Die Suboxometallate A_9MO_4 ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$; $M = \text{Al}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Fe}, \text{Sc}$)

Constantin Hoch, Johannes Bender, Andreas Wohlfarth, Arndt Simon

► To cite this version:

Constantin Hoch, Johannes Bender, Andreas Wohlfarth, Arndt Simon. Die Suboxometallate A_9MO_4 ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$; $M = \text{Al}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Fe}, \text{Sc}$). *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2009, 635 (12), pp.1777. 10.1002/zaac.200900193 . hal-00492449

HAL Id: hal-00492449

<https://hal.science/hal-00492449>

Submitted on 16 Jun 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie

Die Suboxometallate A_9MO_4 (A = Rb, Cs; M = Al, Ge, In, Fe, Sc)

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.200900193
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	02-Apr-2009
Complete List of Authors:	Hoch, Constantin; Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Bender, Johannes; Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Wohlfarth, Andreas; Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Simon, Arndt; Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Keywords:	Suboxide, Oxometallate, Alkalimetalle

Die Suboxometallate A_9MO_4 ($A = \text{Rb, Cs}$; $M = \text{Al, Ge, In, Fe, Sc}$)

The Suboxometallates A_9MO_4 ($A = \text{Rb, Cs}$; $M = \text{Al, Ge, In, Fe, Sc}$)

Constantin Hoch* [a], Johannes Bender[a], Andreas Wohlfarth[a] und Arndt Simon[a]

Herrn Professor Martin Jansen zum 65. Geburtstag gewidmet

Keywords: Suboxide, Oxometallate, Alkalimetalle.

Abstract. Single crystals of the suboxometallates A_9MO_4 ($A = \text{Rb, Cs}$; $M = \text{Al, Ga, Fe, Sc}$) were prepared by reaction of stoichiometric mixtures of M_2O_3 with alkali metals and their oxides A_2O . They crystallize in the tetragonal Cs_9InO_4 structure type (space group $I4/mcm$) and contain ortho-oxometallate(III) anions in a metallic matrix. Cesium can be partially substituted by Rubidium, as shown for phases of arbitrary compositions $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{Cs}_8\text{GaO}_4$ ($x = 0.57$) and $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{Cs}_8\text{InO}_4$ ($x = 0.87$). The substitution leads to statistical occupation of one crystallographic position. The same holds for substitutions of M , as in $\text{Cs}_9(\text{Al}_x\text{In}_{1-x})\text{O}_4$ ($x = 0.51$) and $\text{Cs}_9(\text{Sc}_x\text{In}_{1-x})\text{O}_4$ ($x = 0.68$).

1 Einleitung

Seit langem sind Suboxide und Subnitride der Alkali- und Erdalkalimetalle Gegenstand eingehender Untersuchungen [1]. Sie enthalten isolierte Oxid- oder Nitridanionen in diskreten und kondensierten Clustern, die im Innern ionisch und nach außen hin metallisch sind. Vor

---

* Dr. Constantin Hoch
Fax 0.711-6 89 10 91
e-mail: C.Hoch@fkf.mpg.de
[a] Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1
70569 Stuttgart, Germany

kurzem wurde Cs_9InO_4 beschrieben [2], das anstelle einzelner Oxid- oder Nitridionen komplexe Oxoindat-Ionen $(\text{InO}_4)^{5-}$ enthält. Damit konnte gezeigt werden, dass das Strukturprinzip der Suboxide bzw. Subnitride um Strukturen mit komplexen Anionen erweiterbar ist. In der Folge wurden zu Cs_9InO_4 isotype Suboxometallate hergestellt, bei denen Substitutionen sowohl im Alkalimetall-Teilgitter als auch im Orthometallat-Anion auftreten können. Hier beschreiben wir Einkristallstrukturen und Eigenschaften der bisher bekannten Suboxometallate vom Cs_9InO_4 -Typ und orientierende Substitutionsversuche.

2 Experimentelles

Als Ausgangsstoffe wurden käufliche Oxide M_2O_3 eingesetzt ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Merck, reinst), Ga_2O_3 (Alfa Aesar, 99.99%), In_2O_3 (Heraeus, 99.999%), Fe_2O_3 (ChemPur, 99.9%), Sc_2O_3 (Alfa Aesar, 99.9%)). Cs_2O wurde in Abwandlung der in [3] beschriebenen Vorschrift wie folgt hergestellt: Eine bekannte Menge Caesiummetall (ca. 7 - 10 g) wurde mit der zur Oxidation zu Cs_3O benötigten Menge Sauerstoff zur Reaktion gebracht. Der Sauerstoff wurde durch langsame thermische Zersetzung von HgO erzeugt [4]. Die Reaktion erfolgte in einer Quarzglasapparatur, die in einem Ölbad zuerst gekühlt und dann bei fortschreitender Reaktion erwärmt wurde. Nach vollständiger Aufnahme des Sauerstoffs wurde im Vakuum bei 220 °C das überschüssige Caesium abdestilliert. Das Produkt bestand aus orangefarbenen Kristallschuppen von Cs_2O , dessen Reinheit pulverdifferaktometrisch kontrolliert wurde. Auf analoge Weise ließ sich auch Rb_2O erhalten.

Die Suboxometallate A_9MO_4 ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Fe}, \text{Sc}$) ließen sich durch Umsetzung von M_2O_3 , A und A_2O darstellen. Die möglichst genau auf ein stöchiometrisches Verhältnis 1 : 5 : 8 eingewogenen Edukte (Gesamtmenge jeweils zwischen 8 und 15 mmol) wurden in mechanisch verschlossenen Tantaliegeln erhitzt. Diese standen in verschlossenen Stahlautoklaven, die wiederum in mit Ar gefüllte Glasrohre eingesetzt wurden. Die Reaktionen erfolgten für $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}$ mit folgendem Temperaturprogramm: In 5.5 Stunden wurde die Probe linear auf 300 °C erhitzt, bei dieser Temperatur zwei Stunden gehalten und anschließend in 10 Stunden auf 200 °C abgekühlt. Danach wurde der Ofen abgeschaltet und die Probe bei Raumtemperatur entnommen. Für $\text{M} = \text{Fe}$ wurde die Probe in 1.5 Stunden auf 180 °C erhitzt, dort für eine Stunde gehalten und anschließend ungeregelt auf Raumtemperatur gebracht.

Die Suboxometallate entstehen als lange, weiche tetragonale Prismen mit metallischem Glanz und charakteristischen Färbungen (siehe Tabelle 1 und Abbildung 1).

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Tabelle 1. Farben, mechanische Eigenschaften und Zusammensetzungen der Suboxometallate A_9MO_4 .

Verbindung	Farbe	Härte	Zusammensetzung	
			Einkristall	EDX
Cs_9AlO_4	messingfarben	sehr weich, duktil	Cs_9AlO_4	
Cs_9GaO_4	kupfern	weich, duktil	Cs_9GaO_4	$Cs_{8.5(6)}GaO_4$
Cs_9InO_4	violettbronze	weich, leicht spaltbar	Cs_9InO_4	$Cs_{8.9(2)}InO_4$
Cs_9FeO_4	dunkelgolden	weich, duktil	Cs_9FeO_4	$Cs_{10(2)}FeO_4$
Cs_9ScO_4	golden	weich, leicht spaltbar	Cs_9ScO_4	
$(Rb_xCs_{1-x})Cs_8GaO_4$	dunkelbronze	spröde	$x = 0.57$	
$(Rb_xCs_{1-x})Cs_8InO_4$	bronze	spröde	$x = 0.87$	
$Cs_9(Al_xIn_{1-x})O_4$	silbern	sehr weich, duktil	$x = 0.51$	$x = 0.57(2)$
$Cs_9(Sc_xIn_{1-x})O_4$	golden	weich, leicht spaltbar	$x = 0.68$	$x = 0.42(5)$

Abbildung 1. Fotografie eines von Caesiumsuboxid benetzten Cs_9GaO_4 -Kristalls. Die Ausprägung der (100)- und der (110)-Flächen führt zu einem achteckigen Querschnitt des Prismas. Dieser Habitus ist für A_9MO_4 - Kristalle typisch.

In der Regel haftet den Kristallen etwas flüssiges Suboxid A_xO an, das durch Zentrifugieren weitestgehend entfernt werden kann. Wenn größere Mengen an Suboxid entstanden waren, konnte die Bildung von Oxometallaten beobachtet werden, beispielsweise $Cs_8In_2O_7$, Rb_5GaO_4 oder Cs_4FeO_3 [5]. Alle Suboxometallate sind sehr empfindlich gegen Oxidation und Hydrolyse. Die Arbeiten wurden daher entweder in einer argongefüllten Glovebox oder mit der Schlenk-Technik durchgeführt.

Aus Proben der Reaktionsprodukte, die unter mit Kaliumsand (fein verteiltes Kalium, hergestellt durch Schmelzen von Kaliumstücken in Paraffinöl und Abkühlen unter starkem Rühren) getrocknetem Paraffinöl aus der Glovebox an Luft gebracht wurden, konnten für einkristalldiffraktometrische Untersuchungen geeignete Einkristalle separiert werden. Sie wurden mit trockenem Paraffinöl in Glaskapillaren ($\varnothing_{innen} = 0.1\text{ mm}$) eingeschmolzen und auf Einkristalldiffraktometern mit Image-Plate-Detektoren (IPDS1 bzw. IPDS2, Stoe & Cie.

GmbH, Darmstadt) in Graphit-monochromatisierter Mo-K α - bzw. Ag-K α -Strahlung vermessen. Mit den Programmen X-AREA, X-SHAPE und X-RED [11] wurden die Daten auf Lorentz-, Polarisations- und Absorptionsfehler korrigiert (numerische Absorptionskorrektur anhand der optimierten Kristallgestalt). Die Lösung mittels direkter Methoden erfolgte mit dem Programm SHELXS97 [11], die full-matrix-least-square-Verfeinerungen gegen F^2 mit SHELXL97 [11]. Weitere Angaben zu Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung finden sich in Tabelle 2, die jeweiligen Lageparameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst, interatomare Abstände und ausgewählte interatomare Winkel in den Tabellen 4 und 5. Einzelheiten zur Einkristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (-49)7247-808-666, E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-420321 (Cs₉AlO₄), CSD-420320 (Cs₉GaO₄), CSD-420322 (Cs₉ScO₄), CSD-420323 (Cs₉FeO₄), CSD-420327 (Rb_xCs_{1-x}Cs₈GaO₄), CSD-420326 (Rb_xCs_{1-x}Cs₈InO₄), CSD-420325 (Cs₉Al_xIn_{1-x}O₄) bzw. CSD-420324 (Cs₉Sc_xIn_{1-x}O₄) angefordert werden.

Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie wurde an Proben von Cs₉FeO₄ nach der modifizierten Guiniertechnik [6] durchgeführt. Dafür wurde gemörsertes Material in Glaskapillaren ($\varnothing_{\text{innen}} = 0.3$ mm) eingeschmolzen, mit 5.7 °C/h auf 230 °C erhitzt und mit 3.4 °C/h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Feingemörserte Proben zur Differenzthermoanalyse (30 - 50 mg) wurden unter Argon in einseitig verschlossene Tantal-Röhrchen ($\varnothing_{\text{innen}} = 2$ mm) eingefüllt, zunächst mechanisch und dann mit einer Laser-Punktschweißanlage dicht verschlossen. Sie wurden in einer DTA-Messapparatur (Eigenbau) mit einer Heizrate von 3 °C/min aufgeheizt. Das DTA-Signal der Proben wurde gegen KNO₃ bzw. NH₄NO₃ als externe Standards registriert.

Tabelle 2. Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung der Suboxometallate A₉MO₄.

	Cs ₉ AlO ₄	Cs ₉ GaO ₄	Cs ₉ ScO ₄	Cs ₉ FeO ₄	Cs ₉ ScxIn _{1-x} O ₄	Cs ₉ AlxIn _{1-x} O ₄	RbxCs _{1-x} Cs ₈ GaO ₄	RbxCs _{1-x} Cs ₈ InO ₄
Kristallsystem	tetragonal							
Raumgruppe	I4/mcm (Nr. 140)							
Z	4							
a /Å	15.572(3)	15.490(2)	15.610(1)	15.592(3)	15.573(1)	15.520(2)	15.096(3)	15.188(2)
c /Å	12.420(2)	12.488(1)	12.7913(9)	12.573(2)	12.884(1)	12.661(1)	12.385(2)	12.845(1)
V /Å ³	3011.6(9)	2996.4(9)	3117.1(4)	3056.7(9)	3125.2(9)	3050(1)	2823(2)	2963.0(9)
ρ /gcm ⁻³ (röntgenograph.)	2.839	2.948	2.781	2.860	2.875	2.899	3.018	2.976
Kristallgröße /mm	0.3x0.2x0.2	0.3x0.1x0.2	0.2x0.2x0.2	0.1x0.1x0.2	0.3x0.2x0.2	0.3x0.2x0.1	0.1x0.2x0.1	0.4x0.2x0.3
Kristallform	tetragonales Prisma							
Messtemperatur	RT							
Diffraktometer	IPDS 2	IPDS 1	IPDS 2	IPDS 2	IPDS 1	IPDS 1	IPDS1	IPDS1
Strahlung	Mo-Kα	Ag-Kα	Mo-Kα	Mo-Kα	Ag-Kα	Ag-Kα	Ag-Kα	Ag-Kα
Wellenlänge /Å	0.71073	0.56083	0.71073	0.71073	0.56083	0.56083	0.56083	0.56083
Monochromator	Graphit							
μ /cm ⁻¹	10.78	6.18	10.59	11.05	5.77	5.82	6.81	6.42
Messmodus	ω-scans,	φ-scans,	ω-scans,	ω-scans,	φ-scans,	φ-scans,	φ-scans,	φ-scans,
	Δω=1.0°	Δφ=1.0°	Δω=1.0°	Δω=1.0°	Δφ=1.0°	Δφ=1.0°	Δφ=1.0°	Δφ=1.0°
	0°–180°	0°–200°	0°–180°	0°–180°	0°–200°	0°–200°	0°–200°	0°–200°
Messbereich /°θ	3.3–33.7	2.1–24.3	2.6–31.9	2.6–32.3	2.1–24.2	2.1–24.1	2.8–22.5	2.2–17.5
Indexbereich	-24<h<24,	-22<h<22,	-23<h<23,	-23<h<19,	-22<h<22,	-22<h<22	-20<h<20,	-9<h<15,
	-24<k<22,	-22<k<22,	-23<k<20,	-23<k<23,	-22<k<22,	-22<k<22	-20<k<18,	-16<k<16,
	-19<l<16	-16<l<16	-18<l<16	-18<l<15	-17<l<18	-16<l<17	-15<l<15	-13<l<13
gemessene Reflexe	19695	21333	18433	15782	20192	19684	9338	4148
unabhängige Refl.	1621	1269	1461	1466	1356	1316	993	537
Refl. mit F ² _o >2σ(F ² _o)	656	556	809	419	627	473	335	421
R _{int}	0.0832	0.0996	0.0877	0.2723	0.1207	0.1104	0.2711	0.0837
R ₁	0.0979	0.0356	0.0512	0.0795	0.0389	0.0481	0.0493	0.0473
wR ₂	0.1799	0.0896	0.1254	0.1713	0.1128	0.1390	0.1047	0.1097
min./max. Δρ(e ⁻) /e ⁻ Å ³	1.51/-1.21	0.95/-0.51	0.54/-0.75	0.82/-0.83	0.81/-0.56	0.90/-0.50	0.87/-1.03	1.22/-0.62
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption (numerisch) [11]							
min. Transmission	0.0977	0.3979	0.1215	0.0834	0.3942	0.4885	0.5349	0.2492/
max. Transmission	0.2813	0.5839	0.2335	0.2823	0.5247	0.6352	0.6133	0.3841
Anzahl der Parameter	25	24	24	25	25	25	25	25
x gemäß Verfeinerung					0.675	0.505	0.570	0.870

Tabelle 3. Fraktionale Atomkoordinaten der Suboxometallate A_9MO_4 (Standardabweichungen in Einheit der letzten Stelle jeweils in Klammern). Zum Vergleich sind die Koordinaten in Cs_9InO_4 [2] mit angegeben. Die Koordinaten wurden mit dem Programm StructureTidy [11] standardisiert. Die Atome M(1) besetzen die Lage $4b$ ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$), die Atome A(1) besetzen die Lage $16j$ ($x, 0, \frac{1}{4}$), die Atome A(2) und A(3) besetzen die Lage $8h$ ($x, x+\frac{1}{2}, 0$), die Atome A(4) besetzen die Lage $4c$ ($0, 0, 0$) und die Atome O(1) besetzen die Lage $16l$ ($x, x+\frac{1}{2}, z$).

Verbindung	A(1)	A(2)	A(3)	O(1)	
	x	x	x	x	z
Cs_9AlO_4	0.2753(3)	0.1590(3)	0.5812(2)	0.068(2)	0.164(3)
Cs_9GaO_4	0.27498(4)	0.16224(5)	0.58053(4)	0.0692(3)	0.1610(5)
Cs_9ScO_4	0.27100(6)	0.16378(6)	0.58061(5)	0.0725(4)	0.1587(5)
Cs_9FeO_4	0.2752(2)	0.1637(2)	0.5805(2)	0.069(1)	0.159(2)
$Cs_9(In_xSc_{1-x})O_4$	0.27175(5)	0.16522(5)	0.58033(4)	0.074(3)	0.1557(5)
$Cs_9(Al_xIn_{1-x})O_4$	0.27357(8)	0.16328(9)	0.58046(7)	0.0714(5)	0.1593(9)
$(Rb_xCs_{1-x})Cs_8GaO_4$	0.27072(9)	0.16564(9)	0.58133(8)	0.0713(5)	0.1601(7)
$(Rb_xCs_{1-x})Cs_8InO_4$	0.26783(6)	0.16884(6)	0.58123(6)	0.0770(3)	0.1534(5)
Cs_9InO_4	0.27211(3)	0.16654(3)	0.58004(3)	0.0752(2)	0.1534(4)

Tabelle 4. Ausgewählte interatomare Abstände in pm in den Suboxometallaten A_9MO_4 . Zum Vergleich sind die Abstände in Cs_9InO_4 [2] mit angegeben. Für $d_{A-O(1)}$ sind jeweils die Bereiche vom kleinsten und größten Abstand A(1-3)–O(1) angegeben. $d_{A(4)-A(4)}$ entspricht jeweils $c/2$, wie auch der nicht gelistete Abstand $d_{M(1)-M(1)}$. Standardabweichungen in Einheit der letzten Stelle jeweils in Klammern.

Verbindung	$d_{M(1)-O(1)}$	$d_{A(4)-A(1)}$	$d_{A(4)-A(2)}$	$d_{A-O(1)}$	$d_{A(4)-A(4)}$
Cs_9AlO_4	182(3)	529.4(3)	586.0(2)	287.3(2) – 308.7(2)	621.0(1)
Cs_9GaO_4	188.0(6)	528.11(7)	580.42(7)	286.3(6) – 307.5(5)	624.41(6)
Cs_9ScO_4	198.1(7)	530.31(8)	583.81(7)	286.0(7) – 313.8(6)	639.57(5)
Cs_9FeO_4	190(2)	531.9(2)	583.2(2)	289(1) – 308(1)	628.7(1)
$Cs_9(In_xSc_{1-x})O_4$	203.5(6)	531.83(7)	581.37(6)	283.8(6) – 313.3(6)	644.22(5)
$Cs_9(Al_xIn_{1-x})O_4$	194(1)	529.6(1)	580.77(9)	285(1) – 310.5(9)	633.07(6)
$(Rb_xCs_{1-x})Cs_8GaO_4$	188.5(9)	512.7(1)	563.3(1)	282.7(9) – 304.3(7)	619.3(1)
$(Rb_xCs_{1-x})Cs_8InO_4$	206.7(7)	518.26(8)	564.56(7)	278.8(7) – 310.8(6)	642.25(6)
Cs_9InO_4	206.8(5)	531.32(7)	578.39(9)	281.7(5) – 311.9(4)	645.02(8)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Tabelle 5. Ausgewählte interatomare Winkel in ° in den Suboxometallaten A_9MO_4 . Zum Vergleich sind die analogen Winkel in Cs_9InO_4 mit angegeben. Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle jeweils in Klammern.

Verbindung	O-M-O	A(1)-A(4)-A(1)
Cs_9AlO_4	108(2), 110.1(9)	69.87(2), 71.83(4), 108.17(4), 110.13(2), 180
Cs_9GaO_4	107.5(4), 110.5(2)	69.544(6), 72.48(1), 107.52(1), 110.456(6), 180
Cs_9ScO_4	107.8(4), 110.3(2)	68.677(7), 74.17(1), 105.83(1), 111.323(7), 180
Cs_9FeO_4	105(1), 111.6(7)	69.59(2), 72.38(4), 107.55(3), 110.44(27), 180
$Cs_9(In_xSc_{1-x})O_4$	106.7(4), 110.9(2)	68.480(6), 74.55(1), 105.45(1), 111.520(6), 180
$Cs_9(Al_xIn_{1-x})O_4$	107.5(7), 110.5(3)	69.068(9), 73.41(2), 106.59(2), 110.932(9), 180
$(Rb_xCs_{1-x})Cs_8GaO_4$	107.6(5), 110.4(3)	68.61(1), 74.30(2), 105.70(2), 111.39(1), 180
$(Rb_xCs_{1-x})Cs_8InO_4$	106.2(4), 111.1(2)	67.423(8), 76.58(2), 103.42(2), 112.577(8), 180
Cs_9InO_4	105.9(3), 111.3(1)	68.380(7), 74.75(1), 105.26(1), 111.620(7), 180
	A(1)-A(4)-A(2)	A(2)-A(4)-A(2)
Cs_9AlO_4	42.77(3), 70.00(4), 110.00(4), 137.23(3)	90, 180
Cs_9GaO_4	43.363(7), 69.561(8), 110.439(8), 136.637(7)	90, 180
Cs_9ScO_4	44.178(8), 69.553(9), 110.45(1), 135.822(8)	90, 180
Cs_9FeO_4	43.50(2), 69.33(3), 110.67(3), 136.50(2)	90, 180
$Cs_9(In_xSc_{1-x})O_4$	44.476(7), 69.380(8), 110.620(8), 135.524(7)	90, 180
$Cs_9(Al_xIn_{1-x})O_4$	43.83(1), 69.52(1), 110.48(1), 136.17(1)	90, 180
$(Rb_xCs_{1-x})Cs_8GaO_4$	44.42(1), 69.28(1), 110.72(1), 135.58(1)	90, 180
$(Rb_xCs_{1-x})Cs_8InO_4$	45.632(9), 69.113(9), 110.887(9), 134.368(8)	90, 180
Cs_9InO_4	44.686(6), 69.202(5), 110.798(5), 135.314(6)	90, 180

3 Ergebnisse und Diskussion

Alle hier vorgestellten Vertreter der Suboxometallate A_9MO_4 kristallisieren isotyp zu Cs_9InO_4 [2]. Die Struktur ist aus zwei verschiedenen Säulentypen aufgebaut, die sich jeweils entlang der c -Achse erstrecken und die in der ab -Ebene alternierend gepackt sind, siehe Abbildung 2.

Abbildung 2. Ansicht der Struktur der Suboxometallate vom A_9MO_4 -Typ entlang $[110]$: $[Cs_{12}MO_4]$ - und $[CsCs_{12}]$ -Cluster (hellgrau, transparent bzw. dunkelgrau) sind jeweils entlang c über gemeinsame Flächen zu $[Cs_8(MO_4)]$ - und $[CsCs_8]$ -Säulen kondensiert, die in der ab -Ebene abwechselnd über gemeinsame Cs-Atome kondensiert sind. Die dunkelgrauen Polyeder sind durch Cs(4) zentriert. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 90% elektronische Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der eine Säulentyp enthält Orthometallat-Anionen $(MO_4)^{5-}$, die nur geringfügig von idealer Tetraedergestalt abweichen (siehe Tabelle 5). Die jeweils beobachteten M–O-Bindungslängen (siehe Tabelle 4) sind im Einklang mit denen, die in den zugehörigen „normalen“, rein ionischen Orthometallaten beobachtet werden [7]. Die Orthometallat-Anionen bilden mit

zwölf kuboktaedrisch angeordneten Caesiumatomen einen $[\text{Cs}_{12}\text{MO}_4]$ -Cluster. Die Dominanz der M–O-Bindungen legt diese Beschreibung nahe; es sei jedoch auch auf den topologischen Bezug zu Suboxid- und Subitrid-Clustern verwiesen. Im $[\text{Cs}_{12}\text{MO}_4]$ -Cluster liegen vier kanten- und flächenverknüpfte A_5MO -Oktaeder mit dem zentralen Atom M vor*. In einer Vielzahl von Subnitriden werden $[\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6]$ - bzw. $[\text{Ba}_{14}\text{LiN}_6]$ -Cluster gefunden, die aus sechs flächenverknüpften Ba_5CaN - bzw. Ba_5LiN -Einheiten mit zentralem Ca bzw. Li-Atom bestehen. In den Suboxid-Clustern $[\text{Rb}_9\text{O}_2]$ und $[\text{Cs}_{11}\text{O}_3]$ liegen zwei bzw. drei flächenverknüpfte A_6O -Oktaeder vor (siehe Abbildung 3).

Abbildung 3. Cluster aus verknüpften Oktaedern in Subverbindungen. a: zwei flächenverknüpfte Rb_6O -Oktaeder in Rb_9O_2 , b: drei flächenverknüpfte Cs_6O -Oktaeder in Cs_{11}O_3 , c: vier kanten- und flächenverknüpfte A_5MO -Oktaeder in A_9MO_4 , d: sechs flächenverknüpfte Ba_5CaN -Oktaeder in $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$ (das Ca-Atom befindet sich verdeckt im Zentrum des Clusters). Cs: hellgrau, O: dunkelgrau, M: mittelgrau.

Die voranstehend beschriebenen $[\text{Cs}_{12}\text{MO}_4]$ -Cluster sind über gegenüberliegende Vierecksflächen zu $[\text{Cs}_8\text{MO}_4]$ -Säulen vom ersten Typ verknüpft. Der zweite Säulentyp besteht

* Derartige $[\text{Cs}_{12}\text{MO}_4]$ -Cluster sind in vielen Caesiumorthometallaten als lokale Strukturbausteine enthalten. Die Verknüpfung der Caesiumatome zu weiteren Orthometallat-Anionen bewirkt in diesen eine rein ionische Bindung, wohingegen die $[\text{Cs}_{12}\text{MO}_4]$ -Cluster in den Suboxometallaten nur nach innen ionisch und nach außen metallisch gebunden sind.

ebenfalls aus Cs_{12} -Kuboktaedern, die von einem weiteren Caesiumatom, das keinen zum Anion hat, zentriert ist. Diese $[\text{CsCs}_{12}]$ -Cluster sind über gegenüberliegende Vierecksflächen zu $[\text{CsCs}_8]$ -Säulen verknüpft. Da die acht Caesiumatome der ersten und der zweiten Säule identisch sind, ergibt sich durch Kondensation der beiden Säulentypen die Summenformel Cs_9MO_4 .

Bei orientierenden Versuchen, Caesium durch Rubidium zu substituieren, wurde beobachtet, dass sich nur für die Position Cs(4) im Zentrum der $[\text{CsCs}_{12}]$ -Cluster ein Ersatz realisieren lässt. Er ist in beiden untersuchten Fällen nicht vollständig und differiert von $x = 0.52$ in $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{Cs}_8\text{GaO}_4$ bis $x = 0.87$ in $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{Cs}_8\text{InO}_4$, wobei das Verhältnis von Rb : Cs in den Reaktionsmischungen jeweils nahe 1 : 1 lag. Die Ermittlung der Homogenitätsgebiete ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Der Austausch der M-Kationen ist in großem Umfang möglich. Hierbei sind auch außergewöhnliche Orthometallat-Anionen zu beobachten. Das in Cs_9ScO_4 enthaltene Anion $(\text{ScO}_4)^{5-}$ ist das erste Beispiel eines Oxoscandats mit tetraedrischer Koordination des Scandiumatoms durch Sauerstoff. Sowohl reine Verbindungen Cs_9MO_4 mit M-Atomen sehr unterschiedlicher Größe als auch Substitutionsmischkristalle, in denen zwei verschiedene M-Atome statistisch einander vertreten, sind beobachtet worden. Dabei sind sowohl Substitutionen von M-Elementen mit stark differierenden (Al/In) und ähnlichen (Sc/In) Ionenradien beobachtbar.

Bei einem Vergleich der Gitterkonstanten aller A_9MO_4 -Verbindungen zeigt sich, dass eine Vergrößerung des Kationenradius r_M kaum Auswirkungen auf die Größe des a -, aber deutlichen Einfluss auf den c -Gitterparameter hat. Abbildung 4 ist zu entnehmen, dass dieser linear mit r_M zunimmt. Der gefundene lineare Zusammenhang ermöglicht es, durch Extrapolation Shannon-Radien für In^{3+} und Sc^{3+} in tetraedrischer Koordination anzugeben: $r_{\text{Shannon}}^{\text{IV}}(\text{In}^{3+}) \approx 59 \text{ pm}$ und $r_{\text{Shannon}}^{\text{IV}}(\text{In}^{3+}) \approx 70 \text{ pm}$. Den gegenteiligen Effekt hat der partielle Ersatz des Caesiumatoms Cs(4) durch Rubidium. Die Werte für c in $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{Cs}_8\text{GaO}_4$ ($x = 0.52$) und in $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{Cs}_8\text{InO}_4$ ($x = 0.87$) sind nur geringfügig kleiner als in den entsprechenden reinen Caesiumverbindungen, wohingegen a signifikant verringert ist. Dies zeigt, dass in diesem Strukturtyp geometrische Veränderungen der Packung durch zwei unabhängige Anpassungen ausgeglichen werden können. Die Abmessungen der Alkalimetall-Teilstruktur bestimmen die Ausdehnung der ab -Ebene, während die Größe des $(\text{MO}_4)^{5-}$ -Anions den c -Gitterparameter definiert.

Abbildung 4. Einfluss der Substitution von A- und M-Kationen in den Suboxometallaten A_9MO_4 auf die Gitterparameter. Während mit steigendem Radius von M a konstant bleibt und c linear zunimmt, hat der partielle Ersatz von Cs durch Rb eine Verkleinerung von a , aber fast keine Veränderung von c zur Folge. Shannon-Radien für In^{3+} und Sc^{3+} in tetraedrischer Sauerstoff-Koordination können durch Extrapolation erhalten werden (kursiv).

Die Verbindungen A_9AlO_4 , A_9GaO_4 , A_9InO_4 , A_9ScO_4 und diejenigen mit Mischbesetzung der M-Atome können als thermodynamisch stabile Phasen angesehen werden. Für Cs_9InO_4 wurde kongruentes Schmelzverhalten bei 224(3) °C beobachtet [2], siehe Abbildung 6. Cs_9FeO_4 hingegen stellt ein thermodynamisch instabiles System dar. Die Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) wurde bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten beobachtet. In Differenzthermoanalysen (siehe Abbildung 6) zeigten Cs_9FeO_4 -Proben beim erstmaligen Erhitzen einen exothermen Effekt bei 190(3) °C, der sowohl beim Abkühlen als auch bei wiederholtem Erwärmen nicht wieder beobachtet wurde. Diesem Effekt kommt die irreversible Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) zu. Proben, die nach den DTA-Experimenten pulverdiffraktometrisch und mit EDX untersucht wurden, bestanden aus einem Gemenge verschiedener Caesiumoxoferrate, von welchen bislang nur $Cs_6Fe_2O_5$ [8] und Cs_4FeO_3 [5] bekannt sind. Temperaturabhängige pulverdiffraktometrische Aufnahmen nach der modifizierten Guinier-Technik [6] zeigen ebenfalls die irreversible Zersetzung von Cs_9FeO_4 bei 197(6) °C zu größtenteils unbekannten Caesiumoxoferraten (Abbildung 5).

Abbildung 5. Oben: Temperaturabhängige Guinier-Aufnahmen von Cs_9FeO_4 (Cu-K α 1-Strahlung, Aufheizrate 5.7 °C/h). Die integrierten Linienprofile sind für Raumtemperatur und für 220 °C eingezeichnet. Bei 197(6) °C verschwindet das Beugungsdiagramm von Cs_9FeO_4 und ein Beugungsdiagramm, das von einem Gemenge verschiedener Caesiumoxoferrate stammt, bleibt beim Abkühlen erhalten. Cs_4FeO_3 ist das einzige bekannte Oxoferrat, das identifiziert werden konnte. Unten: Gemessenes und berechnetes Pulverdiagramm (Raumtemperatur, gemessen in Mo-K α 1-Strahlung, zur Auswertung umgerechnet auf Cu-K α 1-Strahlung) einer Probe Cs_9FeO_4 . Der Untergrund ist durch Beimischung von Glaspulver verfälscht.

Abbildung 6. Aufheizkurven der DTA-Messungen von Cs_9InO_4 (oben) und Cs_9FeO_4 (unten).

Das Vorliegen von Fe(III) in Cs_9FeO_4 wird anhand der geometrischen Details des $(\text{FeO}_4)^{5-}$ -Anions deutlich: die Fe–O-Bindungslängen (190(2) pm) sind sowohl in Einklang mit der Summe der Shannon-Radien (189 pm, [9]) als auch mit den in Orthoferraten(III) beobachteten Bindungslängen (α - Cs_5FeO_4 : 188.3 - 191.3 pm, β - Cs_5FeO_4 : 188.9 - 190.4 pm [7]).

Die hohe Flexibilität des A_9MO_4 -Strukturtyps bietet die Möglichkeit, unterschiedliche M-Kationen, deren Ionenradius über einen weiten Bereich streuen kann, einzubauen. Selbst ungewöhnliche $(\text{MO}_4)^{5-}$ -Anionen, wie anhand der Verbindung Cs_9ScO_4 gezeigt werden konnte, lassen sich stabilisieren. Ausgehend von dieser Beobachtung und der Möglichkeit, selbst thermodynamisch instabile Systeme wie Cs_9FeO_4 durch Wahl geeigneter

1
2
3 Synthesebedingungen zu realisieren, sind noch weitere Vertreter dieses Strukturtyps zu
4 erwarten. Zukünftige Untersuchungen sollen zeigen, ob derartige Suboxometallate nicht nur
5 mit dreiwertigen M-Kationen, sondern auch mit zwei-, vier- oder höherwertigen existieren.
6
7 Von dem hier beschriebenen A_9MO_4 -Typ abweichende Strukturen sind dann zu erwarten.
8
9 Ausgehend von Verbindungen dieses Typs sind, wie die in der Bildung von Cs_4FeO_3 endende
10 Thermolyse von Cs_9FeO_4 gezeigt hat, neue Oxometallate zugänglich, sodass auch hier in
11
12 Zukunft eine Vielzahl neuer Strukturen zu erwarten ist.
13
14
15
16

17 Danksagung

18 Wir danken Herrn R. Eger für Differenzthermoanalysen, Frau C. Kamella für EDX-Analysen
19 und Herrn W. Hölle für temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie.
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Literatur

- [1] a) A. Simon, *Struct. Bonding* **1979**, 36, 81; b) P. E. Rauch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1505; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 1519; c) G. J. Snyder, A. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1996; d) V. Smetana, B. Babyzhetsky, G. V. Vajenine, A. Simon, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10786; e) P. Höhn, G. Auffermann, R. Ramlau, H. Rosner, W. Schnelle, R. Kniep, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6681.
- [2] C. Hoch, J. Bender, A. Simon, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2541; C. Hoch, J. Bender, A. Simon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 2415.
- [3] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 2nd ed., Vol. 1, F. Enke, Stuttgart **1962**, p. 978.
- [4] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 395, 301.
- [5] C. Hoch, J. Bender, A. Wohlfarth, in Vorbereitung.
- [6] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **1970**, 5, 11.
- [7] a) M. G. Barker, P. G. Gadd, M. J. Begley, *J. Chem. Soc.* **1981**, 1981, 379; b) D. Fink, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 414, 193; c) M. Lulei, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 210; d) G. Frisch, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 507.
- [8] H.-P. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 619, 193.
- [9] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 925.
- [10] R. Rieck, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1974**, 61, 126.
- [11] a) X-Area V. 1.39 **2006**, Stoe & Cie., Darmstadt; b) X-SHAPE V. 2.07 **2005**, Stoe & Cie., Darmstadt; c) X-RED V. 1.31 **2005**, Stoe & Cie., Darmstadt; d) G. M. Sheldrick, SHELXS97 und SHELXL97 **1997**, Universität Göttingen; e) M. Gelato, E. Parthé, *J. Appl. Cryst.* **1987**, 20, 139.