

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ЗАСЛАВСКИЙ, Ю. Д. КОНДРАШОВ и С. С. ТОЛКАЧЕВ

**НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ДВУОКИСИ СВИНЦА И ТЕКСТУРА
АНОДНЫХ ОСАДКОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 3 X 1950)

Двуокись свинца PbO_2 , известная лишь в тетрагональной форме β - PbO_2 * (тип рутила-касситерита), является исключением в ряду многочисленных полиморфных модификаций двуокисей металлов IV группы⁽¹⁾.

Можно предположить существование и других форм PbO_2 ; помимо теоретического значения, это может представлять и практический интерес, например для химических источников тока.

При получении модификации PbO_2 применялись химический и электрохимический методы. В образцах анализировалось содержание свинца и активного кислорода для установления формулы соединения PbO_n .

Фазовый состав устанавливался рентгеноанализом. Рентгенограммы снимались в порошковых камерах (57,3 и 143,2 мм), а также в камере для монокристаллов с цилиндрической кассетой.

Осадки PbO_2 на цилиндрических (платиновых) анодах непосредственно помещались в камеры. Для определения текстуры пленки, отделенные от плоского (платинового) анода исследовались в камере для монокристаллов.

Было установлено, что при химических методах (разложение Pb_3O_4 азотной кислотой и окисление хлором основной углесвинцовой соли в щелочной среде) образуется β - PbO_2 (см. рис. 1, а).

Тот же результат был получен при электролизе кислых растворов $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией $2N - 1/8N$, при анодной плотности тока $D_A = 10^{-1}$ до 10^{-4} а/см².

Однако из нейтральных растворов $1/16N Pb(NO_3)_2$ при D_A от 10^{-3} до 10^{-4} а/см² образуются осадки с резко отличающимися рентгенограммами. Линии на них совпадают по положению, но заметно колеблются по относительной интенсивности.

Состав этих и далее описываемых осадков лежал в пределах от $PbO_{1,94}$ до $PbO_{2,02}$.

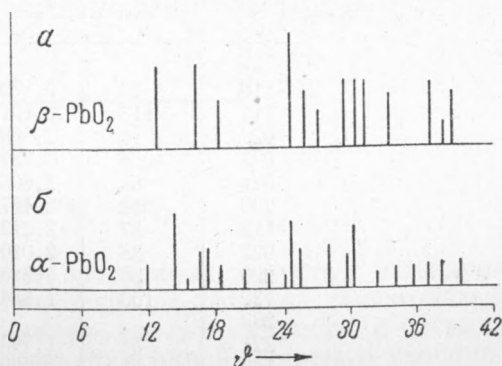


Рис. 1. α и β -модификации PbO_2

* Для PbO_2 типа рутила-касситерита мы предлагаем установить по аналогии с пиролюзитом β - MnO_2 обозначение β - PbO_2 .

При электролизе $1/8 N$ раствора ацетата свинца ($D_A = 10^{-3} \text{ а/см}^2$) и растворов плюмбита свинца в растворе NaOH, в широком интервале концентраций и плотностей тока, получают осадки с необычно малым числом линий на рентгенограмме. Было доказано, что колебания в интенсивностях и исчезновение линий вызваны ориентацией кристаллов в электролитическом осадке. В зависимости от степени ориентации, сгущения линий занимают различные участки дифракционных колец. При съемке текстурдиаграмм были отчетливо установлены 0, I, II, III слоевые линии, использованные для индирования рефлексов.

Правильное суждение о фазовом составе при наличии текстуры было получено при съемке измельченного осадка. Действительно, все продукты, полученные из различных растворов и обладающие рентгенограммами с различным числом линий переменной интенсивности, после измельчения дали совершенно идентичные рентгенограммы новой модификации, названной нами $\alpha\text{-PbO}_2$ (рис. 1, б).

Межплоскостные расстояния $\alpha\text{-PbO}_2$, полученные в прецизионной камере ВРС-З-ЛГУ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов $\alpha\text{-PbO}_2$

hkl	$I_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{выч}}$	$I_{\text{выч}}$
110	29	3,830	3,797	21
111	118	3,121	3,121	125
020	11	2,969	2,970	9
002	46	2,737	2,734	28
021	53	2,605	2,594	33
200	32	2,467	2,468	20
112	37	2,212	2,223	19
022	28	2,010	2,015	19
220	30	1,895	1,898	21
130	100	1,834	1,836	87
202				
221	54	1,793	1,794	49
113	55	1,638	1,647	48
222	50	1,559	1,560	31
023				
311	95	1,523	1,525	113
132				
041	34	1,431	1,433	28
312	23	1,365	1,363	23
004				
223	26	1,314	1,317	38
330	36	1,262	1,265	44
241	39	1,237	1,236	54
400				
204	39	1,195	1,199	59
313				

Из обнаруженных четырех слоевых линий текстур диаграммы получен период идентичности вдоль оси текстуры $l = 4,49 \text{ \AA}$. Графическое индирование ⁽²⁾ при использовании слоевых линий текстур-диаграммы позволило установить ячейку ромбической системы с четырьмя молекулами и осями:

$$a = 4,938 \text{ \AA}, b = 5,939 \text{ \AA}, c = 5,486 \text{ \AA}.$$

Осадок, прилегающий к поверхности анода, слабо ориентирован, по мере наращивания слоя текстура совершенствуется. Текстура анодных

осадков *, впервые обнаруженная нами, не нарушается вращением анода при электролизе. В случае плоского анода образуется аксиальная текстура, при цилиндрическом — радиальная, аналогично текстуре катодных осадков (3). Осью текстуры является направление [100].

Систематика погасаний однозначно устанавливает пространственную группу $D_{2h}^{14} = R\text{бсп.}$ Мотивом упаковки (4) является чередование в од-

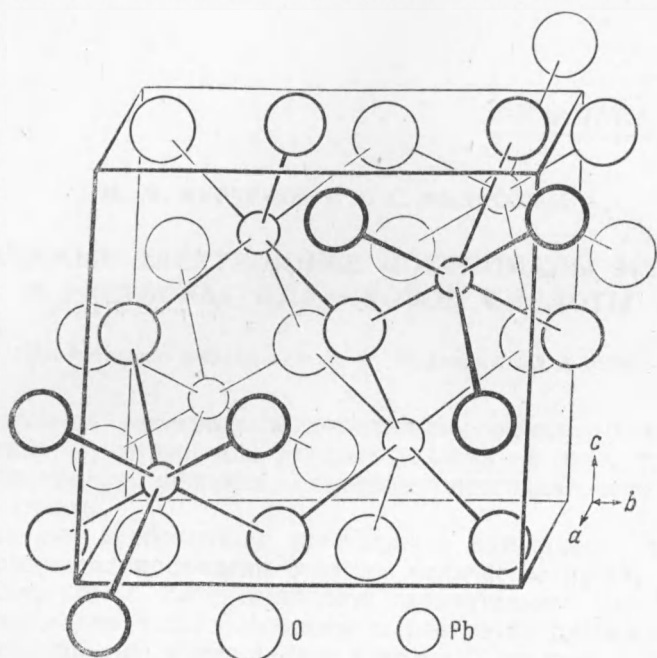


Рис. 2. Ячейка $\alpha\text{-PbO}_2$

ном слое зигзагообразных цепочек заселенных и пустых октаэдров с длиной звена в два октаэдра. Упаковка двуслойная, гексагональная. Каждый кислородный октаэдр имеет два общих ребра с соседями.

Ячейка содержит четыре атома Pb с одной степенью свободы 0, $u_{\text{Pb}}, \frac{1}{4}$ и восемь атомов O в общем положении x_0, y_0, z_0 (рис. 2).

Путем сравнения вычисленных и экспериментальных значений интенсивности (см. табл.1) и применением F^2 -рядов Паттерсона — Харкера получены следующие координаты атомов:

$$u_{\text{Pb}} = 0,178, \quad x_0 = 0,26, \quad y_0 = 0,43, \quad z_0 = 0,44.$$

Расстояние Pb — O от 2,16 до 2,22 Å; длина общего ребра октаэдра 2,58 Å.

Полученная структура $\alpha\text{-PbO}_2$ близка к структуре ромбической модификации колумбита FeNb_2O_6 , если в последнем заселение октаэдров произведено одним сортом атомов.

Поступило
20 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, М.—Л., 1950. ² Т. В. Jurgstrom, Zs f. Phys., 69, 346 (1931). ³ В. В. Михайлов, Усп. химии, 18, 724 (1949). ⁴ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и математических фаз, изд. АН СССР, 1947.

* Установлено, что и $\beta\text{-PbO}_2$ также дает текстуру при соответствующих условиях осаждения.