

Zn₄Fe^{II}₅(PO₄)₆·4H₂O: Eine reduzierte und „aufgefüllte“ Variante der Zn₂(Zn_{1-x}Fe_x)Fe^{III}(PO₄)₃·2H₂O-Struktur

Zn₄Fe^{II}₅(PO₄)₆·4H₂O: A Reduced and „Filled“ Variant of the Zn₂(Zn_{1-x}Fe_x)Fe^{III}(PO₄)₃·2H₂O Structure

Roswitha Schmidt** und Rüdiger Kniep*

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule, Hochschulstraße 10, D-W-6100 Darmstadt

Herrn Prof. Friedrich Liebau zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **47b**, 445–448 (1992); eingegangen am 23. September 1991

Orthophosphate of Zn/Fe^{II}, Isotypic Relation, Preparation, Crystal Structure

Single crystals of Zn₄Fe^{II}₅(PO₄)₆·4H₂O were grown by hydrothermal treatment of phosphophyllite (Zn₂Fe(PO₄)₂·4H₂O) in H₂O at 180 °C. The crystal structure (tricl., P $\bar{1}$; $a = 651.6(4)$ pm, $b = 902.7(4)$ pm, $c = 995.4(4)$ pm, $\alpha = 69.01(5)^\circ$, $\beta = 78.19(5)^\circ$, $\gamma = 75.33(5)^\circ$; $Z = 1$) can be derived from the Zn₂(Zn_{1-x}Fe_x)Fe^{III}(PO₄)₃·2H₂O structure by reduction of Fe^{III} to Fe^{II} and by filling a „structure hole“ with an additional Fe^{II}.

Die hydrothermale Behandlung von Phosphophyllit (Zn₂Fe(PO₄)₂·4H₂O) [1, 2] führt unter geeigneten Bedingungen (1 M H₃PO₄; Volumenverhältnis Feststoff/Lösung = 1:10; T = 160 °C; Reaktionsdauer: 3 Wochen) zur Bildung der erst kürzlich beschriebenen gemischtvalenten Verbindung Zn₂(Zn_{1-x}Fe_x)Fe^{III}(PO₄)₃·2H₂O [3], deren Farbe in Abhängigkeit vom Fe^{II}-Gehalt auf der Substitutionsposition zwischen „hellem Amethyst“ und „dunklem Rauchquarz“ variiert. Die Kristallstruktur [3] enthält sechsgliedrige Ketten aus über gemeinsame Kanten verknüpften Kationenkoordinationspolyedern (Oktaeder um Fe^{III} und (Zn_{1-x}Fe_x); trigonale Bipyramiden um Zn), die über gemeinsame Ecken mit Zn(O_p)₄-Koordinations-tetraedern zu in Richtung [100] verlaufenden, unendlich ausgedehnten Strängen verbunden werden (Abb. 1). Der dreidimensionale Strukturverband resultiert durch Verknüpfung der Polyederstränge über gemeinsame O_p-Ecken von PO₄-Tetraedern.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Kniep.
** Teil der laufenden Dissertation an der TH Darmstadt.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0932-0776/92/0300-0445/\$01.00/0

Über Mößbauer-Spektren und Strukturbestimmungen an der gemischtvalenten Phase haben wir bereits zeigen können [3], daß der x -Parameter der Substitutionsposition (Zn_{1-x}Fe_x) für alle Werte $0 \leq x \leq 1$ zu realisieren ist. Bei diesen Untersuchungen wurden auch die hydrothermalen Bildungsbedingungen systematisch verändert. Die hydrothermale Behandlung von Phosphophyllit in Wasser (Volumenverhältnis Feststoff:Lösung = 1:10; T = 180 °C; Reaktionsdauer: 3 Wochen) führte dabei zu einer kristallinen Phase (farblösliche Prismen), deren Gitterkonstanten und Raumgruppe mit Isotypie zur gemischtvalenten Verbindung zu vereinbaren waren. Die im Vergleich zu einem Einkristall mit $x = 0,5$ für die Substitutionslage (Zn_{1-x}Fe_x) festzustellende Änderung der Gitterkonstanten (Tab. I) wurde zunächst allein auf einen veränderten x -Parameter zurückgeführt. Die Kristallstrukturanalyse (s. Experimentelles) ergab jedoch, daß nicht nur eine Änderung des x -Parameters auf $x = 1$ vorlag, sondern daß zusätzlich auch die in der Kristallstruktur der gemischtvalenten Verbindung bestehende „Strukturücke“ zwischen den in [010]-Richtung benachbarten sechsgliedrigen Ketten aus Koordinationspolyedern durch eine weitere Fe-Position besetzt war. Das damit zusätzlich gebildete Fe-Koordinationsoktaeder verknüpft über gemeinsame O_p···O_w-Kanten (p = PO₄; w = H₂O) die benachbarten Stränge aus Koordinationspolyedern zu unendlich ausgedehnten Schichten. Im Gegensatz zur gemischtvalenten Phase sind die Fe^{III}-Zentren der Koordinationsoktaeder an den Rändern der ursprünglichen Polyederstränge nun zu Fe^{II} reduziert und die Verknüpfung der Polyederstränge zu Schichten erfolgt über eine Kombination aus drei kantenverknüpften Fe^{II}-Koordinationsoktaedern (Abb. 2). Die neue Phase ist also eine reine Fe^{II}-Verbindung mit der Summenformel Zn₄Fe₅(PO₄)₆·4H₂O. Die in Tab. I angegebenen strukturrepräsentierende Summenformeln sowie auch ein Vergleich der in den Abb. 1 und 2 dargestellten Strukturen verdeutlichen, daß hier ein Grenzfall von Isotypie vorliegt, wobei eine Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} mit der Besetzung von „Zwischengitterplätzen“ einhergeht. Hinweise auf mögliche Mischkristallbildung zwischen beiden Phasen liegen allerdings noch nicht vor.

Die Beschreibung der Verbindung als reine Fe^{II}-Phase bedingt strukturell eine Verknüpfung der drei benachbarten Fe-Koordinationsoktaeder über gemeinsame O_(H₂O)···O_(p)-Kanten. Da die Wasserstoffpositionen im Rahmen der Kristallstrukturanalyse jedoch nicht bestimmt werden konnten (s. Experimentelles) wäre auch die Mög-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

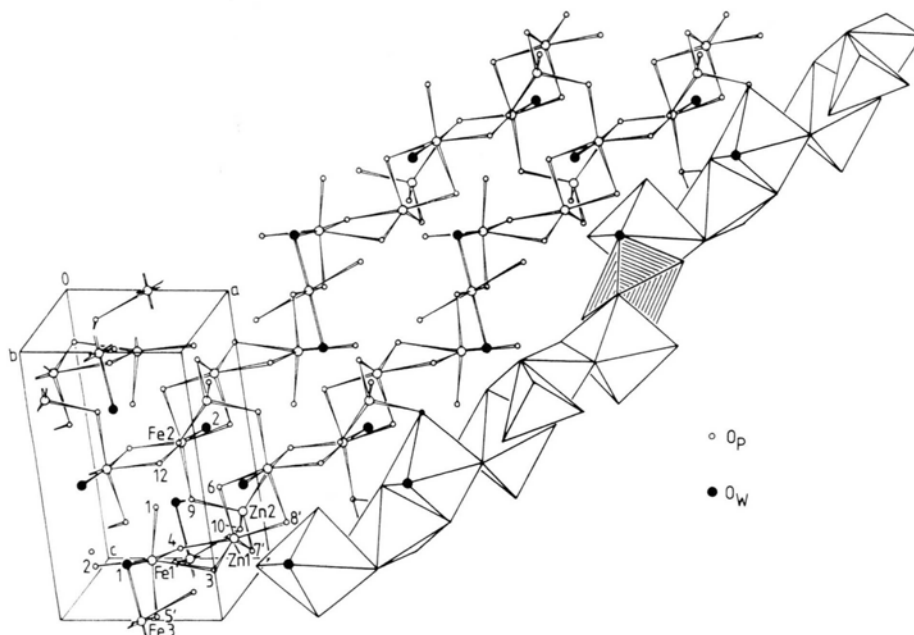


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Zn}_4\text{Fe}^{\text{II}}_5(\text{PO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Koordinationspolyeder um die Metallkationen (Polyederverknüpfung; rechts) hervorgehoben. Der wesentliche strukturelle Unterschied zu $\text{Zn}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 1) besteht in dem durch Schraffur gekennzeichneten Fe^{II} -Koordinationsoktaeder.

Experimentelles

Drehkristall- und Weißbergtaufnahmen (CuK_α -Strahlung) eines farblos-durchscheinenden, prismatischen Einkristalls von $\text{Zn}_4\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zeigten das Vorliegen eines Gitters mit trikliner Symmetrie. Die Gitterkonstanten (Tab. I) wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator) aus den Winkelwerten von 25 ausgewählten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Zur Strukturbestimmung (Raumtemperatur) wurden die Intensitäten von 3063 Reflexen im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ (ω - 2θ -scan) vermessen; nach dem Signifikanzkriterium ($F^2 \geq 2\sigma(F^2)$) verblieben 3055 symmetrieunabhängige Meßwerte. Als Startwerte zur Phasierung wurden die Atomparameter der Kristallstruktur von $\text{Zn}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3] verwendet. Anschließende Fouriersynthesen zeigten ein zusätzliches Maximum, welches einem weiteren Fe-Atom entsprach (Fe3 in Tab. II); die Höhe des Maximums der zunächst als Substitutionsposition behandelten Lage ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x$; $x = 0,5$) war ebenfalls mit einer vollständigen Besetzung durch Eisen vereinbar (Fe2 in Tab. II). Die abschließende

Tab. II. $\text{Zn}_4\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter*. \bar{U}_{eq} (pm^2) ist definiert für $(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda)$; Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x/a	y/b	z/c	\bar{U}_{eq}
Zn 1	0,9830(1)	0,5062(1)	0,8076(1)	104(6)
Zn 2	0,9380(1)	0,1651(1)	0,7845(1)	93(6)
Fe 1	0,5329(2)	0,7481(1)	0,8327(1)	75(6)
Fe 2	0,7030(2)	0,3859(1)	0,4770(1)	72(6)
Fe 3	0,5000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	75(10)
P 1	0,9900(3)	0,7990(2)	0,9226(2)	65(12)
P 2	0,5231(3)	0,3907(2)	0,8159(2)	64(12)
P 3	0,7675(3)	0,7177(2)	0,5237(2)	69(12)
Op 1	0,6363(9)	0,8189(7)	0,6173(6)	164(42)
Op 2	0,2049(9)	0,8190(7)	0,8371(6)	132(40)
Op 3	0,8872(8)	0,6871(7)	0,8811(7)	143(42)
Op 4	0,6296(8)	0,5083(6)	0,8448(6)	105(37)
Op 5	0,5073(8)	0,7528(6)	0,0432(5)	82(35)
Op 6	0,9687(8)	0,6061(6)	0,5919(5)	81(35)
Op 7	0,0010(8)	0,2716(6)	0,9099(5)	107(38)
Op 8	0,6859(8)	0,5177(6)	0,2478(6)	117(38)
Op 9	0,6770(8)	0,3108(6)	0,7065(5)	101(37)
Op 10	0,8366(8)	0,9674(6)	0,8984(6)	116(39)
Op 11	0,1581(9)	0,1642(6)	0,6258(6)	125(38)
Op 12	0,6268(8)	0,6171(6)	0,5010(6)	121(39)
O _w 1	0,4767(9)	0,0269(7)	0,7818(6)	145(41)
O _w 2	0,7766(12)	0,1356(8)	0,4813(9)	325(63)

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55916, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Strukturverfeinerung [5] in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ einschließlich einer empirischen Absorptionskorrektur [6] ($\mu(\text{MoK}\alpha) = 92,2 \text{ cm}^{-1}$) konvergierte bei $R = 0,060$ (196 freie Parameter). Differenzfouriersynthesen in diesem Stadium waren konturlos, so daß auf Versuche zur Bestimmung der Wasserstoffpositionen verzichtet

wurde. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind in Tab. II aufgeführt.

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie und der Henkel KGaA für die Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] J. O. Nriagu und P. B. Moore (Herausg.): Phosphate Minerals, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1984).
- [2] R. J. Hill, Am. Mineral. **62**, 812 (1977).
- [3] R. Schmidt, B. Eisenmann, R. Kniep, J. Enslin, P. Gütlich und R. Seidel, Z. Naturforsch. **45b**, 1255 (1990).
- [4] R. Schmidt, R. Kniep und F. J. Berry, in Vorbereitung.
- [5] SHELX-76: G. M. Sheldrick, SHELX-76, Univ. Cambridge, Cambridge (England) (1976), unveröffentlicht.
- [6] DIFABS: An Empirical Method for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects. N. Walker and D. Stuart, Acta Crystallogr. **A39**, 158 (1983).