

Zur Kristallstruktur von $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$

Von K. SAHL

Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität, Bochum

(Eingegangen am 23. August 1972; in endgültiger Fassung am 16. Mai 1974)

Abstract

X-ray diffraction data from a disordered single crystal of $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ was used to determine the structural principle of this compound.

Auszug

Durch Röntgenbeugung an einem fehlgeordneten Einkristall von $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ wurde das Strukturprinzip dieser Verbindung ermittelt.

Das Phasendiagramm des binären Systems $\text{PbO}-\text{PbSO}_4$ ist mehrfach, zuletzt von MARGULIS und KOPYLOV (1964) und von BILLHARDT (1968) untersucht worden. Neben den Randphasen PbO und PbSO_4 wurden die Verbindungen $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ und $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ gefunden (zwischen diesen Phasen wurde keine Mischkristallbildung beobachtet).

Von den im binären System auftretenden Verbindungen ist nur die Struktur von $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, als Mineral Lanarkit genannt, bestimmt worden (BINNIE, 1951; SAHL, 1970): $[\text{Pb}_4\text{O}]$ -Tetraeder, über je zwei Kanten zu unendlichen Ketten parallel zur kristallographischen b -Achse verknüpft, werden über SO_4 -Ionen verbunden. Es liegen demnach unendliche Polykationen der Formel $[\text{Pb}_2\text{O}]_{\infty}^{2+}$ vor.

Die Gitterkonstanten der Verbindungen $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ und $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (siehe Tab. 1) lassen erwarten, daß dort ähnliche strukturelle Elemente vorhanden sind. Dies sollte durch die Bestimmung der Struktur von $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ überprüft werden.

Wegen des inkongruenten Schmelzverhaltens von $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ wurden Einkristalle aus Schmelzen im ternären System $\text{PbO}-\text{PbSiO}_3-\text{PbSO}_4$ nach der von BILLHARDT (1968) beschriebenen Methode hergestellt. Die Kristalle waren zu klein, um eine Einkristalluntersuchung mit Neutronenbeugung in Betracht zu ziehen.

Tabelle 1. Raumgruppen und Gitterkonstanten von PbO

	PbO (tetragonal) <i>P4/nmm</i>	PbO · PbSO ₄ <i>C2/m</i>	2PbO · PbSO ₄ <i>P2₁/m</i>
<i>a</i>	3,96 Å	13,769 Å	7,91 Å
<i>b</i>	—	5,698 Å	5,80 Å
<i>c</i>	5,01 Å	7,079 Å	7,11 Å
β	—	115° 56'	103° 30'
	LECIEJEWICZ (1961)	SAHL (1970)	BILLHARDT (1968)

Röntgenographische Untersuchung

1. Elementarzelle

4PbO · PbSO₄ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2₁/c* mit den in Tab. 1 angegebenen Gitterkonstanten und 8 Formeleinheiten 4PbO · PbSO₄ pro Elementarzelle. Die gefundene Verdoppelung der Gitterkonstante *a* gegenüber den Angaben von BILLHARDT (1968) und KUZEL (1973) entspricht den Beobachtungen von BODE und VOSS (1959) und ergibt sich eindeutig aus dem Auftreten sehr schwacher Überstrukturreflexe auf Präzessionsaufnahmen (die relative Intensität dieser Überstrukturreflexe schwankt von Kristall zu Kristall).

KUZEL (1973) hat größere Einkristalle von 4PbO · PbSO₄ hydrothermal hergestellt. An einigen dieser Kristalle, die Prof. H.-J. KUZEL dankenswerterweise zur Verfügung gestellt hat, konnte auch mit lange belichteten Präzessionsaufnahmen keine Verdoppelung von *a* beobachtet werden.

Auf Grund dieser Ergebnisse muß angenommen werden, daß 4PbO · PbSO₄ im allgemeinen keine geordneten Kristalle bildet. Der Ordnungsgrad sollte mit zunehmender Intensität der Überstrukturreflexe steigen. Für die Strukturuntersuchung wurde ein Einkristall gewählt, bei welchem die Verdoppelung der *a*-Achse besonders deutlich zu beobachten war.

2. Strukturuntersuchung

Auf einem Vierkreis-Röntgen-Einkristalldiffraktometer (Hilger & Watts) wurden mit Mo-Strahlung dreidimensionale Röntgendaten erhalten und mit dem Programm DATAPH (COPPENS *et al.*, 1965) auf Absorption korrigiert. Aus den Intensitäten der beobachteten Röntgeninterferenzen wurden in der üblichen Weise Strukturamplituden

(tetragonal), $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ und $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$

$4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ $P 2_1/c$	$4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ $P 2_1/c$	$4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ $P 2_1/c$	$4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$
14,50 Å	7,316 Å	7,3152 Å	14,610 Å ($\pm 0,004$)
11,68 Å	11,666 Å	11,7138 Å	11,703 Å ($\pm 0,003$)
11,53 Å	11,443 Å	11,5234 Å	11,526 Å ($\pm 0,003$)
90,4°	90,82°	91,04°	91° ($\pm 0,02^\circ$)
BODE und VOSS (1959)	BILLHARDT (1968)	KUZEL (1973, aus Pulverdaten)	(diese Arbeit)

$|F_o|$ abgeleitet. Die Intensität aller Reflexe mit einem Index $h = 2n + 1$ erwies sich als nicht deutlich von Null verschieden, so daß diese Reflexe nicht für die Strukturbestimmung verwendet werden konnten.

Es wurde versucht, die Struktur in der halben Elementarzelle (mit $a = 7,305$ Å und $Z = 4$) zu bestimmen. Hierzu wurden 2631 unabhängige Reflexe mit Index $h = 2n$ verwendet (davon waren 1677 mit einer eindeutig von Null verschiedenen Intensität beobachtet worden). Eine dreidimensionale Patterson-Synthese ergab 24 mögliche Lagen für die 20 Bleiatome und für die Schwerpunkte der vier SO_4 -Ionen in der halben Elementarzelle. Eine Unterscheidung zwischen Pb-Lagen und SO_4 -Lagen war in der Patterson-Synthese nicht möglich.

Unter Annahme einer statistischen Verteilung der Pb-Atome und den SO_4 -Gruppen konnte die Struktur mit Fourier-Rechnungen nur bis zu einem R -Wert von 0,23 für alle 1677 Reflexe verfeinert werden (die entsprechenden Parameter sind in Tab. 2 angegeben). Die Fourier-Synthesen ergaben keinen Hinweis für eine geordnete Verteilung der Pb-Atome und der SO_4 -Gruppen.

Tabelle 2. $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. Parameter der Pb- und SO_4 -Lagen nach Verfeinerung bis zu $R = 0,23$ (siehe Text)

Die Parameter beziehen sich auf die halbe Elementarzelle mit $a' = a/2$ und $Z = 4$ (vier Formeleinheiten $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$)

x	y	z	B_{isotr}
0,189	0,240	0,637	1,3 Å ²
0,185	0,576	0,637	1,3
0,189	0,909	0,620	1,3
0,070	0,751	0,862	1,3
0,059	0,439	0,871	1,3
0,061	0,104	0,841	1,3

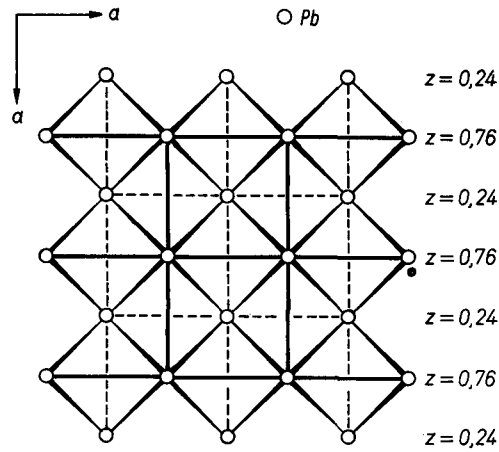


Fig. 1. Gitter des tetragonalen PbO, Projektion parallel [001]. Es sind nur die Lagen der Bleiatome eingezeichnet, die Parameter z in Richtung c sind für jede Atomreihe am rechten Rand angegeben

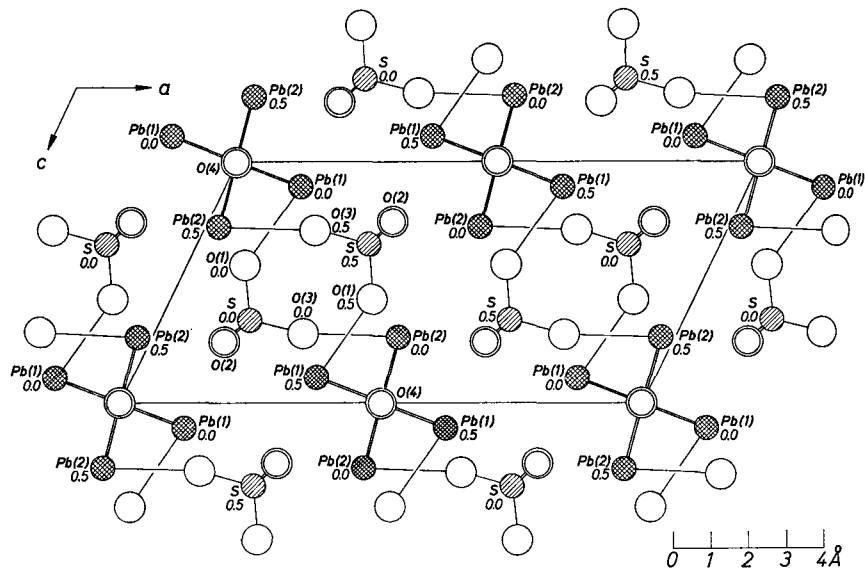


Fig. 2. Struktur von PbO · PbSO₄, Projektion parallel [010]

Der unbefriedigende Verlauf der Strukturanalyse muß darauf zurückgeführt werden, daß der verwendete Einkristall nicht vollständig geordnet war, obwohl er schon Überstrukturreflexe zeigte.

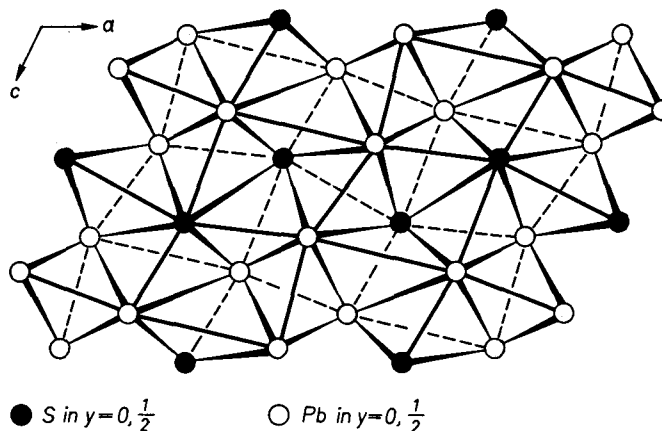


Fig. 3. Teilgitter der Blei- und Schwefelatome von $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, Projektion parallel $[010]$

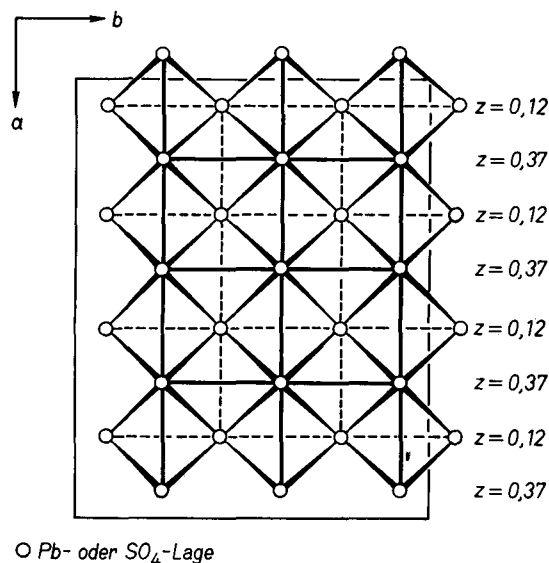


Fig. 4. Gitter der Pb- und SO_4 -Lagen in $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, Projektion parallel $[001]$. In einer Elementarzelle befinden sich jeweils zwei Lagen übereinander in Richtung c in den Höhen z und $z + \frac{1}{2}$ (der z -Parameter ist für jede Reihe am rechten Rand angegeben)

Gitter von $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$

Die Fig. 1 bis 4 zeigen Ausschnitte aus den Strukturen von tetragonalem PbO (Fig. 1), von $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (Fig. 2 und 3) und von $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. Die Anordnung der gefundenen Lagen in $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$

entspricht der prinzipiellen Anordnung der Pb-Atome im tetragonalen PbO mit Tetraedern, die über gemeinsame Kanten zu Ketten verknüpft sind. Die Ketten sind seitlich miteinander über Tetraederecken verbunden. Im $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ muß jede sechste Tetraederecke mit einer SO_4 -Gruppe besetzt sein. Bei angenommener vollständiger Besetzung der Tetraederecken mit Bleiatomen berechnet sich der kürzeste Abstand Pb—Pb mit den Parametern aus Tab. 2 zu etwa 3,6 Å. Dies entspricht dem kürzesten Pb—Pb-Abstand in Lanarkit (SAHL, 1970). Der kürzeste Abstand Pb—Pb im tetragonalen PbO beträgt 3,71 Å (LECIEJEWICZ, 1961).

Fig. 2 zeigt eine Projektion der Struktur von $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ parallel [010]. Alle Atome, auch die Sauerstoffatome, sind eingezeichnet. In Fig. 3 hingegen ist lediglich der Tetraederverband eingezeichnet der sich nur aus den Blei- und Schwefelatomen ergibt. Ein Vergleich der Fig. 1, 3 und 4 zeigt deutlich die Verwandtschaft der Tetraederverbände in den Gittern von PbO (tetragonal), $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ und $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. Daß die Verzerrungen des Verbandes in $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ am größten sind, läßt sich darauf zurückführen, daß hier auch die relativ größte Anzahl von SO_4 -Ionen eingebaut ist. Entsprechend liegen beim $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ nur kleine Verzerrungen vor. Die Struktur von $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, die noch nicht untersucht wurde, sollte eine Zwischenstufe darstellen.

Literatur

- H. W. BILLHARDT (1968), Untersuchungen im System $\text{PbO}-\text{PbSiO}_3-\text{PbSO}_4$. Dissertation Karlsruhe.
- W. P. BINNIE (1951), The crystal structure of lanarkite, $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. *Acta Crystallogr.* **4**, 471—472.
- H. BODE und E. VOSS (1959), Basische Bleisulfate und deren Bildung bei der Herstellung von Elektroden für Bleiakumulatoren. *Electrochimica Acta* **1**, 318—325.
- P. COPPENS, L. LEISEROWITZ and D. RABINOVICH (1965), Calculation of absorption corrections for camera and diffractometer data. *Acta Crystallogr.* **18**, 1035—1038.
- H.-J. KUZEL (1973), Hydrothermalsynthese basischer Bleisulfate. *N. Jahrb. Miner., Monatsh.*, 110—116.
- J. LECIEJEWICZ (1961), On the crystal structure of tetragonal (red) PbO. *Acta Crystallogr.* **14**, 1304—1305.
- E. V. MARGULIS and N. I. KOPYLOV (1964), The $\text{PbO}-\text{PbSO}_4$ system. *J. Inorg. Chem.* **9**, 423—424. [Russisch].
- K. SAHL (1970), Zur Kristallstruktur von Lanarkit, $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$. *Z. Kristallogr.* **132**, 99—117.