

DIE BLEIOXIDCHROMATE

VON

ARNO MÜCKE*, TU - Berlin

Abstract

It is possible to synthesize leadoxidchromates under basic conditions [2]. Idealized the formula of the synthetic products is $Pb_2[O|CrO_4]$ = phoenicochroite. The PbO/CrO_3 - proportions are varying from 2:1,10 to 2:0,86, without changing neither the type of structure nor the lattice parameters. At pH- values below 6 the oxidchromates are instable and they transform to krokoite. Therefore and because it is nearly impossible to build up a synthetic product with the chemical composition of $Pb_2[O|CrO_4]$, natural products with the ideal formula cannot be expected. A crystallographical description of phoenicochroite in analogy to larnakite $Pb_2[O|SO_4]$ is not admissible.

Vor kurzem hat der Verfasser über das Mineral «Scheibeit» publiziert [2]. Infolge einer nicht korrekten Auswertung der Weissenberg-Aufnahme um [b] (1. Schicht), ist die Identitätsperiode in [001] nicht richtig bestimmt worden. Sie muss halb so gross sein.

Nach einer Neuindizierung lassen sich folgende Gitterkonstanten berechnen: $a = 15,158 \text{ \AA} \pm 0,006$; $b = 5,680 \pm 0,001$; $c = 7,141 \pm 0,003$; $\beta = 123^\circ 14' \pm 07'$; $Z = 4$. Der mittlere Winkelfehler für 2 Θ und 24 Linien beträgt 0,010 (siehe Tabelle 1). Mit der Korrektur der c- Konstante sind die Auslöschungsbedingungen für h0l- Reflexe statt $h,l = 2n$ nunmehr mit $h = 2n$ anzugeben. Damit ändert sich die Raumgruppe von $C2/c$ zu $C2/m$.

Inzwischen haben WILLIAMS et al (3) die Struktur des Phoenicochroites bestimmt mit $a = 14,001 \text{ \AA} \pm 0,007$; $b = 5,675 \pm 0,003$; $c = 7,137 \pm 0,005$; $\beta = 115^\circ, 13'$ bei $Z = 4$ und mit der Formel $Pb_2[O|CrO_4]$. Aus den von mir bestimmten Gitterkonstanten lassen sich folgende Werte berechnen: Identitätsperiode in [102] = $14,015 \text{ \AA}$; Winkel zwischen [102] und [001] = $115^\circ 14'$. WILLIAMS hat also lediglich eine andere Aufstellung gewählt (in Analogie zum Larnakit $Pb_2[O|SO_4]$). Diese hat ZEMANN (4) übernommen. Die vom Verfasser beschriebene Elementarzelle ist durch die Weissenberg- Aufnahme um [b] (Äquator) begründet. Hier sind alle Reflexe 00l - sie sind durch ein starkes Bremsspek-

* A. MÜCKE: 'Οξυχρωμικός μόλυβδος.

TABELLE 1.

Auswertung einer Guinier- Aufnahme von Bleioxidchromat von der Mina
Sta. Ana. Kammerdurchmesser: 114,6 mm; 45° - Subtraktionsstellung;
Strahlung: $\text{CuK}\alpha_1$; Eichstandard: As_2O_3 .

Nr.	Int.	$2\theta_{\text{exp}}$	d_{exp}	d_{ber}	hkl
1	2	13.69	6.468	6.459	201
2	2	13.94	6.348	6.340	200
3	3	14.83	5.973	5.974	001
4	1	17.10	5.181	5.184	110
5	4	20.00	4.436	4.438	111
6	2	23.49	3.784	3.788	401
7	1	23.81	3.734	3.737	311
8	4	25.08	3.548	3.542	111
9	10	26.26	3.391	3.391	310
10	1	27.60	3.229	3.230	402
11	10	29.92	2.984	2.987	002
				2.985	312
12	4	31.00	2.882	2.882	112
13	8	31.48	3.839	2.840	020
14	1	33.78	2.651	2.652	511
15	1	34.57	2.592	2.592	220
16	1	34.94	2.566	2.565	021
17	4	35.69	2.513	2.513	$\bar{3}11$
18	3	36.15	2.483	2.482	602
19	3	36.48	2.461	2.461	601
20	3	37.94	2.369	2.369	403
				2.369	$\bar{1}12$
21	4	38.86	2.315	2.316	510
22	3	39.63	2.272	2.272	421
23	1	40.91	2.204	2.204	$\bar{2}21$
24	1	41.23	2.188	2.188	313
25	1	42.37	2.131	2.133	422
26	7	43.95	2.058	2.058	022
27	1	45.52	1.991	1.991	003
28	3	48.47	1.874	1.876	713
				1.873	130
29	4	48.70	1.868	1.869	622
				1.867	$\bar{5}11$
30	1	51.39	1.777	1.778	404
31	2	51.55	1.771	1.771	$\bar{2}22$
32	2	52.20	1.751	1.754	604
33	1	52.31	1.747	1.748	$\bar{4}02$
				1.747	131
34	8	52.96	1.727	1.728	330
				1.726	710
35	1	53.25	1.719	1.718	$\bar{6}01$
36	3	54.00	1.696	1.695	620
37	5	55.09	1.666	1.666	332
38	1	55.78	1.647	1.648	132
39	3	57.26	1.608	1.608	912

trum miteinander verbunden- deutlich erkennbar. Die 001- Reflexe in der von WILLIAMS vorgeschlagenen Zelle sind z. T. schwächer und 003 und 004 fehlen z. B. ganz.

Die von mir gewählte Aufstellung wird von der Morphologie der von WILLIAMS abgebildeten Kristalle stark unterstützt. Während der Kristall von Beresowsk nebeneinander $(\bar{2}01)$ und (001) zeigt, wird der nach (010) gestreckte Kristall von der Potter- Cramer Mine von $(\bar{2}01)$ als Ausdruck einer Verzerrung beherrscht, wobei (001) ganz fehlt. Naheliegender ist aber Flächenarmut und pinakoidale Tracht die Ursache der abweichenden Morphologien beider Vorkommen und nicht plattige Verzerrung des Kristalls von der Potter-Cramer Mine nach $(\bar{2}01)$, d. h. $(\bar{2}01)$ muss — in Analogie zu der von mir vorgeschlagenen Aufstellung — Basis sein.

Nach einem bereits beschriebenen Synthese- Verfahren (2) (Diffusion von K_2CrO_4 - Lösung in frisch gefälltes $Pb(OH)_2$) sind erneut einige Syntheseprodukte hergestellt worden, um Unklarheiten (4), die hinsichtlich der Formel des «Scheibeites» bestehen, zu klären. Von diesem Material wurden chemische Analysen und Guinier- Aufnahmen gemacht.

Ergebnisse der chemischen Untersuchung :

(Die Analysen wurden im hiesigen Labor von Herrn NAPIONTEK durchgeführt).

T A B E L L E 2.

Synthese - Probe Nr.	Gew. %		Summe	Mol % - Verhältnis
	PbO	CrO ₃		PbO : CrO ₃
5	80,43	19,76	100,19	2 : 1,10
1	80,79	19,34	100,13	2 : 1,07
3	81,27	19,09	100,36	2 : 1,05
6	80,75	18,68	99,43	2 : 1,03
8	83,53	16,09	99,62	2 : 0,86
theoretisch	81,70	18,30	100,00	2 : 1,00
[2]	85,67	14,50	100,17	2 : 0,76

Das PbO/CrO₃- Verhältnis schwankt zwischen 2 : 1,10 bis 2 : 0,86 und nur ein Syntheseprodukt (6) entspricht nahezu der Verbindung Pb₂[O|CrO₃]₂ (siehe dazu in Tabelle 2 unter «theoretisch»). Mit [2] ist die von mir publizierte und ebenfalls an synthetischem Material gemachte Analyse bezeichnet.

Bleioxidchromate, die sich unter alkalischen Bedingungen durch Diffusionssynthese darstellen lassen, sind also Verbindungen mit unterschiedlichen PbO/CrO_3 -Verhältnissen. PbCrO_4 ist durch das erwähnte Syntheseverfahren direkt nicht darstellbar. Im sauren Milieu jedoch sind die Bleioxidchromate nicht beständig, sie zerfallen, und PbCrO_4 bildet sich neu. D. h. der rote Farbton der basischen Oxidchromate geht dann allmählich in den gelb-orangen des PbCrO_4 über, eine Beobachtung, die insbesondere auch am Material von Beresowsk erkennbar ist, wo die roten Oxidchromate von Krokoit verdrängt werden.

Trotz der unterschiedlichen Zusammensetzung der synthetischen Verbindungen unterscheiden sich die Gitterkonstanten innerhalb der Fehlergrenzen nicht (siehe Tabelle 3).

T A B E L L E 3.

Synthese- Probe Nr.	a	b	c	β	Mittlerer Winkel- fehler für () Linien und 2Θ
1	15,153 (6)	5,678 (1)	7,143 (3)	123° 14' (06)	0,018 (32)
6	15,141 (8)	5,679 (2)	7,142 (4)	123° 15' (08)	0,024 (32)
5	15,153 (9)	5,678 (1)	7,144 (4)	123° 13' (09)	0,024 (33)

Für die beiden anderen Syntheseprodukte (3 und 8) liegen ebenfalls Pulver-Aufnahmen (Guinier) vor. Unterschiede in den Abmessungen für 2Θ -Werte sind nicht erkennbar.

Es lässt sich also zusammenfassen: Bleioxidchromate, die unter alkalischen Bedingungen synthetisierbar sind, entsprechen idealisiert der Verbindung Phoenikochroit $\text{Pb}_2[\text{O}|\text{CrO}_4]$. Trotz der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung einzelner Syntheseprodukte bleiben der Strukturtyp und die Gitterkonstanten erhalten. Unter Erniedrigung des pH, insbesondere im sauren Milieu, bilden sich Bleioxidchromate in PbCrO_4 um.

Da 1. unter Laborbedingungen nur in einem Falle (bei insgesamt sechs Versuchen) ein Produkt entsprechend $\text{Pb}_2[\text{O}|\text{CrO}_4]$ dargestellt werden konnte und 2. im sauren Milieu Bleioxidchromate instabil werden, wird unter natürlichen Bedingungen ein Mineral mit der Formel $\text{Pb}_2[\text{O}|\text{CrO}_4]$ nicht zu erwarten sein, wobei die Abweichungen im PbO/CrO_3 -Verhältnis vom idealen Wert von 2:1 über ein im allgemeinen

zu erwartendes Mass hinausgehen; innerhalb der Verhältnisse von 2 : 1,10 - 0,86 bleibt der Strukturtyp erhalten.

«Scheibeit» und Phoenikochroit — obwohl unterschiedlich zusammengesetzt — sind also als ein Mineral aufzufassen. Der Name «Scheibeit» sollte daher gestrichen werden.

Die Originalformel des Phoenikochroites $Pb_3 [O | (CrO_4)_2]$ geht auf HERMANN [1] zurück, der Material von Beresowsk analysierte. Wegen der teilweisen Umbildung der Beresowsker Phoenikochroite in Krokoit, wird bei nicht sorgfältigem Verlesen des Analysenmaterials — was vermutlich nicht immer möglich sein wird — ein erhöhter CrO_3 - Wert zu erwarten sein. Insofern ist wohl der von HERMANN beschriebene Phoenikochroit mit dem von WILLIAMS et al untersuchten vergleichbar.

An dem mir zur Verfügung stehenden Material von Beresowsk machen die Phoenikochroite einen sehr frischen Eindruck und sie werden sehr unregelmässig — an einigen Stellen mehr als an anderen — von Krokoit verdrängt. Die bei ZEMANN [4] von HEY angedeuteten Schwankungen der atomaren Verhältnisse sind, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, bereits beim Bildungsprozess der Phoenikochroite zu erwarten. Möglicherweise sind so die unterschiedlichen Farbtöne der Phoenikochroite sowohl von Beresowsk als auch von der Mina Sta. Ana, wo kein Krokoit vorkommt, zu deuten, die in Abhängigkeit vom CrO_3 - Gehalt unterschiedliche Farbtiefe haben.

LITERATURVERZEICHNIS

1. HERMANN, R. 1931. — Referiert bei DOELTER, C. : Handbuch der Min.— Chemie, Bd. IV, 3. Tl., Verlag von Th. STEINKOPFF 451.
2. MÜCKE, A. 1970. — Scheibeit, ein neues Chromatmineral. — N. Jb. Miner., Mh. 276 - 282.
3. WILLIAMS, S. A., McLEAN, W. J. & ANTHONY, J. W. 1970. — A study of Phoenicochroite — its structure and properties. — Am. Min. 55 784 - 792.
4. ZEMANN, J. 1970. — Phoenikochroit — Chrominium — Scheibeit. — Anz. math.— naturw. Kl., Österr. Akad. Wiss. 257 - 259.

Anschrift des Verfassers : Dr. Arno Mücke, Institut für Mineralogie und Kristallographie der Techn. Universität, 1 Berlin- 12, Hardenbergstrasse 42.