Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Gemischivalente Ferrate(II/III) $n:1:2$



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Fer-
rate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Gemischivalente Ferrate(II/III) $n:1:2$



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

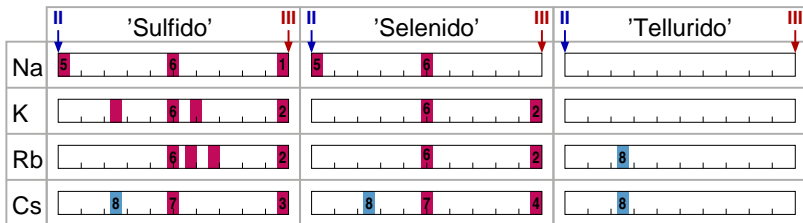
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

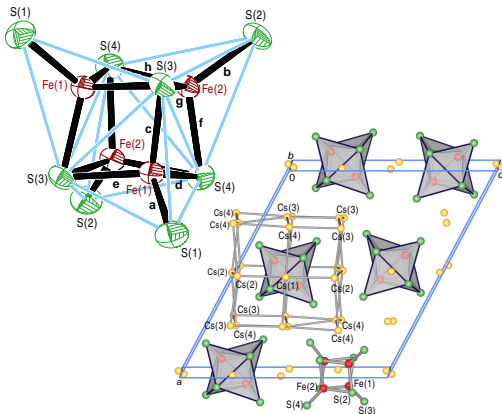


$\text{Cs}_7[\text{Fe}_4^{\text{II/III}}\text{S}_8]^{[1]}$ und $\text{Cs}_7[\text{Fe}_4^{\text{II/III}}\text{Se}_8]^{[2]}$

Synthese: Cs_2S_2 , Fe, S (stöchiom.)
 $T_{\text{max}}=800\text{ }^\circ\text{C}$

Kristalle dunkel-grün metallisch
 glänzend, xenomorph

	$\text{Cs}_7[\text{Fe}_4\text{S}_8]$	$\text{Cs}_7[\text{Fe}_4\text{Se}_8]$
Strukturtyp	$\text{Cs}_7[\text{Fe}_4\text{Te}_8]$	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c, Nr. 15	
Gitterparameter	<i>a</i>	1891.65(7) 1953.8(1)
	<i>b</i>	852.92(3) 879.71(5)
	<i>c</i>	1668.62(6) 1717.0(1)
	β	117.950(1) 117.890(2)
Z	4	
R-Wert	R1	0.0489 0.0813
Abstände [pm]	Fe– Q^\ddagger	222.9, 223.0 234.0, 234.
	Fe– QS^{br}	223.0–232.1 245.0–246.9
	Fe–Fe	284.0–288.7 284.5–287.3
CN	Q	1+7 (t.)
		3+6 (br.)
	Cs	4+3 bis 8



● isotyp: $\text{Cs}_7[\text{Fe}_4\text{Te}_8]^{[3]}$, $\text{Cs}_7[\text{Co}_4\text{Se}_8]^{[4]}$

[1] M. Schwarz, C.R., *Inorg. Chem.* **54**, 1038-1048 (2015); [2] P. Stüble, C.R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **643**, 1462-1473 (2017); [3] W. Bronger, M. Kimpel, D. Schmitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **21**, 544 (1982); [4] W. Bronger et al. *J. Less-Common Met.* **167**, 161-167 (1990).

Cs₇[Fe₄^{II/III}S₈]: berechnete Zustandsdichten

A_x^IFe_yQ_z

Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Fer-
rate(II/III)

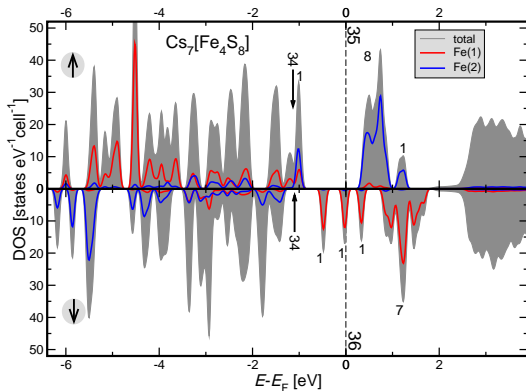
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung



$$3 \times \underbrace{\text{Fe}^{\text{II}} d^6}_{18} + 1 \times \underbrace{\text{Fe}^{\text{III}} d^5}_{5} + 8 \times \underbrace{S p^6}_{48}$$

$$= 71, \text{ davon } 35^{\uparrow} \text{ und } 36^{\downarrow} (S = \frac{1}{2})$$

$q_{\text{Fe}(1/2)}$	+0.965/+0.963
$V_{\text{Fe}(1/2)}$ [10 ⁶ pm ³]	11.9/11.9
μ	3.08, 3.37
$\rho_{\text{RCP}}^{\text{Fe-S}}$ [e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	0.577-0.603 (br.) 0.561-0.499 (t.)

Rb₇[Fe₄^{II/III}Te₈]

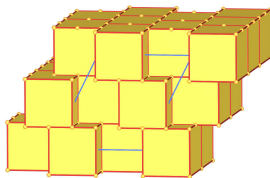
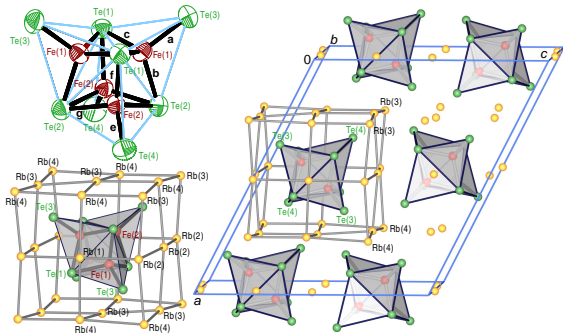
Synthese: Rb, Fe, Te (stöchiom.)

$T_{\max} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

(Spuren von Rb₂Te₃)

Kristalle: xenomorph, schwarzmetallisch glänzend

Strukturtyp	Cs ₇ [Fe ₄ Te ₈]	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c, Nr. 15	
Gitterparameter <i>a</i>	2000.16(7)	
Gitterparameter <i>b</i>	897.79(3)	
Gitterparameter <i>c</i>	1768.12(6)	
[pm, °]	<i>β</i>	117.4995(10)
Z	4	
R-Wert	R1	0.0296
Abstände [pm]	Fe-Te ^t	255.1, 256.4
	Fe-Te ^{br}	263.2-265.2
	Fe-Fe	279.7-283.5
CN	Te	1+7 (t.)
		3+5 (br.)
Schichten	Rb	4+1 bis 8
	1ECoN	Rb



Gemischivalente Ferrate(II/III) $n:1:2$



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

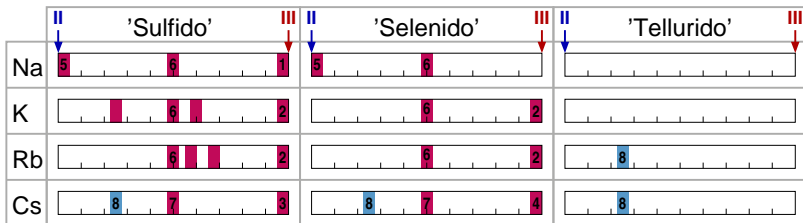
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung



Gemischivalente Ferrate(II/III) $n:1:2$



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

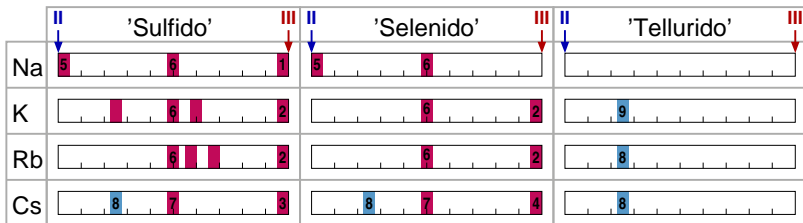
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung



RT-K₇[Fe₄^{II/III}Te₈]



Synthese: K, Fe, Te (stöchiom.)

$T_{\max} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$

Kristalle: trigonal-prismatisch
gold-glänzender Bruch

Einleitung

Ortho-
Ferrate
(*n*:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(*n*:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Fer-
rate(II/III)

Diferrate

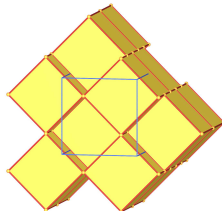
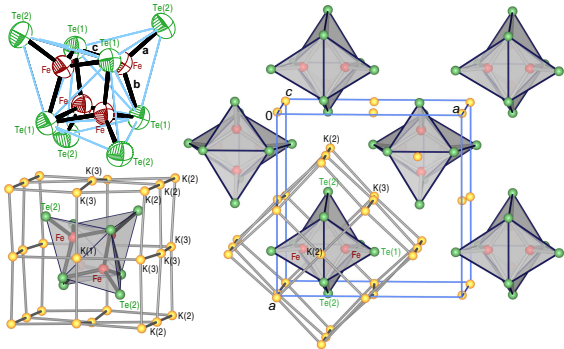
Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Strukturtyp	eigener
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4_2/nmc$
	Nr. 137
Gitterparameter <i>a</i>	1222.25(14)
Gitterparameter <i>c</i>	872.1(2)
[pm]	
Z	2
<i>R</i> -Wert <i>R</i> 1	0.0583
Abstände Fe-Te ^t	256.3
[pm] Fe-Te ^{br}	263.0-265.2
Fe-Fe	279.3-282.1
CN	Te 1+6 (t.)
	3+4 (br.)
	K 4+2 bis 8
1ECoN	K 2.88 - 4.35



TT-K₇[Fe₄^{II/III}Te₈]



Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

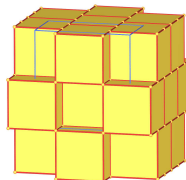
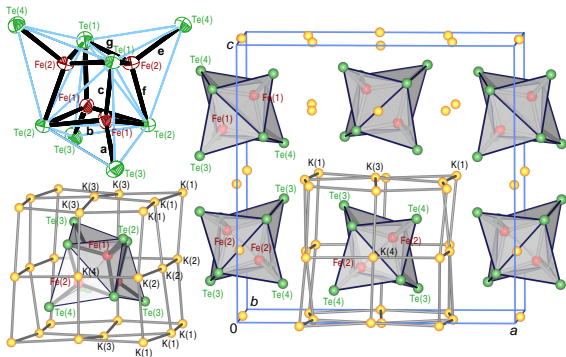
Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Synthese: Umwandlung der RT-
Form bei $T=100$ K

Strukturtyp	eigener	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> , Nr. 60	
Gitterparameter <i>a</i>	1715.5	
Gitterparameter <i>b</i>	866.76(3)	
Gitterparameter <i>c</i>	1715.50(7)	
Z	4	
R-Wert	R1	
Abstände [pm]	Fe-Te ^t	255.9, 257.6
	Fe-Te ^{br}	262.4-267.7
	Fe-Fe	268.5-286.5
CN	Te	1+6 (t.)
		3+5, 3+6 (br.)
Cluster	K	4+2 bis 6+1
Bänder	1ECoN	K
Schichten		2.46 bis 4.00



Symmetriestammbaum für die Cluster-Ferrate $A_7[Fe_4Q_8]$



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

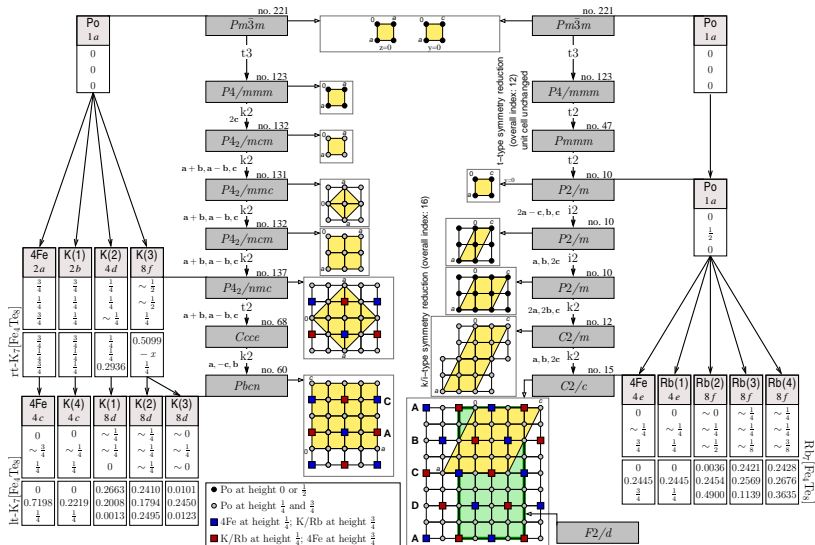
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung



Gemischivalente Ferrate(II/III) $n:1:2$



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

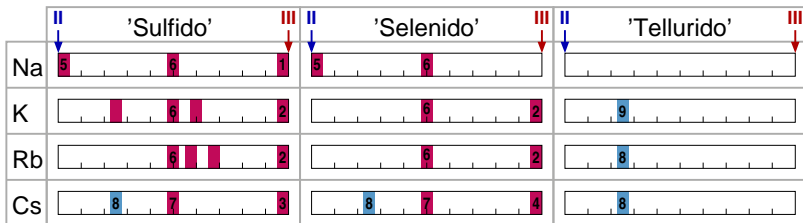
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung



Gemischivalente Ferrate(II/III) $n:1:2$



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

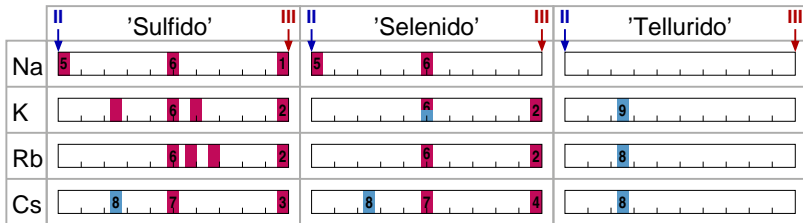
Diferrate

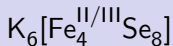
Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung



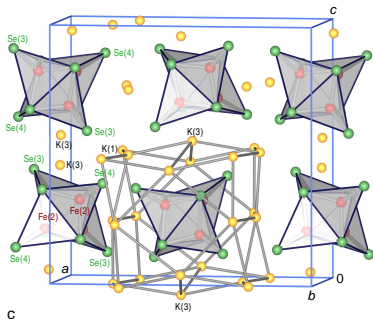
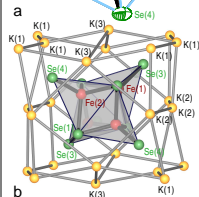
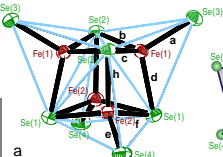


Synthese: aus Probe $K_7Fe_4Se_8$

$T_{max}=800\text{ }^\circ\text{C}$

(mit $K_9Fe_2Se_7$, $KFeSe_2$
und $K_3Fe_2Se_4$)

Kristalle: goldene Plättchen



Strukturtyp	eigener	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$Pbcn$, Nr. 60	
Gitterparameter a	1632.62(6)	
Gitterparameter b	821.10(3)	
Gitterparameter c	1592.75(6)	
Z	4	
R -Wert	$R1$	0.0540
Abstände [pm]	Fe- Se^t	230.7, 232.0
	Fe- Se^{br}	239.8-246.8
	Fe-Fe	281.9-286.4
CN	Se	1+5, 1+6 (t.)
	K	3+5, 3+6 (br.)
		5+1 bis 7

Gemischivalente Ferrate(II/III) $n:1:2$



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

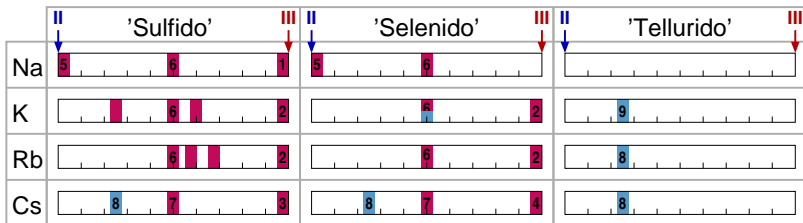
Diferrate

Cluster

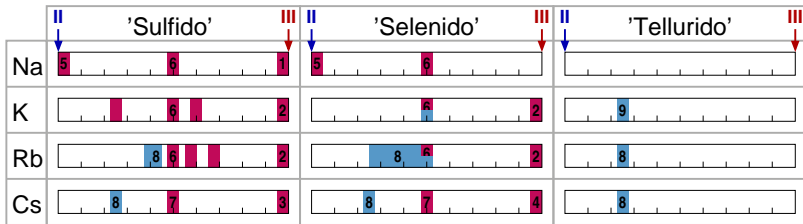
Bänder

Schichten

Zusammenfassung



Gemischivalente Ferrate(II/III) $n:1:2$



3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

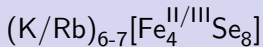
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung



Synthese: K/Rb, Fe, S bzw. Se (stöchiom.)

$T_{max}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

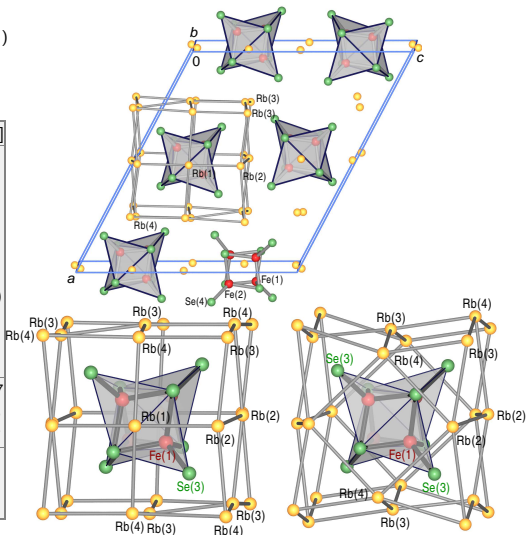
Cluster

Bänder

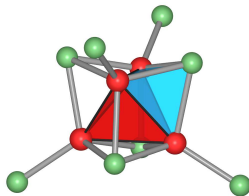
Schichten

Zusammenfassung

	Rb ₆ [Fe ₄ Se ₈]	Rb ₇ [Fe ₄ Se ₈]
Strukturtyp	Cs ₇ [Fe ₄ Te ₈]	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c, Nr. 15	
Gitterparameter <i>a</i>	1908.10(8)	1890.2(2)
Gitterparameter <i>b</i>	844.77(3)	847.16(8)
Gitterparameter <i>c</i>	1641.65(6)	1654.5(2)
β	117.823(3)	1118.001(5)
<i>V</i>	2340.28	2339.23
<i>Z</i>	4	
<i>R</i> -Wert	<i>R</i> 1	0.0744
		0.182
Abstände [pm]	Fe–Se ^t 230.7, 231.2	232.1, 233.7
	Fe–Se ^{br} 241.3–247.9	241.1–246.6
	Fe–Fe 285.5–289.1	281.4–285.7
CN	Se	1+7 (t.) 3+6 (br.)
	Rb	4+3 bis 8



Vergleich der Cluster in den Ferraten $A_{6/7}[Fe_4Q_8]$



Verbindung	n	d [pm]			$V_{\text{Tetraeder/TS}}$ [10^6 pm^3]		
		Fe-Q ^f	Fe-Q ^{br}	Fe-Fe	Fe ₄	Fe ₃ Q	[Fe ₄ Q ₄] ⁿ⁺
Cs ₇ [Fe ₄ S ₈] ^[1]	+1	222.1, 222.6	232.8-235.9 (3)	280.4-283.4	2.625	1.930, 1.925	10.34
Cs ₃ [Fe ₂ S ₄]	-	-	230.3-231.3 (2)	277.0, 282.4	-	-	-
K ₆ [Fe ₄ Se ₈] ^[2]	+2	230.7, 232.0	239.7-246.6 (3)	281.9-286.5	2.708	2.109, 2.105	11.14
K ₃ [Fe ₂ Se ₄] ^[4]	-	-	240.7, 246.5 (2)	286.5, 301.5	-	-	-
Rb ₆ [Fe ₄ Se ₈] [*]	+2	230.7, 231.2	231.3-247.9 (3)	285.5-289.1	2.777	2.130,	
Rb ₇ [Fe ₄ Se ₈] [*]	+1	232.1, 233.7	241.1-246.6 (3)	281.4-285.7			
RT-K ₇ [Fe ₄ Te ₈] ^[2]	+1	256.3	263.0, 265.2 (3)	279.3-282.1	2.569	2.372	12.06
TT-K ₇ [Fe ₄ Te ₈] ^[2]	+1	255.9, 257.6	262.4-267.7 (3)	268.5-286.5	2.619	2.327, 2.372	12.02
Rb ₇ [Fe ₄ Te ₈] ^[2]	+1	255.1, 256.4	263.2-265.7 (3)	279.7-283.5	2.654	2.397, 2.389	12.23
Cs ₇ [Fe ₄ Te ₈] ^[3]	+1	256.0, 256.0	263.5-265.7 (3)	284.1-285.3	2.721	2.423, 2.431	12.43

[1] M. Schwarz, C.R., *Inorg. Chem.* **54**, 1038-1048 (2015); [2] P. Stüble, A. Berroth, C.R., *Z. Naturforsch.* **71b** 485-501 (2016); [3] W. Bronger, M. Kimpel, D. Schmitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **21**, 544 (1982); [4] W. Bronger, H. Genin, P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625**, 274-278 (1999).



Einleitung

Ortho-Ferrate ($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III) ($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Einleitung

Ortho-Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

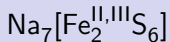
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung



Synthese: Na, Pyrit (stöchiometrisch)

$T_{\text{max}}=800\text{ }^\circ\text{C}$

Einleitung

Ortho-

Ferrate

($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)

($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate

(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

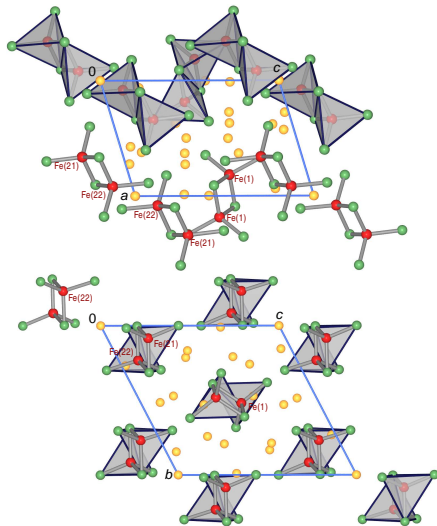
Schichten

Zusammen-

fassung

Strukturtyp	eigener		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$, Nr. 2		
Gitter-	a	764.15(2)	
konstanten	b	1153.70(2)	
$[\text{pm}, ^\circ]$	c	1272.58(3)	
	α	62.3325(7)	
	β	72.8345(8)	
	γ	84.6394(8)	
Z	3		
R-Wert	R1	0.0185	
Abstände	Fe–S ^{t.}	227.7 - 230.8	
	[pm]	Fe–S ^{br.}	231.8 - 239.3
		Fe–Fe	279.5, 290.4
CN	S ^{br.}	2+4, 2+5	
	S ^{term.}	1+6, 1+7	
	Na	4+1 (2×)	
		5 (6×)	
		6 (3×)	

Gitterenergie: Fe^{II}/Fe^{III}: 95 bis 118 kJ/mol Fe₂S₆
günstiger als Fe^{II}/Fe^{II} + Fe^{III}/Fe^{III}



Na₇[Fe₂^{II,III}S₆]

A_x^IFe_yQ_z

Synthese: Na, Pyrit (stöchiometrisch)

$T_{\max}=800\text{ °C}$

Einleitung

Ortho-

Ferrate

(*n*:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)

(*n*:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate

(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

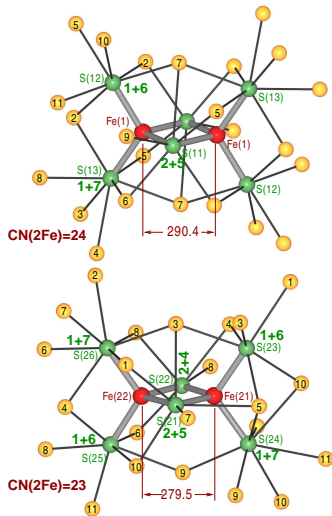
Schichten

Zusammen-

fassung

Strukturtyp	eigener	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$, Nr. 2	
Gitterkonstanten	<i>a</i>	764.15(2)
	<i>b</i>	1153.70(2)
	<i>c</i>	1272.58(3)
[pm, °]	α	62.3325(7)
	β	72.8345(8)
	γ	84.6394(8)
Z	3	
R-Wert	<i>R</i> ₁	0.0185
Abstände [pm]	Fe–S ^{t.}	227.7 - 230.8
	Fe–S ^{br.}	231.8 - 239.3
	Fe–Fe	279.5, 290.4
CN	S ^{br.}	2+4, 2+5
	S ^{term.}	1+6, 1+7
Cluster	Na	4+1 (2×)
		5 (6×)
Schichten		6 (3×)

Gitterenergie: Fe^{II}/Fe^{III}: 95 bis 118 kJ/mol Fe₂S₆
günstiger als Fe^{II}/Fe^{II} + Fe^{III}/Fe^{III}



$\text{Na}_7[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}\text{S}_6]$: magnetische Suszeptibilität

$\text{A}_x^{\text{I}}\text{Fe}_y\text{Q}_z$

Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

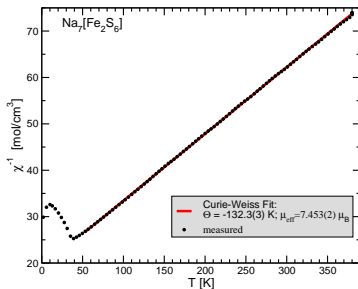
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung



- [1] P. Stüble, S. Peschke, D. Johrendt, C.R., *J. Solid State Chem.* **258**, 416-430 (2018); [2] S. Subramanian, E. C. Duin, S. E. J. Fawcett, F. A. Armstrong, J. Meyer, M. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 4567-4580 (2015); [3] A. T. P. Carvalho, M. Swart, *Chem. Inform. Model.* **54**, 613-620 (2014).

$\text{Na}_7[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}\text{S}_6]$: magnetische Suszeptibilität

$\text{A}_x^{\text{I}}\text{Fe}_y\text{Q}_z$

Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

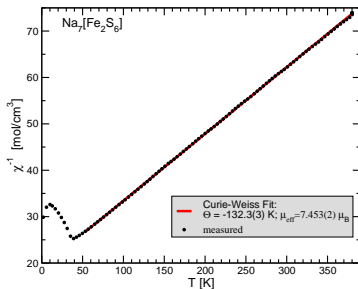
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung



- Curie-Weiss-Fit: $\mu_{\text{eff}} = 7.453(2)$ $\mu_{\text{B}}/[\text{Fe}_2\text{S}_6]$
- 'spin-only' für $S = \frac{9}{2}$ ($1 \times \text{HS-Fe}^{\text{III}} + 1 \times \text{HS-Fe}^{\text{II}}$):
$$\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{\frac{5}{2}\left(\frac{5}{2} + 1\right) + \frac{4}{2}\left(\frac{4}{2} + 1\right)}\mu_{\text{B}} = 7.68\mu_{\text{B}}$$
- \mapsto valenz-delokalisierte FM HS-Situation
- einziges analoges Beispiel: Cys56Ser- bzw. Cys60Ser-Mutanten des $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$ -Ferredoxin aus *Clostridium pasteurianum*^[2]
- idealer SO-Wert hier (FM) \mapsto Die Spin-Reduktion bei allen anderen kondensierten Ferraten ist auf die AFM-Spinordnung im Anion zurückzuführen.

[1] P. Stüble, S. Peschke, D. Johrendt, C.R., *J. Solid State Chem.* **258**, 416-430 (2018); [2] S. Subramanian, E. C. Duin, S. E. J. Fawcett, F. A. Armstrong, J. Meyer, M. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 4567-4580 (2015); [3] A. T. P. Carvalho, M. Swart, *Chem. Inform. Model.* **54**, 613-620 (2014).

Na₇[Fe₂^{II,III}S₆]: magnetische Suszeptibilität

A_x^IFe_yQ_z

Einleitung

Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

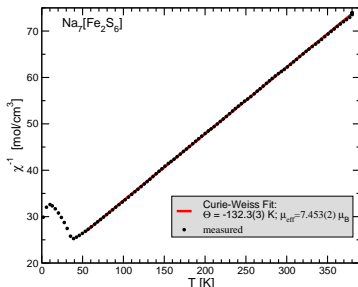
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung



- Curie-Weiss-Fit: $\mu_{\text{eff}} = 7.453(2) \mu_{\text{B}} / [\text{Fe}_2\text{S}_6]$
- 'spin-only' für $S = \frac{9}{2}$ ($1 \times \text{HS-Fe}^{\text{III}} + 1 \times \text{HS-Fe}^{\text{II}}$):

$$\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{\frac{5}{2}\left(\frac{5}{2} + 1\right) + \frac{4}{2}\left(\frac{4}{2} + 1\right)} \mu_{\text{B}} = 7.68 \mu_{\text{B}}$$
- \mapsto valenz-delokalisierte FM HS-Situation
- einziges analoges Beispiel: Cys56Ser- bzw. Cys60Ser-Mutanten des [Fe₂S₂]-Ferredoxin aus *Clostridium pasteurianum*^[2]
- idealer SO-Wert hier (FM) \mapsto Die Spin-Reduktion bei allen anderen kondensierten Ferraten ist auf die AFM-Spinordnung im Anion zurückzuführen.

S	0	1/2	1	3/2	2	5/2	9/2	5	7	15/2	17/2	9
	AFM			FM								
[Fe ₂ ^{III/III} S ₂] ²⁺	0		563		1079			752				
[Fe ₂ ^{II/III} S ₂] ⁺		7		871		1024	0					
[Fe ₃ ^{3III} S ₄] ⁺		271		0		2.2				1004		
[Fe ₃ ^{II/2III} S ₄] ⁰	0.9		631		0				867			
[Fe ₄ ^{II/III} S ₄] ²⁺	0		503		643							1620
[Fe ₄ ^{3II/III} S ₄] ⁺		0		631		685					663	

Energiedifferenzen [meV] zwischen den Gesamtspins in Fe/S-Clustern (-SCH₃-Komplexe, OPBE/TZP DFT^[3])

[1] P. Stüble, S. Peschke, D. Johrendt, C.R., *J. Solid State Chem.* **258**, 416-430 (2018); [2] S. Subramanian, E. C. Duin, S. E. J. Fawcett, F. A. Armstrong, J. Meyer, M. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 4567-4580 (2015); [3] A. T. P. Carvalho, M. Swart, *Chem. Inform. Model.* **54**, 613-620 (2014).

$\text{Na}_7[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}\text{S}_6]$ (+ $\text{Na}_6[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{S}_6]$): Zustands- und Spindichten

$A_x^I \text{Fe}_y \text{Q}_z$

Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate
(II/III)

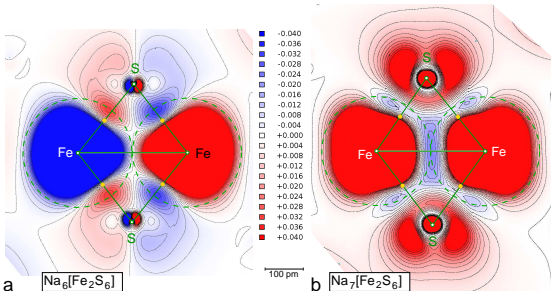
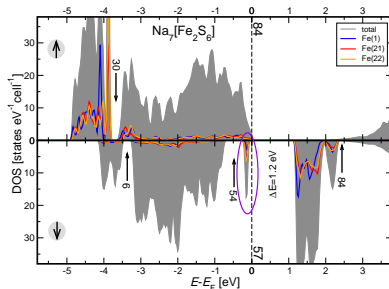
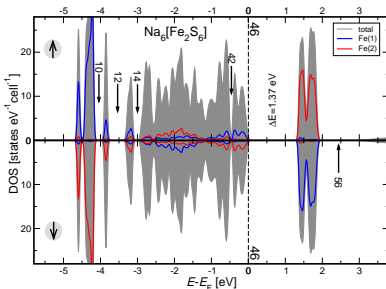
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung





Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Einleitung

Ortho-Ferrate ($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III) ($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

$K_{15}[Fe_3^{II/III}Te_7]_2(Te)$

$A_x^I Fe_y Q_z$

Synthese: K, Fe, Te (stöchiom.)

$T_{max}=800\text{ °C}$

Kristalle: dunkel-gold glänzend

Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

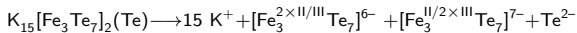
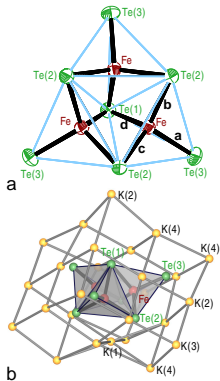
Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Strukturtyp	eigener	
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	$Pa\bar{3}$, Nr. 205	
Gitterparameter	1709.02(5)	
[pm]		
Z	4	
R-Wert	R1	0.0594
Abstände [pm]	Fe- Te^t	256.3
	Fe- Te^{br}	262.3-265.0
	Fe-Fe	282.8
CN	Te	1+7 (t.) 2+8 (br.) 3+6 (br.)
	K	6 bis 7





Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Einleitung

Ortho-Ferrate ($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III) ($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

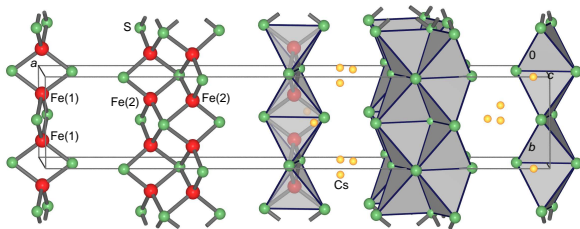
Zusammenfassung

$\text{Cs}_7[\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_2]_2[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}\text{S}_3]_2$: Kristallstruktur

Synthese: Cs_2S_2 , Fe, S (stöchiom.)
 $T_{\text{max}}=1000\text{ }^\circ\text{C}$

Kristalle: schwarz-glänzende
 Nadeln

Strukturtyp	eigener
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$, Nr. 12
Gitterparameter a	3083.8(2)
Gitterparameter b	559.03(3)
Gitterparameter c	761.57(4)
β	95.829(4)
Z	2
R-Wert	R1 0.0715
Abstände Fe-S	227.9-237.0
Abstände Fe-Fe	273.6-285.4
CN	S μ_2 2 + (5-7)
	S μ_4 4 + 4
	Cs 7 (+4)



Gitterenergien: $\text{Cs}_7 \underbrace{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_2]_2}_A \underbrace{[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}\text{S}_3]_2}_B$ energetisch ca. 100 kJ/mol
 günstiger als $\text{Cs}_7[\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{S}_2]_2[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{S}_3]_2$

Vergleich für B: $A[\text{Fe}_2^{\text{II/III}}\text{S}_3]$ (CsCu₂Cl₃-Typ, 'spin-ladder'-Verbindungen)



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Einleitung

Ortho-Ferrate ($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III) ($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

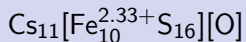
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung


 $A_x^I \text{Fe}_y \text{Q}_z$

Einleitung

 Ortho-
Ferrate
(n:1:4)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

 Ferrate(II/III)
(n:1:2)

Ketten

Cluster

 Weitere Ferrate
(II/III)

Diferrate

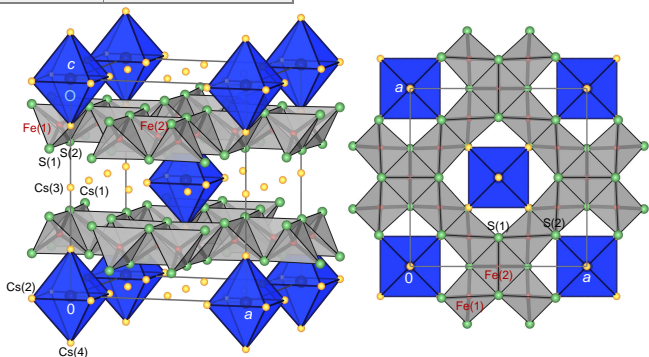
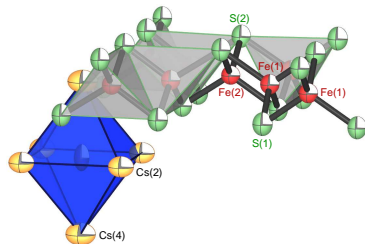
Cluster

Bänder

Schichten

 Zusammen-
fassung

Strukturtyp	eigener	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	$I4/mmm$, Nr. 139 (Z=2)	
Gitterparameter	<i>a</i>	1199.34(2)
Gitterparameter	<i>c</i>	1411.65(2)
R-Wert	<i>R</i> 1	0.0233
Abstände [pm]	Fe-S	228.8 - 238.3
	Fe-Fe	279.7, 284.2
	O-Cs(2,4)	285.4, 303.2
CN	S	3+4, 2+5
	Cs	0+8 (2×), 1+4, 1+6



Strukturbezug $\text{KFe}_2\text{S}_2 - \text{Cs}_{11}[\text{Fe}_{10}\text{S}_{16}][\text{O}]$

$A_x^I \text{Fe}_y \text{Q}_z$

Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate
(II/III)

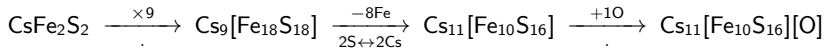
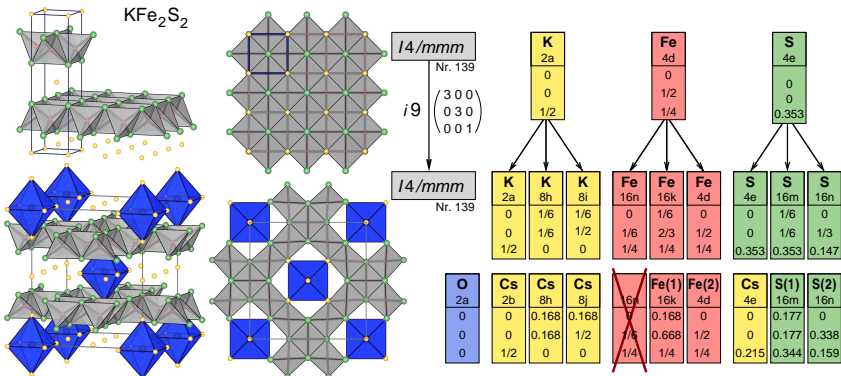
Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung





Einleitung

Ortho-Ferrate ($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III) ($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

Einleitung

Ortho-Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammenfassung

■ Synthese und Kristallchemie

- neue Oxido/Sulfido/Selenido/Tellurido-Ferrate durch sehr variable Probenzusammensetzung
- Oxido-Ferrate mit Fe(VI) bis Fe(II)
- Fe(III): Vervollständigung bekannter Reihen (1:1:2, 3:2:4), neue Zusammensetzung (8:4:10), +Sulfid/Disulfid-Doppelsalze
- Fe(II): Na_2FeS_2 und Na_2FeSe_2 : erste reine Ketten-Ferrate(II)
- Fe(II/III): zahlreiche neue gemischtvalente Sulfido-Kettenferrate
- Fe(II/III): 4Fe4Q- und 3Fe4Q-Cluster mit S, Se und Te
- $Cs_7[Fe^{III}S_2]_2[Fe^{II,III}S_3]_2$: ein gemischtes Ketten/Band-Sulfido-Ferrat
- $Cs_{11}[Fe_{10}^{2+3+}S_{16}](O)$: eine Schicht-Sulfidoferrat-Oxid

■ Synthese und Kristallchemie

- neue Oxido/Sulfido/Selenido/Tellurido-Ferrate durch sehr variable Probenzusammensetzung
- Oxido-Ferrate mit Fe(VI) bis Fe(II)
- Fe(III): Vervollständigung bekannter Reihen (1:1:2, 3:2:4), neue Zusammensetzung (8:4:10), +Sulfid/Disulfid-Doppelsalze
- Fe(II): Na_2FeS_2 und Na_2FeSe_2 : erste reine Ketten-Ferrate(II)
- Fe(II/III): zahlreiche neue gemischtvalente Sulfido-Kettenferrate
- Fe(II/III): 4Fe4Q- und 3Fe4Q-Cluster mit S, Se und Te
- $Cs_7[Fe^{III}S_2]_2[Fe^{II,III}S_3]_{12}$: ein gemischtes Ketten/Band-Sulfido-Ferrat
- $Cs_{11}[Fe_{10}^{2+3+}S_{16}](O)$: eine Schicht-Sulfidoferrat-Oxid

■ Chemische Bindung, Bandstrukturen, Magnetismus

- Fe immer HS
- magnetische Momente erniedrigt durch $L \rightarrow Fe$ -Hinbindung s/d -Zustände
- Spindichten: magnetischer Austausch *via* 90°-Superaustausch
 \mapsto i.A. AFM bis zu sehr hohen Temperaturen
 \mapsto Ausnahme: einige gemischtvalente Ferrate ($Na_7[Fe_2S_6]$, 3Fe4Q-Cluster)

Zusammenfassung: Alkalimetall-Chalkogenido-Ferrate



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

■ Synthese und Kristallchemie

- neue Oxido/Sulfido/Selenido/Tellurido-Ferrate durch sehr variable Probenzusammensetzung
- Oxido-Ferrate mit Fe(VI) bis Fe(II)
- Fe(III): Vervollständigung bekannter Reihen (1:1:2, 3:2:4), neue Zusammensetzung (8:4:10), +Sulfid/Disulfid-Doppelsalze
- Fe(II): Na_2FeS_2 und Na_2FeSe_2 : erste reine Ketten-Ferrate(II)
- Fe(II/III): zahlreiche neue gemischtvalente Sulfido-Kettenferrate
- Fe(II/III): $4Fe_4Q$ - und $3Fe_4Q$ -Cluster mit S, Se und Te
- $Cs_7[Fe^{III}S_2]_2[Fe^{II,III}S_3]_{12}$: ein gemischtes Ketten/Band-Sulfido-Ferrat
- $Cs_{11}[Fe_{10}^{2+3+}S_{16}](O)$: eine Schicht-Sulfidoferrat-Oxid

■ Chemische Bindung, Bandstrukturen, Magnetismus

- Fe immer HS
- magnetische Momente erniedrigt durch $L \rightarrow Fe$ -Hinbindung s/d -Zustände
- Spindichten: magnetischer Austausch *via* 90° -Superaustausch
 \rightarrow i.A. AFM bis zu sehr hohen Temperaturen
 \rightarrow Ausnahme: einige gemischtvalente Ferrate ($Na_7[Fe_2S_6]$, $3Fe_4Q$ -Cluster)

■ ... Ausblick ...

■ ... den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern

- Gero Frisch, Samuel Engelhardt, Michael Schwarz, Angela Berroth, Fritz Wortelkamp, Pirmin Stüble, Michael Langenmaier, Katharina Köhler
- Jan Kägi, Anna Lehner, Lisa Schindler, Miriam Haas, Zhouling Deng, Milan Braitsch, Korina Kraut, Simone Schnabel, Sabine Zimper
- Marco Wendorff, Carolin Meyer, Martha Falk, Bernard Lehmann
- Britta Lang, Michael Jehle, Viktoria Mihajlov, Ines Dürr, Saskia Fink, Melanie Gehring, Wiebke Harms, Holger Kriwett, Michael Rhode, Nina Kasova, Denis Petri, Constantin Hoch, Franziska Emmerling, Christian Reinhardt

■ ... den Kooperationspartnern

- AK Johrendt (LMU): magnetische Messungen
- Thorsten Koslowski (FR)
- Larry W. Finger, Martin Kroeker, Brian Toby (Programm DRAWxtl)¹
- Harald Scherer, Anke Hoffmann (FR): MAS-NMR
- Holger Kohlmann (L): Neutronenbeugung

■ ... den Geldgebern

- Deutsche Forschungsgemeinschaft
- Fonds der Chemischen Industrie²
- Land Baden-Württemberg³

¹ www.lwfinger.net; ²Stipendium A. Lehner; ³u. A. Landeslehrpreis, LKA



Einleitung

Ortho-
Ferrate
($n:1:4$)

Ferrate(III)

3:1:3

4:2:5

1:1:2

Ferrate(II/III)
($n:1:2$)

Ketten

Cluster

Weitere Ferrate(II/III)

Diferrate

Cluster

Bänder

Schichten

Zusammen-
fassung

Danke !