

Die Kristallstruktur von β -Pentakalium- $[\mu_3$ -oxo-hexa- μ -sulfato-triaquatrisen(III)]-Heptahydrat – eine monokline Modifikation des Mausschen Salzes

VON KURT MEREITER

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien, Dr Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien, Österreich

UND HORST VÖLLENKLE

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie der Technischen Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen am 23. März 1977; angenommen am 10. August 1977)

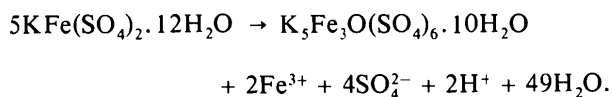
β -K₅Fe₃O(SO₄)₆·10H₂O crystallizes in space group $P2_1/c$, $a = 9.491$, $b = 18.474$, $c = 18.109$ Å, $\beta = 92.38^\circ$, $Z = 4$. X-ray data were collected with a four-circle diffractometer. The structure was solved by direct methods and was refined by least squares to a conventional $R = 0.035$ with 3954 observed reflexions. The crystal structure contains [Fe₃O(SO₄)₆(H₂O)₃]⁵⁻ units which are linked by K⁺ ions and water molecules, six of which lie in large channels. Average bond lengths are S–O = 1.470, Fe–O = 2.007 Å for all types of O and 1.923 Å for oxo-O coordinated by three Fe.

Einleitung

Unter der Bezeichnung 'Metavoltin' wurden in der Literatur mehrere, zum Teil mineralisch vorkommende basische Alkaliisen(III)-sulfathydrate beschrieben (vergleiche dazu Scordari, Vurro & Menchetti, 1975). Unlängst wurde in zwei von ihnen der dreikernige Komplex [Fe₃O(SO₄)₆(H₂O)₃]⁵⁻ nachgewiesen, und zwar im Mausschen Salz (' α -Metavoltin') K₅Fe₃O(SO₄)₆·10H₂O (Giacovazzo, Scordari & Menchetti, 1975), und im Mineral Metavoltin, K₂Na₆Fe²⁺Fe³⁺O₂(SO₄)₁₂·18H₂O (Giacovazzo, Scordari, Todisco & Menchetti, 1976). Zwei weitere hierher gehörende Phasen, eine optisch und analytisch gut charakterisierte Phase (Scharizer, 1927) sowie eine röntgenographisch charakterisierte Phase (Gossner, 1936), die beide als ' β -Metavoltin' bezeichnet wurden, versuchten Scordari, Vurro & Menchetti (1975) herzustellen, hatten jedoch keinen Erfolg. Uns gelang es, eine Phase zu erhalten, die auf Grund der chemischen Zusammensetzung und der optischen Eigenschaften sehr wahrscheinlich identisch mit dem ' β -Metavoltin' Scharizers (1927) ist. Die von uns erhaltene Phase besitzt die gleiche chemische Zusammensetzung wie das hexagonale Maussche Salz, kristallisiert jedoch monoklin und wird in dieser Arbeit β -K₅Fe₃O(SO₄)₆·10H₂O bezeichnet. Um zu klären, ob darin die gleichen Komplexe vorliegen wie im Mausschen Salz und im Mineral Metavoltin, wurde eine Strukturbestimmung durchgeführt. Vorläufige Ergebnisse dieser Arbeit erschienen kürzlich (Mereiter & Völlenkles, 1976).

Experimentelles

β -K₅Fe₃O(SO₄)₆·10H₂O bildet sich bei der Zersetzung von Kaliumeisenaun, KFe(SO₄)₂·12H₂O. Dieser ist bei Raumtemperatur instabil (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 1932) und zerfällt in wenigen Tagen nach dem folgenden Reaktionsschema zu gelbbraunem Mausschen Salz und einer gelben Lösung:



Sehr langsames teilweises Entwässern derartiger Präparate (Raumtemperatur, Reaktionszeit mehrere Wochen und darüber) führt zur Bildung geringer Mengen von β -K₅Fe₃O(SO₄)₆·10H₂O in Form auffällender, rotbrauner Kriställchen und von anderen, nicht näher untersuchten Sulfaten. Nach diesem Verfahren konnten einmal aus 1 g Kaliumeisenaun 50 mg von relativ grossen, bis zu 0,3 mm messenden Kriställchen gewonnen werden. Der Kalium- und Eisengehalt der Kristalle wurde mit Hilfe der Atomabsorptionsanalyse zu 17,8 bzw. 14,6 Gew.-% bestimmt [theoretische Werte für K₅Fe₃O(SO₄)₆·10H₂O: K = 17,22%, Fe = 14,75%]; SO₄²⁻ und H₂O wurden qualitativ nachgewiesen. Im Gegensatz zum Mausschen Salz sind die Kristalle der β -Form an der Luft beständig und zeigen auch nach monatelanger Aufbewahrung keine Anzeichen von Dehydratisierung. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 angegeben.

Die Kristalle sind prismatisch ausgebildet; in Bezug auf die angegebene Elementarzelle weisen sie nach fallender Bedeutung geordnet die Formen $\{010\}$, $\{001\}$ und $\{100\}$ auf, gelegentlich auch $\{011\}$, und sind parallel (100) gerieft. Spaltbarkeit parallel (100) und schlechter parallel (001) ist zu beobachten. Unter dem Polarisationsmikroskop sind an vielen Kristallen dünne polysynthetische Zwillingslamellen parallel (100) zu erkennen. Die von Donnay & Donnay (1959) vorgeschlagenen Grössen zur Charakterisierung der Verz-

willingung lauten: Zwillingsene (100), quasinormale Richtung $[46,0,1]$, Zwillingschiefe $0,003^\circ$, Zwillingsindex 23.

Die optischen und morphologischen Merkmale der Kristalle stimmen zum grossen Teil mit Scharizers (1927) Angaben zu ' β -Metavoltin' überein. Keine Übereinstimmung besteht beim Kristallsystem und beim optischen Achsenwinkel. Dass Scharizer (1927) seinen Kristallen trikline Symmetrie zuschrieb, kann auf einer Fehldeutung morphologischer Beobachtungen beruhen. Er selbst gibt jedenfalls an, dass die optischen Eigenschaften seiner Kristalle eine Einreihung in das monokline System ($\beta = 92-94^\circ$) rechtfertigen würden. Die von Gossner (1936) untersuchte, ebenfalls als ' β -Metavoltin' bezeichnete Substanz stimmt auf Grund der veröffentlichten Daten (monoklin, pseudo-hexagonal, $a \simeq c = 9,4$, $b = 18,65 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ$) nicht mit $\beta\text{-K}_5\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ überein.

Zur Ermittlung der Reflexdaten diente ein Kristall mit den Abmessungen $0,18 \times 0,14 \times 0,23 \text{ mm}$. Dieser Kristall war nur leicht verzwillingt, und da der Anteil des zweiten Zwillingsindividuums nach Intensitätsmessungen nur 0,4% betrug, wurde die Beeinflussung

Tabelle 1. *Kristallographische Daten von*
 $\beta\text{-K}_5\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

| | |
|---|------------------------------------|
| Raumgruppe $P2_1/c$ | $n_\alpha = 1,544$ |
| $a = 9,491 (3) \text{ \AA}$ | $n_\beta = 1,554$ |
| $b = 18,474 (6)$ | $n_\gamma = 1,557$ |
| $c = 18,109 (6)$ | $2V_\alpha \sim 50^\circ (-)$ |
| $\beta = 92,38 (5)^\circ$ | $n_\alpha \parallel b$ |
| $V = 3172,4 \text{ \AA}^3$ | $n_\gamma \times a \sim 114^\circ$ |
| $Z = 4$ | $n_\alpha - \text{gelb}$ |
| $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 24,9 \text{ cm}^{-1}$ | $n_\beta - \text{rotbraun}$ |
| $D_m = 2,35 \text{ g cm}^{-3}$ | $n_\gamma - \text{rotbraun}$ |
| $D_x = 2,38$ | $r > v$ |

Tabelle 2. *Ortsparameter für* $\beta\text{-K}_5\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\times 10^5$ für K, Fe, S; $\times 10^4$ für O; $\times 10^3$ für H)

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
|-------|------------|-----------|-----------|-------|----------|----------|----------|
| K(1) | 54292 (13) | 15530 (7) | 24569 (7) | O(22) | 2719 (4) | 3266 (2) | 1990 (2) |
| K(2) | 63730 (15) | 22467 (7) | 3809 (8) | O(23) | 2119 (4) | 3101 (2) | 696 (2) |
| K(3) | 27069 (14) | 10196 (7) | 4945 (7) | O(24) | 3430 (5) | 2191 (2) | 1387 (2) |
| K(4) | 12321 (15) | 20390 (8) | 27225 (9) | O(25) | 5153 (3) | 4089 (2) | 2513 (2) |
| K(5) | 32772 (15) | 11218 (8) | 44202 (8) | O(26) | 1000 (4) | 4241 (2) | 2677 (2) |
| Fe(1) | 31502 (7) | 41637 (4) | 25680 (4) | O(27) | 7591 (4) | 4042 (2) | 4382 (2) |
| Fe(2) | 63302 (7) | 40832 (4) | 34178 (4) | O(28) | 7053 (4) | 3854 (2) | 605 (2) |
| Fe(3) | 59817 (7) | 39747 (4) | 15754 (4) | O(29) | 33 (6) | 688 (4) | 992 (3) |
| S(1) | 38938 (13) | 52069 (7) | 39218 (7) | O(30) | 9186 (7) | 2125 (3) | 773 (4) |
| S(2) | 39733 (13) | 29594 (7) | 38248 (7) | O(31) | 9814 (4) | 4050 (2) | 607 (3) |
| S(3) | 77980 (13) | 52338 (7) | 24094 (7) | O(32) | 9607 (6) | 5567 (3) | 865 (3) |
| S(4) | 81386 (12) | 29505 (7) | 24462 (7) | O(33) | 9283 (5) | 7310 (3) | 725 (3) |
| S(5) | 36347 (13) | 51355 (7) | 10713 (7) | O(34) | 9627 (4) | 8835 (2) | 670 (2) |
| S(6) | 31755 (13) | 29533 (7) | 12788 (7) | O(35) | 7819 (4) | 2085 (2) | 4299 (2) |
| O(1) | 3285 (4) | 5085 (2) | 3160 (2) | H(1) | 51 (7) | 458 (4) | 259 (4) |
| O(2) | 5077 (4) | 4688 (2) | 4052 (2) | H(2) | 59 (7) | 387 (4) | 249 (4) |
| O(3) | 2825 (4) | 5064 (2) | 4456 (2) | H(3) | 741 (7) | 436 (4) | 473 (4) |
| O(4) | 4414 (4) | 5941 (2) | 3977 (2) | H(4) | 855 (7) | 400 (4) | 431 (4) |
| O(5) | 3059 (4) | 3545 (2) | 3486 (2) | H(5) | 708 (7) | 422 (4) | 40 (4) |
| O(6) | 5477 (4) | 3170 (2) | 3754 (2) | H(6) | 818 (7) | 376 (4) | 61 (4) |
| O(7) | 3698 (4) | 2900 (2) | 4601 (2) | H(7) | -80 | 42 | 81 |
| O(8) | 3737 (4) | 2282 (2) | 3436 (2) | H(8) | 24 (7) | 50 (4) | 151 (4) |
| O(9) | 7305 (4) | 5007 (2) | 3149 (2) | H(9) | 923 (8) | 242 (4) | 120 (4) |
| O(10) | 7646 (4) | 4613 (2) | 1893 (2) | H(10) | 948 | 163 | 89 |
| O(11) | 9297 (4) | 5423 (2) | 2490 (2) | H(11) | 57 (8) | 373 (4) | 83 (4) |
| O(12) | 6989 (4) | 5852 (2) | 2148 (2) | H(12) | -1 (9) | 440 (4) | 73 (5) |
| O(13) | 7914 (4) | 3482 (2) | 3047 (2) | H(13) | 2 (9) | 579 (5) | 135 (4) |
| O(14) | 6980 (4) | 3045 (2) | 1866 (2) | H(14) | 990 (9) | 588 (5) | 55 (5) |
| O(15) | 9500 (4) | 3100 (2) | 2138 (2) | H(15) | 895 (7) | 735 (4) | 21 (4) |
| O(16) | 8067 (4) | 2217 (2) | 2720 (2) | H(16) | 22 (8) | 717 (4) | 71 (4) |
| O(17) | 5076 (4) | 4815 (2) | 1064 (2) | H(17) | 918 (8) | 902 (4) | 99 (4) |
| O(18) | 2849 (4) | 4779 (2) | 1659 (2) | H(18) | 947 (8) | 831 (4) | 72 (4) |
| O(19) | 2903 (4) | 5008 (2) | 365 (2) | H(19) | 787 (9) | 229 (4) | 388 (4) |
| O(20) | 3795 (4) | 5897 (2) | 1220 (2) | H(20) | 749 (9) | 171 (4) | 422 (5) |
| O(21) | 4503 (4) | 3320 (2) | 1080 (2) | | | | |

der Reflexintensitäten durch Koinzidenzen vernachlässigt. Die Bestimmung genauer Gitterkonstanten und die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Vierkreisdiffraktometer Philips PW1100 mit Mo K α Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator). Im Bereich $(\sin \theta)/\lambda = 0,05\text{--}0,60 \text{ \AA}^{-1}$ wurde ein vollständiger Datensatz (5580 symmetrieunabhängige Reflexe) mit $\theta/2\theta$ -Scan und 1° Scanweite gemessen. Drei Referenzreflexe, die in regelmässigen Abständen kontrolliert wurden, zeigten keine wesentlichen Intensitätsänderungen. 1620 Reflexe mit $I < 3\sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet gewertet [$\sigma^2(I) = S + (t_S/t_B)^2 B + (0,03S)^2$; $S = \text{Zählrate Scan}$, $B = \text{Zählrate Untergrund}$, $t_S/t_B = \text{Messzeitverhältnis}$]. Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert, jedoch nicht für Absorption ($\mu R_{\text{max}} = 0,29$). Die Umrechnung in F und $\sigma(F)$ erfolgte in üblicher Weise.

Strukturbestimmung

Die Struktur wurde mit dem Programmsystem MULTAN 74 (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974) unter Verwendung von 200 $E_{hkl} \geq 1,7$, $(\sin \theta)/\lambda \leq 0,45 \text{ \AA}^{-1}$, gelöst. Die E -Synthese, die mit dem besten von acht Phasensätzen berechnet wurde, zeigte die Lagen aller Kalium-, Eisen- und Schwefel-Atome. Die Lagen der 35 Sauerstoffatome wurden mittels E -Synthese, geometrischen Überlegungen und einer Differenz-Fouriersynthese bestimmt. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle 49 Atome konvergierte auf $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0,04$. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden durch Interpretation einer gewichteten Differenz-Fouriersynthese und durch kristallchemische Überlegungen ermittelt. Die Wasserstoffatome wurden mit konstanten isotropen Temperaturfaktoren [H(1) bis H(6) $B = 4 \text{ \AA}^2$, H(7) bis H(20) $B = 6 \text{ \AA}^2$] in die Strukturfaktorrechnung einbezogen ($R = 0,037$) und anschliessend bezüglich ihrer Ortsparameter zusammen mit allen Parametern der H₂O-Sauerstoffatome verfeinert (Methode der kleinsten Quadrate mit vollständiger Matrix). Die zwei Wasserstoffatome H(7) und H(10), die dabei auf offenbar falsche Lagen gerieten, wurden für die weiteren Rechnungen auf ihre plausiblen Ausgangslagen zurückgesetzt. In der abschliessenden Verfeinerung (Block-Diagonal-Matrix) wurden alle Parameter der Wasserstoffatome konstant gehalten und alle anderen Atomparameter noch einmal freigegeben. Mit 3954 Reflexen konvergierte die Verfeinerung auf $R = 0,035$ ($R_w = 0,040$) und $S = [\Sigma \omega(|F_o| - |F_c|)^2 / (3954 - 443)]^{1/2} = 1,2$ mit $\omega = 1/\sigma^2(F_o)$. Einschliesslich der 1620 Reflexe mit $I < 3\sigma(I)$ war $R = 0,047$. Die Atomformfaktoren für K, Fe, S, O und H wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte mit dem Programmsystem XRAY 72

Tabelle 3. *Interatomare Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) für β -K₃Fe₃O(SO₄)₆·10H₂O*

Der Symmetriekode ist in Tabelle 4 angegeben.

| (a) Koordinationspolyeder der Kaliumatome | | | | |
|---|-----------|---------------------------|---------------|----------|
| K(1)—O(4 ^{xl}) | 2,842 (5) | K(2)—O(4 ^{xl}) | 2,792 (5) | |
| —O(8) | 2,788 | —O(6 ^{vii}) | 3,129 | |
| —O(12 ^{xl}) | 2,755 | —O(7 ^{vii}) | 2,867 | |
| —O(16) | 2,810 | —O(14) | 3,099 | |
| —O(20 ^{xl}) | 2,759 | —O(21) | 2,978 | |
| —O(24) | 2,905 | —O(28) | 3,062 | |
| —O(1 ^{xl}) | 3,194 | —O(30) | 2,744 | |
| | | —O(35 ^{vii}) | 2,733 | |
| | | —O(27 ^{vii}) | 3,232 | |
| K(3)—O(3 ^{vii}) | 2,752 (5) | K(4)—O(8) | 2,696 (5) | |
| —O(4 ^{xl}) | 2,861 | —O(11 ^{xl}) | 3,050 | |
| —O(7 ^{vii}) | 2,759 | —O(12 ^{xl}) | 2,771 | |
| —O(9 ^{xl}) | 3,089 | —O(15 ⁱⁱ) | 2,742 | |
| —O(24) | 2,769 | —O(16 ⁱⁱ) | 3,022 | |
| —O(29) | 2,797 | —O(22) | 3,008 | |
| —O(34 ^v) | 3,006 | —O(33 ^{xl}) | 2,917 | |
| | | —O(24) | 3,271 | |
| K(5)—O(8) | 2,834 (5) | K(5)—O(20 ^{xl}) | 3,083 | |
| —O(12 ^{xl}) | 2,885 | —O(23 ^{vi}) | 2,970 | |
| —O(17 ^{xl}) | 3,025 | —O(32 ^{xl}) | 2,949 | |
| —O(19 ^{vi}) | 2,731 | —O(33 ^{xl}) | 3,277 | |
| (b) Koordinationsoktaeder der Eisenatome | | | | |
| | | | O—Fe—O-Winkel | |
| Fe(1)—O(25) | 1,913 (4) | O(25)—O(1) | 2,842 (5) | 92,7 (2) |
| —O(26) | 2,064 | —O(5) | 2,892 | 94,5 |
| —O(1) | 2,013 | —O(18) | 2,918 | 96,1 |
| —O(5) | 2,023 | —O(22) | 2,892 | 95,5 |
| —O(18) | 2,011 | O(26)—O(1) | 2,783 | 86,1 |
| —O(22) | 1,995 | —O(5) | 2,716 | 83,3 |
| Mittelwert | 2,003 | —O(18) | 2,782 | 86,1 |
| | | —O(22) | 2,762 | 85,7 |
| | | O(1)—O(5) | 2,917 | 92,6 |
| | | —O(18) | 2,790 | 87,8 |
| | | O(5)—O(22) | 2,764 | 86,9 |
| | | O(18)—O(22) | 2,862 | 91,2 |
| Fe(2)—O(25) | 1,945 (4) | O(25)—O(2) | 3,002 (5) | 98,3 (2) |
| —O(27) | 2,077 | —O(6) | 2,824 | 92,1 |
| —O(2) | 2,023 | —O(9) | 2,859 | 92,6 |
| —O(6) | 1,978 | —O(13) | 2,975 | 97,6 |
| —O(9) | 2,011 | O(27)—O(2) | 2,712 | 82,8 |
| —O(13) | 2,007 | —O(6) | 2,779 | 86,5 |
| Mittelwert | 2,007 | —O(9) | 2,862 | 88,9 |
| | | —O(13) | 2,660 | 81,3 |
| | | O(2)—O(6) | 2,883 | 92,2 |
| | | —O(9) | 2,789 | 87,5 |
| | | O(6)—O(13) | 2,751 | 87,3 |
| | | O(9)—O(13) | 2,883 | 91,7 |
| Fe(3)—O(25) | 1,912 (4) | O(25)—O(10) | 2,831 (5) | 91,6 (2) |
| —O(28) | 2,079 | —O(14) | 2,876 | 93,6 |
| —O(10) | 2,035 | —O(17) | 2,945 | 98,2 |
| —O(14) | 2,021 | —O(21) | 3,000 | 99,0 |
| —O(17) | 1,986 | O(28)—O(10) | 2,759 | 84,3 |
| —O(21) | 2,033 | —O(14) | 2,733 | 83,6 |
| Mittelwert | 2,011 | —O(17) | 2,737 | 84,6 |
| | | —O(21) | 2,783 | 85,2 |
| | | O(10)—O(14) | 2,965 | 94,0 |
| | | —O(17) | 2,835 | 89,7 |
| | | O(14)—O(21) | 2,744 | 85,2 |
| | | O(17)—O(21) | 2,816 | 89,0 |

Tabelle 3 (Fort.)

| (c) Sulfattetraeder | | | | O—S—O- Winkel |
|---------------------|-----------|-------------|-----------|------------------|
| S(1)—O(1) | 1,491 (4) | O(1)—O(2) | 2,412 (5) | 108,1 (2) |
| —O(2) | 1,488 | —O(3) | 2,406 | 109,5 |
| —O(3) | 1,455 | —O(4) | 2,390 | 108,9 |
| —O(4) | 1,446 | O(2)—O(3) | 2,392 | 108,7 |
| Mittelwert | 1,470 | —O(4) | 2,402 | 109,9 |
| | | O(3)—O(4) | 2,400 | 111,7 |
| S(2)—O(5) | 1,501 (4) | O(5)—O(6) | 2,427 (5) | 108,4 (2) |
| —O(6) | 1,490 | —O(7) | 2,401 | 109,1 |
| —O(7) | 1,445 | —O(8) | 2,422 | 110,3 |
| —O(8) | 1,449 | O(6)—O(7) | 2,381 | 108,4 |
| Mittelwert | 1,471 | —O(8) | 2,382 | 108,3 |
| | | O(7)—O(8) | 2,401 | 112,1 |
| S(3)—O(9) | 1,496 (4) | O(9)—O(10) | 2,423 (5) | 108,8 (2) |
| —O(10) | 1,484 | —O(11) | 2,403 | 108,4 |
| —O(11) | 1,466 | —O(12) | 2,401 | 109,4 |
| —O(12) | 1,445 | O(10)—O(11) | 2,392 | 108,4 |
| Mittelwert | 1,473 | —O(12) | 2,423 | 111,6 |
| | | O(11)—O(12) | 2,387 | 110,1 |
| S(4)—O(13) | 1,487 (4) | O(13)—O(14) | 2,420 (5) | 108,2 (2) |
| —O(14) | 1,500 | —O(15) | 2,384 | 108,2 |
| —O(15) | 1,455 | —O(16) | 2,418 | 111,0 |
| —O(16) | 1,446 | O(14)—O(15) | 2,424 | 110,2 |
| Mittelwert | 1,472 | —O(16) | 2,381 | 107,8 |
| | | O(15)—O(16) | 2,397 | 111,4 |
| S(5)—O(17) | 1,491 (4) | O(17)—O(18) | 2,413 (5) | 108,7 (2) |
| —O(18) | 1,479 | —O(19) | 2,401 | 109,5 |
| —O(19) | 1,449 | —O(20) | 2,363 | 107,5 |
| —O(20) | 1,439 | O(18)—O(19) | 2,383 | 108,9 |
| Mittelwert | 1,464 | —O(20) | 2,400 | 110,7 |
| | | O(19)—O(20) | 2,387 | 111,5 |
| S(6)—O(21) | 1,488 (4) | O(21)—O(22) | 2,413 (5) | 108,2 (2) |
| —O(22) | 1,491 | —O(23) | 2,374 | 107,8 |
| —O(23) | 1,451 | —O(24) | 2,397 | 109,8 |
| —O(24) | 1,442 | O(22)—O(23) | 2,406 | 109,7 |
| Mittelwert | 1,468 | —O(24) | 2,378 | 108,3 |
| | | O(23)—O(24) | 2,411 | 112,9 |

(d) Koordination um den Oxosauerstoff O(25)

| (d) Koordination um den Oxosauerstoff O(25) | | | | Fe—O—Fe- Winkel |
|---|-----------|-------------|-----------|--------------------|
| O(25)—Fe(1) | 1,913 (4) | Fe(1)—Fe(2) | 3,334 (2) | 119,6 (2) |
| —Fe(2) | 1,945 | —Fe(3) | 3,313 | 120,1 |
| —Fe(3) | 1,912 | Fe(2)—Fe(3) | 3,345 | 120,3 |
| Mittelwert | 1,923 | Mittelwert | 3,331 | 120,0 |

(Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972). Die Ortsparameter der Atome sind in Tabelle 2 zusammengestellt, interatomare Abstände und Winkel in Tabelle 3 und 4.*

Diskussion der Kristallstruktur

Hauptmerkmal der Kristallstruktur von β -K₅Fe₃O(SO₄)₆·10H₂O sind isolierte Komplexe der Formel [Fe₃O(SO₄)₆(H₂O)₃]⁵⁻, in denen drei Eisenatome durch einen Oxosauerstoff miteinander verknüpft sind. Fig. 1 zeigt einen Komplex unter Angabe der Atomnumerierung. Der Komplex weicht von dreizähliger Symmetrie beträchtlich ab, er besitzt jedoch eine in Fig. 1 deutlich hervortretende C₂-Pseudosymmetrie parallel zu O(27)—O(25). Gleichartige Komplexe, jedoch mit dreizähliger Symmetrie, wurden im Mausschen Salz und im Mineral Metavoltin vorgefunden (Giacovazzo, Scordari & Menchetti, 1975; Giacovazzo, Scordari, Todisco & Menchetti, 1976).

Der zentrale Oxosauerstoff O(25) ist von den drei Eisenatomen im mittleren Abstand von 1,923 Å nahezu trigonal planar umgeben; O(25) weicht nur 0,03 Å von der Ebene der drei Eisenatome ab. Im Mausschen Salz wurde für den zentralen Oxosauerstoff ein Fe—O-Abstand von 1,924 Å gefunden. Für Komplexe der basischen Eisen(III)-carboxylate, die eine den [Fe₃O(SO₄)₆(H₂O)₃]⁵⁻-Komplexen analoge Konstitution besitzen, z.B. [Fe₃O(R.COO)₆(H₂O)₃]⁴⁻X⁻, wurden für den Oxosauerstoff mittlere Abstände von 1,92 Å (Holt, Holt, Tucker, Asplund & Watson, 1974) bzw. 1,905 Å (Blake & Fraser, 1975) angegeben.

Die drei kristallographisch ungleichwertigen [FeO_{oxo}(O_s)₄(H₂O)]-Oktaeder (Fig. 1) weisen eine

* Die Listen der Strukturparameter sowie der Koeffizienten U_{ij} bzw. U der Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32985; 27 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 4. Abstände (Å) und Winkel (°) für die Wassermoleküle und die Wasserstoffbrücken

Die Standardabweichungen betragen im Mittel für die Abstände O—O 0,006, O—H 0,07 Å und für die Winkel O—O—O 0,2, O—O—H 4, H—O—H 6°. Symmetriekode: () x,y,z; (i) 1+x,y,z; (ii) -1+x,y,z; (iii) 2-x,1-y,-z; (iv) 1-x,1-y,1-z; (v) 1-x,1-y,-z; (vi) x,½-y,½+z; (vii) x,½-y,-½+z; (viii) 1-x,½+y,½-z; (ix) 1-x,-½+y,½-z; (x) 1-x,½+y,½-z; (xi) 1-x,-½+y,½-z; (xii) -x,½+y,½-z; (xiii) -x,-½+y,½-z.

| A | B | C | D | E | A—C | C—E | B—C | C—D | A—C—E | B—C—D | A—C—B | D—C—E |
|--|---|---|---|---|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| O(11 ⁱⁱ)...H(1)—O(26)—H(2)...O(15 ⁱⁱ) | | | | | 2,730 | 2,703 | 0,79 | 0,85 | 106,2 | 107 | 4 | 5 |
| O(3 ^{iv})...H(3)—O(27)—H(4)...O(34 ^{iv}) | | | | | 2,716 | 2,674 | 0,88 | 0,93 | 106,8 | 112 | 6 | 7 |
| O(19 ^v)...H(5)—O(28)—H(6)...O(31) | | | | | 2,741 | 2,645 | 0,76 | 1,09 | 81,6 | 96 | 11 | 18 |
| O(3 ^{xiii})...H(7)—O(29)—H(8)...O(11 ^{xi}) | | | | | 3,026 | 2,838 | 0,98 | 1,01 | 110,9 | 106 | 10 | 10 |
| O(15)...H(9)—O(30)—H(10)...O(29 ⁱ) | | | | | 3,062 | 2,797 | 0,93 | 0,97 | 115,2 | 111 | 3 | 4 |
| O(23 ⁱ)...H(11)—O(31)—H(12)...O(32) | | | | | 2,802 | 2,849 | 1,00 | 0,70 | 131,6 | 106 | 20 | 19 |
| O(11)...H(13)—O(32)—H(14)...O(31 ⁱⁱⁱ) | | | | | 2,981 | 2,833 | 1,03 | 0,88 | 169,0 | 100 | 41 | 30 |
| O(23 ^v)...H(15)—O(33)—H(16)...O(35 ^{viii}) | | | | | 2,947 | 2,785 | 0,97 | 0,93 | 111,0 | 105 | 21 | 8 |
| O(26 ^x)...H(17)—O(34)—H(18)...O(33) | | | | | 3,166 | 2,838 | 0,81 | 0,98 | 100,1 | 106 | 26 | 4 |
| O(16)...H(19)—O(35)—H(20)...O(20 ^{xii}) | | | | | 2,889 | 2,815 | 0,85 | 0,76 | 78,5 | 106 | 22 | 13 |

gleichartige Verzerrung auf, und zwar sind die Eisenatome um etwa 0,08 Å gegen den Oxosauerstoff gerückt, die Ebene der vier Sulfatsauerstoffatome ist dagegen jeweils in die andere Richtung um ca 0,1 Å verschoben. Die Fe—O-Abstände zum Oxosauerstoffatom bzw. zu den Sulfat- und Aquasauerstoffatomen messen im Mittel 1,92, 2,01 und 2,07 Å. Der Mittelwert aller Fe—O-Abstände beträgt 2,007 Å, was gut mit den

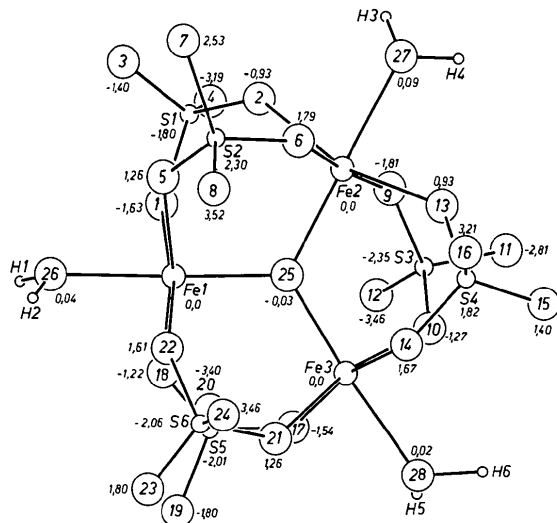


Fig. 1. Projektion eines $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ -Komplexes auf die Ebene der drei Eisenatome. Die Gleichung der Ebene lautet im Achsensystem der monoklinen Elementarzelle $0,7947x + 18,37y - 1,232z = 7,583$. Zweistellige Zahlen bedeuten Höhen über der Bezugsebene in Å.

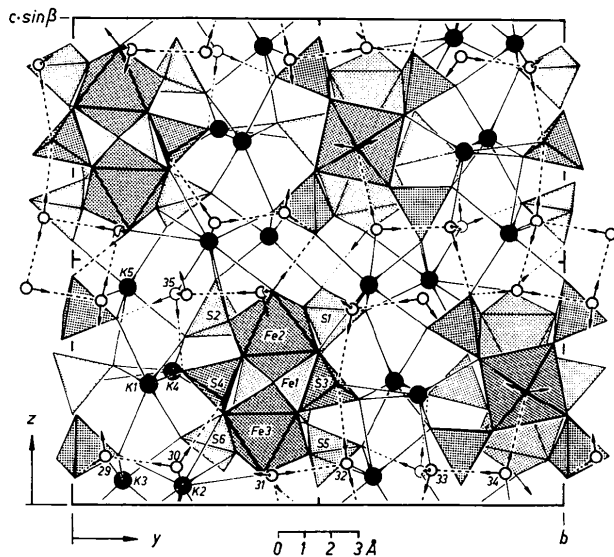


Fig. 2. Projektion der Kristallstruktur parallel a. Die Richtung der Wasserstoffbrücken ist durch Pfeile wiedergegeben.

Literaturwerten für $\text{Fe}^{3+}\text{—O}$ übereinstimmt (2,012 Å nach Brown & Shannon, 1973).

Der Mittelwert der S—O-Abstände aller sechs Sulfatgruppen beträgt 1,470 Å. Die an Eisen gebundenen zwölf Sulfat-Sauerstoffatome besitzen signifikant grössere S—O-Abstände (1,48–1,50 Å) als die nicht an Eisen gebundenen (1,44–1,47 Å). Dieser Effekt wurde auch in anderen Eisen(III)-sulfaten beobachtet (z.B. Mereiter, 1972, 1974, 1976) und steht in qualitativer Übereinstimmung mit den empirischen Berechnungen von Bindungslängen nach Baur (1970).

Die Anordnung der $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ -Komplexe in der Elementarzelle ist Fig. 2 und Fig. 3 zu entnehmen. Zwischen den Komplexen liegen die Kaliumatome, die alle unregelmässige, nicht scharf abzugrenzende Koordinationen besitzen, und die bis zu 3,3 Å Abstand von sieben bis neun Sulfat- bzw. H_2O -Sauerstoffatomen umgeben sind. Um $x \approx 0$, $z \approx 0$ und $x \approx 0$, $z \approx \frac{1}{2}$ bleiben grosse, parallel b durchgehende, kanalartige Hohlräume frei, die von Wassermolekülen eingenommen werden.

Die zehn Wassermoleküle, $\text{H}_2\text{O}(26)$ bis $\text{H}_2\text{O}(35)$, sind für ein System schwacher Bindungen verantwortlich, das vor allem zum Zusammenhalt der Struktur parallel a beiträgt. Tabelle 4 gibt eine Zusammenstellung der Geometrie der Wasserstoffbrücken. Von den zehn Wassermolekülen besitzen acht eine mehr oder weniger verzerrte, tetraedrische Koordination, das Molekül $\text{H}_2\text{O}(33)$ besitzt eine fünffache Koordination [Klasse 3Q nach der von Ferraris & Franchini-Angela (1972) vorgeschlagenen Klassifizierung der H_2O -Koordination], und das Molekül $\text{H}_2\text{O}(30)$ ist bis zu einem Abstand von 3,3 Å

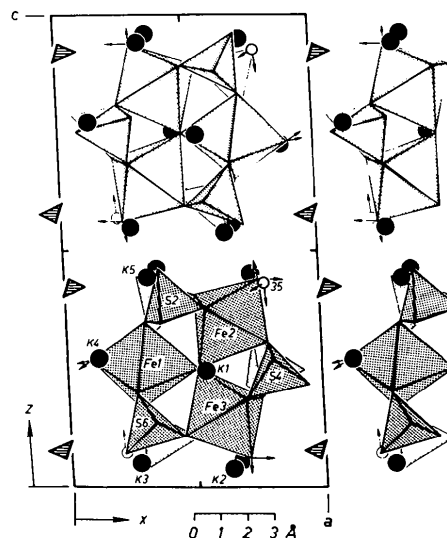


Fig. 3. Projektion der Kristallstruktur parallel b. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in der Zelle zwei Komplexe weggelassen. Die Projektion der Wassermoleküle $\text{H}_2\text{O}(29)$ bis $\text{H}_2\text{O}(34)$ fällt in die durch schraffierte Dreiecke gekennzeichneten Bereiche.

nur dreifach koordiniert. Die Moleküle H_2O (26) bis H_2O (28) sind Liganden der Fe^{3+} -Ionen und bilden mit $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abständen um 2,7 Å die kürzesten Wasserstoffbrücken der Struktur aus; die übrigen H_2O -Moleküle sind Liganden von Kalium, mit Ausnahme von H_2O (31), das nur Donor und Akzeptor von je zwei Wasserstoffbrücken ist.

Von den zehn Wassermolekülen besetzen sechs, H_2O (29) bis H_2O (34), die kanalartigen Hohlräume. Für die Sauerstoffatome dieser Wassermoleküle wurden etwas höhere Temperaturfaktoren gefunden als für die übrigen; die höchsten B -Werte haben O(29) und O(30) mit 5,8 bzw. 7,1 Å².

Beziehungen zum Mausschen Salz und zum Mineral Metavoltin

Das Maussche Salz, die hexagonale Modifikation von $\text{K}_2\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert nach Giacobozzo, Scordari & Menchetti (1975) in der Raumgruppe $P6_3/m$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In dieser Kristallstruktur sind die $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ -Komplexe und ein Fünftel der Kaliumatome entlang der 6_3 -Achsen im Prinzip gleich angeordnet, wie die analogen Komplexe und die K(1)-Atome in der β -Form entlang der 2_1 -Achsen (Fig. 4a,b). Rings um die genannten Kaliumatome liegen im Mausschen Salz weitere drei Kaliumatome und drei Wassermoleküle, in der β -Form jedoch vier Kaliumatome und ein Wassermolekül. In der β -Form sind diese formalen Bauverbände $\frac{1}{\infty}\{[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{K} + 4\text{K} + \text{H}_2\text{O}]\}$ durch die c -Gleitspiegelung um 5,4 Å parallel der 2_1 -Achsen alternierend gegeneinander versetzt (Fig. 2). Im Gegensatz dazu liegen die Bauverbände $\frac{1}{\infty}\{[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{K} + 3\text{K} + 3\text{H}_2\text{O}]\}$ im Mausschen Salz parallel der 6_3 -Achsen in gleicher Höhe und werden zusätzlich über ein fünftes Kaliumatom, das sich auf den dreizähligen Achsen in $z = \frac{1}{4}$ und $z = \frac{3}{4}$ befindet, verknüpft. Die Kristallstruktur des Mausschen Salzes besitzt somit einen eher schichtartigen Charakter, der sich auch in der Spaltbarkeit parallel (00.1) äussert, im Gegensatz zur β -Form, die parallel (100) und (001) spaltbar ist.

Für das Mineral Metavoltin, $\text{K}_2\text{Na}_6[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, haben Giacobozzo, Scordari, Todisco & Menchetti (1976) einen Strukturvorschlag, mit der wahrscheinlichen Raumgruppe $P3$ und einer Formeleinheit in der Elementarzelle, veröffentlicht. Die Struktur enthält ebenfalls $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ -Komplexe, die ähnlich wie im Mausschen Salz in Schichten angeordnet sind (Fig. 4c). Im Gegensatz zum Mausschen Salz und zur β -Form liegen in dieser Struktur an Stelle der Kaliumionen zum Teil auch $[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ - und $[\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Oktaeder vor.

Vergleicht man die Mittelwerte der S—O- bzw. Fe—O-Abstände von β -Form und Mausschem Salz, so fällt auf, dass die des Mausschen Salzes mit 1,433 bzw.

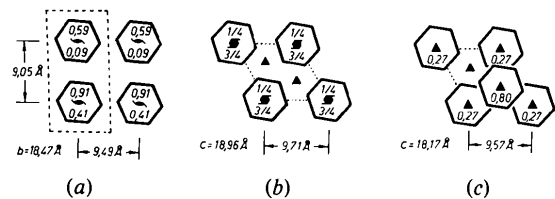


Fig. 4. Die Anordnung der $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ -Komplexe in (a) β - $\text{K}_2\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, (b) im Mausschen Salz, (c) im Mineral Metavoltin. Die $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ -Komplexe sind schematisch durch Sechsecke mit Höhenangabe dargestellt.

1,983 Å signifikant kürzer sind als die der β -Form mit 1,470 bzw. 2,007 Å. Diese scheinbare Verkürzung dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die relativ grossen Schwingungsamplituden der Sauerstoffatome des Mausschen Salzes bei der Berechnung der Abstände nicht berücksichtigt wurden. Diese für die Sulfatsauerstoffatome ungewöhnlich grossen Schwingungsamplituden (\sqrt{u} bis 0,55 Å, hingegen in der β -Form maximal 0,28 Å) werden wahrscheinlich durch eine zu hohe Raumgruppensymmetrie ($P6_3/m$) bei der Verfeinerung verursacht. Ebenso kann die gemischte Besetzung einer zwölzfähligen Punktlage mit K und H_2O als Hinweis auf eine zu hohe Symmetrie gedeutet werden. Einer Überprüfung würde auch die Interpretation von Giacobozzo, Scordari & Menchetti (1975) bedürfen, wonach auf den dreizähligen Achsen des Mausschen Salzes zum Teil H_3O^+ - und OH^- -Ionen liegen. Kristallchemisch plausibler wären auf diesen Positionen H_2O -Moleküle, die zur Aufrechterhaltung der dreizähligen Symmetrie allerdings fehlgeordnet sein müssten.

Die Autoren danken Herrn Professor Dr J. Zemann für Diskussionen und das Interesse am Fortgang der Arbeit. Die Messung der Intensitäten erfolgte auf einem aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung angeschafften Gerätes (Projekt Nr. 2178). Die Rechnungen wurden an der CYBER-74 des Interuniversitären Rechenzentrums Wien durchgeführt.

Literatur

- BAUR, W. H. (1970). *Trans. Am. Cryst. Assoc.* **6**, 129.
 BLAKE, A. B. & FRASER, L. R. (1975). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 193–197.
 BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266–282.
 DONNAY, J. D. H. & DONNAY, G. (1959). *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. II, S. 104. Birmingham: Kynoch Press.
 FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572–3583.
 GIACOBIZZO, G., SCORDARI, F. & MENCHETTI, S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2171–2173.
 GIACOBIZZO, G., SCORDARI, F., TODISCO, A. & MENCHETTI, S. (1976). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **23**, 155–166.

- Gmelins *Handbuch der anorganischen Chemie* (1932). Eisen, Teil B, die Verbindungen des Eisens. Berlin: Verlag Chemie.
- GOSSNER, B. (1936). *Zentralbl. Mineral. Geol. Palaeontol. Abt. A*, S. 262–269.
- HOLT, E. M., HOLT, S. L., TUCKER, W. F., ASPLUND, R. O. & WATSON, K. J. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2621–2623.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1974). *MULTAN 74. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England, und Louvain, Belgien.
- MEREITER, K. (1972). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **18**, 185–202.
- MEREITER, K. (1974). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **21**, 216–232.
- MEREITER, K. (1976). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **23**, 317–327.
- MEREITER, K. & VÖLLENKLE, H. (1976). *Anz. Österr. Akad. Wiss. Math. Naturwiss. Kl.* **113**, 94–95.
- SCHARIZER, R. (1927). *Z. Kristallogr.* **65**, 1–22.
- SCORDARI, F., VURRO, F. & MENCHETTI, S. (1975). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **22**, 88–97.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 384–387

Structure Cristalline de Zn₄(P₂S₆)₃

PAR MARIELLE BOUCHETIERE, PATRICK TOFFOLI, PARVIZ KHODADAD ET NOËL RODIER

*Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Faculté de Pharmacie, rue J. B. Clément,
92290 Chatenay-Malabry, France*

(Reçu le 11 juli 1977, accepté le 13 septembre 1977)

Monoclinic system, space group $B2/m$; $a = 21.41$ (1), $b = 6.552$ (3), $c = 10.680$ (5) Å, $\gamma = 122.28$ (5)°; $Z = 2$. The structure was solved by Patterson and Fourier syntheses and refined by the least-squares method to a final R value of 0.038 from 1312 independent single-crystal diffractometer data. The Zn atoms are tetrahedrally coordinated. There are two different P₂S₆ groups. One is analogous to P₂S₆⁴⁻ in M₂^{II}P₂S₆. In the other, the two P atoms are linked by two S bridges.

Introduction

Ce composé a été préparé à partir des éléments. Zinc, phosphore et soufre, placés dans une ampoule de silice vidée d'air et scellée, sont portés très progressivement jusqu'à la température de 600°C. Afin d'obtenir des monocristaux, le produit issu de ce traitement, de couleur jaune pâle, est ensuite maintenu pendant une semaine vers 400°C.

Le monocristal choisi pour déterminer la structure a sensiblement la forme d'un parallélépipède et mesure environ 130 × 100 × 50 μm. Les spectres d'oscillation et de Weissenberg qu'il a permis de réaliser avec le rayonnement Cu K_α, montrent une maille monoclinique de dimensions: $a = 21,41$ (1); $b = 6,552$ (3); $c = 10,680$ (5) Å et $\gamma = 122,28$ (5)°. Les groupes spatiaux compatibles avec les conditions qui limitent l'existence des réflexions sont $B2$, Bm et $B2/m$.

Mesure de l'intensité des réflexions

L'intensité des réflexions a été mesurée à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 dans les conditions suivantes. Rayonnement utilisé: rayonnement Mo K_α isolé par un monochromateur. Balayage $\omega/2\theta$ d'amplitude $s(\theta) = 0,80 + 0,40\text{tg } \theta$. $0 \leq \theta \leq 30^\circ$; $-30 \leq h \leq 30$; $0 \leq k \leq 9$; $0 \leq l \leq 15$. Indices des réflexions choisies pour contrôler périodiquement la stabilité des conditions de fonctionnement du diffractomètre: 400, 426 et 123. Chacune de ces réflexions a été mesurée dix fois. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure qui leur correspondent est égal à 9×10^{-3} . Nombre de réflexions mesurées: 1914. Nombre de réflexions utilisées: 1312. Les intensités de ces dernières vérifient la relation $I \geq 2\sigma(I)$; elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.