

Zur Kristallstruktur von Lanarkit, $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$

Von KURT SAHL

Institut für Mineralogie, Ruhr-Universität, Bochum

(Eingegangen am 16. Februar 1970)

Abstract

$\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ crystallizes in the space group $C2/m$ with lattice constants: $a = 13.769 \text{ \AA}$; $b = 5.698 \text{ \AA}$; $c = 7.079 \text{ \AA}$; $\beta = 115^\circ 56'$. The structure has been determined from x-ray data with three-dimensional Fourier methods and refined with least-squares calculations ($R = 0.081$).

Each of the two non-equivalent lead atoms of the structure is coordinated to one side by three oxygen atoms (PbO_3 pyramids). The sulfate group forms a nearly undistorted tetrahedron. The oxygen atom which does not belong to the sulfate group is surrounded by a distorted tetrahedron of lead atoms. The lead tetrahedra share edges to form chains parallel to $[010]$. These chains are connected to planes parallel to $(\bar{2}01)$ by the sulfate groups with only weak bonds between the planes.

Auszug

$\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 13,769 \text{ \AA}$, $b = 5,698 \text{ \AA}$, $c = 7,079 \text{ \AA}$, $\beta = 115^\circ 56'$. Die Struktur wurde mit dreidimensionalen Fourier-Methoden aus Röntgendaten bestimmt und mit der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert ($R = 0,081$).

Die beiden kristallographisch ungleichwertigen Bleiatome sind von jeweils drei Sauerstoffatomen einseitig umgeben (PbO_3 -Pyramiden). Die Sulfatgruppe bildet ein kaum verzerrtes Tetraeder. Das nicht zur Sulfatgruppe gehörende Sauerstoffatom ist verzerrt-tetraedrisch von vier Bleiatomen umgeben. Diese deformierten Bleitetraeder sind über Kanten zu Ketten nach $[010]$ verknüpft. Die Ketten bilden zusammen mit den Sulfattetraedern Schichten parallel $(\bar{2}01)$. Diese Schichten sind nur durch schwache Bindungen miteinander verknüpft.

Das Mineral Lanarkit, $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$, tritt in der Natur nur selten auf. Man findet es neben Mineralien wie Cerussit, PbCO_3 , Leadhillit, $\text{Pb}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_2$ und Caledonit, $\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_3$ in der Oxydationszone von einigen Bleilagerstätten. Gut ausgebildete Kri-

stalle monokliner Tracht sind nur von Susanna Mine, Leadhills, Lanarkshire, Schottland, bekannt. RICHMOND und WOLFE haben 1938 Lanarkitkristalle von Susanna Mine röntgenographisch untersucht und die Gitterkonstanten und die Raumgruppe bestimmt. BINNIE hat 1951 an einem natürlichen Lanarkitkristall die Röntgeninterferenzen um die drei kristallographischen Hauptzonen gemessen und aus Patterson-Projektionen die Parameter der Bleiatome gefunden. Es war ihm jedoch nicht möglich, die Sauerstoff- und Schwefelatome zu lokalisieren.

$\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4) = \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ist eine der Verbindungen, die im binären System $\text{PbO}-\text{PbSO}_4$ auftreten. Durch die thermischen und röntgenographischen Arbeiten von LANDER (1949), KELLOGG und BASU (1960), HOSCHEK (1962), MARGULIS und KOPYLOV (1964) und zuletzt von BILLHARDT (1968) ist die Existenz folgender Verbindungen im System $\text{PbO}-\text{PbSO}_4$ bei Zimmertemperatur gesichert: $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (metastabil) und $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. Das $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ schmilzt kongruent bei 975°C und zeigt keine Phasenumwandlung unterhalb des Schmelzpunkts.

JONES und ROTHSCHILD (1958) haben aus dem Vergleich der Röntgen-Pulverdiagramme auf die Isotypie der basischen Bleisulfate mit den entsprechenden basischen Bleiselenaten hingewiesen. BODE und VOSS (1959) konnten in gleicher Weise die Isotypie mit den entsprechenden basischen Bleichromaten nachweisen.

Über die Kristallstrukturen der basischen Bleisulfate, Bleiselenate und Bleichromate ist der Literatur nichts Sicheres zu entnehmen. In der vorliegenden Arbeit wird die Struktur des $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ mit röntgenographischen Methoden bestimmt. Wegen der Disparität des Streuvermögens von Blei und Sauerstoff für Röntgenstrahlen wäre eine Untersuchung mit Hilfe von Neutronenbeugung vorzuziehen. Dazu müßten jedoch relativ große, gut geordnete Kristalle vorhanden sein, die bisher nicht dargestellt werden konnten.

Darstellung von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ -Einkristallen

Die Darstellung von Einkristallen von genügender Qualität erwies sich als recht schwierig.

Zunächst wurde versucht, Einkristalle nach den in der Literatur beschriebenen naßchemischen Methoden zu züchten (DANA, 1963; BODE und VOSS, 1959). Auf diesem Wege konnten jedoch nur stark fehlgeordnete Kristalle erhalten werden. Auch aus Schmelzkuchen von äquimolaren Gemischen aus PbO und PbSO_4 konnten nur fehl-

geordnete Kristallbruchstücke von Lanarkit isoliert werden. Längs der Ebene $(\bar{2}01)$ spalten die Kristalle beim Hantieren blättchenförmig auf. Drückt man mit der Präpariernadel auf einen Kristall, so gleitet er längs $(\bar{2}01)$. Im Mikroskop, zwischen gekreuzten Polarisatoren, löschen die Kristalle undulierend aus, wobei eine Streifung in Richtung der morphologischen b -Achse zu beobachten ist. Die Orientierung der Blättchen und der Streifung wurde mit röntgenographischen Einkristallaufnahmen bestimmt. Auf diesen Aufnahmen zeigten sich deutlich Verkippungen gegen und Verdrehungen in der Ebene $(\bar{2}01)$: Reflexe mit Aufspaltungen und Verschmierungen. Diese Effekte waren jedoch von Kristall zu Kristall quantitativ verschieden.

Erst ein Zusatz von PbSO_4 zum äquimolaren Gemisch ergab zusammen mit der geeigneten Temperaturbehandlung Präparate, aus welchen nahezu ungestörte, wenn auch winzige Kristalle isoliert werden konnten. Das Präparat, aus welchem der für die Strukturuntersuchung verwendete Kristall stammt, wurde folgendermaßen dargestellt: 3 g PbO-PbSO_4 wurden mit einem Zusatz von 15 mg PbSO_4 in ein Goldröhrchen eingeschweißt und im Muffelofen erhitzt. Hierbei pendelte die Temperatur, bedingt durch die Trägheit des verwendeten Reglers, mit $\pm 20^\circ\text{C}$ um 980°C . Nach 20 Stunden bei $980 \pm 20^\circ\text{C}$, 24 Stunden bei $930 \pm 20^\circ\text{C}$, 22 Stunden bei $920 \pm 15^\circ\text{C}$ und 72 Stunden bei $895 \pm 15^\circ\text{C}$ wurde die Temperatur mit Hilfe des Reglers um durchschnittlich 10°C pro Stunde erniedrigt. Bei ca. 400°C wurde der Ofen ausgeschaltet und die Probe nach weiteren 14 Stunden aus dem kalten Ofen entnommen. Aus dem blaßgelben Schmelzkuchen im Goldröhrchen konnten monokristalline Bruchstücke von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ isoliert werden. Einige kleinere Bruchstücke waren praktisch frei von den bisher beobachteten Fehlordnungen.

Röntgenographische Untersuchung

Für die röntgenographische Untersuchung wurde ein prismatisches Bruchstück eines Einkristalls verwendet mit den Abmessungen $0,012 \times 0,003 \times 0,020$ cm. Die begrenzenden Bruchflächen ließen sich näherungsweise indizieren als:

(010) und $(0\bar{1}0)$,	0,020 cm voneinander entfernt
(101) und $(\bar{1}0\bar{1})$,	0,012 cm voneinander entfernt
$(50\bar{2})$ und $(\bar{5}02)$,	0,003 cm voneinander entfernt.

Die Röntgenaufnahmen zeigen die Laue-Symmetrie $2/m$; die systematischen Auslöschungen (hkl nur mit $h+k=2n$ vorhanden) ent-

sprechen den Raumgruppen $C2/m$, $C2$ und Cm , in Übereinstimmung mit RICHMOND und WOLFE (1938) und mit BINNIE (1951). Ein piezoelektrischer Effekt konnte von mir nicht festgestellt werden. BINNIE (1951) hat keinen pyroelektrischen Effekt messen können. Auch die morphologischen Untersuchungen von SCHRAUF (1877) und von RICHMOND und WOLFE (1938) geben keine Hinweise für ein Fehlen des Symmetriezentrums, so daß die Raumgruppe $C2/m$ angenommen wurde.

Die Gitterkonstanten, aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen mit Mo-Strahlung gemessen, betragen (SAHL, 1969):

$$\begin{aligned} a &= 13,769 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ b &= 5,698 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c &= 7,079 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ \beta &= 115^\circ 56' \pm 10'. \end{aligned}$$

Die Dichte des $Pb_2O(SO_4)$ wird von BINNIE (1951) mit $6,92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und von BILLHARDT (1968) mit $7,08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ angegeben. Mit diesen Werten errechnet sich die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu $Z = 4$.

Integrierte Weissenbergaufnahmen (Mo-Strahlung) lieferten die Reflexe $h0l$ bis $h6l$, integrierte Präzessionsaufnahmen (Ag-Strahlung) die Reflexe $hk0$ bis $hk4$ und $0kl$ bis $6kl$. Alle 19 Aufnahmensätze wurden nach der „multiple exposure“-Methode belichtet und anschliessend photometriert; ca. 150 sehr schwache Reflexe mußten visuell geschätzt werden. Die Aufnahmensätze wurden zunächst in der üblichen Weise über gemeinsame Reflexe einander angeglichen. Nach der Verfeinerung der Struktur wurden die Angleichungsfaktoren für die 19 Sätze nochmals errechnet und mehrfach beobachtete Reflexe gemittelt. Es ergaben sich 841 von Null verschiedene Reflexe im Bereich der 1267 unabhängigen Interferenzen, die beobachtet werden konnten.

Lorentz- und Polarisationsfaktor und Absorption

Jede Bearbeitung der Kristalle von $Pb_2O(SO_4)$ verursacht ein „Aufblättern“ der Kristalle. Es ist demnach nicht möglich, durch Schleifen oder Schneiden einen gleichförmigen Kristall mit einfacher Absorptionsgeometrie herzustellen. Bei der starken Absorption von Röntgenstrahlen durch das Blei und dem ungünstigen Verhältnis der Streuvermögen von Blei und Sauerstoff für Röntgenstrahlen war eine nachträgliche Absorptionskorrektur unerlässlich. Sie wurde mit dem

Programm DATAP 2 von COPPENS *et al.* (1965) durchgeführt, welches gleichzeitig die Lorentz-Polarisationskorrektur berechnet¹. In diesem Programm wird die Kristallgestalt in ein Punktraster zerlegt und die optische Weglänge für jeden Röntgenreflex über sämtliche Rasterpunkte summiert. Gerechnet wurde mit 216 Rasterpunkten ($6 \times 6 \times 6$): Rechenversuche mit anderen Rastereinteilungen hatten gezeigt, daß die Genauigkeit der Absorptionskorrektur innerhalb der Fehler, mit denen die Kristallflächen vermessen und indiziert werden konnten, durch ein feineres Raster nicht verbessert wurde.

Strukturbestimmung

Zunächst wurde mit den Reflexen $h0l$ eine Patterson-Projektion nach $[010]$ gerechnet. Die Gitterkonstante b beträgt $5,698 \text{ \AA}$ und wird in der Raumgruppe $C2/m$ noch durch eine Spiegelebene geteilt. Es war zu erwarten, daß sich die Pb-Lagen aus der Projektion ergeben. Diese Projektion hat in der Raumgruppe $C2/m$ die Ebenensymmetrie $p2$ mit $c' = c$ und $a' = a/2$.

Um den Ursprung der Patterson-Funktion konnte ein Parallelogramm aus starken Inversionsmaxima und konjugierten Maxima gefunden werden (BUERGER, 1959), die den Pb-Atomen zugeordnet wurden. Von zwei verschiedenen Inversionsmaxima ausgehend, wurden Minimumfunktionen gezeichnet. In beiden traten die Pb-Lagen eindeutig hervor und außerdem eine Reihe kleiner Maxima. Die Kombination der beiden Minimumfunktionen zu einer Minimumfunktion höherer Ordnung ließ keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Lage der Sulfatgruppe und des „freien“ Sauerstoffatoms zu.

In einer anschließenden Fourier-Synthese konnten die Sauerstoff- und Schwefelatome auch nicht sicher lokalisiert werden. Die Vorzeichen einer Reihe von Reflexen waren falsch, bedingt sowohl durch die noch vorhandene Ungenauigkeit in der Lage der Pb-Atome wie durch das Fehlen des Beitrages der anderen Atome in den berechneten Strukturfaktoren. Die Verfeinerung der Pb-Lagen erwies sich als schwierig wegen der in der Projektion auftretenden Überlagerung von Abbruchringen um die Bleiatome. Eine Reihe von alternierenden Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen verbesserte schließlich die

¹ Das ursprünglich in FORTRAN II für die elektronische Rechenanlage CDC 1604 geschriebene Programm wurde in FORTRAN IV für Anlagen des Typs IBM/360-50 und TR-4 umgeschrieben. Zugleich wurde eine Lorentz-Polarisationskorrektur für Präzessions-Kameras eingefügt und die Absorptionskorrektur für diesen Kamerateyp überprüft.

Vorzeichen der Strukturfaktoren, sodaß die Sulfatgruppe belegt werden konnte. Das in der Projektion im Ursprung der Elementarzelle liegende einzelne Sauerstoffatom (Fig.1) konnte erst in einer dreidimensionalen Fourier-Synthese mit Sicherheit nachgewiesen werden².

Der R -Wert betrug 0,085 für alle beobachteten Reflexe die zur Berechnung dieser dreidimensionalen Fourier-Synthese verwendet wurden, bei individuellen isotropen Temperaturfaktoren der Atome. Die durchschnittliche Höhe des Untergrundes in der Fourier-Synthese ist wesentlich kleiner als die Maxima der Sauerstoffatome. Lediglich in der direkten Umgebung der Bleiatome treten deutliche Schwankungen des Untergrundes auf. Die Fourier-Synthese gab keinen Hinweis für eine Erniedrigung der Symmetrie, sodaß $C2/m$ als richtige Raumgruppe bestätigt wird.

Die erforderlichen Strukturfaktorberechnungen wurden mit einem eigenen Programm (STRUFA) durchgeführt. Die Streukurven der Atome wurden den *International tables for x-ray crystallography*, Bd.III entnommen und entsprechend der Wertigkeit der Atome graphisch modifiziert (Pb^{2+} , S^{2+} , O^{1-} für die Sauerstoffatome in der Sulfatgruppe und O^{2-} für das isolierte Sauerstoffatom).

Die Fourier-Synthesen wurden mit dem Programm NACOIFS von B. NEUKÄTER, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Münster, berechnet.

Verfeinerung der Struktur

Die Verfeinerung der Struktur wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate erreicht. Dazu wurde das Programm LALS (Full-matrix least-squares refinement) von P. K. GANZEL, R. A. SPARKS und K. N. TRUEBLOOD, Los Angeles, verwendet. Das Programm wurde für den Gebrauch auf einer Rechenanlage des Typs TR-4 modifiziert.

Zur Verfeinerung der Atomparameter und der individuellen isotropen Temperaturfaktoren wurden alle von Null verschiedenen Reflexe verwendet, und zwar mit einheitlichem Gewicht. Da die Daten trotz Absorptionskorrektur wegen der Gestalt des Kristalls sicherlich noch mit kleinen Absorptionsfehlern behaftet waren, wurde auf die Berechnung von anisotropen Temperaturfaktoren verzichtet.

² BINNIE (1951) hat dieses Atom vermutlich auf Grund von kristalchemischen Überlegungen lokalisiert.

Die Änderungen im letzten Verfeinerungszyklus betragen für alle Parameter weniger als ein Prozent der entsprechenden mittleren Fehler. Die Koeffizienten der Korrelationsmatrix sind im allgemeinen recht niedrig, nur die Korrelationskoeffizienten zwischen den x - und z -Parametern eines gleichen Atoms liegen jeweils zwischen 0,3 und 0,4.

Der endgültige R -Wert für alle 841 von Null verschiedenen Reflexe beträgt 0,081. Setzt man gemäß dem Vorschlag von HAMILTON (1955) für die unbeobachteten Reflexe einen statistischen Wert von $\frac{1}{3} I_{\min}$ an (I_{\min} = niedrigste beobachtete Intensität eines Reflexes), so erhält man für alle 1267 unabhängigen Reflexe einen R -Wert von 0,095.

Tabelle 1. $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$, Lanarkit. Atomlagen, Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren B
(mittlere Fehler in Klammern)

Atom	Lage	x	y	z	B
Pb(1)	$4i$	0,1466 (0,0001)	0,0	0,1050 (0,0002)	1,30 (0,03) Å ²
Pb(2)	$4i$	0,0258 (0,0001)	0,5	0,2715 (0,0002)	1,22 (0,03)
S	$4i$	0,329 (0,001)	0,5	0,344 (0,002)	1,2 (0,1)
O(1)	$4i$	0,111 (0,003)	0,0	0,429 (0,006)	2,1 (0,5)
O(2)	$8j$	0,355 (0,002)	0,711 (0,005)	0,251 (0,004)	2,0 (0,4)
O(3)	$4i$	0,213 (0,003)	0,5	0,284 (0,006)	2,0 (0,5)
O(4)	$4g$	0,0	0,246 (0,006)	0,0	1,7 (0,4)

In Tab. 1 sind die Atomlagen, die Atomparameter und die isotropen Temperaturfaktoren der Atome mit ihren mittleren Fehlern aufgeführt (die mittleren Fehler sind aufgerundet). In Tab. 2 sind die beobachteten und die berechneten Werte der Strukturformfaktoren angegeben.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Figur 1 zeigt eine Projektion der Struktur nach [010]. Die Bindungen in den Sulfattetraedern und die kurzen Pb—O-Abstände sind eingezeichnet. In Fig. 2 ist ein Ausschnitt aus Fig. 1 dargestellt, wobei die wichtigsten interatomaren Abstände bis 4,0 Å in der Umgebung der Pb(1)- und Pb(2)-Atome eingetragen sind. In Tab. 3 sind die wichtigsten interatomaren Abstände (bis 4,0 Å) und Winkel in den verschiedenen Koordinationspolyedern der Struktur aufgeführt (die Abstände wurden mit einem Programm von H.-E. v. MERTENS, Aachen, berechnet).

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Werte der Strukturaktoren

h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c
0 0 2	234,9	-238,9	10 0 0	161,7	-167,9	20 0 -5	0	-2,7	7 1 8	78,9	66,1	19 1 -8	90,4	98,5
3	65,4	62,9	1	321,6	-298,3	-6	0	17,3	9	102,4	79,5	21 1 0	85,0	84,4
4	0	19,9	2	0	24,6	-7	0	-25,3	-1	0	-39,5	-1	40,2	66,3
5	263,1	-265,4	3	113,9	124,2	-8	0	28,0	-2	262,0	241,7	-2	0	-26,0
6	188,6	-187,3	4	0	8,6	-9	87,1	100,0	-3	96,8	88,5	-3	0	10,1
7	85,5	84,7	5	39,2	34,1	-10	42,5	55,3	-4	335,6	-306,4	-4	0	38,7
8	111,4	103,8	6	115,5	109,1	-11	30,8	-34,2	-5	235,6	-236,6	-5	91,1	-89,1
9	0	9,1	7	32,2	47,8	22 0 0	0	-32,5	-6	0	21,0	-6	123,6	-139,4
10	0	33,1	8	48,5	-51,6	1	0	3,3	-7	0	-18,3	23 1 1	0	14,8
11	87,4	77,0	-1	75,1	93,4	2	0	1,7	-8	69,0	-54,5	-2	43,7	-25,4
12	0	2,6	-2	0	-46,1	3	41,1	-48,8	-9	70,9	83,1	-3	0	40,5
13	44,4	-48,4	-3	43,8	-46,4	-1	0	24,9	-10	136,3	137,7	-4	98,7	94,8
0 2	381,3	-401,2	-4	273,2	255,8	-2	101,3	95,9	-11	0	31,3	0 2 0	559,1	543,0
3	61,6	-65,3	-5	245,6	259,8	-3	59,0	55,0	9 1 0	124,0	-118,1	1	89,4	93,6
4	121,1	108,8	-6	0	-16,4	-4	0	-31,7	1	0	23,1	2	160,9	-170,2
5	60,0	-62,1	-7	38,2	-64,3	-5	0	-13,2	2	144,0	-138,8	3	0	22,7
6	65,7	67,8	-8	0	0,3	-6	0	15,2	3	231,9	-229,9	4	45,2	-46,2
7	221,7	216,3	-9	0	-49,6	-7	74,0	-73,4	4	61,9	42,6	5	262,9	-262,3
8	56,2	59,4	-10	115,7	-124,4	-8	93,9	-84,2	5	165,6	139,2	6	180,7	-165,2
9	49,5	-53,8	-11	43,4	-36,9	-9	0	28,8	6	0	9,2	7	66,3	69,0
10	0	-15,2	-12	65,3	67,1	-10	41,9	49,0	7	0	19,8	8	84,0	78,4
11	0	-3,2	12 0 0	0	-25,5	24 0 0	46,8	-51,8	8	77,5	65,1	9	0	3,4
-2	53,3	53,2	1	0	-36,6	-1	47,4	-54,8	-1	111,4	-122,6	10	0	33,4
-4	106,2	326,2	2	180,5	175,5	-2	0	26,5	-2	201,0	232,2	11	67,5	69,1
-5	0	-4,8	3	184,1	176,0	-3	0	32,1	-3	349,5	304,6	12	0	-3,2
-7	234,2	-224,3	4	0	-33,6	-4	0	-14,7	-4	25,4	51,0	-1	82,8	93,6
-8	0	-2,9	5	42,8	-45,4	-5	34,2	42,0	-5	66,1	-67,9	-2	159,9	-170,2
-9	131,1	-128,7	6	0	23,4	-6	96,6	87,6	-6	0	38,6	-3	0	22,7
-10	0	-26,9	7	34,1	-33,6	-7	0	-4,4	-7	0	-24,2	-4	39,9	-46,2
-11	91,4	89,6	8	87,5	-63,5	-8	42,7	-54,9	-8	194,5	-216,3	-5	257,3	-262,3
-12	57,3	45,4	-1	25,0	68,4	1 1 2	33,9	40,2	-9	88,8	-93,6	-6	171,4	-165,2
0 0 0	-59,3	-59,3	-2	11,0	-126,7	3	365,7	-326,9	11 1 1	64,3	-67,2	-7	60,1	69,0
1	246,5	-232,3	-3	226,1	-275,8	4	272,5	-281,6	1	81,4	79,9	-8	74,0	78,4
2	0	-8,9	-4	81,2	-79,0	5	30,7	28,3	2	0	5,0	-9	0	3,4
3	326,5	310,7	-5	161,4	178,1	6	109,3	105,4	3	0	11,7	-10	0	33,4
4	220,4	216,4	-6	0	59,1	7	0	-18,2	4	146,2	139,6	-11	67,7	69,1
5	0	-14,1	-7	0	-13,2	8	26,4	47,8	5	117,8	100,1	2 2 0	113,5	118,8
6	0	10,7	-8	179,2	167,4	9	132,5	142,9	6	74,5	-47,4	1	315,2	-321,6
7	58,7	58,4	-9	123,5	112,1	10	0	17,1	-1	299,5	-308,9	2	371,2	-401,3
8	64,9	-65,7	-10	106,2	-87,4	11	65,9	-61,6	-2	140,9	-147,2	3	33,9	-36,2
9	126,5	-123,8	14 0 0	41,0	32,2	-2	507,7	537,8	-5	149,8	143,8	4	87,7	89,1
10	0	-5,9	1	0	9,7	-3	84,4	94,4	-4	0	94,4	5	97,8	-94,8
-1	0	-32,7	2	49,8	56,7	-4	251,7	-258,4	-5	0	-25,4	6	35,6	48,3
-2	431,3	-419,3	3	0	-18,6	-5	0	-14,1	-6	188,7	231,6	7	205,2	207,4
-3	75,2	-67,6	4	103,0	-109,0	-6	0	-25,3	-7	172,4	174,7	8	44,5	51,6
-4	315,0	326,0	5	46,6	-61,1	-7	201,3	-193,4	-8	82,1	-81,8	9	61,4	-62,8
-5	139,6	145,7	6	0	24,0	-8	87,7	-86,9	-9	73,7	-79,9	10	0	-18,9
-6	0	24,5	7	0	11,4	-9	92,9	92,8	13 1 0	171,1	165,6	-1	150,4	158,6
-7	134,3	134,2	8	0	-7,2	-10	56,1	68,2	1	214,0	208,8	-2	0	-20,8
-8	47,0	81,3	-1	205,4	221,8	-11	0	4,2	2	0	-15,3	-3	155,0	160,1
-9	94,2	-99,1	-2	135,1	150,1	3 1 0	524,0	-545,0	-4	47,7	39,1	-4	254,9	283,3
-10	103,2	-106,2	3	0	14,5	1	88,4	-86,0	4	47,7	39,1	-5	0	7,3
-11	0	-15,6	4	77,3	-83,1	2	66,3	56,7	5	51,7	-43,6	-6	250,4	-229,4
6 0	342,8	336,3	-5	0	14,5	3	177,1	-173,5	6	91,6	-88,7	-7	0	-56,1
1	0	-2,9	-6	127,5	-132,4	4	38,4	39,0	-1	67,0	-88,1	-8	0	-6,5
2	54,8	72,1	-7	124,0	-126,7	5	246,7	265,6	-2	73,8	-73,1	-9	124,4	-117,0
3	282,1	275,4	-8	44,7	78,5	6	130,9	131,0	-3	0	10,5	-10	0	-32,1
4	47,0	-42,5	-9	99,2	121,1	7	34,4	-42,5	-4	151,9	-147,8	-11	83,4	75,8
5	239,2	-225,3	16 0 0	138,1	-133,3	8	0	-16,8	-5	208,5	-203,4	4 2 0	0	-24,8
6	56,4	-58,2	1	118,9	-111,9	9	0	9,9	-6	0	7,3	1	245,6	-228,5
7	0	13,9	2	0	-26,0	10	0	-59,7	-7	121,3	136,3	2	28,7	-77,7
8	38,0	-39,3	3	0	-26,0	-2	259,1	267,2	-8	0	59,5	3	293,1	248,3
9	0	-14,2	4	0	-55,0	-3	170,0	161,4	15 1 0	82,3	92,0	4	223,4	209,5
10	51,2	57,8	5	35,6	45,4	-4	0	19,9	1	0	30,5	5	0	-15,5
11	38,4	48,5	6	63,4	66,6	-5	176,0	185,6	2	138,3	-133,8	6	0	-12,6
-1	212,2	254,4	7	0	9,5	-6	170,1	175,0	3	122,4	-99,0	7	41,5	42,9
-2	361,4	-307,0	8	0	-8,2	-8	175,2	-170,9	4	0	20,7	8	53,0	-59,2
-3	388,4	-318,5	-1	91,0	81,6	-9	0	-42,2	-1	0	16,1	9	122,0	-117,6
-4	0	-17,2	-2	134,9	140,1	-10	0	6,1	-2	51,8	52,2	10	0	-12,8
-5	0	-34,6	-3	0	20,8	-11	80,2	-58,8	-2	191,1	178,8	-1	112,7	-110,2
-6	148,3	-136,6	4	62,6	62,1	5 1 0	217,4	-201,0	-3	70,2	75,9	-2	510,1	-456,2
-7	53,6	52,9	-6	0	11,7	1	284,8	270,7	-4	152,9	-173,6	-3	63,2	-65,4
-8	243,2	240,6	-7	134,2	-148,2	2	284,6	286,1	-5	93,0	-107,0	-4	309,2	309,1
-9	724,4	80,9	-8	82,6	-89,6	3	0	14,3	-6	93,0	-107,0	-5	93,6	98,6
-10	58,7	-51,8	-9	0	22,2	4	0	23,3	-7	0	19,0	-6	0	-15,3
8 0	152,4	152,0	18 0 0	103,1	-105,1	5	137,6	135,5	-8	49,1	-86,7	-7	133,0	123,8
1	139,5	-143,2	1	0	-10,0	6	67,2	-66,4	-9	53,2	-80,9	-8	89,2	80,0
2	127,1	-129,8	2	113,6	87,0	7	193,6	-184,6	17 1 0	0	9,8	-9	105,5	-104,8
3	0	-15,9	3	37,3	45,0	8	0	-26,6	1	57,3	-52,3	-10	116,1	-111,5
4	100,8	-103,7	4	0	-4,7	9	0	26,2	2	89,8	-79,4	6 2 0	242,1	251,0
5	142,2	-121,0	-1	52,0	-56,9	-1	287,8	-289,9	3	0	27,0	1	0	6,4
6	75,0	61,2	-2	0	10,7	-2	62,4	-55,3	4	76,4	74,1	2	77,6	71,2
7	146,7	118,8	-3	78,6	-78,6	-3	90,6	-90,1	-1	99,4	-110,3	3	239,6	218,0
8	0	10,8	-4	49,2	-64,5	-5	262,2	-270,4	-2	92,7	-104,2	4	65,7	-65,4
9	0	7,1	-5	138,2	145,8	-5	0	-0,6	-3					

Tabelle 2. (Fortsetzung)

h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c
8 2 1	106,6	-180,4	1 3-4	208,0	-224,0	11 3-2	141,1	-176,8	4 4 8	53,0	-50,5	3 5 7	0	-70,5
2 124,6	-120,7	-5 0	-3,3	-3 0	-3 145,9	150,7	9 80,9	-90,0	8 0	0	-13,1	8 0	0	-13,1
3 0	-8,8	-6 0	-16,4	-4 0	2,0	10 0	0	-5,4	9 0	0	8,4	9 0	0	8,4
4 124,3	-115,6	-7 193,8	-180,5	-5 0	-28,8	-1 34,8	-41,8	-1 112,1	-105,4	-1 112,1	-105,4	-1 112,1	-105,4	-1 112,1
5 130,5	-131,2	-8 73,4	-77,6	-6 167,3	193,5	-2 279,0	-283,7	-2 154,8	166,6	-2 154,8	166,6	-2 154,8	166,6	-2 154,8
6 78,8	57,2	-9 84,1	84,6	-7 145,6	156,0	-5 47,3	-49,0	-5 83,8	95,6	-5 83,8	95,6	-5 83,8	95,6	-5 83,8
7 121,6	112,9	-10 47,7	61,6	-8 56,2	-67,1	-4 246,0	241,1	-4 0	6,7	-4 0	6,7	-4 0	6,7	-4 0
8 0	3,2	-11 0	1,5	13 0	150,5	138,8	-5 110,4	104,3	-5 105,5	118,4	-5 105,5	118,4	-5 105,5	118,4
-1 308,3	309,6	3 0	402,1	-385,2	1 183,6	186,3	-6 0	9,0	-6 121,8	121,6	-6 121,8	121,6	-6 121,8	121,6
-2 136,8	127,9	1 75,0	-75,4	2 0	-10,0	-7 95,9	103,5	-7 45,1	-47,5	-7 45,1	-47,5	-7 45,1	-47,5	-7 45,1
-3 79,1	-80,4	2 31,3	25,6	3 0	-28,0	-8 97,4	64,9	-8 117,2	-117,9	-8 117,2	-117,9	-8 117,2	-117,9	-8 117,2
-4 94,1	102,6	3 174,4	-140,9	4 0	31,7	-9 86,2	-77,5	-9 0	-28,1	-9 0	-28,1	-9 0	-28,1	-9 0
-5 0	21,5	4 40,4	42,8	5 0	-36,4	-10 108,2	-84,3	-10 0	6,3	-10 0	6,3	-10 0	6,3	-10 0
-6 236,9	-277,1	5 222,0	227,3	6 91,9	-77,3	6 4 0	234,4	232,7	-11 70,7	-40,0	-11 70,7	-40,0	-11 70,7	-40,0
-7 138,6	-163,6	6 107,7	106,9	-1 75,7	-83,7	1 0	3,5	5 5,0	75,3	-109,7	-109,7	5 5,0	75,3	-109,7
-8 51,9	50,3	7 44,3	-53,5	-2 54,1	-56,8	7 0	9,8	6 36,4	-43,7	6 36,4	-43,7	6 36,4	-43,7	6 36,4
10 2 0	145,1	-145,7	8 0	-11,3	-3 0	23,0	3 209,6	198,5	2 185,9	182,9	2 185,9	182,9	2 185,9	182,9
1 310,7	-298,9	9 0	7,4	-4 143,2	-133,5	4 36,2	-34,9	5 0	13,6	5 0	13,6	5 0	13,6	5 0
2 0	-7,1	-1 132,0	-127,7	-5 188,5	-182,7	5 176,7	-170,1	4 0	16,3	4 0	16,3	4 0	16,3	4 0
3 126,7	112,2	-2 183,1	187,4	-6 0	11,6	6 39,6	-43,0	5 0	92,1	87,1	5 0	92,1	87,1	5 0
4 0	12,2	-3 118,2	118,0	-7 105,8	123,0	7 0	9,8	6 36,4	-43,7	6 36,4	-43,7	6 36,4	-43,7	6 36,4
5 0	22,4	4 0	30,3	15 3 0	74,4	77,7	8 41,0	-31,2	7 115,7	-122,7	7 115,7	-122,7	7 115,7	-122,7
6 93,8	90,5	-5 165,1	163,6	1 0	22,1	-1 151,7	150,4	8 0	-18,5	8 0	-18,5	8 0	-18,5	8 0
7 41,2	43,3	-6 146,2	143,1	2 130,2	-115,7	-2 215,8	-200,7	9 0	17,4	9 0	17,4	9 0	17,4	9 0
8 39,5	-47,5	-7 65,1	-67,6	3 103,2	-84,4	-3 197,5	-210,1	-1 161,5	-162,4	-1 161,5	-162,4	-1 161,5	-162,4	-1 161,5
-1 70,2	-19,1	-8 144,0	-144,7	4 0	16,9	-4 0	-3,3	-2 0	0	-2 0	0	-2 0	0	-2 0
-2 92,5	-92,5	-9 49,6	-53,2	-1 31,1	18,9	-5 0	-33,3	-3 50,2	-58,2	-3 50,2	-58,2	-3 50,2	-58,2	-3 50,2
-3 73,9	-72,1	-10 0	2,1	-2 32,8	47,6	-6 102,0	-100,4	-4 172,5	-169,5	-4 172,5	-169,5	-4 172,5	-169,5	-4 172,5
-4 243,8	249,2	-11 72,8	-53,1	-3 163,2	149,7	-7 42,7	43,0	-6 217,0	202,9	-6 217,0	202,9	-6 217,0	202,9	-6 217,0
-5 213,8	234,5	5 3 0	141,5	-4 53,3	62,8	-8 203,6	180,6	-7 61,3	62,8	-7 61,3	62,8	-7 61,3	62,8	-7 61,3
-6 146,1	-146,2	1 236,2	236,9	-5 144,1	-146,9	-9 69,7	59,2	-8 0	-24,4	-8 0	-24,4	-8 0	-24,4	-8 0
-7 59,9	-73,5	2 239,0	237,1	-6 96,1	-93,2	-10 15,1	-39,0	-9 48,2	53,0	-9 48,2	53,0	-9 48,2	53,0	-9 48,2
-8 0	-5,8	3 0	-1,6	-7 0	12,0	8 4 0	101,6	101,5	-10 0	25,4	-10 0	25,4	-10 0	25,4
-9 0	-49,8	4 0	23,5	-8 65,1	-72,9	-1 118,1	-119,2	-11 90,1	-65,9	-11 90,1	-65,9	-11 90,1	-65,9	-11 90,1
-10 133,8	-130,3	5 122,5	125,1	17 3 0	12,5	2 95,6	-94,7	7 5 0	89,1	92,5	7 5 0	89,1	92,5	
-1 0	-33,4	6 54,2	-59,4	1 48,7	-46,9	3 0	-7,2	1 226,0	207,9	1 226,0	207,9	1 226,0	207,9	1 226,0
1 0	-27,0	7 166,7	-166,5	2 78,7	-73,3	4 0	-8,1	2 0	-2,9	2 0	-2,9	2 0	-2,9	2 0
2 170,9	154,0	8 0	-23,0	3 0	24,2	-1 254,9	247,7	3 167,1	-138,7	3 167,1	-138,7	3 167,1	-138,7	3 167,1
3 161,0	145,7	9 0	25,6	4 70,2	67,8	-2 118,4	100,4	4 64,6	-59,4	4 64,6	-59,4	4 64,6	-59,4	4 64,6
4 35,6	-36,5	-1 274,0	-254,3	-1 91,5	-95,9	-3 0	-29,3	-1 0	-21,0	-1 0	-21,0	-1 0	-21,0	-1 0
5 47,6	-49,2	-2 44,8	-48,1	-2 96,0	-96,6	10 4 0	131,0	-122,7	-2 139,5	143,0	-2 139,5	143,0	-2 139,5	143,0
6 0	27,8	-3 47,7	53,0	-3 108,1	106,1	1 246,2	-226,6	-3 41,4	38,3	-3 41,4	38,3	-3 41,4	38,3	-3 41,4
-2 118,6	-127,7	-4 212,4	-223,7	-4 117,9	133,0	2 0	13,6	-4 172,6	-194,6	-4 172,6	-194,6	-4 172,6	-194,6	-4 172,6
-3 194,9	-246,7	-5 0	-14,6	-5 0	-3,9	3 116,8	95,8	9 5 0	85,2	-78,1	9 5 0	85,2	-78,1	9 5 0
-4 87,4	-84,8	-6 240,2	265,6	-6 0	26,3	-1 68,9	71,5	1 0	23,2	1 0	23,2	1 0	23,2	1 0
-5 127,1	132,3	-7 87,9	94,2	-7 74,9	73,7	-2 0	-43,2	2 103,7	-91,3	2 103,7	-91,3	2 103,7	-91,3	2 103,7
-6 0	43,1	-8 37,0	-39,4	-8 0	-35,2	-3 0	-43,0	3 183,6	-146,1	3 183,6	-146,1	3 183,6	-146,1	3 183,6
-7 0	-5,7	-9 63,1	60,1	-9 114,8	-108,6	-4 191,8	197,5	4 0	28,6	4 0	28,6	4 0	28,6	4 0
-8 141,1	149,0	-10 0	27,2	-10 0	27,2	12 4 0	0	-18,7	-1 76,7	-84,3	-1 76,7	-84,3	-1 76,7	-84,3
14 2 0	0	-11 71,6	-79,7	-1 53,5	-49,0	1 0	-25,3	-2 157,2	147,8	-2 157,2	147,8	-2 157,2	147,8	-2 157,2
1 0	6,4	7 3 0	103,3	100,2	-2 106,4	-109,1	2 147,7	132,9	-3 216,6	205,6	-3 216,6	205,6	-3 216,6	205,6
2 0	37,5	1 295,1	272,3	-3 43,9	-32,9	3 161,8	132,2	4 0	31,7	4 0	31,7	4 0	31,7	4 0
3 39,6	-21,5	2 0	11,7	-4 0	1,7	-1 0	45,4	11 5 0	48,4	-43,5	11 5 0	48,4	-43,5	11 5 0
4 137,7	-114,1	3 196,6	-181,2	-5 0	-41,2	-2 101,2	-91,9	1 68,8	51,8	1 68,8	51,8	1 68,8	51,8	1 68,8
5 59,7	-61,8	4 98,6	-92,2	-6 0	-11,6	-3 205,7	-204,4	2 0	6,0	2 0	6,0	2 0	6,0	2 0
-1 186,6	200,1	5 0	-10,2	-7 110,0	110,0	14 4 0	0	20,4	3 0	9,3	3 0	9,3	3 0	9,3
-2 124,3	128,9	6 61,1	-63,2	-8 100,8	86,4	1 0	6,0	4 113,5	-92,4	4 113,5	-92,4	4 113,5	-92,4	4 113,5
-3 144,2	-147,6	7 60,6	-48,3	21 3 0	82,2	72,5	2 0	46,5	-1 201,3	-200,1	-1 201,3	-200,1	-1 201,3	-200,1
-4 92,4	-106,1	8 76,1	55,4	0 4 0	446,0	432,6	3 0	-13,9	-2 86,4	-90,6	-2 86,4	-90,6	-2 86,4	-90,6
-5 0	7,6	9 67,0	70,4	1 107,5	98,7	4 107,5	-86,7	-3 75,4	91,6	-3 75,4	91,6	-3 75,4	91,6	-3 75,4
-6 104,4	-117,5	-1 0	-29,5	2 140,7	-135,2	-1 134,5	168,8	13 5 0	115,5	113,7	13 5 0	115,5	113,7	13 5 0
-7 130,2	-138,4	-2 224,5	246,1	3 50,4	35,9	-2 108,8	103,1	1 142,6	-138,0	1 142,6	-138,0	1 142,6	-138,0	1 142,6
-8 40,2	55,3	-3 75,9	71,7	4 0	0,5	-3 95,9	-110,7	2 0	-12,8	2 0	-12,8	2 0	-12,8	2 0
-9 89,2	109,8	-4 308,3	-279,3	5 217,0	-200,7	-4 69,1	-68,2	3 0	-17,6	3 0	-17,6	3 0	-17,6	3 0
16 2 0	129,5	-5 189,0	-201,4	6 142,4	-136,6	16 4 0	104,4	-101,8	-1 0	-57,7	-1 0	-57,7	-1 0	-57,7
1 120,1	-119,3	-6 0	28,6	7 62,4	63,6	-1 55,2	67,0	-2 0	-50,0	-2 0	-50,0	-2 0	-50,0	-2 0
2 0	11,1	-7 0	-17,7	8 78,6	77,3	-2 98,9	105,4	-3 0	12,0	-3 0	12,0	-3 0	12,0	-3 0
-1 77,4	80,2	-8 48,5	-54,5	9 0	6,4	-3 0	12,8	-4 104,2	-94,5	-4 104,2	-94,5	-4 104,2	-94,5	-4 104,2
-2 106,2	117,3	-9 61,8	73,1	-1 120,5	98,7	-4 54,6	47,7	15 5 0	57,3	64,2	15 5 0	57,3	64,2	15 5 0
-3 0	-1,4	-10 127,2	124,7	-2 129,5	-135,2	18 4 0	80,6	-80,7	1 0	23,0	1 0	23,0	1 0	23,0
-4 55,5	55,6	-10 127,2	124,7	-3 26,5	35,9	-2 0	7,0	2 98,9	-92,2	2 98,9	-92,2	2 98,9	-92,2	2 98,9
-5 120,4	124,8	1 1 0	10,3	2 4 0	93,5	106,3	-3 56,5	-59,6	3 85,5	-69,2	3 85,5	-69,2	3 85,5	-69,2
-6 0	-2,0	2 146,9	-125,2	1 175,5	-173,4	-4 39,4	-48,2	-1 0	7,7	-1 0	7,7	-1 0	7,7	-1 0
-7 151,8	-155,5	3 224,4	-193,2	2 279,0	-282,8	20 4-4	97,1	-101,5	-2 0	32,4	-2 0	32,4	-2 0	32,4
-8 74,5	-85,4	4 34,8	39,0	3 0	-31,5	1 5 0	0	-33,0	-3 117,8	123,1	-3 117,8	123,1	-3 117,8	123,1
-9 99,5	-97,3	5 127,1	117,0	4 75,1	81,5	1 72,0	64,4	17 5 0	0	3,1	17 5 0	0	3,1	
-1 47,2	-64,2	6 0	16,5	5 11,0	-54,7	2 0	18,7	-1 76,4	-75,2	-1 76,4	-75,2	-1 76,4	-75,2	-1 76,4
-2 0	-3,6	7 0	19,8	6 47,1	48,0	3 193,9	-199,7	-2 60,6	-68,0	-2 60,6	-68,0	-2 60,6	-68,0	-2 60,6
-3 75,4	-73,4	8 65,5	58,2	7 161,1	168,3	4 177,5	-181,0	-3 82,2	84,1	-3 82,2	84,1	-3 82,2	84,1	-3 82,2
-4 44,3	-58,6	9 0	8,2	8 58,6	46,3	5 0	22,6							

