

[\[back\]](#)

Thermische Phasenumwandlung und Strukturmerkmale von $\text{Pb}_5\text{P}_4\text{O}_{15}$ - Die Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$

F. Rennemann, U. Bismayer

Inst. für Mineralogie und SFB173, Uni. Hannover, Welfengarten 1, 3000 Hannover 1

$\text{Pb}_5\text{P}_4\text{O}_{15}$ und $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sind Syntheseprodukte des Mischkristallsystems $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$, die nach der Kristallisation aus der Schmelze koexistieren. An beiden Verbindungen wurden röntgenographische Einkristallstrukturuntersuchungen mit einem automatischen 4-Kreisdiffraktometer durchgeführt.

$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ kristallisiert in der Raumgruppe $P-1$ mit den Gitterparametern $a=6.9700 \text{ \AA}$, $b=6.9779 \text{ \AA}$, $c=12.7802 \text{ \AA}$, $\alpha=83.09^\circ$, $\beta=88.81^\circ$, $\gamma=89.67^\circ$, $Z=4$ und $V=616.93 \text{ \AA}^3$ (3406 unabhängige Reflexe, $R=5.16\%$). Das Bauprinzip der $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Struktur basiert auf zwei Schichten von P_2O_7 -Doppeltetraedern, die um $[100]$ alternierend verkippt sind und einen P-O-P-Bindungswinkel von ca. 127° aufweisen. Beide Schichten unterscheiden sich durch die Lage der Pb-Atome, die jeweils um $b/4$ verschoben und um $[001]$ um ca. 90° verdreht sind.

Nach Röntgenpulverdiagrammen ist die Raumtemperaturmodifikation von $\text{Pb}_5\text{P}_4\text{O}_{15}$ monoklin ($P2_1/c$) und den Gitterparametern $a=12.405 \text{ \AA}$, $b=18.661 \text{ \AA}$, $c=24.762 \text{ \AA}$, $\beta=92.26^\circ$, $Z=16$ und $V_{EZ}=5657.8 \text{ \AA}^3$. Die tatsächliche Kristallstruktur ist bisher noch unbekannt. Für $\text{Pb}_5\text{P}_4\text{O}_{15}$ resultiert als Strukturmodell die orthorhombische Subzelle mit der Raumgruppe $Pnam$ und den Gitterkonstanten $a=8.75 \text{ \AA}$, $b=8.91 \text{ \AA}$, $c=18.4 \text{ \AA}$, $Z=4$ und $V=1405 \text{ \AA}^3$ (1170 unabhängige Reflexe, $R_G=8.2\%$). Diese Elementarzelle wurde bereits von Brixner et al. als hypothetische Hochtemperaturzelle postuliert. Charakteristisch für das Bauprinzip der $\text{Pb}_5\text{P}_4\text{O}_{15}$ -Struktur sind zwei unterschiedliche Phosphat-Tetraederschichten senkrecht zur c -Achse. Eine Schicht von PO_4 -Einzeltetraedern mit Pb-Atomen ober- und unterhalb dieser Ebene wechselt mit einer Schicht von verzerrten Doppeltetraedern mit Pb-Atomen in den Spiegelebenen. Die Doppeltetraeder sind eckenverknüpft und zeigen einen P-O-P-Bindungswinkel von ca. 146° .

Die Untersuchung des Phasenübergangs von $\text{Pb}_5\text{P}_4\text{O}_{15}$ erfolgte durch temperaturabhängige ramanpektroskopische, röntgenographische und optische Doppelbrechungsmessungen. Brixner et al., Argyle und Hummel fanden den Phasenübergang bei 525 bzw. 575 K. Nach unseren ramanpektroskopischen und optischen Messungen liegt T_C bei ca. 540 K. Die strukturelle Transformation ist diskontinuierlich und weist eine geringe Hysterese auf. Mögliche Transformationsmodelle werden diskutiert.

- Brixner, L. H., Bierstedt, P. E., Foris, C. M.: Crystal Growth and Properties of the Lead Pyrophosphate, $\text{Pb}_5\text{P}_4\text{O}_{15}$, Mat. Res. Bull. 7 (1972) 883-890
- Argyle, J. F., Hummel, F. A.: Dilatometric and X-Ray Data for Lead Compounds, J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960) 452-457

erschienen im Supplement-Band 7 zur 31. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Zeitschrift für Kristallographie in Bochum, R. Oldenbourg Verlag 1993



Last modified: 01/10/2006 08:15:33

