

Die Kristallstruktur des Bleisulfits

Crystal Structure of Lead Sulfite

Heinz Dieter Lutz*, Willi Buchmeier und Bernward Engelen

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule-Siegen, Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

Herrn Professor Dr. Harald Schäfer zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **38b**, 523–525 (1983); eingegangen am 16. Dezember 1982

Lead Sulfite, Crystal Structure, Sulfite

The crystal structure of orthorhombic PbSO₃ (Pnma, $Z = 4$, $a = 790.3(1)$, $b = 548.8(1)$, $c = 680.2(1)$ pm) has been determined using single crystal X-ray diffraction data (final R for 663 reflections with $I \geq 2\sigma(I) = 0.052$). The parameters of the atoms in the asymmetric unit are: Pb(4c) 0.68444(8), 0.25, 0.36072(8); S(4c) 0.5362(5), 0.25, 0.8470(5); O₁(4c) 0.686(2), 0.25, 0.981(2); O₂(8d) 0.563(1), 0.471(2), 0.712(1). The sulfite ion has S–O distances of 149.4(7) and 153.7(5) (twice) pm. The Pb–O distances of the edge-connected Pb–O₇ polyhedra (distorted mono-capped trigonal prism) range from 253.4(5) to 284.8(5) pm. The structure is closely related to that of PbSO₄.

$c = 680,2(1)$ pm und 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Intensitätsbestimmung der 987 unabhängigen Reflexe ($\theta_{\max} = 40^\circ$) erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Einkristalldiffraktometer mit Graphitmonochromator unter Verwendung von MoK α -Strahlung. Die Intensitäten wurden für Lorentz-, Polarisations- und Absorptionsfehler empirisch korrigiert [2]. Die Struktur wurde mit Hilfe des Programmsystems SDP über die Patterson-Funktion und sukzessive Fouriersynthesen bestimmt. Die Verfeinerung der relativen Atomkoordinaten sowie der anisotropen Temperaturparameter (kleinste Quadrate, volle Matrix, Einheitsgewichte) konvergierte bei $R = 0,052$ für die 663 beobachteten Reflexe mit $I \geq 2\sigma_I$ ($R = 0,093$ für die 987 gemessenen Reflexe).

Einleitung

Wasserfreies Bleisulfit gehört zu den seit langem bekannten, einfach zugänglichen anorganischen Salzen, deren Kristallstrukturen nicht bekannt sind, weil keine Einkristalle erhalten werden konnten. Vor kurzem gelang es uns jedoch, durch Gelkristallisation für röntgenographische Untersuchungen geeignete Kristalle des PbSO₃ darzustellen [1].

Experimentelles

PbSO₃ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma mit $a = 790,3(1)$, $b = 548,8(1)$,

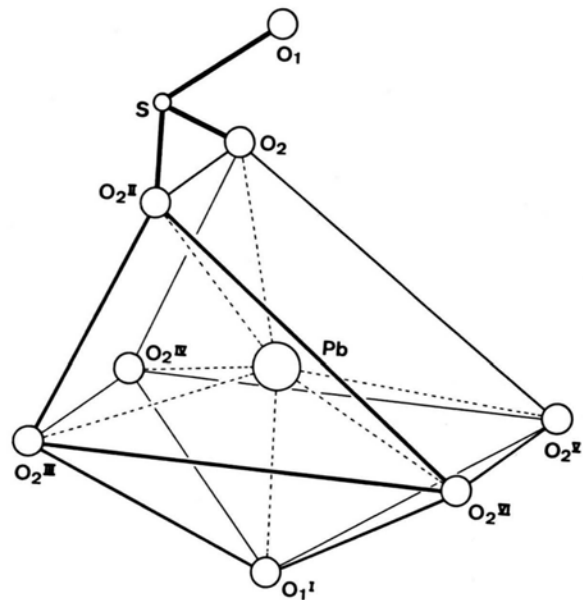


Abb. 1. Koordinationspolyeder der Bleiionen im PbSO₃.

Tab. I. Atomparameter des PbSO₃ (Standardabweichungen in Klammern). Die Temperaturparameter sind als $100 \cdot U_{ij}$ angegeben.

Sie sind definiert nach: $T = \exp[-2\pi^2 \cdot \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} h_i h_j |a_i^*| |a_j^*|]$.

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Pb	0,68444(8)	0,25	0,36072(8)	2,03(2)	1,78(2)	1,99(2)	0	−0,26(3)	0
S	0,5362(5)	0,25	0,8470(5)	2,0(1)	1,0(1)	1,5(1)	0	−0,4(1)	0
O ₁	0,686(2)	0,25	0,981(2)	2,3(5)	3,7(7)	2,0(4)	0	−1,3(5)	0
O ₂	0,563(1)	0,471(2)	0,712(1)	3,1(4)	1,1(3)	2,2(3)	0,2(3)	0,1(4)	0,5(2)

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. D. Lutz.

Tab. II. Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) des PbSO_3 (vgl. Abb. 1 und 2), Standardabweichungen in Klammern. Die römischen Ziffern geben die Symmetrieeinheiten der Atome an, die nicht zur asymmetrischen Einheit (0) gehören:

0: x, y, z ; I: $x, y, -1+z$; II: $x, 1/2-y, z$;
 III: $1-x, -1/2+y, 1-z$; IV: $1-x, 1-y, 1-z$;
 V: $1/2-x, 1-y, -1/2+z$;
 VI: $1/2-x, -1/2+y, -1/2+z$;
 VII: $1/2+x, y, 1/2-z$.

Koordination des PbO_7 -Polyeders

Pb-O ₁ :	1 ×	258,2(8)	(0-I)
Pb-O ₂ :	2 ×	253,4(5)	(0-III, 0-IV)
	2 ×	270,7(6)	(0-V, 0-VI)
	2 ×	284,8(5)	(0-0, 0-II)
O ₁ -O ₂ :	2 ×	295,5(8)	(I-V, I-VI)
	2 ×	325,0(9)	(I-III, I-IV)
O ₂ -O ₂ :	1 ×	243,1(10)	(0-II)
	2 ×	305,7(10)	(III-IV, V-VI)
	2 ×	307,3(9)	(0-IV, II-III)
	2 ×	398,5(1)	(III-VI, IV-V)
	2 ×	451,2(8)	(0-V, II-VI)

Tab. II (Fortsetzung).

SO_3^{2-} -Ion

S-O ₁	1 ×	149,4(7)	(0-0)
S-O ₂	2 ×	153,7(5)	(0-0, 0-II)
O ₁ -O ₂	2 ×	239,9(8)	(0-0, 0-II)
O ₂ -O ₂	1 ×	243,1(10)	(0-II)
* O ₁ -S-O ₂	2 ×	104,7(3)	(0-0-0, 0-0-II)
* O ₂ -S-O ₂	1 ×	104,5(4)	(0-0-II)

Interionische Abstände

Pb-Pb	2 ×	422,9(1)	(z. B. 0-VII)
	2 ×	442,9(1)	(z. B. 0-IV)
	4 ×	449,1(1)	(z. B. 0-V)
Pb-S	1 ×	341,8(2)	(V-IV)
* Pb-S-O ₁	1 ×	106,8(4)	(V-IV-IV)
* Pb-S-O ₂	2 ×	117,4(2)	(z. B. V-IV-IV)
Pb-O ₁	2 ×	304,2(4)	(z. B. V-I)
S-S	1 ×	349,1(3)	(I-IV)
	1 ×	416,6(1)	(IV-V)
O ₁ -O ₁	1 ×	402,8(12)	(I-IV)

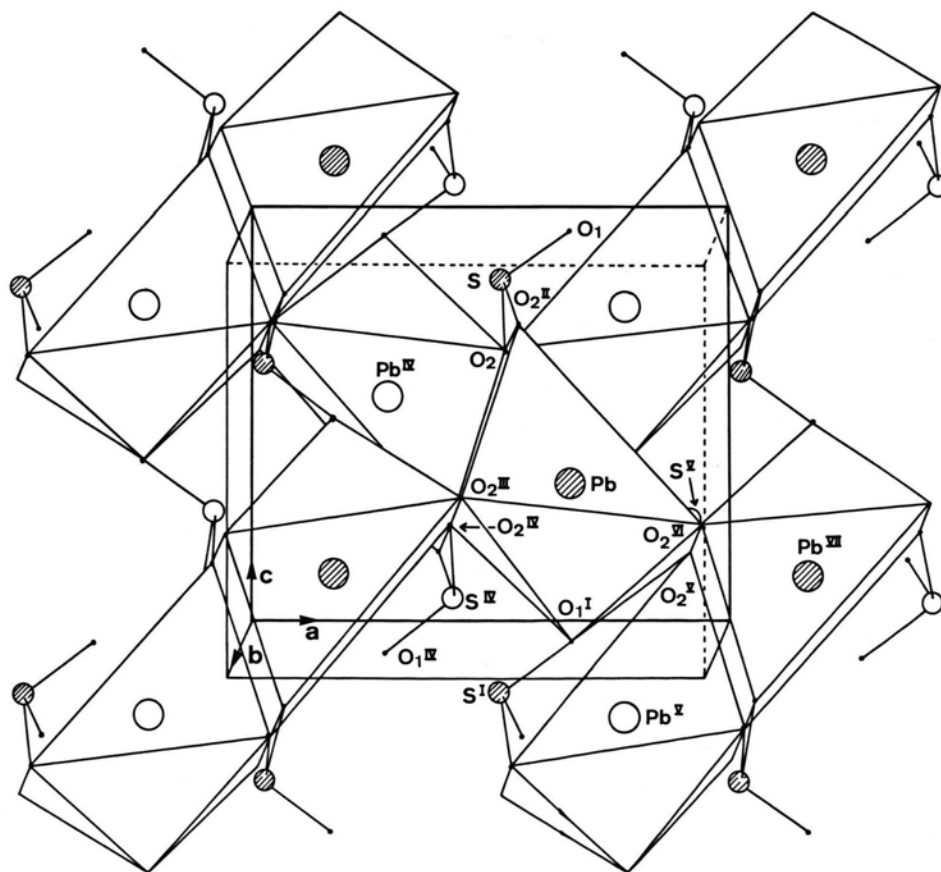


Abb. 2. Ausschnitt aus der Struktur des PbSO_3 . Pb, S, und O₁ liegen auf Spiegelebenen in $y = 0,25$ (schraffierte Kreise) und $0,75$.

Beschreibung der Struktur

Die Strukturbestimmung ergab die in Tab. I aufgeführten Atomparameter und anisotropen Temperaturfaktoren. Blei ist siebenfach durch den Sauerstoff sechs verschiedener Sulfitionen (ein SO_3^{2-} -Ion bidental) in Form eines verzerrten trigonalen Prismas mit einem weiteren Atom über einer Rechtecksfläche koordiniert (Abb. 1). Die PbO_7 -Polyeder bilden kantenverknüpfte Zickzackketten parallel $[010]$, die untereinander parallel $[101]$ und $[\bar{1}0\bar{1}]$ ebenfalls kantenverknüpft sind (Abb. 2). Die Sauerstoffatome der Sulfitionen sind durch Blei teils dreifach (O_2 , Prismenecken), teils einfach (O_1 , Prismenfläche) koordiniert. In Tab. II sind die Abstände (und Winkel) des Sulfitions und des PbO_7 -Polyeders sowie

einige interionische Abstände zusammengestellt. Die S-O-Abstände im SO_3^{2-} -Ion (Lagesymmetrie $m-\text{C}_s$) unterscheiden sich relativ stark, während die Bindungswinkel nahezu gleich sind. Die Struktur des PbSO_3 gleicht weitgehend der des PbSO_4 (Baryttyp) [3], abgesehen von einem fehlenden Sauerstoffatom, welches hier über der zweiten, nicht in $[010]$ -Richtung kantenverknüpften Vierecksfläche liegt (Abb. 2) und in PbSO_3 offensichtlich vom freien Elektronenpaar des SO_3^{2-} -Ions ersetzt wird (Tab. II).

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

[1] H. D. Lutz, W. Buchmeier, W. Eckers und B. Engelen, Z. Allg. Anorg. Chem., im Druck.
[2] A. C. T. North, D. C. Phillips und F. S. Mathews,

Acta Crystallogr. A **24**, 351 (1968).
[3] K. Sahl, Beitr. Mineral. Petrogr. **9**, 111 (1963);
Struct. Repts. **28**, 208 (1963).