

## NOTIZEN

**Zur Kristallchemie der  
Oxoplumbate(II), IV  
Einbau von  $\text{Sr}^{2+}$  in  $\text{Pb}_9\text{Al}_8\text{O}_{21}$**

Solid State Chemistry of  
Oxoplumbates(II), IV  
Incorporation of  $\text{Sr}^{2+}$  in  $\text{Pb}_9\text{Al}_8\text{O}_{21}$

K. B. Plötz und Hk. Müller-Buschbaum\*

Institut für Anorganische Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität,  
Olshausenstraße 40/60, Haus N 13a/13b,  
D-2300 Kiel

Z. Naturforsch. **37b**, 108–109 (1982);  
eingegangen am 29. September 1981

Crystal Structure, Lead, Aluminium,  
Strontium

In the new compound  $\text{Pb}_9\text{Al}_8\text{O}_{21}$  parts of  $\text{Pb}^{2+}$  are replaced by  $\text{Sr}^{2+}$ . Isolated crystals of  $\text{Pb}_8\text{Pb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Al}_8\text{O}_{21}$  were investigated by single crystal work (space group  $\text{Pa}3-\text{T}_h^6$ ;  $a = 13,26 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ). It can be shown, that the  $\text{Pb}^{2+}$  ion in the position 4b (possessing an untypical 2+6 co-ordination) is partly substituted by  $\text{Sr}^{2+}$ .

**Einleitung**

Der Aufbau von  $\text{Pb}_9\text{Al}_8\text{O}_{21}$  [1] bzw.  $\text{Pb}_9\text{Ga}_8\text{O}_{21}$  [2] zeichnet sich durch drei verschiedene Koordinationsum  $\text{Pb}^{2+}$  aus. In einem Gerüst aus  $\text{MO}_4$ -Tetraedern ( $\text{M} = \text{Al, Ga}$ ) ist  $\text{Pb}^{2+}$  so plaziert, daß sich auf zwei Punktlagen die für  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen typische einseitige Sauerstoffumgebung ergibt. Das dritte  $\text{Pb}^{2+}$ -Ion besetzt die Mitte einer hexagonalen Bipyramide mit einer ungewöhnlichen 2+6-Koordination. Die experimentell ermittelten Abstände (2,45  $\text{\AA}$  (2×) und 2,67  $\text{\AA}$  (6×)) lassen einen Ersatz von  $\text{Pb}^{2+}$  durch vergleichbar große zweiwertige Ionen zu, so daß hier  $\text{Pb}^{2+}$  aus einer untypischen Koordinationsphäre verdrängt wird.

**Darstellung und Strukturbestimmung von  
 $\text{Pb}_8(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Al}_8\text{O}_{21}$**

Ähnlich der Darstellung von  $\text{Pb}_9\text{Al}_8\text{O}_{21}$  [1] wird eine Mischung von 85%  $\text{PbO}$ , 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 5%  $\text{SrO}$  im Platinenschiffchen bei 950 °C aufgeschmolzen und innerhalb von 24 h auf 800 °C abgekühlt. Aufgrund des Zustandsdiagramms  $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [3] sind nach dieser Methode keine homogenen Präparate zu erwarten, sondern es ist verständlich, daß neben der

gewünschten Verbindung  $\text{Pb}_8(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Al}_8\text{O}_{21}$  unumgesetztes  $\text{PbO}$  erhalten wurde. Eine weitere Verbindung, die aus solchen Reaktionsansätzen isoliert werden konnte, wird an anderer Stelle beschrieben. Nicht auslöschende Einkristalle wurden mit einem Elektronenmikroskop (Joel T 200) mit angeschlossenem energiedispersiven Meßsystem (PGT-III) auf  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sr}$  und  $\text{Al}$  untersucht. Der Gehalt an Strontium ist kleiner als er bei vollständigem Ersatz von einem  $\text{Pb}$  zu erwarten wäre. In Verbindung mit der kompletten Strukturbestimmung ergibt sich eine Formel  $\text{Pb}_8\text{Pb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Al}_8\text{O}_{21}$ . Mit Hilfe von Film- und Diffraktometermethoden wurden die Gitterkonstante:  $a = 13,263 \text{ \AA}$  und über die Auslöschungen  $[(hkl)]$  alle vorhanden,  $(0kl)$  mit  $k = 2n$ ,  $(h0l)$  mit  $l = 2n$  und  $(hk0)$  mit  $h = 2n$  die Raumgruppe  $\text{Pa}3-\text{T}_h^6$  ermittelt. Anhand von 644 symmetriearmabhängigen Reflexen (mit  $F_0 > 6 \cdot \sigma F_0$ ) wurden die in Tab. I aufgeführten Parameter bestimmt. Der Gütefaktor beträgt bei isotroper Verfeinerung ohne zusätzliche Korrektur  $R = 0,09$ , der gewichtete Gütefaktor  $R_w = 0,08$  ( $w = 1,7/\sigma^2$ ).

Die interatomaren Abstände gibt Tab. II wieder.

Tab. I. Parameter für  $\text{Pb}_8(\text{Pb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})\text{Al}_8\text{O}_{21}$ . In der Raumgruppe  $\text{Pa}3-\text{T}_h^6$  sind folgende Punktlagen besetzt.

	Punktlage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
$\text{Pb}_I$	(24d)	0,2644	0,9587	0,3755	0,26
$\text{Pb}_{II}$	(8c)	0,2246	0,2246	0,2246	0,39
$0,6 \text{ Pb}_{III}$	(4b)	0,5	0,5	0,5	0,57
$0,4 \text{ Sr}$	(4b)	0,5	0,5	0,5	0,57
$\text{Al}_I$	(24d)	0,2198	0,4527	0,1094	0,01
$\text{Al}_{II}$	(8c)	0,0763	0,0763	0,0763	0,39
$\text{O}_I$	(24d)	0,050	0,055	0,197	0,60
$\text{O}_{II}$	(24d)	0,710	0,620	0,806	0,01
$\text{O}_{III}$	(4a)	0,0	0,0	0,0	0,68
$\text{O}_{IV}$	(24d)	0,386	0,490	0,666	0,81
$\text{O}_V$	(8c)	0,393	0,393	0,393	1,67

Tab. II. Interatomare Abstände [ $\text{\AA}$ ] für  $\text{Pb}_8\text{Pb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Al}_8\text{O}_{21}$ .

$\text{Pb}_I-\text{O}_V$	2,27	$\text{Pb}_{II}-\text{O}_{II}$	2,27 (3×)
$-\text{O}_{II}$	2,30		
$-\text{O}_I$	2,43	$\text{Pb}_{III}/\text{Sr}-\text{O}_V$	2,45 (2×)
$-\text{O}_{II}$	2,71	$-\text{O}_{IV}$	2,67 (6×)
$\text{Al}_I-\text{O}_{IV}$	1,73	$\text{Al}_{II}-\text{O}_I$	1,66 (3×)
$-\text{O}_{II}$	1,74	$-\text{O}_{III}$	1,75
$-\text{O}_{IV}$	1,76		
$-\text{O}_I$	1,84		

**Diskussion**

Die Strukturermittlung zeigt, daß, wie erwartet, in der Verbindung  $\text{Pb}_9\text{Al}_8\text{O}_{21}$   $\text{Pb}^{2+}$  gegen  $\text{Sr}^{2+}$  er-

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum.

0340-5087/82/0100-0108/\$ 01.00/0

setzt werden kann. Dies erfolgt jedoch nicht statistisch über sämtliche Positionen des Bleis in der Elementarzelle, sondern betrifft ausschließlich  $\text{Pb}^{2+}$  auf der Punktlage 4b. Eine Betrachtung der in der Einleitung erwähnten drei Koordinationspolyeder (vgl. Abb. 1) läßt die Bevorzugung dieser Position plausibel erscheinen. Man erkennt, daß  $\text{Sr}^{2+}$  die regelmäßige Sauerstoffumgebung (Abb. 1c) einnimmt und nur an dieser Stelle  $\text{Pb}^{2+}$  verdrängt. Die Frage ist jedoch, weshalb nicht das gesamte Blei aus seiner untypischen Koordination der Punktlage 4b ersetzt werden kann.

Weitere Versuche hierzu bestätigen die aus dem Zustandsdiagramm  $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  gewonnenen Erkenntnisse, welche grundsätzlich für die Bildung einer Verbindung  $\text{Pb}_9\text{Al}_8\text{O}_{21}$  einen  $\text{PbO}$ -Überschuß verlangen. Auch die hier ausgeführten Experimente zeigen, daß die im Zustandsdiagramm  $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgefundenen Verbindungen  $\text{Pb}_2\text{Al}_2\text{O}_5$  [3] bezüglich ihrer Zusammensetzung nicht richtig ist, sondern anstatt  $\text{Pb}_8\text{Al}_8\text{O}_{20}$  die Formel  $\text{Pb}_9\text{Al}_8\text{O}_{21} = \text{Pb}_{2,25}\text{Al}_2\text{O}_{5,25}$  besitzt.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage (PDP 10) der Universität Kiel ausgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

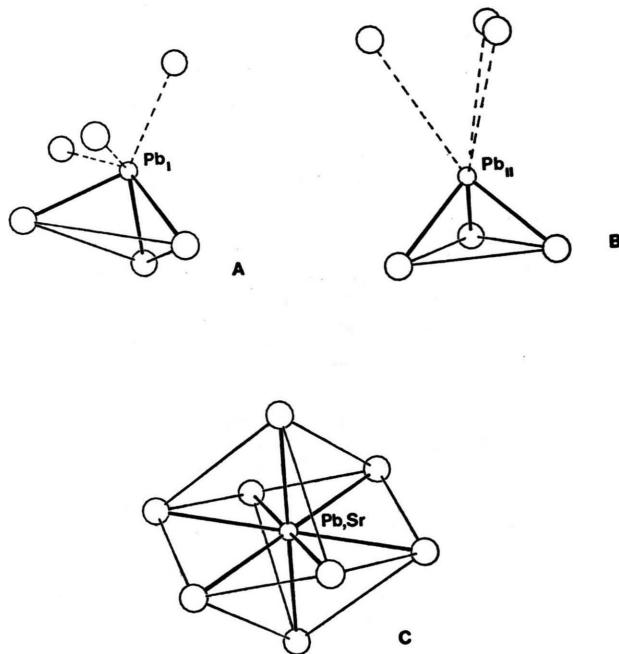


Abb. 1. Sauerstoffumgebung um die Schwermetallpositionen

- Polyeder um  $\text{Pb}_I$ . Drei weitere Sauerstoffionen mit  $d > 2,70 \text{ \AA}$  sind zusätzlich eingezeichnet (gestrichelte Verbindungslinien);
- Polyeder um  $\text{Pb}_{II}$ . Drei weitere Sauerstoffionen mit  $d = 3,25 \text{ \AA}$  sind zusätzlich eingezeichnet;
- Polyeder um  $\text{Pb}_{III}$ ,  $\text{Sr}_{III}$ .

[1] K.-B. Plötz u. Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[2] K.-B. Plötz u. Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[3] K. Torkar, H. Krischner u. H. Moser, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 43, 259 (1966).