$\text{Zn}_4\text{Fe}^{\text{II}}_5(\text{PO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Eine reduzierte und „aufgefüllte“ Variante der $\text{Zn}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Struktur

$\text{Zn}_4\text{Fe}^{\text{II}}_5(\text{PO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: A Reduced and „Filled“ Variant of the $\text{Zn}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{Zn}/\text{Fe}^{\text{II}}$, Isotypic Relation, Preparation, Crystal Structure

Single crystals of $\text{Zn}_4\text{Fe}^{\text{II}}_5(\text{PO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were grown by hydrothermal treatment of phosphophyllite ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) in H_2O at 180°C . The crystal structure (triclin., P1; $a = 651.6(4)$ 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 $\text{Zn}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [1, 2] führt unter geeigneten Bedingungen (1 M H_3PO_4 ; Volumenverhältnis Feststoff/Lösung = 1:10; $T = 160^\circ\text{C}$; Reaktionsdauer: 3 Wochen) zur Bildung der erst kürzlich beschriebenen gemischtvalenten Verbindung $\text{Zn}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3], 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 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)$; trigonale Bipyramiden um Zn), die über gemeinsame Ecken mit $\text{Zn}(\text{O}_p)_4$ -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 PO_4 -Tetraedern.

Über Mößbauer-Spektren und Strukturbestimmungen an der gemischtvalenten Phase haben wir bereits zeigen können [3], daß der x -Parameter der Substitutionsposition $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)$ 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; $T = 180^\circ\text{C}$; Reaktionsdauer: 3 Wochen) führte dabei zu einer kristallinen Phase (farblos-durchscheinende 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 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)$ 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 „Struktur-lücke“ 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 $\text{O}_p \cdots \text{O}_w$ -Kanten ($p = \text{PO}_4$; $w = \text{H}_2\text{O}$) 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 $\text{Zn}_4\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die in Tab. I angegebenen strukturepräsentierende 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 $\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})} \cdots \text{O}_{(p)}$ -Kanten. Da die Wasserstoffpositionen im Rahmen der Kristallstrukturanalyse jedoch nicht bestimmt werden konnten (s. Experimentelles) wäre auch die Mög-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Kniep.

** Teil der laufenden Dissertation an der TH Darmstadt.

Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Zn}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Koordinationspolyeder um die Metall-Kationen (Polyederverknüpfung; rechts) hervorgehoben.

Tab. I. $\text{Zn}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3] und $\text{Zn}_4\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Gegenüberstellung der kristallographischen Daten (Isotypiebeziehung) und strukturrepräsentierende Summenformeln mit Angabe der Koordinationszahlen der Metallionen (hochgestellte eckige Klammern).

	i. $\text{Zn}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ii. $\text{Zn}_4\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)$	$x = 0,5$	—
Gitterkonst. [pm]		
a	641,5(4)	651,6(4)
b	914,4(4)	902,7(4)
c	983,4(4)	995,4(4)
[°]		
α	70,79(5)	69,01(5)
β	78,32(5)	78,19(5)
γ	73,69(5)	75,33(5)
Vol. d. Elementarzelle [pm ³]	$518,92 \cdot 10^6$	$524,58 \cdot 10^6$
Dichte (röntgenogr.) [g/cm ³]	3,61	3,89
Zahl der Formeleinheiten	2	1
Strukturrepräsentierende Summenformel	Doppelte Formeleinheit; $x = 1$ i. $\text{Zn}^{[4]}_2\text{Zn}^{[5]}_2\text{Fe}^{\text{II}[6]}_2\{\text{Fe}^{\text{III}[6]}_2\square^{[6]}\}(\text{PO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ii. $\text{Zn}^{[4]}_2\text{Zn}^{[5]}_2\text{Fe}^{\text{II}[6]}_2\{\text{Fe}^{\text{III}[6]}_2\text{Fe}^{\text{II}[6]}\}(\text{PO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	

lichkeit der Verknüpfung über gemeinsame $\text{O}_{(\text{OH})} \cdots \text{O}_{(\text{p})}$ -Kanten gegeben, so daß eine gemischtvalente $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Verbindung vorliegen würde. Beide Fälle genügen der Elektroneutralität und lassen sich schematisch wie folgt angeben:

Zum Vergleich der entsprechende Ausschnitt aus 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]:

Die Bindungslängen $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ (i., ii.) liegen mit 213,0(4) pm in einer Größenordnung, wie sie auch in Phosphophyllit [1, 2] (211,9(2)–214,1(2) pm) gefunden wird. Der Abstand $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}$ (i., ii.) von 232,9(4) pm ist ebenfalls nur mit einem H_2O -Molekül als verbrückendem Liganden vereinbar. Gleichzeitig führt auch die relative Länge dieser Bindung zu einer Zuordnung von Fe^{II} auf die Fe 1-Lage (i.); die Bindung $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ (iii.) ist mit 205,1(4) pm dagegen deutlich kürzer. Das Vorliegen einer reinen Fe^{II} -Verbindung wird zudem durch erste Mößbauer-Untersuchungen an $\text{Zn}_4\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bestätigt [4].

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 Weissenbergaufnahmen (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*. $\bar{U}_{\text{eq}}$ (pm^2) ist definiert für $(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda)$; Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x/a	y/b	z/c	$\bar{U}_{\text{eq}}$
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. Ensling, P. Gülich 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).