

## Die Kristallstruktur von Blei-Barysilit, $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ \*

Von W. PETER und A. B. HARNIK

Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidg. Techn. Hochschule  
Zürich

und U. KEPLER

IBM Sindelfingen, Spurenanalyse-Labor

(Eingegangen am 23. Januar 1971)

### Abstract

The crystal structure of synthetic lead barysilit,  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ , has been determined by the heavy-atom technique. The space group was found to be  $R\bar{3}c$  with lattice constants  $a_h = (10.1264 \pm 0.0003) \text{ \AA}$  and  $c_h = (38.678 \pm 0.002) \text{ \AA}$ . The x-ray intensities were measured with an automated single-crystal diffractometer and merged to give 1130 unique reflections. Due to strong absorption effects only the lead atoms could be refined anisotropically, the other atoms were treated isotropically, leading to  $R = 0.059$  for all 1130 reflections and  $R = 0.042$  for 757 observed reflections.

The structure is built up of isolated  $\text{Si}_2\text{O}_7$  double tetrahedra which are linked by part of the lead atoms to a framework with the composition  $[\text{Pb}_2|\text{Si}_2\text{O}_7]^{2-}$ . The remaining symmetrically non-equivalent lead atoms are located in distinct channels parallel to the  $c$  axis. Therefore, the chemical formula should be written  $\text{XY}_2\text{Pb}_6[\text{Si}_2\text{O}_7]_3$  or  $\text{XY}_2[\text{Pb}_2|\text{Si}_2\text{O}_7]_3$  where X and Y are both Pb.

The angle Si–O–Si within the double tetrahedron is  $125.2^\circ$ . The distances Si–O vary between 1.612 and 1.666  $\text{ \AA}$ , the angles O–Si–O between  $106.7$  and  $113.2^\circ$ , and the distances Pb–O within the framework between 2.167 and 2.400  $\text{ \AA}$ , respectively. The distances Y–O are 2.609 and 2.610  $\text{ \AA}$  (three of each) and the six equal distances X–O are 2.498  $\text{ \AA}$ .

### Auszug

Die Kristallstruktur von synthetischem Blei-Barysilit,  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ , wurde nach der Schweratommethode bestimmt. Die Raumgruppe ist  $R\bar{3}c$ ; die Gitterkonstanten betragen  $a_h = (10,1264 \pm 0,0003) \text{ \AA}$  und  $c_h = (38,678 \pm 0,002) \text{ \AA}$ . Die mit einem Einkristalldiffraktometer gemessenen Intensitäten wurden zu 1130 unabhängigen Reflexen zusammengefaßt. Die Verfeinerung der erhaltenen

\* Herrn Professor F. Laves zu seinem 65. Geburtstag gewidmet.

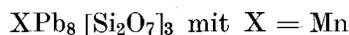
Parameter konnte wegen starker Absorption nur für die Bleiatome anisotrop durchgeführt werden und ergab  $R = 0,059$  für alle 1130 Reflexe und  $R = 0,042$  für 757 beobachtete Reflexe allein.

Die Struktur besteht aus isolierten  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -Doppeltetraedern, die durch einen Teil der Pb-Atome zu einem Gerüst  $[\text{Pb}_2|\text{Si}_2\text{O}_7]^{2-}$  verknüpft werden. Die übrigen, nicht symmetrie-äquivalenten Bleiatome befinden sich in ausgeprägten Kanälen parallel zur  $c$ -Achse. Die Formel kann daher allgemein  $\text{XY}_2\text{Pb}_6[\text{Si}_2\text{O}_7]_3$  beziehungsweise  $\text{XY}_2[\text{Pb}_2|\text{Si}_2\text{O}_7]_3$  mit Pb als X und Y geschrieben werden.

Der Winkel Si–O–Si im Doppeltetraeder beträgt  $125,2^\circ$ . Die Abstände Si–O liegen zwischen 1,612 und 1,666 Å und die Winkel O–Si–O zwischen  $106,7$  und  $113,2^\circ$ . Die Abstände Pb–O im Gerüst variieren von 2,167–2,400 Å; die Abstände Y–O betragen 2,609 und 2,610 Å (je drei) und die sechs Abstände X–O 2,498 Å.

### Einleitung

1965 wurde von LAJZEROWICZ für das mehrfach beschriebene Mineral Barysilit (vergleiche BILLHARDT, 1969) die Formel



vorgeschlagen und durch einen Strukturvorschlag wahrscheinlich gemacht. Gleichzeitig konnten die isotypen Verbindungen mit  $\text{X} = \text{Mg}$ , Zn, Cu, Co, Ni, Cd, Ca, Be und Sr dargestellt werden, nicht jedoch eine Verbindung mit  $\text{X} = \text{Pb}$ .

Erst 1969 stellten unabhängig voneinander BILLHARDT sowie BORDEAUX und LAJZEROWICZ reinen Blei-Barysilit,  $\text{PbPb}_8[\text{Si}_2\text{O}_7]_3$  bzw.  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  synthetisch dar. BILLHARDT (1969) berichtete zusätzlich noch über die Synthese eines „Barysilites“ mit  $\text{X} = \text{Ba}$ .

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war eine vollständige Strukturbestimmung des  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ . Dies schien unter anderem interessant wegen möglicher Beziehungen zur Struktur des Minerals Cerit [ $R3c$ ,  $a_h = (10,79 \pm 0,05)$  Å,  $c_h = (38,1 \pm 0,2)$  Å], für welches chemische Formel und Struktur noch nicht vollständig geklärt sind (KEPPLER, 1968).

### Experimentelles

Die untersuchten Kristalle waren von BILLHARDT (1969) im Mineralogischen Institut der Universität Karlsruhe hergestellt worden. Von diesem Material standen uns einige kleine, weißliche, undurchsichtige Kristallkugeln zur Verfügung. Die Reinheit der Probe wurde an drei Kristallen mit einem Laser-Mikroanalysator LMA 1 (Opt. Werke, Jena) überprüft. Neben Pb und Si konnten spektralanalytisch nur geringste Spuren von Fe, Ca, Ti, Mg und Al nachgewiesen werden; die Summe aller Verunreinigungen lag bei jedem

dieser Kristalle unter 0,1 Gew.-%. Damit war bestätigt, daß in den vorliegenden Kristallen die der Formel  $\text{XPb}_8[\text{Si}_2\text{O}_7]_3$  entsprechende Zusammensetzung (LAJZEROWICZ, 1965) mit  $\text{X} = \text{Pb}$  verwirklicht war.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Pulveraufnahmen mit einer hochauflösenden Guinierkamera mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung hergestellt. Mit den von BILLHARDT angegebenen Gitterkonstanten (Tab. 1) konnten 120 Reflexe mit  $d > 1,138 \text{ \AA}$  hexagonal indiziert werden. Eine Verfeinerung dieser Gitterkonstanten aus den  $d$ -Werten der 84 schärfsten Linien lieferte nach zwei Zyklen die Werte:

$$a_{\text{h}} = (10,1264 \pm 0,0003) \text{ \AA}, c_{\text{h}} = (38,678 \pm 0,002) \text{ \AA}, V = (3434,8 \pm 0,2) \text{ \AA}^3.$$

Die durchschnittliche Abweichung  $|d_{\text{obs}} - d_{\text{calc}}|$  für alle 84 Linien betrug  $(0,0025 \pm 0,0006) \text{ \AA}$ ; die größte Abweichung trat bei der ersten Linie auf und betrug  $0,0227 \text{ \AA}$ .

Tabelle 1. Kristalldaten

	Diese Arbeit	BILLHARDT (1969)	BORDEAUX und LAJZEROWICZ (1969)
$a_{\text{hex}}$	$(10,1264 \pm 0,0003) \text{ \AA}$	$(10,13 \pm 0,006) \text{ \AA}$	$(10,204 \pm 0,004) \text{ \AA}$
$c_{\text{hex}}$	$(38,678 \pm 0,002) \text{ \AA}$	$(38,70 \pm 0,03) \text{ \AA}$	$(38,977 \pm 0,020) \text{ \AA}$
$V_{\text{hex}}$	$(3434,8 \pm 0,2) \text{ \AA}^3$		
$\rho_{\text{calc}}$	$6,87 \text{ g/cm}^3$	$6,864 \text{ g/cm}^3$	
$\rho_{\text{meas}}$		$(6,84 \pm 0,05) \text{ g/cm}^3$	
$Z$	18	18	18
$a_{\text{rh}}$	$(14,156 \pm 0,001) \text{ \AA}$		
$\alpha$	$(41,914 \pm 0,003)^\circ$		
$V_{\text{rh}}$	$V_{\text{hex}}/3$		

Die beobachtete Kombination von Auslöschungen ( $hkl$ :  $-h+k+l=3n$  und  $h0l$ :  $l=2n$ ) ist nur in den beiden Raumgruppen  $R3c$  und  $R\bar{3}c$  möglich; zu deren Unterscheidung durch statistische Tests siehe weiter unten.

Die Dichte des von uns verwendeten Materials war von BILLHARDT (1969) zu  $\rho = 6,84 \pm 0,05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  bestimmt worden. Hieraus ergab sich mit den verfeinerten Gitterkonstanten ein Zellinhalt von  $Z = 17,92$  Formeleinheiten, oder mit  $Z = 18$  eine berechnete Dichte von  $\rho_{\text{x}} = 6,87 \text{ g/cm}^3$ .

Aus dem hohen Bleigehalt der Verbindung  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  (78,7 Gew.-% Pb) folgt eine sehr starke Absorption der Röntgenstrahlung; bereits

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
0	0	0	6 620	677	2	2	0	0 522	542	3	2	4	0 314	339	4	2	38	206*	217	5	2	-45	304	337	5	5	33	300	336
12	1658	-1736	3 63*	-84	4	3	0	43 599	615	4	1	120*	-160	4	2	24	241	-269	6	0	-42	181*	297						
18	659	-688	6 292	232	4	6	46	66*	-87	4	4	0	900	947	4	0	0	428	-413	6	0	-42	181*	297					
24	2270	2399	9 333	-332	4	9	49	361	382	4	7	0*	0*	7	6	0	-36	131*	-117										
30	561	577	12 1517	1570	5	3	0	470	444	4	3	-47	170*	217	6	0	-33	511	-623										
36	673	-676	15 101*	-58	5	6	3	500	-544	4	4	-44	108*	139	6	0	-30	511	-623										
42	839	-1342	18 387	346	5	9	6	154*	170	4	7	-41	294	-325	6	0	-27	306	348										
48	0*	275	21 310	272	5	12	9	629	-646	4	9	-38	60*	-69	6	0	-24	115*	177										
54	152*	260	24 149*	126	5	15	12	1326	1368	4	12	-35	299	-322	6	0	-21	968	995										
60	410	407	27 85*	104	5	18	15	375	379	4	15	-32	989	1043	6	0	-18	142*	-80										
66	494	509	30 431	-330	5	21	18	244	248	4	18	-29	322	318	6	0	-15	167*	-119										
72	253	-174	33 294	-299	5	24	21	641	644	4	21	-26	510	336	6	0	-12	987	1027										
78	763	765	36 391	420	5	27	24	255	221	4	24	-23	554	566	6	0	-9	1051	-1112										
84	671	672	39 76*	-70	5	30	27	195	-163	4	27	-20	92*	76	6	0	-6	618	635										
90	437	865	42 137*	-153	5	33	30	406	-402	4	30	-17	333	-316	6	0	-3	308	-244										
96	818	-860	45 237	185	5	36	33	433	-444	4	33	-14	845	-873	6	0	0	852	872										
102	0*	32	48 162*	-143	5	39	36	374	371	4	36	-11	709	-750	6	0	3	1035	1073										
108	247	-415	51 0*	85	5	42	39	0*	-14	4	39	-8	357	394	6	0	6	205	-263										
114	350	404	54 48	89*	138	5	45	42	0*	-122	4	42	-5	153*	58	6	0	9	460	528									
120	1294	-1388	57 264	-596	5	48	45	310	266	4	45	-2	206	193	6	0	12	675	722										
126	1060	-1140	60 232	-839	5	51	48	157	-117	4	48	1	602	708	6	0	15	881	-918										
132	1035	-1061	63 118*	-101	4	0	-50	634	719	4	51	-4	144*	-21	6	0	18	509	535										
138	286	314	66 1379	1386	4	3	-44	0*	30	4	54	7	69*	65	6	0	21	714	-737										
144	637	-638	69 153*	-59	4	6	-38	793	-784	4	57	10	1479	-1551	6	0	24	552	575										
150	485	-481	72 164*	-14	4	9	-32	1046	1070	4	60	13	383	-366	6	0	27	522	580										
156	493	-483	75 303	-483	4	12	-26	1385	1387	4	63	16	466	-470	6	0	30	558	-561										
162	193	356	78 0	2263	2477	4	15	-20	660	641	4	66	19	290	-284	6	0	33	650	702									
168	858	844	81 6	609	620	4	18	-14	1968	-2026	4	69	22	150*	-202	6	0	36	46*	23									
174	316	319	84 12	375	382	4	21	-8	417	-342	4	72	25	232	245	6	0	39	186*	-190									
180	1222	-1260	87 18	366	-381	4	24	-2	1134	1159	4	75	28	65*	135	6	0	42	126*	-58									
186	1913	2063	90 14	1017	1075	4	27	4	904	-928	4	78	31	181	410	6	0	45	191	-548									
192	611	-583	93 30	147*	187	4	30	10	2212	-2431	4	81	34	803	-853	6	0	48	393	-420									
198	396	385	96 56	65*	35	4	33	16	1655	-1777	4	84	37	0*	-63	6	0	51	249	-249									
204	1262	-1283	99 72	741	-742	4	36	22	205*	-237	4	87	40	409	-413	6	0	54	352	-400									
210	824	-823	102 88	85*	-76	4	39	28	1042	1098	4	90	43	415	-425	6	0	57	717	-754									
216	453	-455	105 49	0*	-144	4	42	34	454	-474	4	93	46	104*	-195	6	0	60	831	805									
222	1093	1115	108 46	423	-460	4	45	40	1035	-1110	4	96	49	0	1755	1873	6	0	63	158*	146								
228	454	474	111 43	292	323	4	48	46	378	-440	4	99	52	108*	93	6	0	66	613	630									
234	308	313	114 40	391	-531	4	51	48	0*	-86	4	102	55	459	472	6	0	69	379	-354									
240	195*	-79	117 34	536	-566	4	54	-45	126*	49	4	105	58	95*	-36	6	0	72	270	-305									
246	674	-711	120 31	536	-566	4	57	-42	625	-658	4	108	61	104*	-123	6	0	75	767	-814									
252	140*	-150	123 28	339	356	4	60	-36	193*	133	4	111	64	142	-447	6	0	78	1315	-1374									
258	51	294	126 25	462	-486	4	63	-33	100*	-6	4	114	67	132*	109	6	0	81	115*	119									
264	655	-646	129 22	151*	-107	4	66	-30	212	242	4	117	70	1108	1131	6	0	84	266	241									
270	192	-166	132 19	151*	-107	4	69	-27	496	-510	4	120	73	181	139	6	0	87	937	982									
276	169*	-134	135 16	1037	-1039	4	72	-24	593	606	4	123	76	478	475	6	0	90	0	91*	91								
282	413	429	138 13	613	625	4	75	-21	180*	-206	4	126	79	60*	-146	6	0	93	520	255									
288	1016	-1008	141 10	1265	-1306	4	78	-18	367	-340	4	129	82	271	-299	6	0	96	271	-299									
294	1663	-1670	144 7	517	330	4	81	-15	497	506	4	132	85	114*	-80	6	0	99	829	-866									
300	763	-768	147 4	303	318	4	84	-12	722	715	4	135	88	807	-854	6	0	102	773	-814									
306	886	891	150 1	929	-937	4	87	-9	295	335	4	138	91	45	342*	113	6	0	105	471	-523								
312	1216	-1227	153 0	86*	-145	4	90	-6	761	744	4	141	94	46	27*	-63	6	0	108	531	569								
318	1084	-1042	156 0	522	-541	4	93	-3	238	-298	4	144	97	110*	43	6	0	111	584	566									
324	1075	-1185	159 0	1152*	68	4	96	0	1467	1514	4	147	100	1069	-1181	6	0	114	426	444									
330	766	802	162 0	579	588	4	99	6	371	-572	4	150	103	807	-854	6	0	117	506	573									
336	14	240	165 0	891	-908	4	102	12	125	125	4	153	106	478	-475	6	0	120	554	596									
342	342	333	168 0	776	797	4	105	9	338	343	4	156	109	135*	68	6	0	123	348	-328									
348	683	-718	171 0	606	615	4	108	12	387	357	4	159	112	1233	-1271	6	0	126	38	104*	-87								
354	836	809	174 0	215	340	4	111	15	657	683	4	162	115	362	-335	6	0	129	437	-485									
360	822	846	177 0	738	755	4	114	18	569	579	4	165	118	44*	-160	6	0	132	358	400									
366	14	671	180 0	542	-576	4	117	21	125*	-133	4	168	121	549	576	6	0	135	441	180*	-184								
372	50	274	183 0	795	812	4	120	24	908	943	4	171	124	567	-588	6	0	138	173*	24									
378	53	0*	186 0	35	146*	187	4	123	27	520	-561	4	174	127	277	310	6	0	141	0*	-5								
384	59	27*	189 0	38	260	-272	4	126	30	133*	-126	4	177	130	96*	25	6	0	144	131*	100								
390	47	483	192 0	41	408	427	4	129	33	0*	-9	4	180	133	815	802	6	0	147	238	282								
396	44	835	195 0	44	359	372	4	132	36	202*	-156	4	183	136	279	358	6	0	150	0*	5								
402	41	356	198 0	47	97*	-111	4	135	39	240	287	4	186	139	418	449	6	0	153	54*	33								
408	38	429	201 0	50	447	471	4	138	42	427	-464	4	189	142	47	385	455	6	0	156	853	897							
414	35	584	204 0	53	152*	-238	4	141	45	89*	102	4	192	145	784	835	6	0	159	17	371	-339							
420	32	473	207 0	56	286	-279	4	144	48	132*	166	4	195	148	306	487	6	0	162	92*	65								
426	29	705	210 0	59	602	643	4	147	51	46	635	-650	4	19															

Table 2. (Fortsetzung)

h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
6 3 27	0*	-18	7 1 -12	304	351	7 4 21	286	-323	8 2 -21	346	326	9 0 6	840	837	10 0 -2	1154	-1196
30 85*	-18	-9	820	887	24 436	424	-18	360	-355	12 1133	1133	4	532	522	10 416	439	
33 367	-396	-6	748	739	27 108*	-137	-15	201*	-189	18 391	-376	16	206*	-235	22 1364	-1442	
36 641	642	-3	608	-596	30 251	245	-12	756	803	24 163*	-241	20	0*	90	28 355	-366	
39 173*	-171	0	1318	1327	33 137*	83	-9	486	-446	30 0*	90	22	509	657	30 277	294	
4 -37	89*	-7	3 925	-930	7 5 -28	140*	204	-6	281	773	9 1 -34	551	-594	10 1 -27	282	-284	
-34 946	-1027	6	138*	-96	-22	473	-509	0	666	614	-31	210	-300	-24	277	294	
-31 207*	-180	9	273	293	-19	135*	-127	3	429	463	-28	514	-555	-21	121*	-3	
-28 688	-733	12	92*	0	-16	594	-606	6	338*	-535	-25	188*	-156	-18	76*	181	
-25 85*	-93	15	854	848	-13	731	704	9	85*	87	-22	410	-436	-15	293	314	
-22 466*	-33	18	92*	148	-7	361	397	12	403	474	-19	311	351	-12	478	493	
-19 199*	226	21	201*	108	-4	451	456	15	348	-386	-16	460	424	-9	80*	108	
-16 714	743	24	936	992	-7	678	-733	18	562	610	-13	176*	-83	-6	76*	-55	
-13 163*	155	27	647	-698*	11	551	559	21	27*	-154	-10	436	-469	-3	318	-356	
-10 793	-844	30	89*	-83	-4	85*	-97	24	557	603	-7	303	-342	0	486	520	
-7 110*	-158*	33	356	-387	5	619	-662	27	297	238	-4	706	-701	3	158*	-183	
-4 1170	-1167	36	186*	-296	8	329	-298	30	540	-602	-1	97*	-79	6	292	332	
-1 275	-264	39	396	426	11	551	559	33	111*	219	2	640	-623	9	281	252	
2 528	-513	42	416	-448	14	437	-476	36	201*	-148	5	373	374	12	554	571	
5 96*	112	7 2 -40	0*	40	17	642	712	39	590	-637	8	706	704	15	196*	-230	
8 1201	1258	-37	693	654	20	589	647	-28	272	240	11	134*	136	18	135*	-113	
11 270	239	-34	93*	-71	23	200*	-258	-25	680	723	14	174*	200	21	162*	-148	
14 80*	151	-28	183*	-174	26	389	391	-22	717	-756	17	330	-302	24	143*	203	
17 56*	49	-25	571	-671	29	538	-634	-19	216	192	20	76*	-73	27	101*	-171	
20 534	-558	-22	1099	-1157	7 6 -29	132*	-114	-16	590	-637	23	248	-271	10 2 -22	408	-443	
23 289	-253	-19	521	-547	-17	0*	-24	-13	735	-778	26	342	-352	-19	101*	-103	
26 425	-451	-16	327	-362	-14	104*	-8	-10	508	-509	29	298	252	-16	398	-478	
29 0*	-93	-13	634	659	-11	446	462	-7	424	-424	32	626	645	-13	217	271	
32 987	1052	-10	147*	-90	-8	582	623	-4	600	587	9 2 -29	179*	140	-10	510	-541	
35 114*	174	-7	620	660	-5	108*	100	-1	662	673	24	62	143	7	114*	191	
38 612	674	-4	296	230	-2	235	-286	2	281	-256	-23	516	552	-4	346	350	
-4 -32	316	300	-1	444	-432	1	381	-387	5	620	658	-20	168*	-89	-1	161*	-168
-29 529	-553	2	829	-884	4	420	-510	8	354	-376	-17	47*	76	2	177*	-169	
-26 162*	178	5	828	-857	7	189*	-203	11	360	-363	-14	253	-305	5	328	-312	
-23 131*	-20	8	295	-233	10	589	-656	14	393	-420	-11	712	-757	8	224	-226	
-20 756	388	11	0*	127	13	271	251	17	619	-702	-8	479	522	11	155*	79	
-17 632	685	14	0*	126	16	290	269	20	693	761	-5	313	-335	14	270	-339	
-14 265	-254	17	749	760	19	299	266	23	76*	55	-2	163*	-135	17	260	318	
-11 190*	194	20	796	852	22	132*	-147	26	280	306	1	766	764	20	573	572	
-8 0*	-101	29	447	460	7 7 0	38*	22	29	540	617	4	251	-278	23	137*	50	
-5 648	-647	26	66*	-41	3	327	314	32	60*	195	7	559	585	10 3 -14	101*	125	
-2 326	-395	29	574	-623	6	0*	71	8 4 -26	225	295	10	779	-795	-11	101*	127	
1 562	-390	32	114*	91	9 0 -40	382	-395	-23	150*	-88	13	578	-653	-8	285	-325	
4 191*	255	35	253	-548	-17	682	-679	-20	256	230	16	0*	-86	-5	164*	146	
7 453	482	38	274	302	-14	682	-679	-17	93*	-182	19	352	-376	-2	659	-712	
10 433	-455	-23	246	272	-28	392	396	-14	488	-487	22	245	-247	1	0*	-108	
13 464	492	-32	254	-266	-22	271	-271	-11	154*	84	25	379	429	4	286	276	
16 330	-400	-16	835	-859	-16	835	-859	-8	120*	90	28	85*	-76	7	89*	-166	
19 259	-262	-26	234	-264	-10	1321	-1338	-5	261	250	31	516	532	10	0*	13	
22 754	-788	-14	66*	134	-2	291	300	-2	114*	1	9 3 -24	515	516	13	152*	29	
25 474	-518	-23	38*	93	4	608	608	1	0*	-33	21	232	116	16	129*	-152	
28 191*	46	-20	470	497	8	152*	-174	4	0*	99	-18	85*	-53	11 0 -22	437	-435	
31 104*	89	-17	191*	-120	14	1023	-1012	7	320	-287	-15	561	-575	-16	229	-229	
34 186*	-175	-11	125*	-102	20	565	596	10	719	-762	-12	166*	206	-10	491	-530	
6 6 0	818	862	-8	136*	161	26	689	692	13	58*	12	-9	274	-274	-4	117*	77
3 276	-265	-5	92*	38	32	514	544	-6	117*	-172	-6	117*	172	2	222	-220	
6 258	260	-2	711	-717	38	361	-377	19	211*	236	-3	511	542	8	47*	127	
9 209*	-227	1	38*	73	8 1 -38	0*	86	22	171*	-247	0	780	783	14	306	-305	
12 131*	261	4	181*	-128	-15	243	200	25	81*	17	3	298	340	20	179	288	
15 154*	165	7	0*	24	-32	652	731	28	131*	-151	6	242	221	11 1 -17	0*	65	
18 168*	-159	10	383	-363	-29	467	-254	0	311	-411	9	311	334	-14	438	-433	
21 205*	220	13	89*	-58	-26	177*	137	-18	168*	-149	12	212*	244	-11	801	879	
24 427	465	16	56*	63	-23	332	-375	-15	66*	89	15	385	-440	-8	473	487	
27 60*	-123	19	152*	-57	-12	111*	115	-12	607	668	18	152*	-104	-5	168*	212	
7 0 -44	434	511	-37	97*	-10	309	-295	-9	493	455	21	123*	127	-2	0*	115	
-38 60*	-183	25	144*	88	-14	328	-332	-6	424	426	24	385	418	1	843	-893	
-35 747	360	28	387	-432	-11	627	607	-3	0*	37	9 4 -19	163*	-213	4	251	-255	
-26 441	491	31	123*	86	-8	346	361	0	412	409	-16	421	477	7	471	-511	
-20 805	810	34	395	-408	-5	37*	117	3	382	-453	-13	54*	-32	10	839	-883	
-14 727	-726	37	97*	-40	-2	309	-295	-9	493	455	-10	480	-518	13	763	816	
-8 339	-329	1	667	-663	1	667	-663	9	164*	-168	-7	164*	170	16	54*	-99	
-2 79*	-33	7 4 -33	188*	-157	4	148*	-184	12	389	455	-4	718	-757	19	567	594	
4 551	590	-27	390	-409	7	336	-308	15	332	397	-1	93*	137	11 2 -9	455	469	
10 982	-1018	-24	563	580	10	859	-852	18	402	499	2	336	-386	-6	342	417	
16 748	-779	-21	132*	163	13	625	642	21	260	288	5	108*	-160	-3	182*	-211	
22 660	-653	-18	0*	87	16	89*	-154	-7	168*	-192	8	284	845	0	471	513	
28 227	214	-15	509	543	19	318	327	-4	242	270	11	299	-289	3	464	-493	
34 374	-446	-12	272	262	22	329	-371	-1	150*	239	14	145*	128	6	178*	-187	
40 346	-314	-9	134*	-30	25	500	-533	2	714	-792	17	0*	23	9	47*	39	
7 1 -42	631	-688	-6	85*	-37	28	100*	-79	5	123*	254	9 5 -5	0*	-1	12 0 -12	267	274
-24 500	541	-39	589	646	31	287	-345	8	248	-209	-2	518	-565	-6	364	377	
-30 153*	155	0	831	832	34	608	-629	9 0 -36	184*	-190	1	166*	131	0	609	644	
-35 211*	264	3	0*	23	37	302	330	-50	516	-575	4	0*	-53	6	186*	-147	
-39 300	371	6	463	490	8 2 -36	479	515	-24	466	519	10 0 -32	491	-561	12	111*	135	
-44 500	541	9	434	455	-33	193*	-187	-18	633	689	-26	297	-341				
-21 280	-615	12	388	332	-30	139*	17	-12	648	668	-20	1307	1379				
-18 472	-500	15	80*	69	-27	194*	249	-6	551	-564	-14	405	423				
-15 744	785	18	328	-318	-24	111*	42	0	256	264	-						

sitätsmessungen die kleinste uns zur Verfügung stehende Kristallkugel mit einem Durchmesser von  $(0,189 \pm 0,005)$  mm ausgewählt. Für diese Kugel ergibt sich ein Wert  $\mu r$  von 6,14 für  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung.

Die Intensitäten wurden mit einem computergesteuerten Vierkreis-Diffraktometer (Picker FACS-I) gemessen. Wegen der hohen Absorption verwendeten wir trotz relativ großer Gitterkonstanten  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Die  $K\beta$ -Strahlung wurde mit einer Nb-Folie ausgefiltert. Erwartungsgemäß war das Verhältnis der Zählraten der meisten Reflexmaxima zu den Zählraten des Untergrundes nicht sehr hoch. Unterhalb  $2\theta = 40^\circ$  wurden je sechs gleichwertige Reflexe gemessen, um die aus der Unvollkommenheit der Kugel folgenden Unsicherheiten der Intensitätsmessung weitgehend auszuschalten. Zwischen  $40^\circ$  und  $60^\circ$  beschränkten wir uns auf die Messung von jeweils zwei gleichwertigen Reflexen. Die Messung erfolgte mit dem  $\theta$ - $2\theta$ -Scan mit einer Basis-Scanweite von  $2\theta = 1^\circ$  und einer Scangeschwindigkeit von  $1^\circ/\text{min}$ . Die Scanweite wurde für jeden Reflex um den jeweiligen Abstand der Maxima für  $K\alpha_1$ - und  $K\alpha_2$ -Strahlung vergrößert. Der Untergrund wurde auf beiden Seiten des Scanbereiches je 20 Sekunden lang stationär gemessen.

Auf diese Weise erhielten wir insgesamt 3526 Reflexintensitäten die zu 1130 unabhängigen Reflexen zusammengefaßt werden konnten. Bei 373 dieser Reflexe lag die Intensität unterhalb der  $3\sigma$ -Schranke; diese Reflexe wurden als „unbeobachtet“ gekennzeichnet. Beim Vergleich der Einzelwerte der Intensitäten mit dem jeweiligen Mittelwert zeigten sich sehr starke systematische Abweichungen, welche auf bereichsweise unterschiedliche Absorption hinwiesen. Da die räumliche Verteilung dieser Abweichungen nicht in eine mathematisch faßbare Form gebracht werden konnte, wurden nur die Mittelwerte der Intensitäten auf Absorption korrigiert, wobei der Kristall als ideale Kugel betrachtet wurde. Für die Strukturbestimmung wurden die aus diesen korrigierten Mittelwerten berechneten  $|F_o|$ -Werte (siehe Tab. 2) verwendet.

### Bestimmung der Struktur

Nach der Berechnung der normalisierten Struktur Faktoren  $E_{hkl}$  wiesen die statistischen Tests mit unseren Durchschnittswerten  $|E| = 0,814$  und  $|E^2 - 1| = 0,922$  sehr stark auf das Vorliegen von Zentrosymmetrie. Daher wurde der Strukturbestimmung die Raumgruppe  $R\bar{3}c$  zugrunde gelegt.



und erlaubten dadurch eine eindeutige Zuordnung der beiden Atomsorten zu den neu auftretenden Maxima. Wie erwartet, ist die allgemeine Punktlage ( $f$ ) einmal mit Si und dreimal mit O und außerdem die spezielle Punktlage ( $e$ ) einmal mit O besetzt.

Die Verfeinerung der Atomlagen erfolgte in drei Schritten. Zunächst führte die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren zu  $R = 0,091$  für alle 1130 Reflexe. Die Temperaturfaktoren lagen für Pb zwischen 0,75 und 1,05, für Si bei 0,2 und für O zwischen 0,5 und 1,5. Die Umwandlung dieser Werte in die entsprechenden anisotropen Werte und deren anschließende Verfeinerung lieferte einzig bei den Pb-Atomen eine eindeutige Verbesserung der Parameter. Mehrere

Tabelle 4. *Atomabstände und Bindungswinkel*

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen  $\sigma$  beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle. Wo in einer Zeile Atome zu verschiedenen  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern gehören, ist jeweils eines von ihnen mit einem Index ( $h, i, j$  oder  $k$ ) gekennzeichnet

Geometrie des  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders

X-Si-Y	Si-Y	X-Si-Y	
Si-O(1)	1,666(11) Å		
O(1)-Si-O(2)	1,612(17)	106,7(7)°	
O(1)-Si-O(3)	1,628(16)	108,3(9)	
O(1)-Si-O(4)	1,641(23)	107,0(9)	
O(2)-Si-O(3)		110,2(7)	
O(2)-Si-O(4)		113,2(9)	
O(3)-Si-O(4)		111,3(8)	
Mittel	1,637	109,5	
X-O(z)-Y	O(z)-Y	X-O(z)-Y	Mittel
O(1)-O(2)	2,629(14) Å		
O(2)-O(1)-O(3)	2,670(21)	60,2(6)°	61,0°
O(2)-O(1)-O(4)	2,659(28)	61,8(5)	
O(3)-O(1)-O(4)		60,9(4)	
O(1)-O(2)-O(3)	2,657(26)	60,7(6)	60,2
O(1)-O(2)-O(4)	2,715(24)	59,7(5)	
O(3)-O(2)-O(4)		60,3(5)	
O(1)-O(3)-O(2)		59,2(4)	59,8
O(1)-O(3)-O(4)	2,699(29)	59,4(7)	
O(2)-O(3)-O(4)		60,9(6)	
O(1)-O(4)-O(2)		58,6(5)	59,1
O(1)-O(4)-O(3)		59,8(7)	
O(2)-O(4)-O(3)		58,8(5)	
Mittel	2,672	60,0	

Tabelle 4. (Fortsetzung)  
Geometrie des Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Doppeltetraeders

X-O(1)-X <sup>h</sup>	X-X <sup>h</sup>	X-O(1)-X <sup>h</sup>	
Si-O(1)-Si <sup>h</sup>	2,957(08) Å	125,2(12)°	
O(2)-O(1)-O(2) <sup>h</sup>		166,9(9)	
O(3)-O(1)-O(3) <sup>h</sup>		80,0(7)	
O(4)-O(1)-O(4) <sup>h</sup>		124,4(9)	
Umgebung der Bleiatome			
O(x)-Pb(z)-O(y)	Pb(z)-O(y)	O(x)-Pb(z)-O(y)	Anzahl, falls > 1
Pb(1)-O(2)	2,367(18) Å		
O(2)-Pb(1)-O(3)	2,400(19)	70,3(6)°	
O(2)-Pb(1)-O(4)	2,167(18)	95,3(5)	
O(3)-Pb(1)-O(4)		92,1(5)	
Mittel	2,311		
O(2) <sup>h</sup> -Pb(2)-O(2)	2,609(20) Å	118,0(5)°	3
O(2)-Pb(2)-O(3)	2,610(13)	63,4(5)	3
O(2) <sup>h</sup> -Pb(2)-O(3)		89,5(5)	3
O(2) <sup>i</sup> -Pb(2)-O(3)		139,1(4)	3
O(3) <sup>h</sup> -Pb(2)-O(3)		75,9(5)	3
Mittel	2,610		
O(3) <sup>h</sup> -Pb(3)-O(3)	2,498(15) Å	80,0(5)°	6
O(3) <sup>i</sup> -Pb(3)-O(3)		86,8(5)	3
O(3) <sup>j</sup> -Pb(3)-O(3)		121,0(5)	3
O(3) <sup>k</sup> -Pb(3)-O(3)		152,9(5)	3
Mittel	2,498		

Ansätze mit etwas veränderten Ausgangsparametern führten zwar zu einer Verbesserung des  $R$ -Wertes, aber gleichzeitig bei jeweils einem der leichten Atome zu nicht positiv-definiten Temperaturparametern. Deshalb wurde die letzte Verfeinerung für Pb mit anisotropen und für Si und O mit isotropen Temperaturfaktoren durchgeführt. Der letzte Zyklus wurde dabei nur mit den „beobachteten“ Reflexen berechnet. Er führte zu den in Tab. 3 angegebenen Lage- und Schwingungsparametern.

Die  $|F_o|$ - und  $F_c$ -Werte sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Der  $R$ -Wert beträgt für alle 1130 Reflexe 0,059 und für die 757 beobachteten Reflexe 0,042. Interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in Tab. 4 enthalten.

### Beschreibung der Struktur

In der Struktur des Blei-Barysilit sind isolierte Doppeltetraeder  $\text{Si}_2\text{O}_7$  durch zwei Drittel der Bleiatome zu einem Gerüst  $[\text{Pb}_2|\text{Si}_2\text{O}_7]^{2-}$  verknüpft, in dessen Hohlräume die übrigen Bleiatome eingelagert sind (Fig. 1). Letztere verteilen sich dabei im Verhältnis 1 : 2 auf zwei spezielle Punktlagen mit verschiedenartiger Koordination. Die Summenformel  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  kann daher strukturell gedeutet werden als  $\text{PbPb}_2[\text{Pb}_2|\text{Si}_2\text{O}_7]_3$  oder allgemeiner als  $\text{XY}_2[\text{Pb}_2|\text{Si}_2\text{O}_7]_3$ . Zu der von LAJZEROWICZ (1965)

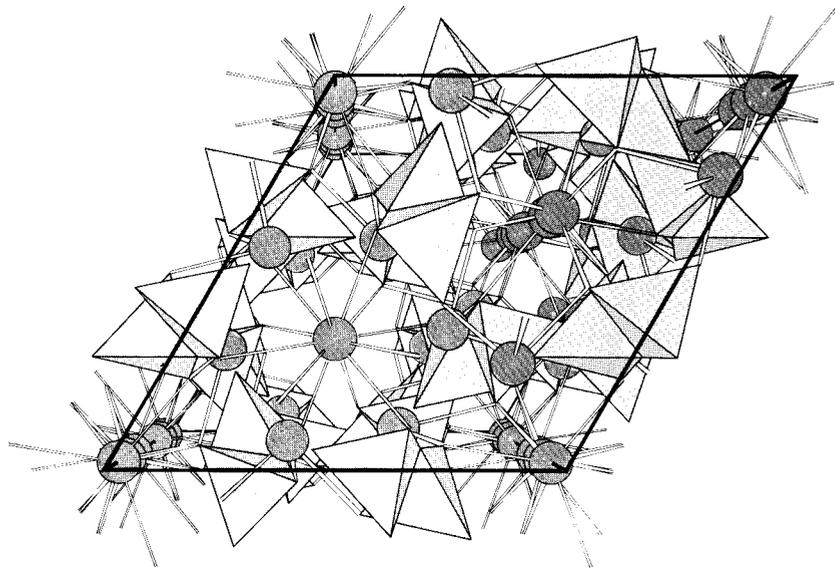


Fig. 1. Perspektivische Ansicht einer Elementarzelle von  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  entlang der  $c$ -Achse mit dem Fluchtpunkt in  $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} z)$ . Die Pb-Atome sind als Kugeln mit  $0,25 \text{ \AA}$  Radius, die  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -Gruppen als undurchsichtige Doppeltetraeder dargestellt. Die Bindungen zwischen den Bleiatomen und ihren Sauerstoffnachbarn mit  $d < 2,65 \text{ \AA}$  sind, soweit sie sichtbar sind, eingezeichnet

beschriebenen Struktur des natürlichen Minerals Barysilit,  $\text{MnPb}_8[\text{Si}_2\text{O}_7]_3$ , besteht eine weitgehende Analogie. Um einen Vergleich zu erleichtern, ist die Numerierung gleichartiger Atome hier (siehe Tab. 3) in der gleichen Reihenfolge wie dort vorgenommen worden.

Die zu Doppeltetraedern  $\text{Si}_2\text{O}_7$  verknüpften symmetrisch gleichwertigen  $\text{SiO}_4$ -Gruppen (Fig. 2) besitzen Si—O-Abstände zwischen  $1,612$  und  $1,666 \text{ \AA}$ , wobei der größte Wert dem Abstand des Si vom

Brückenatom O(1) entspricht (Tab. 4). Die Kantenlängen und -winkel zeigen, daß die Tetraeder nur wenig verzerrt sind. Das Si-Atom ist gegenüber dem Schwerpunkt  $Z$  der es umgebenden Sauerstoffatome um  $0,053 \text{ \AA}$  von O(1) fort verschoben; Si,  $Z$  und O(1) liegen innerhalb der Meßfehler auf einer Geraden. Die Standardabweichung  $\sigma$  des Mittelwerts der um  $109,5^\circ$  streuenden Zentrumswinkel beträgt mit Si als Zentrum  $2,6^\circ$ ; wählt man  $Z$  als Zentrum, so verkleinert sich  $\sigma$  bei gleichem Mittelwert auf  $1,1^\circ$ .

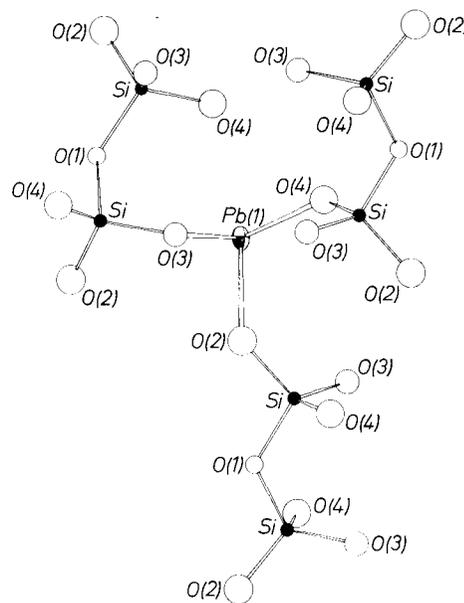


Fig. 2. Koordination um Pb(1) in  $(x, y, z)$ . Die positive  $c$ -Achse verläuft in der Zeichenebene von unten nach oben. Die Blickrichtung weicht von der Flächennormalen auf  $(10\bar{1}0)$  um  $10^\circ$  ab. Die Atome wurden so gezeichnet, daß sich ihre Schwerpunkte mit  $74\%$  Wahrscheinlichkeit im Innern der Schwingungsellipsoide befinden. Die Verknüpfung benachbarter  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -Doppeltetraederschichten durch Pb(1) wird hier deutlich. O(2), O(3) und O(4) bilden die Basis einer etwa trigonalen Pyramide mit Pb(1) als Spitze

In den Doppeltetraedern mit der Punktsymmetrie  $C_2$  sind die  $\text{SiO}_4$ -Gruppen so stark gegeneinander verkippt, daß der Bindungswinkel (Tab. 4)  $\text{Si}-\text{O}(1)-\text{Si}^{\text{h}}$  nur  $125,2^\circ$  beträgt. Dadurch wird der Streckenzug  $\text{O}(2)-\text{O}(1)-\text{O}(2)^{\text{h}}$  mit einem Bindungswinkel von  $166,9^\circ$  zum „Rückgrat“ (BROWN und CALVO, 1970) des Doppeltetraeders. Die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder einer  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -Gruppe sind außerdem um eine durch

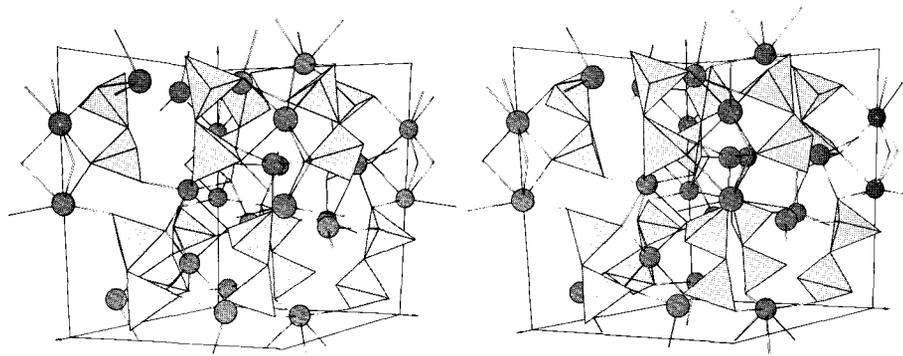


Fig. 3. Stereoskopische Ansicht des unteren Drittels einer Elementarzelle von  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  von vorne. Die Blickrichtung weicht von der Flächennormalen auf  $(10\bar{1}0)$  um etwa  $20^\circ$  ab, um Überdeckungen möglichst zu vermeiden. Die Bleiatome sind als Kugeln mit  $0,25 \text{ \AA}$  Radius, die  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -Gruppen als undurchsichtige Doppeltetraeder dargestellt

das Brückenatom O(1) laufende Achse gegeneinander verdreht. Wählt man die Linie O(1)—O(2) als Achse, so beträgt die Verdrehung  $46,3^\circ$ , gemessen als Winkel zwischen zwei Ebenen, die diese Achse als Schnittgerade enthalten und von denen die eine durch Si, die andere durch  $\text{Si}^h$  verläuft. Berechnet man den Verdrehungswinkel hingegen nach der Rechenvorschrift von BROWN und CALVO als Durchschnitt der drei kleinsten Winkel zwischen den Ebenen, welche durch O(n)—Si— $\text{Si}^h$  und  $\text{Si}$ — $\text{Si}^h$ —O(n)<sup>h</sup> verlaufen, so erhält man  $55,0^\circ$ .

In der hexagonalen Zelle sind 18 Doppeltetraeder auf 6 Schichten parallel (0001) so verteilt, daß ihre Schwerpunkte sich schichtweise alternierend in der Nähe der  $3_1$ - bzw. der  $3_2$ -Achsen befinden (Fig. 3). Das Rückgrat der Doppeltetraeder, gemessen an der Linie O(2)—O(2)<sup>h</sup>, ist um  $11,1^\circ$  gegen die *c*-Achse geneigt; für Si— $\text{Si}^h$  beträgt dieser Neigungswinkel  $23,3^\circ$ . Die Verknüpfung zwischen den  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -Gruppen (Fig. 2) erfolgt durch die Bleiatome Pb(1), welche ebenfalls alternierend in der Nähe der  $3_1$ - bzw. der  $3_2$ -Achsen liegen. Sie befinden sich dabei am oberen oder unteren Rand einer Schicht, etwa in der Höhe der äußeren Sauerstoffatome O(3). Die Pb(1) bilden die Spitze einer dreiseitigen Pyramide mit  $1,390 \text{ \AA}$  Abstand von deren Basis, die von den Atomen O(2), O(3) und O(4) aus drei verschiedenen  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -Gruppen gebildet wird; O(3) und O(4) befinden sich in der gleichen Schicht wie Pb(1), O(2) in der Nachbarschicht. Die Bindung zu O(4) ist mit  $2,167 \text{ \AA}$  besonders kurz; deswegen kann jedes Pb(1) eindeutig einem einzigen zugehörigen  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder zugeordnet werden. Die Bin-

dungen Pb(1)—O(2) und Pb(1)—O(3) sind mit 2,367 bzw. 2,400 Å immer noch wesentlich kleiner als die Abstände der Atome Pb(2) und Pb(3) von ihren nächsten Sauerstoffnachbarn. Dies führt zur Ausbildung von Gruppen  $[\text{Pb}_2|\text{Si}_2\text{O}_7]^{2-}$ , welche, mehrfach miteinander verknüpft, das Grundgerüst der Struktur bilden.

Die  $[\text{Pb}_2|\text{Si}_2\text{O}_7]^{2-}$ -Gruppen sind so um die  $\bar{3}$ -Achsen angeordnet, daß diese in ausgeprägten Kanälen liegen, in denen sich die Atome Pb(2) und Pb(3) befinden (Fig. 1). Diese eingelagerten Atome bilden ausgeprägte Dreiergruppen Pb(2)—Pb(3)—Pb(2) mit Abständen Pb(2)—Pb(3) von 3,512 Å. Dabei sind die Pb(3) mit der Punktsymmetrie  $D_3$  umgeben von sechs O(3) in 2,498 Å Abstand. Die Sauerstoffatome bilden ein trigonales „Antiprisma“ mit um  $23,2^\circ$  aus der Prismenstellung gegeneinander verdrehten Basisflächen. Hier ist eine Beschreibung als Oktaeder, wie sie von LAJZEROWICZ für das Koordinationspolyeder der zu Pb(3) analogen Mn-Atome des Barysilit angegeben wurde, nicht möglich. Die Atome Pb(2) sind fast eben umgeben von drei O(2) und außerdem in Form einer trigonalen Pyramide von drei O(3); die Abstände sind mit 2,609 und 2,610 Å innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

Es ist zu erwarten, daß der Einbau anderer Atomsorten in diese Struktur nicht nur anstelle von Pb(3) erfolgen kann, sondern daß sich auch die Pb(2) durch andere große Atome ersetzen lassen. Der Strukturtyp des Blei-Barysilit mit der allgemeinen Formel  $\text{XY}_2[\text{Pb}_2|\text{Si}_2\text{O}_7]_3$  scheint daher als Ausgangspunkt für geplante weitere Untersuchungen über den Einfluß der jeweiligen Atomsorte auf die Geometrie der Koordinationspolyeder besonders geeignet zu sein.

### Dank

Wir danken Herrn Prof. H. WONDRAATSCHEK (Karlsruhe) und Herrn Dr. H. W. BILLHARDT (Düsseldorf) für die Überlassung der Kristalle und für freundliche Hinweise, Herrn Dr. D. SCHWARZENBACH (Zürich) für wertvolle Ratschläge, Herrn Dr. W. R. BUSING (Oak Ridge) für die Zusendung der neuesten Versionen der ORNL-Rechenprogramme und dem Rechenzentrum der ETH Zürich für die zuvorkommende Zusammenarbeit.

### Verwendete Rechenprogramme

#### 1. Datenreduktion:

ZHFOBS, D. SCHWARZENBACH (Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidg. Techn. Hochschule Zürich).

2. *Patterson- und Fouriersynthesen:*

FORDAPER, A. ZALKIN (Lawrence Radiation Laboratory), abgeändert von J. A. IBERS und W. C. HAMILTON (Brookhaven National Laboratory) und von H. A. LEVY und R. D. ELLISON (Oak Ridge National Laboratory).

3. *Verfeinerungen:*

XFLS, neue Version von ORFLS, W. R. BUSING, K. O. MARTIN und H. A. LEVY (Oak Ridge National Laboratory), ORNL-TM-305.

4. *Abstands- und Winkelberechnungen:*

ORFFE-II, neue Version von ORFFE, W. R. BUSING, K. O. MARTIN und H. A. LEVY (Oak Ridge National Laboratory), ORNL-TM-306.

5. *In der Schlußphase für 3. und 4. außerdem:*

The X-RAY SYSTEM (Version of July 1970), J. M. STEWART, F. A. KUNDELL und J. C. BALDWIN (University of Maryland).

6. *Vorlage für die Figuren:*

OR-TEP, C. K. JOHNSON (Oak Ridge National Laboratory), ORNL-3794 (revised).

#### Literatur

- H. W. BILLHARDT (1969), Synthesis of lead pyrosilicate and other barysilite-like compounds. *Amer. Min.* **54**, 510–521.
- D. BORDEAUX et J. LAJZEROWICZ (1969), Synthèse de la barysilite  $Pb_3Si_2O_7$ . *Bull. Soc. franç. Minér. Cristallogr.* **92**, 383–385.
- I. D. BROWN and C. CALVO (1970), The crystal chemistry of large cation dichromates, pyrophosphates, and related compounds with stoichiometry  $X_2Y_2O_7$ . *J. Solid State Chem.* **1**, 173–179.
- U. KEPPLER (1968), Structural investigation of calciumphosphate and isotopic structures. *Bull. Soc. Chim. France* **1968**, 1774–1777.
- J. LAJZEROWICZ (1965), Etude par diffraction des rayons X et absorption infra-rouge de la barysilite,  $MnPb_3 \cdot 3Si_2O_7$ , et de composés isomorphes. *Acta Crystallogr.* **20**, 357–363.