

# Francoanellit $K_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$ : Struktur und Synthese durch topochemische Entwässerung von Taranakit

Francoanellite  $K_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$ : Structure and Synthesis by Topochemical Dehydration of Taranakite

Stefan Dick<sup>a</sup>, Thomas Zeiske<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-80333 München

<sup>b</sup> Institut für Kristallographie, Universität Tübingen, c/o Hahn-Meitner-Institut Berlin, Glienickerstraße 100, D-14109 Berlin

Z. Naturforsch. **53 b**, 711–719 (1998); eingegangen am 2. März 1998

Crystal Structure, Neutron Scattering, Francoanellite, Taranakite, Topochemical Reaction

Single crystals of synthetic francoanellite  $K_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$  could be obtained for the first time by topochemical dehydration of taranakite crystals. An X-ray structure determination showed francoanellite to be the mineral with the second longest crystallographic axis described hitherto. Crystal data: space group  $R\bar{3}c$ ,  $a = 869.0(2)$ ,  $c = 8227(1)$  pm,  $Z = 6$ ,  $R_g = 0.042$ . Francoanellite is a layer structure mineral having six layers of composition  $[K_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2(H_2O)_{12}]$ , connected by hydrogen bonds. The rigid layer is formed by columns of corner sharing hydrogen phosphate tetrahedra and  $AlO_6$ -octahedra which are interconnected by additional six-coordinated Al ions. In trigonal holes of the layer orthophosphate ions are situated. The structure of francoanellite is very similar to the structure of taranakite  $K_3H_6Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$  which has planar water interlayers between the Al-phosphate layers. A neutron scattering experiment with subsequent Rietveld refinement of the powder pattern gave the H-atom positions. Hydrogen bonds in francoanellite are formed within the rigid layers and between them.

During the reaction taranakite  $\rightarrow$  francoanellite crystals in an intermediate stage of dehydration could be obtained. From the  $c$ -axis of 8858 pm and one-dimensional electron density projections it can be proposed that in these crystals every second water interlayer was lost and a first order staging product of the deintercalation of water from taranakite was formed.

## Einleitung

Das Mineral Francoanellit wurde erstmals im Jahre 1976 von Balenzano, Dell'Anna und Di Piero [1] als Bestandteil von mit Fledermausguano verunreinigter „terra rossa“ einer apulischen Höhle beschrieben und als natürliches Analogon einer Verbindung erkannt, die man schon vorher durch vorsichtiges Dehydratisieren von synthetischem Taranakit  $K_3H_6Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$  erhalten hatte [2, 3]. Chemische Analysen der natürlichen und synthetischen Verbindungen sowie thermogravimetrische Untersuchungen legten für Francoanellit die Zusammensetzung  $K_3H_6Al_5(PO_4)_8 \cdot 13H_2O$  [1, 4] nahe. Die Ähnlichkeit in Zusammensetzung, Kristall-

habitus und Röntgenpulverdiffraktogramm führten zu der Annahme, daß Francoanellit und Taranakit strukturell eng verwandt sind. Bis vor kurzem verhinderte allerdings das Fehlen geeigneter Einkristalle eine Strukturaufklärung, so daß für Spekulationen über die Strukturen beider Minerale breiter Raum blieb [5 - 10].

Kürzlich gelang durch Gelkristallisation die Züchtung großer Taranakit-Einkristalle und die Aufklärung der Struktur dieses bemerkenswerten Minerals [11]. Demnach kristallisiert Taranakit in der rhomboedrischen Raumgruppe  $R\bar{3}c$ ; in einer dreifach primitiven Aufstellung nach hexagonalen Achsen mit  $Z = 6$  betragen die Gitterkonstanten  $a = 870,3(1)$  und  $c = 9505(1)$  pm. Damit besitzt Taranakit die längste kristallographische Achse aller bisher strukturell beschriebenen Minerale.

An dieser Stelle berichten wir nun über die Züchtung von Francoanellit-Einkristallen durch topo-

Sonderdruckanforderungen an Dr. St. Dick, Süd-Chemie AG, Ostenriederstraße 15, D-85368 Moosburg; E-mail: s.dick@sued-chemie.de.

0932-0776/98/0700-0711 \$ 06.00 © 1998 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.

K



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.

chemische Entwässerung von Taranakit-Kristallen sowie die röntgenographische Strukturaufklärung von Francoanellit. Zum Studium des Wasserstoffbrückensystems in Francoanellit wurde zudem ein Neutronenstreuexperiment an synthetischem Pulver durchgeführt. Während der Entwässerung von Taranakit-Einkristallen wurde überdies ein Zwischenprodukt der Reaktion zu Francoanellit gefunden, das vermutlich ein Deintercalationsprodukt erster Stufe darstellt.

## Experimentelles

### Synthese

Taranakit-Pulver wurde durch Reaktion von 3,2 g Gibbsit (Merck) mit 500 ml einer wäßrigen Kaliumphosphatlösung bei 353 K in einem Glaskolben unter kräftigem Rühren synthetisiert. Die Kaliumphosphatlösung wurde durch Mischung gleicher Mengen 1 M  $KH_2PO_4$  und 1 M  $H_3PO_4$  und Zufügen von KOH bis zu einem pH-Wert von 4 hergestellt. Nach 4 d war der Gibbsit vollständig abreagiert; das Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser phosphatfrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Francoanellit-Pulver wurde aus dem Taranakit-Pulver durch siebentägiges Erhitzen auf 353 K in einem offenen Gefäß erhalten.

Einkristalle von Francoanellit wurden durch kontrollierte topochemische Entwässerung von Taranakit-Einkristallen [11] gewonnen. Dazu wurden Taranakitkristalle (hexagonale Plättchen,  $0,10 \times 0,10 \times 0,04 \text{ mm}^3$ ) parallel zu [110] auf die Spitze eines Glasfadens geklebt und durch Überstülpen und Verkleben einer größeren Kapillare aus Lindemannglas versiegelt. Die hohe Qualität der Kristalle wurde durch Zentrieren 25 hochindizierter Reflexe, Berechnung der Gitterkonstanten und sorgfältige Inspektion der Reflexprofile sichergestellt. Die versiegelten Kristalle wurden auf dem Goniometerkopf belassen, für 3 d auf 353 K erhitzt und erneut röntgenographisch geprüft. Nach dieser Zeit war die Entstehung eines Zwischenprodukts **Z** abgeschlossen. Die Kapillare wurde dann geöffnet und die Kristalle erneut für 3 d auf 353 K erhitzt. Nach dieser Prozedur hatte sich **Z** in Francoanellit umgewandelt.

### Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung

Röntgenbeugungsintensitäten eines Einkristalls von synthetischem Francoanellit wurden an einem Siemens R3m/V Vierkreisdiffraktometer gemessen (MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, Pyrographitmonochromator). Die Intensitätsdaten wurden LP-korrigiert; die Korrektur um Effekte der Absorption und Sekundärextinktion erfolgte numerisch bzw. empirisch. Anhand systematischer Auslöschungen wurden als mögliche Raumgruppen  $R\bar{3}c$  (Nr. 167) oder

$R3c$  (Nr. 161) identifiziert. Ein von der Struktur des Taranakits abgeleitetes Strukturmodell in der Raumgruppe  $R\bar{3}c$  konnte erfolgreich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der vollen Matrix unter Minimierung von  $w(|F_o| - |F_c|)^2$  ( $w = \sigma_{F_o}^{-2}$ ) verfeinert werden. Mögliche H-Atom-Positionen wurden Differenz-Fourier-Karten entnommen. H-Atome wurden mit isotropen, alle übrigen Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Berechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELXTL-PLUS [12] durchgeführt, Zeichnungen mit dem Programm ORTEP-III [13] erstellt. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter CSD-407357 hinterlegt.

### Pulver-Neutronenstreuung

Neutronenstreuintensitäten eines Pulvers von synthetischem Francoanellit wurden am Flat-Cone-Diffraktometer E2 des Hahn-Meitner-Instituts Berlin gemessen (Forschungsantrag CHE-01-507). Eine Wellenlänge von etwa 240 pm wurde mit einem Monochromator aus pyrolytischem Graphit ausgewählt, die exakte Wellenlänge wurde anhand eines Diffraktogramms von  $\alpha$ -Fe bei Raumtemperatur und der bekannten Gitterkonstante dieser Probe kalibriert. Die Streuintensitäten wurden mit einem  $^{10}BF_3$ -Multidetektor in einem  $2\theta$ -Bereich von  $80^\circ$  gemessen, bis ein Monitor  $1,7 \cdot 10^7$  Neutronen gezählt hatte (Meßzeit etwa 3 h). Die Intensitätsdaten wurden anhand der Messung eines leeren V-Probensträgers um die individuelle Empfindlichkeit der Meßzellen korrigiert.

Die Rietveld-Analyse des erhaltenen Diffraktogramms erfolgte mit Hilfe des Programms PROFIL [15]. Als Startmodell dienten die Gitterkonstanten und Atomparameter aus der Röntgenstrukturbestimmung. Untergrundintensitäten wurden graphisch geschätzt und mit 10 Punkten modelliert. Nach der Anpassung eines Skalierungsfaktors, der Gitterkonstanten, des Diffraktometernullpunkts, eines Asymmetrieparameters für Gauß-förmige Reflexprofile und der Auflösungsparameter ( $u$ ,  $v$ ,  $w$ ) wurde ein Residualwert  $R_{wp}$  von 0,25 erhalten. Nach Freigabe der Positions- und Auslenkungsparameter der H-Atome konvergierte die Verfeinerung schließlich bei  $R_{wp} = 0,121$ .

### Eindimensionale Elektronendichteprojektionen

Zur Berechnung eindimensionaler Elektronendichteprojektionen für Taranakit, **Z** und Francoanellit entlang  $c$  wurden an einem Kristall nach Erreichen der entsprechenden Entwässerungsstufe am Einkristalldiffraktometer die Intensitäten von  $00l$ -Reflexen gemessen (Taranakit:  $00.12$  bis  $00.168$  mit  $l = 6n$ ; **Z**:  $00.12$  bis  $00.105$  mit  $l = 3n$ ; Francoanellit:  $00.12$  bis  $00.144$  mit  $l = 6n$ ). Die Projektionen wurden für Strukturmodelle mit festen Lage- und Auslenkungsparametern (isotrop) und je

Tab. I. Kristallographische Daten von Francoanellit.

Formel	$K_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Kristallsystem	trigonal rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}c$
Gitterkonstanten	$a = 869,0(2)$ pm $c = 8227(1)$ pm
Elementarzellvolumen	$5380(2) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Formelmass	$1234,3$ g mol <sup>-1</sup>
$\rho$ (ber.)	$2,286$ g cm <sup>-3</sup>
Z	6
Reflexe (unabh.)	1771
davon $ F_o  \geq 3\sigma F_o $	1443
N/Np	13,0
R-Werte <sup>a</sup>	$R = 0,0741$ $R_w = 0,0448$ $R_g = 0,0424$
Gewichtung	$w = \sigma_{ F_o }^{-2}$
Extrema der letzten	+1,24/-1,08
Differenzfouriersynthese	$e \cdot 10^{-6}$ pm <sup>-3</sup>

<sup>a</sup>  $R = (\sum||F_o| - |F_c||) / (\sum|F_o|)$ ;  $R_w = (\sum\sqrt{w}||F_o| - |F_c||) / (\sum\sqrt{w}|F_o|)$ ;  $R_g = ((\sum(w(|F_o| - |F_c|)^2)) / (\sum(w|F_o|^2)))^{1/2}$ .

Tab. II. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>  $\cdot 10^{-1}$ ) für Francoanellit; H-Atomkoordinaten ( $\cdot 10^3$ ) aus Neutronenstreuung.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq}^*$
K	18e	0	4229(2)	2500	25(1)
Al(1)	6a	0	0	2500	8(1)
Al(2)	12c	0	0	5433(1)	13(1)
Al(3)	12c	0	0	3042(1)	10(1)
P(1)	36f	7620(1)	441(1)	2766(1)	9(1)
P(2)	12c	0	0	6437(1)	11(1)
O(1)	36f	8922(4)	984(4)	2629(1)	10(1)
O(2)	36f	8370(4)	358(4)	2929(1)	15(1)
O(3)	36f	5995(4)	-1453(4)	2722(1)	17(1)
O(4)	36f	6899(4)	1721(4)	2773(1)	15(1)
O(5)	12c	0	0	6247(1)	12(1)
O(6)	36f	1575(4)	1756(4)	6500(1)	16(1)
O(7)	36f	-1905(4)	-1602(4)	5288(1)	21(1)
O(8)	36f	-1957(4)	-1500(4)	3183(1)	15(1)
H(3)	36f	5235(55)	-2211(61)	2802(4)	50(6)
H(71)	36f	-2835(56)	-1715(73)	5217(6)	57(14)
H(72)	36f	-2387(77)	-2781(32)	5320(6)	57(14)
H(81)	36f	-1816(61)	-1736(59)	3299(5)	40(8)
H(82)	36f	-3176(54)	-1892(67)	3173(6)	40(8)

<sup>a</sup>  $U_{eq}$  is definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

einem Skalierungsparameter mit Hilfe der Programme SHELXTL-PLUS [12] und 1DIMWIN [14] berechnet. Im Falle von Taranakit und Francoanellit wurden die neutronographisch bestimmten H-Atom-Positionen in die

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen (pm) in Francoanellit und Taranakit.

	Francoanellit	Taranakit	$n^*$
Al(1)–O(1)	188,1(1)	188,0(2)	6
Al(2)–O(4)	184,0(4)	185,1(2)	3
Al(2)–O(7)	195,0(3)	194,0(3)	3
Al(3)–O(2)	184,7(4)	185,7(3)	3
Al(3)–O(8)	193,0(3)	191,9(3)	3
P(1)–O(1)	149,8(3)	150,0(3)	1
P(1)–O(2)	150,6(3)	151,4(3)	1
P(1)–O(3)	158,5(2)	157,4(3)	1
P(1)–O(4)	152,5(4)	152,2(2)	1
P(2)–O(5)	156,1(5)	156,1(4)	1
P(2)–O(6)	154,3(2)	153,4(3)	3
K–O(1)	270,5(3)	270,6(1)	2
K–O(3)	295,4(2)	296,3(2)	2
K–O(4)	303,2(3)	301,4(2)	2
K–O(3A)	303,8(4)	310,8(3)	2
K–O(4A)	334,3(2)	335,2(2)	2

Anzahl der Bindungen zu symmetrieäquivalenten O-Atomen.

Tab. IV. Ausgewählte Bindungswinkel ( $^\circ$ ) in Francoanellit und Taranakit.

	Francoanellit	Taranakit
O(1)–P(1)–O(2)	114,1(2)	113,3(2)
O(1)–P(1)–O(3)	107,1(2)	106,9(1)
O(1)–P(1)–O(4)	108,5(2)	109,0(1)
O(2)–P(1)–O(3)	109,6(2)	111,0(1)
O(2)–P(1)–O(4)	110,4(2)	109,5(1)
O(3)–P(1)–O(4)	106,8(2)	106,9(2)
O(5)–P(2)–O(6)	109,6(1)	108,3(1)
O(6)–P(2)–O(6A)	109,3(1)	110,6(1)
O(1)–Al(1)–O(1B)	91,2(1)	91,2(1)
O(1B)–Al(1)–O(1D)	87,0(1)	87,4(1)
O(1)–Al(1)–O(1D)	90,6(1)	90,2(1)
O(1)–Al(1)–O(1G)	177,5(1)	178,0(1)
O(7)–Al(2)–O(7A)	86,3(1)	86,1(1)
O(4)–Al(2)–O(4A)	90,8(1)	91,4(1)
O(4A)–Al(2)–O(7)	176,6(2)	176,2(1)
O(4)–Al(2)–O(7B)	90,4(1)	90,6(1)
O(4A)–Al(2)–O(7B)	92,5(1)	91,8(1)
O(2)–Al(3)–O(2A)	96,8(1)	96,0(1)
O(2)–Al(3)–O(8)	172,8(2)	172,8(1)
O(2A)–Al(3)–O(8A)	89,6(1)	90,9(1)
O(2B)–Al(3)–O(8)	85,7(1)	85,2(1)
O(8)–Al(3)–O(8B)	87,5(2)	87,6(1)

Strukturmodelle mit einbezogen. Als Residualwerte ergaben sich  $R_g = 0,064$  für Taranakit,  $R_g = 0,104$  für **Z** und  $R_g = 0,052$  für Francoanellit.

#### Thermische Analyse

Das thermische Verhalten von Taranakit und Francoanellit wurde mit Hilfe eines Mettler DSC im Temperatur-

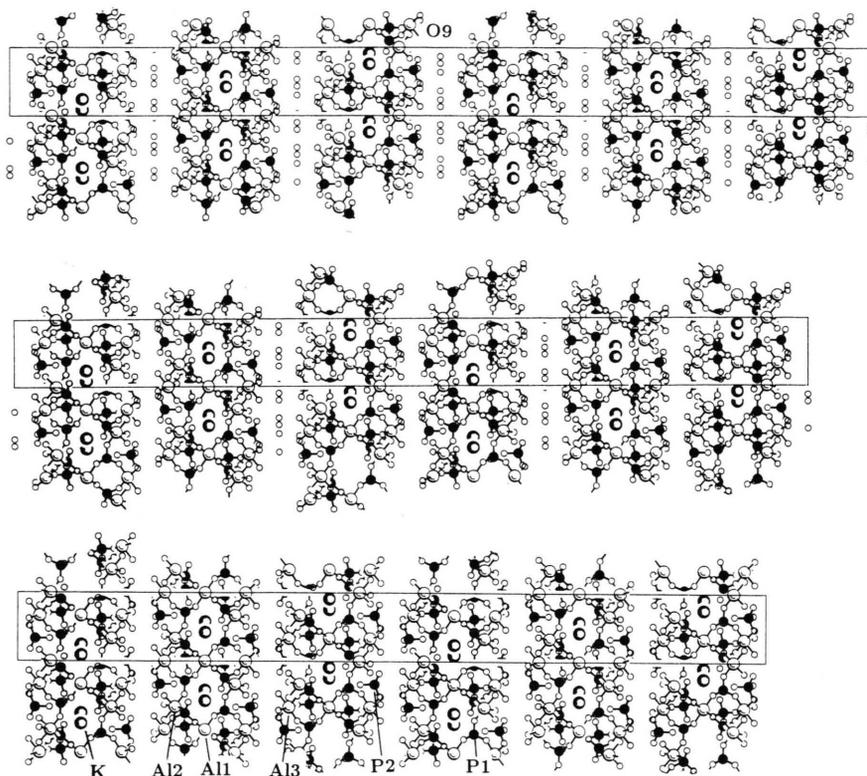


Abb. 1. Strukturen von Taranakit (oben), **Z** (mitte) und Francoanellit (unten) mit Blick in Richtung *a*. Die Länge von *c* nimmt von 9505 über 8858 auf 8227 pm ab, während *a* annähernd konstant bleibt. In Taranakit sind alle Schichtzwischenräume mit Wasser O(9) besetzt, in **Z** jeder zweite; in Francoanellit fehlt O(9).

bereich 300 - 520 K untersucht (Aufheizrate 10 K/min,  $N_2$ -Atmosphäre).

## Ergebnisse und Diskussion

### Struktur von Francoanellit

Die kristallographischen Daten von Francoanellit sind in Tab. I aufgeführt. Die bei der röntgenographischen Strukturbestimmung erhaltenen Atomparameter sind in Tab. II zusammengestellt, charakteristische Atomabstände und Bindungswinkel im Vergleich zu denen des Taranakits in den Tabn. III und IV.

Wie Taranakit kristallisiert Francoanellit in der trigonal-rhomboedrischen Raumgruppe  $R\bar{3}c$  und besitzt eine Schichtstruktur. In einer dreifach primitiven Aufstellung nach hexagonalen Achsen beträgt die Länge der *c*-Achse 8227 pm; von allen bisher kristallographisch charakterisierten Mineralen wird Francoanellit in dieser Hinsicht nur von Taranakit mit 9505 pm übertroffen. Die Elementarzelle des Francoanellits (Abb. 1, unten) wird von sechs Schichten der Zusammensetzung  $[K_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2(H_2O)_{12}]$  gebildet; es handelt sich also bei Francoanellit um ein 12-Hydrat,

und nicht, wie bisher vermutet, um ein 13-Hydrat. Während in Taranakit (Abb. 1, oben) dieselben Schichten durch planare Wasserzwichenschichten getrennt werden, sind diese in Francoanellit benachbart und durch H-Brücken direkt miteinander verbunden.

Abb. 2 zeigt, daß sich im Zentrum der einzelnen Schicht Al(1) befindet, das oktaedrisch von O(1) aus Hydrogenphosphatgruppen um P(1) umgeben wird. Eine weitere Ecke O(2) dieser Tetraeder ist an Al(3) gebunden, das seine Koordination durch Bindung dreier Atome O(8) von Wassermolekülen vervollständigt. Die „Türme“ Al(3)-P(1)-Al(1)-P(1)-Al(3) werden über Al(2)O<sub>6</sub>-Oktaeder zu einer Schicht verknüpft, wobei Al(2) von O(4) der Hydrogenphosphationen und O(7) von Wassermolekülen koordiniert wird. Die freie Ecke O(3) der P(1)O<sub>4</sub>-Tetraeder ist protoniert. Wie die Aufsicht auf eine Schicht in Abb. 3 erkennen läßt, liegen ungebundene Phosphattetraeder P(2)O<sub>4</sub> in den Lücken der Schicht und begrenzen diese zusammen mit Wasser O(8) nach oben und unten. Die K-Ionen mit 8+2-Koordination sind in die Schicht eingeschlossen.

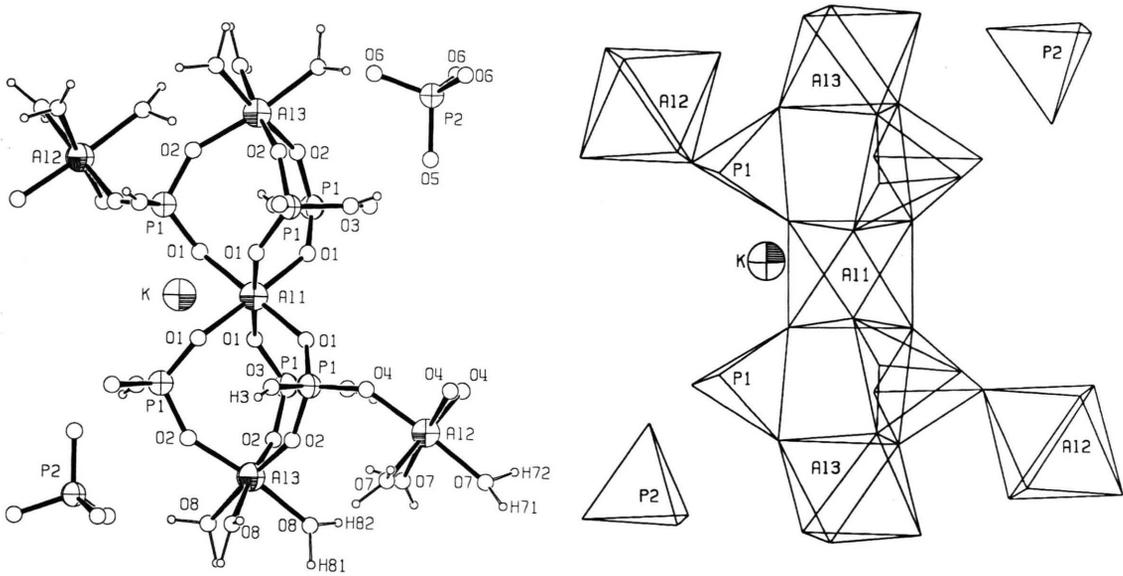


Abb. 2. Aufbau der Schichten des Francoanellits; links: Kugel-Stab-Modell; rechts: Polyedermodell.

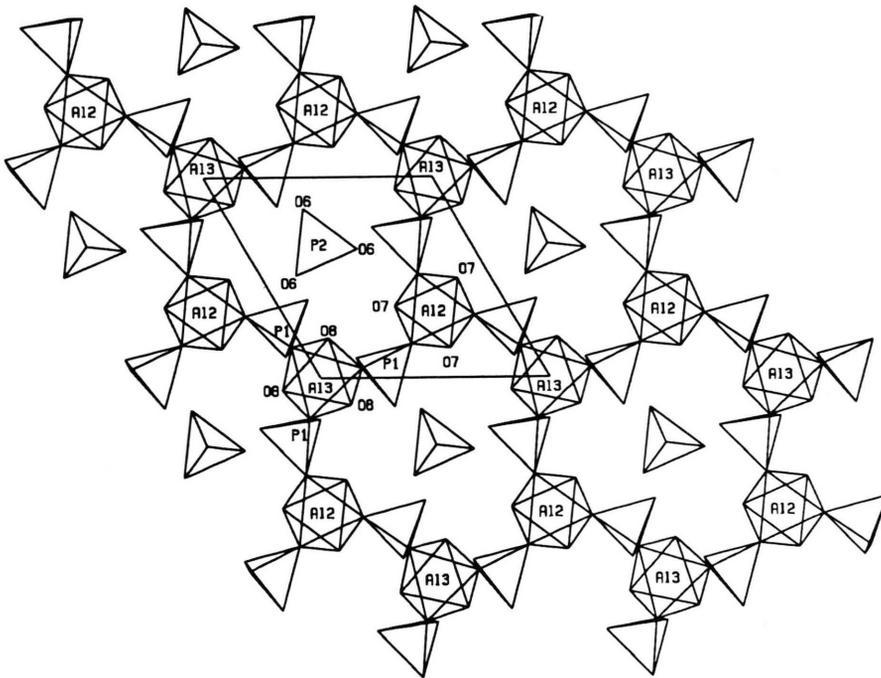


Abb. 3. Blick auf die Schichten des Francoanellits entlang  $c$  (ohne H-Atome).

Ein Vergleich der Bindungsabstände in Taranakit und Francoanellit (Tab. III) zeigt, daß die P-O-Bindungen und Al(1)-O(1) in beiden Verbindungen praktisch identisch sind. Die Bindungen von Al(2) und Al(3) zu den Hydrogenphosphat-O-Atomen O(2) und O(4) sind in Francoanellit etwas kürzer, dagegen sind die Abstände zu den Wasser-

molekülen (O(7) und O(8)) leicht verlängert. Wie zu erwarten wird die größte P-O Bindungslänge zwischen dem protonierten O(3) und P(1) gefunden. Auch die Bindungen von P(2) zu O(5) und O(6) sind aufgrund der Funktion dieser O-Atome als H-Brücken-Akzeptoren verlängert. Die O-P-O- und O-Al-O-Winkel (Tab. IV) weichen in Taranakit und

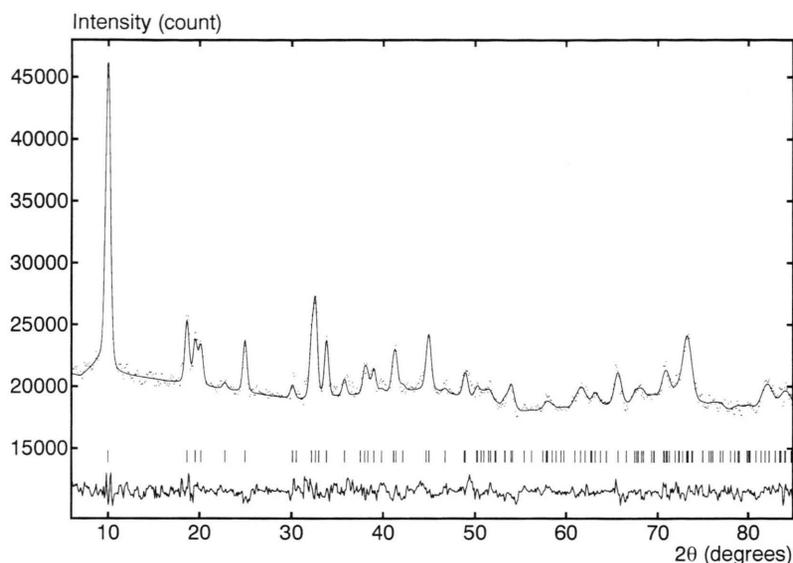


Abb. 4. Gemessenes, berechnetes und Differenzprofil für Neutronenstreuung an synthetischem Francoanellit; senkrechte Striche markieren berechnete Reflexpositionen.

Tab. V. Daten zum Neutronenstreuexperiment an synthetischem Francoanellit.

Formel	$K_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2(H_2O)_{12}$
Raumgruppe	$R\bar{3}c$
Gitterkonstanten	$a = 868,75(6)$ pm $c = 8220(4)$ pm
Z	6
$2\theta$ -Bereich	$6,0-85,0^\circ$
$2\theta$ -Auflösung	$0,1^\circ$
Wellenlänge	$\lambda = 241,71$ pm
Datenpunkte	790
Reflexe	104
Parameter	28
Auflösungsparameter (u, v, w)	$3,7(4) / -1,9(2) / 0,53(3)$
Residualwerte <sup>a</sup> $R_{exp} / R_I / R_{wp}$	$0,069 / 0,086 / 0,122$

$$^a R_{exp} = \left( (N - P + C) / (\sum w y_{obs}^2) \right)^{1/2};$$

$$R_I = (\sum |I_{obs} - I_{calc}|) / (\sum I_{obs});$$

$$R_{wp} = \left( (\sum w (y_{obs} - y_{calc})^2) / (\sum w y_{obs}^2) \right)^{1/2}$$

mit  $y_{obs} = y_{total} - \text{Untergrund}$  und  $w = y_{obs}^{-1}$ .

Francoanellit nur wenig von den Winkeln für ideale Tetraeder bzw. Oktaeder ab.

#### Wasserstoffbrückenbindungen in Francoanellit

Zur genauen Lokalisierung der Wasserstoffatome in Francoanellit wurde ein Neutronenstreuexperiment an pulverförmigem synthetischem Material durchgeführt. Die wichtigsten Daten zu diesem Experiment sind in Tab. V zusammengestellt, das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung graphisch in Abb. 4. Die erhaltenen Parameter der H-Atome

sind in Tab. III zu finden, die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel an H im Vergleich zu Taranakit in Tab. VI.

Wie in Taranakit spielen auch in Francoanellit H-Brücken eine entscheidende Rolle, was sowohl den Zusammenhalt der Schichten selbst, als auch die Verknüpfung der elektrisch neutralen Schichten miteinander betrifft. Entsprechend ihrer Funktion lassen sich die Wasserstoffbrücken in beiden Mineralen vier Typen zuordnen: (a) H-Brücken zwischen Baueinheiten innerhalb der starren Schicht; (b) H-Brücken zwischen Schicht und Zwischenschicht; (c) H-Brücken innerhalb der Zwischenschicht; (d) H-Brücken zwischen den starren Schichten. Während Bindungen vom Typ (a) in beiden Verbindungen auftreten, sind Typ (b) und Typ (c) naturgemäß nur in Taranakit mit seiner Wasserzwichenschicht zu finden, Typ (d) entsprechend nur in Francoanellit.

Durch Bindungen vom Typ (a) sind die Orthophosphationen um P2 mit den Hydrogenphosphationen um P(1) (O(3)-H(3)···O(5)) und den Wassermolekülen der Al(2)O<sub>6</sub>-Oktaeder (O(7)-H(71)···O(6)) verbunden. Die Abstände dieser verbrückenden H-Atome zu den O-Atomen sind in Francoanellit und Taranakit etwa gleich groß. Dagegen ist die ebenfalls zu Typ (a) gehörende Brücke O(7)-H(72)···O(2) zwischen dem Oktaeder um Al(2) und dem Al(3)O<sub>6</sub>-Oktaeder in Francoanellit stark verlängert. Interessant ist die Veränderung der Abstände von H(81) und H(82). Im Falle von H(82), das in beiden Verbindungen Brücken

Tab. VI. Abstände zu H-Atomen in Francoanellit und Taranakit aus Neutronenstreuexperimenten.

H-Atom	Abstand (pm) O-H		Abstand (pm) und Typ* O...H			
	Francoanellit	Taranakit	Francoanellit	Typ*	Taranakit	Taranakit
H(3)	-O(3)	93(5)	93(2)	...O(5)	170(5) (a)	166(5) (a)
H(71)	-O(7)	96(5)	90(2)	...O(6)	183(5) (a)	188(2) (a)
H(72)	-O(7)	93(4)	92(2)	...O(2)	213(5) (a)	191(2) (a)
H(81)	-O(8)	100(4)	92(1)	...O(6)	167(4) (d)	
				...O(9)		186(2) (b)
H(82)	-O(8)	94(5)	106(2)	...O(6)	182(5) (a)	167(2) (a)
H(91)	-O(9)		92(2)	...O(6)		178(2) (b)
H(92)	-O(9)		112(3)	...O(9A)		169(3) (c)

\*: (a) bezeichnet H-Brücken innerhalb der starren Schichten, (b) zwischen Schicht und Zwischenschicht (nur Taranakit), (c) innerhalb der Zwischenschicht (nur Taranakit), (d) zwischen den starren Schichten (nur Francoanellit).

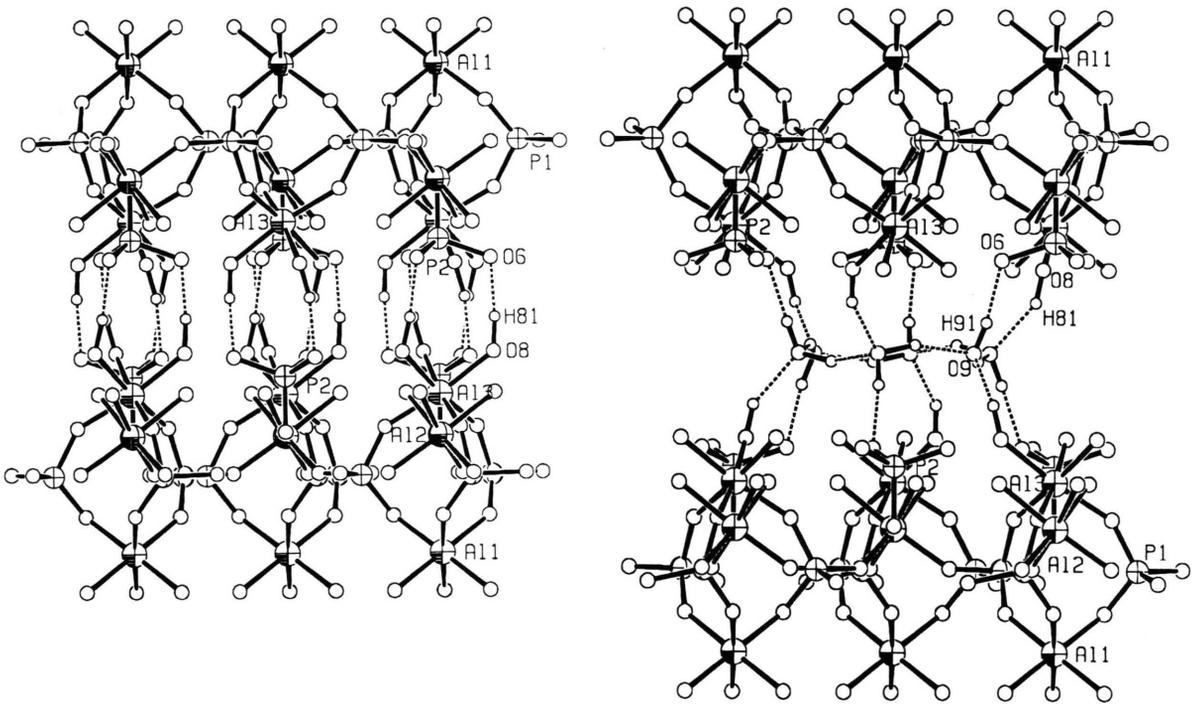


Abb. 5. Verknüpfung der Schichten in Francoanellit (links) und Taranakit (rechts) durch Wasserstoffbrücken. H-Brücken innerhalb der Schichten sind weggelassen.

des Typs (a) bildet, ist der Abstand H(82)-O(8) in Francoanellit deutlich verkürzt, während die Distanz zu O(6) ansteigt, was auf eine Schwächung der H-Brücke hindeutet. Dagegen ist die Bindung H(81)-O(8) verlängert und die Brückenbindung zu O(6) aus der benachbarten Schicht (Typ d) deutlich kürzer als die analoge Brücke zum Zwischenschichtwasser O(9) in Taranakit (Typ b). Wie in Taranakit wirkt damit das Orthophosphation um P(2) als Akzeptor für insgesamt 12 H-Brücken, so daß

eine feste Verankerung dieser Einheit sowohl durch ungerichtete elektrostatische als auch durch gerichtete Bindungskräfte gewährleistet ist.

In Abb 5 ist der Zusammenhalt der Schichten von Taranakit und Francoanellit durch H-Brücken gezeigt. Bei Taranakit sind der besseren Übersicht halber nur die H-Brücken zu einer  $(H_2O)_6$ -Einheit im Schichtzwischenraum eingezeichnet. Man erkennt, daß in beiden Verbindungen die K-Al-Phosphat-schichten die gleiche Orientierung zueinander ein-

nehmen. Während in Taranakit der Zusammenhalt der Schichten durch H-Brücken zum und vom Zwischenschichtwasser vermittelt wird, sind in Francoanellit die Schichten direkt durch H-Brücken verbunden. Aus der Kenntnis der H-Atomlagen läßt sich die topochemische Entwässerung des Taranakits durch folgende Reorganisation des H-Brückenmusters erklären: Bruch der H-Brücke H(81) zu Wasser-O-Atom O(9) im Schichtzwischenraum, Bruch der H-Brücke H(91) zwischen O(9) und O(6); Bildung der H-Brücke zwischen O(8) und O(6) unter Verlängerung der Bindung H(81)-O(8) und gleichzeitiger Schwächung der Brücke O(8)-H(82)···O(6) innerhalb der Schicht, sowie Verlust des Zwischenschichtwassers O(9).

Mit genauer Kenntnis der Struktur kann nun auch die korrekte Zuordnung der von Bleam *et al.* [10] gefundenen Resonanzen im  $^{31}P$  MAS NMR erfolgen. Die chemische Verschiebung für P(1) mit  $\delta = -18,0$  und P(2) mit  $\delta = 4,5$  ppm ist gegenüber Taranakit praktisch unverändert ( $-17,3$  bzw.  $5,2$  ppm), entsprechend der fast identischen Umgebungen der P-Kerne in beiden Verbindungen. Die stärkere Intensitätszunahme der P(2)-Resonanz unter CP-Bedingungen kann auf die große Anzahl von H-Atomen im Abstand bis zu 400 pm zurückgeführt werden (P(1): 4 H; P(2): 15 H).

#### *Thermisches Verhalten von Taranakit und Francoanellit*

Beim Erhitzen von Taranakit treten im Temperaturbereich von 300 bis 520 K zwei endotherme Phasenumwandlungen erster Ordnung auf. Die erste Reaktion setzt bei einer Aufheizrate von 10 K/min bei 378(2) K ein und ist der Entfernung von sechs Mol Zwischenschichtwasser pro Formeleinheit zuzuordnen. Die Reaktionsenthalpie ist mit  $-33(2)$  kJ pro Mol Wasser um 8% kleiner als die Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_v$  flüssigen Wassers. Die Abgabe der übrigen 12 Mol Wasser pro Formeleinheit beginnt bei 418(2) K; diese Reaktion besitzt mit  $-61(3)$  kJ pro Mol Wasser eine wesentlich größere Enthalpie, da neben H-Brücken auch kovalente Bindungen gespalten werden müssen.

Francoanellit zeigt dagegen nur eine endotherme Phasenumwandlung bei 423(2) K, die der Abspaltung der an Al koordinierten Wassermoleküle zugeordnet werden kann. Die Reaktionsenthalpie ist mit  $-63(3)$  kJ pro Mol Wasser mit Taranakit vergleichbar.

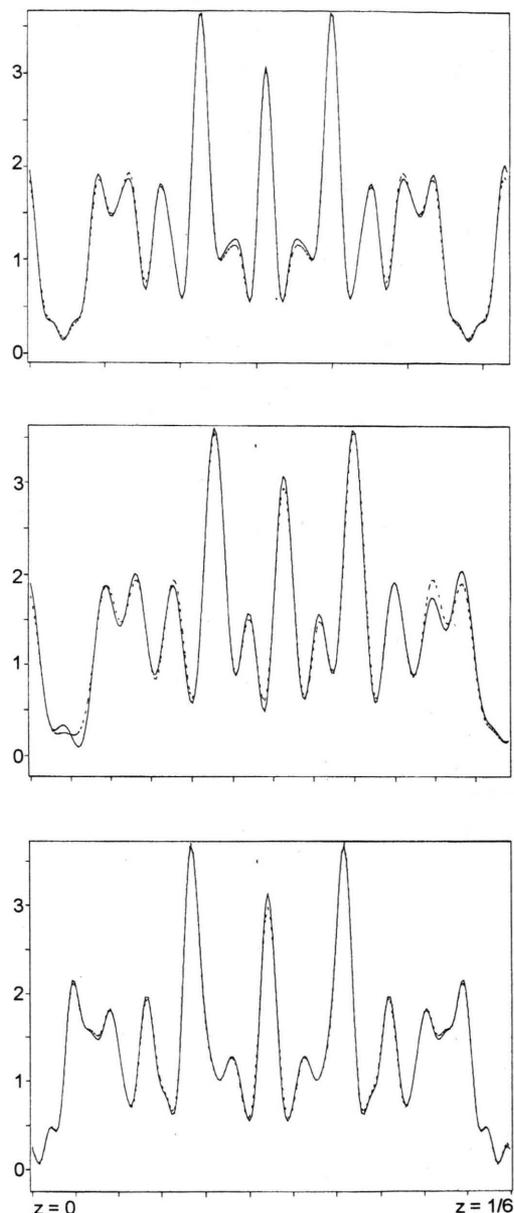


Abb. 6. Eindimensionale Elektronendichteprojektionen ( $e^-/\text{pm}$ ) entlang  $c$  von Taranakit (oben), **Z** (mitte) und Francoanellit (unten) für jeweils eine Schicht ( $0 \leq z \leq \frac{1}{6}$ ). Die durchgezogenen Linien bezeichnen gemessene, die gestrichelten Linien berechnete Werte.

#### *Zwischenprodukt der topochemischen Entwässerung von Taranakit*

Beim Abbruch der Entwässerung von Taranakit-Einkristallen im geschlossenen System nach drei

Tagen wurden Kristalle eines Zwischenprodukts **Z** erhalten, die bei der Röntgenbeugung scharfe  $00l$ - und größtenteils verbreiterte  $hkl$ -Reflexe zeigten. Die unverbreiterten Reflexe lassen sich mit einer gegenüber Taranakit und Francoanellit unveränderten  $a$ -Achse von 869,1(2) pm und einer zwischen den Werten beider Minerale liegenden  $c$ -Achse von 8858(2) pm indizieren und erfüllen lediglich die Auslöschregel für rhomboedrische Gitter. Vermutlich handelt es sich hier um ein Produkt, bei dem geordnet nur jede zweite Zwischenschicht des Taranakits entwässert wurde.

In Abb. 1 (mitte) ist ein entsprechendes Strukturmodell von **Z** in der Raumgruppe  $R\bar{3}$  gezeigt. Die aus den  $00l$ -Reflexen berechneten eindimensionalen Elektronendichteprojektionen entlang  $c$  für Taranakit, **Z** und Francoanellit zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Strukturmodellen (Abb. 6). Während in Taranakit bei  $z = 0$  und  $z = \frac{1}{6}$  aufgrund des Zwischenschichtwassers Maxima auftreten, beobachtet man an diesen Stellen bei Francoanellit Minima der Elektronendichte. Bei **Z** ist die Elektronendichteprojektion naturgemäß unsymmetrisch mit einem Maximum für  $z = 0$  und einem Minimum für  $z = \frac{1}{6}$ . Die Verbreiterung der  $hkl$ -Reflexe ist vermutlich auf die Bildung von Zwillingsdomänen während der Deintercalation des Wassers aus Taranakit zurückzuführen.

**Z** kann als „staging“-Produkt erster Stufe der Deintercalation von Wasser aus Taranakit betrachtet werden. Das Phänomen des „staging“ ist in der Chemie der Graphit-Intercalationsverbindungen wohl bekannt, daneben aber nicht besonders häufig [16]. Bei der topochemischen Entwässerung ungeladener Schichtverbindungen mit (vermutlich) planaren Wasserzweischichten wie Halloysit  $\rightarrow$  Metahalloysit ( $\Delta d = 255$  pm) [17] oder  $Zn_4(OH)_6(SO_4)(H_2O)_3 \rightarrow Zn_4(OH)_6(SO_4)(H_2O)$  ( $\Delta d = 207$  pm) [18] wurde bislang kein dem bei der Reaktion Taranakit  $\rightarrow$  Francoanellit ( $\Delta d = 213$  pm) auftretendes analoges Zwischenprodukt **Z** gefunden.

Wie die Entwässerung von Halloysit scheint auch die von Taranakit irreversibel zu sein; bislang war es nicht möglich, Kristalle von Francoanellit oder **Z** zu rehydratisieren. Fragen der Reversibilität und Kinetik der Entwässerungsreaktion von Taranakitpulvern und -einkristallen werden Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein.

#### Dank

Wir bedanken uns beim Berlin Neutron Scattering Center (BENSC) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- 
- [1] F. Balanzano, L. Dell'Anna, M. Di Pierro, Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. **2**, 49 (1976).
- [2] J. F. Haseman, J. R. Lehr, J. P. Smith, Soil Sci. Soc. Am. Proc. **15**, 76 (1951).
- [3] F. Balanzano, L. Dell'Anna, M. Di Pierro, Rend. Soc. Ital. Miner. Petrol. **30**, 543 (1974).
- [4] T. Sakae, H. Nagata, Therm. Anal., (Proc. Int. Conf. Therm. Anal.) **2**, 353 (1980).
- [5] J. P. Smith, W. E. Brown, Am. Mineral. **44**, 138 (1959).
- [6] K.-J. Hilke, Dissertation, Universität Heidelberg (1966).
- [7] D. McConnell, Am. Mineral. **61**, 329 (1976).
- [8] I. Boldog, A. M. Golub, A. M. Kalinchenko, Russ. J. Inorg. Chem. **21**, 190 (1979).
- [9] P. B. Moore, T. Araki, Am. Mineral. **64**, 587 (1979).
- [10] W. F. Bleam, P. E. Pfeffer, J. S. Frye, Phys. Chem. Minerals **16**, 809 (1989).
- [11] S. Dick, U. Goßner, A. Weiss, C. Robl, G. Großmann, G. Ohms, T. Zeiske, Inorg. Chimica Acta **269**, 47 (1998).
- [12] G. M. Sheldrick, „SHELXTL-Plus Crystallographic system“, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, Wi (1989).
- [13] M. N. Burnett, C. K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory Report 6895 (1996).
- [14] G. Kahr, „1DIMWIN - a windows program for 1-dimensional XRD Fourier analysis“ (1996).
- [15] J. Cockroft, PROFIL - A Rietveld Program...v6.00 (1997).
- [16] T. Drews, R. Marx, K. Seppelt, Chem. Eur. J. **2**, 1303 (1996).
- [17] D. M. C. McEwan, M. J. Wilson, in: Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification (Hrsg.: G. W. Brindley, G. Brown), Mineralogical Society, London, 236 (1980).
- [18] I. J. Bear, I. E. Grey, I. E. Newnham, L. J. Rogers, Aust. J. Chem. **40**, 539 (1987).