

Verfeinerung der Kristallstruktur von Cerussit, PbCO_3

Von KURT SAHL

Institut für Mineralogie, Ruhr-Universität, Bochum

(Eingegangen am 24. März 1973)

Abstract

PbCO_3 is isotypic with aragonite and crystallizes in the space group *Pmcn* with lattice constants: $a = 5.1800 \text{ \AA}$; $b = 8.492 \text{ \AA}$; $c = 6.134 \text{ \AA}$. The structure was refined from x-ray data with the least-squares method ($R = 0.072$). The configuration of the CO_3 group is discussed in relation to the structures of aragonite, strontianite and witherite.

Auszug

PbCO_3 kristallisiert isotyp mit Aragonit in der Raumgruppe *Pmcn* mit den Gitterkonstanten: $a = 5,1800 \text{ \AA}$; $b = 8,492 \text{ \AA}$; $c = 6,134 \text{ \AA}$. Die Struktur wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus Röntgendaten verfeinert ($R = 0,072$). Die Konfiguration der CO_3 -Gruppe wird im Zusammenhang mit den Strukturen von Aragonit, Strontianit und Witherit diskutiert.

COLBY und LA COSTE haben 1933 die Kristallstruktur von PbCO_3 , Cerussit, untersucht und die Isotypie mit Aragonit festgestellt. Infrarotspektroskopische Untersuchungen von ADLER und KERR (1963 a, 1963 b) über das Schwingungsspektrum der CO_3 -Gruppe in Kristallen mit Aragonit-Struktur deuten jedoch an, daß die CO_3 -Gruppe in PbCO_3 eventuell eine andere Punktsymmetrie aufweist als im Aragonit CaCO_3 , Strontianit SrCO_3 und Witherit BaCO_3 .

Die Kristallstrukturen von Aragonit (DAL NEGRO und UNGARETTI, 1971; DE VILLIERS, 1971), Strontianit und Witherit (DE VILLIERS, 1971) sind vor kurzem sorgfältig verfeinert worden. Eine Verfeinerung der Kristallstruktur von Cerussit schien daher interessant einerseits in Hinblick auf die infrarotspektroskopischen Befunde, andererseits wegen der relativ geringen thermischen Stabilität des PbCO_3 , welches sich in CO_2 -Atmosphäre schon ab 204°C zersetzt (GRISAFE und WHITE, 1964).

Herstellung von PbCO_3 -Einkristallen

Cerussit ist ein häufiges Bleimineral, und es lag nahe, einen für die Strukturverfeinerung brauchbaren Einkristall aus natürlichen Vorkommen zu verwenden. Wegen der starken Absorption von Röntgenstrahlen in Bleicarbonat und der extremen Disparität der Streuvermögen von Blei, Sauerstoff und Kohlenstoff für Röntgenstrahlen sollte ein möglichst kleiner Kristall verwendet werden, der durch gut indizierbare Flächen begrenzt ist, um eine nachträgliche Absorptionskorrektur zu ermöglichen.

Die farblosen, klaren Kristalle aus Tsumeb oder aus Bleiberg, die zur Verfügung standen, zeigten jedoch Zwillingslamellen parallel $\{110\}$ bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung bzw. erwiesen sich als ungeeignet bei der Untersuchung mit einer Präzessions-Kamera. Außerdem bestand die Gefahr, daß Fremdkationen eingebaut sind. Es wurde daher versucht, Einkristalle von PbCO_3 aus wäßrigen Lösungen zu züchten. Nachdem verschiedene Methoden nur mikrokristallines PbCO_3 ergeben hatten, gelang die Herstellung von brauchbaren Einkristallen durch langsame Diffusion verdünnter Lösungen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ p.a. und K_2CO_3 p.a. über ein mit aqua bidest. gefülltes U-Rohr. Im U-Rohr bildeten sich kleine aber wasserklare, nach $[001]$ prismatische Cerussitkristalle, von denen einige frei von Zwillingslamellen waren.

Röntgenographische Untersuchung

Für die röntgenographische Untersuchung wurde ein prismatischer Einkristall mit den Abmessungen ca. $0,115 \times 0,050 \times 0,090$ mm ausgewählt (die Vermessung des Kristalls im Mikroskop wurde durch mehrere winzige Prismenflächen der Zone $[001]$ erschwert; der Kristall hatte außerdem beim Wachstum auf $\{100\}$ aufgelegt, so daß diese und benachbarte Formen nur ungenau vermessen werden konnten). Der Kristall wurde zunächst auf einer Präzessions-Kamera (Ag-Strahlung) überprüft. Die Röntgenaufnahmen zeigten die Laue-Symmetrie mmm . Die systematischen Auslöschungen ergeben die Raumgruppen $Pmcn$ oder $P2_1cn$ unter Beibehaltung der üblichen Achsenaufstellung für die Aragonit-Struktur.

Zur Messung der Intensität der Röntgeninterferenzen wurde ein automatisches Vierkreis-Einkristalldiffraktometer (Hilger & Watts, $\text{MoK}\alpha$ Strahlung durch Graphit-Monochromator) mit Szintillationszählrohr und die θ - 2θ „step-scan“-Technik benutzt. Zunächst wurden die Gitterkonstanten der Elementarzelle aus der Verfeinerung der

Orientierung von 12 Reflexen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt:

$$a = 5,1800 \pm 0,0007 \text{ \AA}$$

$$b = 8,492 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$c = 6,134 \pm 0,003 \text{ \AA}.$$

Mit der experimentell bestimmten Dichte von $6,55 \text{ g/cm}^3$ (DANA *et al.*, 1951) ergibt sich ein Zellinhalt von 4 Formeleinheiten PbCO_3 .

Zur Kontrolle der Intensitätsmessungen wurden zwei Referenzreflexe in regelmäßigen Abständen überprüft. Wegen der sehr ungleichmäßigen Intensitätsverteilung im reziproken Raum wurde eine Meßzeit von 2 Minuten pro Reflex gewählt.

Datenreduzierung

Die 2309 gemessenen Intensitätswerte wurden mit dem Programm DATAPH von P. COPPENS für Lorentz- und Polarisationsfaktor sowie für Absorption korrigiert (die Absorptionskorrektur durch numerische Integration ist in der Arbeit von COPPENS *et al.*, 1965, beschrieben). Anschließend wurden die Intensitäten von symmetrieäquivalenten Interferenzen gemittelt. Es ergaben sich 331 signifikant von Null verschiedene Reflexe im Bereich der 651 unabhängigen Interferenzen, die beobachtet werden konnten.

Strukturverfeinerung

Die Struktur von PbCO_3 wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Dazu wurde das Programm LALS (Full-matrix least-squares refinement) von P. K. GANZEL, R. A. SPARKS und K. N. TRUEBLOOD, Los Angeles, verwendet. Die Streukurven für Pb, C und O wurden den International tables for x-ray crystallography entnommen und graphisch für Pb^{2+} und O^{2-} modifiziert.

Als Ausgangsparameter dienten die Werte, die DE VILLIERS (1971) für BaCO_3 angegeben hat. Minimalisiert wurde die Funktion $w(|F_o| - |F_c|)^2$, wobei w dem Gewicht der Einzelmessung entspricht. Zunächst wurde $w = 1/\sigma^2 (|F_o|)$ gesetzt, wobei σ^2 aus der Zählstatistik und der Größe der Absorptionskorrektur hervorging. Später wurde nach dem Vorschlag von CRUICKSHANK *et al.* (1960) der Wert

$$\sigma^2 = 2F_{\min} + F_o + 2F_o^2/F_{\max}$$

Tabelle 2. PbCO_3 , *Cerussit*. Atomlagen, Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren B (mittlere Fehler in Klammern)

Atom	Lage	x	y	z	B
Pb	$4c$	0,25	0,4171 (0,0002)	0,7551 (0,0002)	0,77 (0,03) Å ²
C	$4c$	0,25	0,754 (0,007)	−0,092 (0,007)	1,6 (0,6)
O(1)	$4c$	0,25	0,907 (0,005)	−0,096 (0,005)	2,0 (0,6)
O(2)	$8d$	0,465 (0,004)	0,686 (0,003)	−0,090 (0,003)	1,1 (0,3)

ist beim PbCO_3 nicht gerechtfertigt: schon die bei der exakten Vermessung des Kristalls aufgetretenen Schwierigkeiten zeigen, daß die Absorptionskorrektur nicht vollständig sein kann. Der höhere R -Wert muß daher im wesentlichen auf Fehler durch Absorption zurückgeführt werden.

In Tab. 1 sind die beobachteten und die berechneten Werte der Strukturparameter angegeben. In Tab. 2 sind die Atomlagen, die Atomparameter und die isotropen Temperaturfaktoren der Atome mit ihren mittleren Fehlern (aufgerundet) aufgeführt. Alle Angaben beziehen sich auf die Aufstellung der kristallographischen Achsen nach der Raumgruppe $Pm\bar{c}n$. Die Punktlagen $8d$ in dieser Aufstellung sind:

$$\pm (x, y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} + x, -y, -z; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z).$$

Diskussion der Struktur

Figur 1 zeigt eine Projektion der Struktur parallel [001]. In Tab. 3 sind die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel aufgeführt.

Die Kristallstruktur von PbCO_3 ist isotyp mit den Strukturen von Aragonit, Strontianit und Witherit. Der kürzeste Abstand Pb—O von 2,62 Å liegt jeweils zwischen den Pb-Atomen und den O(1)-Atomen in der gleichen Spiegelebene. Dies entspricht den Verhältnissen, die DE VILLIERS (1971) bei anderen Verbindungen mit Aragonit-Struktur gefunden hat. Die neunfache Koordination um Pb^{2+} läßt keine einseitige Anordnung der nächsten Nachbarn erkennen, wie sie von vielen anderen Pb^{2+} -Verbindungen her bekannt ist (SAHL, 1970). Die CO_3 -Gruppe ist praktisch planar, wie aus den z -Parametern in Tab. 2 unmittelbar zu entnehmen ist.

Läßt man die in Tab. 3 angegebenen mittleren Fehler außer acht, so hat die CO_3 -Gruppe in PbCO_3 keine dreizählige Symmetrie (im Gegensatz zu den CO_3 -Gruppen in Aragonit, Strontianit und Witherit). Der Abstand C—O(1) ist länger als die Abstände C—O(2) und zugleich ist der Winkel O(2)—C—O(2) aufgeweitet (ca. 125°).

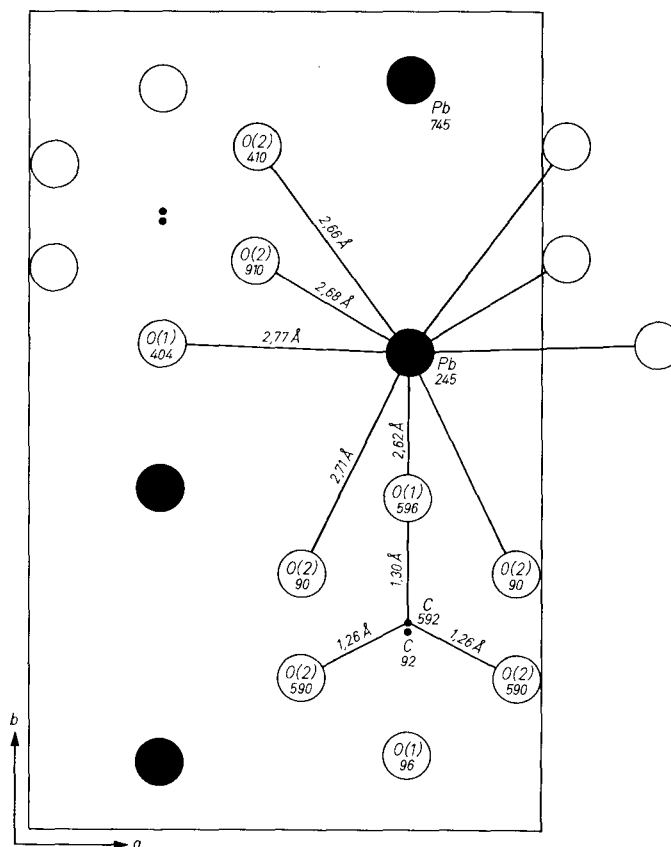


Fig. 1. PbCO_3 , Cerrusit. Projektion der Struktur parallel $[001]$. Die Höhen der Atome sind in Tausendsteln der Gitterkonstante c angegeben

Wegen der (R -Wert bedingten) Größe der errechneten mittleren Fehler der interatomaren Abstände und Winkel in PbCO_3 läßt sich diese Verzerrung der CO_3 -Gruppe schlecht diskutieren. Dennoch liegt es nahe, einen Vergleich mit anderen Strukturen mit verzerrten CO_3 -Gruppen vorzunehmen.

SASS und SCHEUERMAN (1962) haben in der Struktur von Natriumbicarbonat eine CO_3 -Gruppe mit der Symmetrie C_{2v} gefunden: $\text{C}-\text{O}(1) = 1,264 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{O}(2) = 1,263 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{O}(3) = 1,346 \text{ \AA}$ und Winkel $\text{O}(1)-\text{C}-\text{O}(2) = 124^\circ 58'$, $\text{O}(1)-\text{C}-\text{O}(3) = 118^\circ 46'$, $\text{O}(2)-\text{C}-\text{O}(3) = 116^\circ 16'$. Zwischen dem $\text{O}(3)$ -Atom jeder Gruppe und einem $\text{O}(2)$ -Atom einer benachbarten Gruppe besteht eine Wasserstoffbrückenbindung, wobei das H -Atom kovalent an $\text{O}(3)$ und elektrostatisch an

Tabelle 3. PbCO_3 , *Cerussit*. Die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel (mittlere Fehler in Klammern)

a) Koordination um Pb	
Pb—O(1)	1 × 2,62 (0,04) Å
Pb—O(2)	2 × 2,66 (0,02)
Pb—O(2)	2 × 2,68 (0,02)
Pb—O(2)	2 × 2,71 (0,02)
Pb—O(1)	2 × 2,77 (0,01)
Mittlerer Abstand Pb—O = 2,69 Å	
b) CO_3 -Gruppe	
C—O(2)	2 × 1,26 (0,03) Å
C—O(1)	1 × 1,30 (0,07)
O(1)—O(2)	2 × 2,18 (0,04)
O(2)—O(2)	1 × 2,23 (0,03)
Mittlerer Abstand C—O = 1,27 Å	
O(1)—C—O(2)	2 × 117,4° (2,4°)
O(2)—C—O(2)	1 × 125,2° (4,7°)

O(2) gebunden ist. Die Autoren führen den größeren Abstand C—O(3) auf die stärkere kovalente Absättigung des O(3)-Atoms durch die Bindung zum H-Atom zurück. Hierdurch wird zugleich auch die Aufweitung des Winkels O(1)—C—O(2) gedeutet.

SÜSSE (1967) hat in der Struktur von Malachit $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ Carbonatgruppen mit folgenden Abmessungen gefunden: C—O(1) = 1,29 Å, C—O(2) = 1,30 Å, C—O(3) = 1,27 Å und Winkel O(1)—C—O(2) = 118,4°, O(1)—C—O(3) = 121,4°, O(2)—C—O(3) = 120,2°. Während die Atome O(1) und O(2) zu den Koordinationspolyedern von jeweils zwei bzw. drei Cu-Atomen gehören, hat das Atom O(3) — mit der kürzesten Bindung zum C — nur einen nächsten Cu-Nachbarn.

In Analogie zum Natriumbicarbonat und zum Malachit würde die im PbCO_3 gefundene Konfiguration der CO_3 -Gruppe darauf hinweisen, daß die Bindung Pb—O(1) von 2,62 Å stärker kovalent ist als die anderen (Pb—O)-Bindungen. Diese stärkere Bindung würde dann den relativ langen Abstand C—O(1) = 1,30 Å, die Aufweitung des Winkels O(2)—C—O(2) und damit auch die Symmetrie C_{2v} der CO_3 -Gruppe bedingen. Diese Überlegung wird durch die Tatsache gefördert, daß das Atom O(1) ansonsten nur durch die längsten Bindungen (2,77 Å) in der Neunerkoordination um Pb abgesättigt wird.

Eine derartige Deutung der Bindungsverhältnisse in PbCO_3 erlaubt es, die in der Einleitung erwähnten Abweichungen des Infrarotspektrums von PbCO_3 von denen der anderen Verbindungen der Aragonit-Gruppe zu verstehen. Eine bevorzugte Bindung des Pb-Atoms zu einem seiner neun Sauerstoffnachbarn läßt auch die geringere thermische Stabilität des PbCO_3 verständlich erscheinen.

Herrn A. POSPIECH danke ich für wertvolle Hilfe bei den experimentellen Arbeiten.

Literatur

- H. H. ADLER and P. F. KERR (1963a), Infrared absorption frequency trends for anhydrous normal carbonates. *Amer. Mineralogist* **48**, 124–137.
- H. H. ADLER and P. F. KERR (1963b), Infrared spectra, symmetry and structure relations of some carbonate minerals. *Amer. Mineralogist* **48**, 839–853.
- M. Y. COLBY and L. J. B. LA COSTE (1933), The crystal structure of cerussite. *Z. Kristallogr.* **84**, 299–309.
- P. COPPENS, L. LEISEROWITZ and D. RABINOVICH (1965), Calculation of absorption corrections for camera and diffractometer data. *Acta Crystallogr.* **18**, 1035–1038.
- D. W. J. CRUICKSHANK, D. E. PILLING, A. BUJOSA, F. M. LOVELL and M. R. TRUTER (1960), Crystallographic calculations on the Ferranti Pegasus and Mark I computers. *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis* (Paper 6). Pergamon Press, London.
- A. DAL NEGRO and L. UNGARETTI (1971), Refinement of the crystal structure of aragonite. *Amer. Mineralogist* **56**, 768–772.
- J. D. DANA, E. S. DANA, CH. PALACHE, H. BERMAN and C. FRONDEL (1951), *The system of mineralogy*, Vol. II, 201. Wiley, London.
- J. P. R. DE VILLIERS (1971), Crystal structures of aragonite, strontianite and witherite. *Amer. Mineralogist* **56**, 758–767.
- D. A. GRISAFE and W. B. WHITE (1964), Phase relations in the system $\text{PbO}-\text{CO}_2$ and the decomposition of cerussite. *Amer. Mineralogist* **49**, 1184–1198.
- K. SAHL (1970), Lead – Crystal chemistry. *Handbook of Geochemistry*, Vol. II/2, Springer-Verlag, Heidelberg.
- R. L. SASS and R. F. SCHEUERMAN (1962), The crystal structure of sodium bicarbonate. *Acta Crystallogr.* **15**, 77–81.
- P. SÜSSE (1967), Verfeinerung der Kristallstruktur des Malachits, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. *Acta Crystallogr.* **22**, 146–151.