

KRISTALLSTRUKTUR UND ^{57}Fe MÖSSBAUER-SPEKTRUM EINES NEUEN
GEMISCHT-VALENTEN EISENPHOSPHATES $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$

G. J. Redhammer^{1, 2}, G. Roth², G. Amthauer¹, W. Lottermoser¹ & G. Tippelt¹

¹Institut für Mineralogie
Universität Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Austria

²Institut für Kristallographie
RWTH Aachen, Jägerstrasse 17/19, D-52056 Aachen, Germany

Substanzen, die Eisen sowohl in der 2-wertigen als auch in der 3-wertigen Form enthalten, sind von Interesse, da diese – das Vorhandensein von unendlichen, zumindest über Kanten verknüpfte strukturelle Baueinheiten (Ketten) vorausgesetzt – bei höheren Temperaturen interessante elektronische Eigenschaften ("electron hopping") zeigen können. Eine solche Substanz ist das Mineral Lipscombit, nominell $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, das möglicherweise eine leicht oxidierte Hochtemperaturform des Phosphat-Mineral Barbosalit $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ darstellt [1].

Bei der hydrothermalen Behandlung von synthetischem, feinkörnigem Pulver von Barbosalit entstanden bei einer Temperatur von 723 K und einem Druck von 0.4 GPa große, schwarze Kristalle mit einer Länge von bis zu 1 mm (Abbildung 1). Dieses Material wurde mit ^{57}Fe Mößbauer-Spektroskopie und Röntgenbeugung am Einkristall näher charakterisiert.

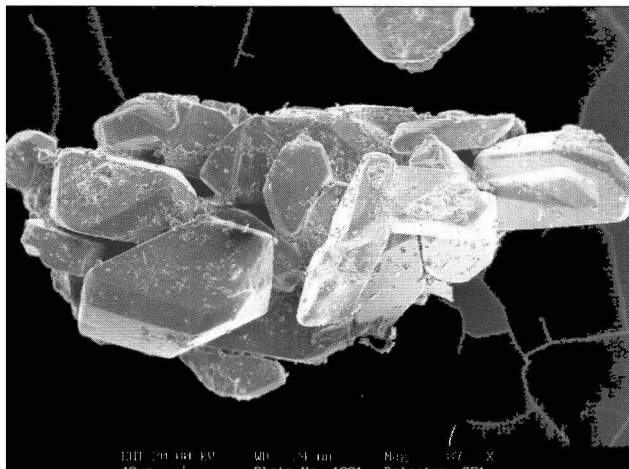


Abbildung 1
Raster-Elektronenmikroskopisches Bild der Substanz $\text{Na}_{0,18}\text{Fe}_{6,91}(\text{PO}_4)_7$, hergestellt unter hydrothermalen Bedingungen bei 723 K und 0.4 GPa.

Die Substanz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1, Gitterparameter $a = 6.3944(9) \text{ \AA}$, $b = 7.9562(11) \text{ \AA}$, $c = 9.3643(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 105.13(1)^\circ$, $\beta = 108.35(1)^\circ$, $\gamma = 101.63(1)^\circ$, $Z = 1$. Im Zuge der Strukturlösung mit direkten Methoden ergab sich die generelle chemische Zusammensetzung mit $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$. Eine Restelektronendichte von 5.3 e \AA^{-3} auf der speziellen Position $0, 1/2, 1/2$ wurde Natrium zugeordnet, das im Ausgangsmaterial für die Synthese in geringen Mengen als Verunreinigung in der Form $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)$ vorlag.

Das Vorhandensein von Na in der Struktur wurde mit EDX-Analyse bestätigt. Die Na-Position ist nur zu etwa 1/5 besetzt. Die Zusammensetzung des untersuchten Materials ergibt sich demnach mit $\text{Na}_{0,18}\text{Fe}_{6,91}(\text{PO}_4)_7$. Der Ladungsausgleich erfolgt über ein geringes Defizit an Fe auf den Eisenpositionen. Die Verifizierung der Zusammensetzung erfolgt noch über eine Mikrosonden-Analyse.

Die Struktur zeigt insgesamt 4 verschiedene Eisenplätze, drei verschiedene Phosphor- und 12 verschiedene Sauerstoff-Positionen. Bindungswalenz-Rechnungen weisen darauf hin, dass eine Ladungsordnung vorliegt und zwei der Positionen ausschließlich mit Fe^{2+} , die beiden anderen mit Fe^{3+} besetzt sind. Die Position Fe1 liegt genau im Zentrum der Elementarzelle, ist oktaedrisch von Sauerstoff-Atomen koordiniert und wird von Fe^{2+} besetzt. Diese Position zeigt mit 2.179(1) Å auch den größten mittleren Fe-O Bindungsabstand aller Fe-Polyeder. Alle Ecken des Fe1-Oktaeders sind zugleich Ecken von PO_4 -Tetraedern. Vier Ecken des Fe1-Oktaeders sind zudem mit weiteren Fe-Polyedern verknüpft. Die Positionen Fe2 und Fe4 sind mit Fe^{3+} besetzt, das in beiden Fällen oktaedrisch koordiniert ist. Die mittleren Fe-O Bindungslängen betragen 2.029(1) Å bzw. 2.047(1) Å. Eine etwas ungewöhnliche Koordination zeigt die Fe3 Position. Sie ist mit Fe^{2+} besetzt und wird von nur 5 Sauerstoff-Atomen umgeben. Die mittlere Bindungslänge Fe3-O beträgt 2.081(1) Å. Die Koordinationspolyeder der Fe2, Fe3 und Fe4 Positionen bilden, jeweils über eine gemeinsame Kante verknüpft, unendliche, stark abgelenkte Ketten, die parallel zur kristallographischen [1 0 1] Richtung verlaufen. Die Abfolge in einer Kette ist Fe3-Fe2-Fe2-Fe3-Fe4-Fe4-Fe3-... Dadurch ergibt sich in einer Kette eine Sequenz: Fe^{2+} - Fe^{3+} - Fe^{3+} - Fe^{2+} - Fe^{3+} - Fe^{3+} - Fe^{2+} -... Insgesamt vier derartige, über den Fe1O_6 -Oktaeder miteinander über Ecken verknüpfte Ketten durchlaufen eine Elementarzelle. Die Phosphat-Tetraeder liegen als voneinander isolierte Einheiten in der Struktur vor.

Das ^{57}Fe Mößbauer-Spektrum der Substanz zeigt bei 298 K die Existenz von 4 verschiedenen Subspektren, die den 4 vorhandenen Fe-Plätzen zugeordnet werden können. Die aus dem Spektrum erhaltenen relativen Flächenanteile weisen - ebenso wie die Einkristalldaten - darauf hin, dass die Fe1-Position (Fe^{2+}) vollständig besetzt ist, während die drei übrigen Plätze ein geringes Fe-Defizit aufweisen (bis zu 0.02 Atome pro Formeleinheit). Die Zuordnung der beiden Fe^{2+} -Dubletten zu den kristallographischen Plätzen gestaltet sich als sehr einfach, da diese ein 2:1 Verhältnis aufweisen, das sich auch im Mößbauer-Spektrum wiederfinden lässt. Auffällig beim oktaedrisch koordinierten Fe^{2+} auf der Fe3-Position ist die relativ hohe Isomerieverschiebung von 1.293(4) mm/s, jene auf dem 5-fach koordinierten Fe1-Platz beträgt 1.153(8) mm/s. Die Zuordnung der beiden Fe^{3+} -Dubletten erfolgt nach dem Grad der Verzerrung der Oktaeder, da diese im Fall des $3d^5$ Kations Fe^{3+} direkt mit der Größe der Quadrupolaufspaltung korreliert.

[1] KRAL, E. (1992): Dissertation, Universität Salzburg.