

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
(502) 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 Struktur Faktoren. 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

Table with 4 columns of headers (h k l, F_o, F_c) repeated four times, containing numerical data for observed and calculated structure factors across various indices.

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
2 6 8	0	30,9	10 6 1	183,7	-169,0	3 7 7	0	-19,8	13 7 2	0	-5,7	6 8 5	76,5	-78,1
9 0	0	-37,2	2 0	0,9	0,9	-1	65,9	-66,5	3 0	0	-16,1	3 0	0	-16,1
-1	64,2	61,7	3	72,9	65,7	-2	77,1	98,0	4 0	0	17,4	-2	82,8	-86,6
-2	0	-5,3	4	0	3,8	-3	55,5	55,9	-1	0	-45,7	-3	76,0	-88,4
-3	102,1	101,8	-1	0	45,6	-4	0	-11,9	-2	0	-28,6	-4	0	-4,9
-4	157,1	162,7	-2	0	-12,6	-5	75,6	81,9	-3	0	13,5	-5	0	-17,5
-5	0	-5,6	-3	0	-39,3	-6	82,3	75,8	-4	63,1	-70,1	-6	49,8	-44,7
-6	125,5	-130,2	-4	127,5	137,2	-7	0	-35,8	15 7 1	0	11,3	-7	0	21,8
-7	0	-26,9	12 4 0	0	-18,7	-8	85,3	-76,3	2	75,1	-62,7	-8	94,4	85,1
-8	0	-4,1	1 0	0	-21,0	5 7 0	63,0	-70,3	-1	0	9,4	8 8 0	0	41,8
-9	84,1	-72,9	2	104,4	91,2	1	111,8	113,4	-2	0	23,7	1	58,8	-59,9
4 6 0	0	-17,8	3	111,6	90,5	2	118,2	118,9	-3	67,5	78,1	2	0	-40,9
1	117,1	-129,2	4	46,6	-22,8	3	0	-2,5	-4	0	32,3	3	0	0,7
2	0	-28,1	-1	0	23,0	4	0	11,7	0 8 0	153,1	173,9	4	49,6	-39,4
3	155,4	148,6	-2	78,0	-71,9	5	47,8	65,9	1	23,7	42,6	-1	99,0	115,9
4	114,0	113,9	-3	146,6	-148,9	6	0	-31,6	2	41,1	-55,3	-2	0	13,4
5	0	-11,3	-4	0	-66,7	7	85,8	-89,6	3	0	14,9	-3	0	-18,0
7	0	28,1	14 6 0	0	6,9	-1	101,1	-123,1	4	0	-3,9	-4	0	46,8
8	39,6	-38,0	1	0	-1,0	-2	0	-22,7	5	83,3	-91,1	10 8 0	46,2	-52,8
9	61,6	-73,4	2	0	33,0	-3	0	-25,6	6	48,2	-59,8	1	96,6	-104,4
-1	46,2	-44,6	3	0	-32,9	-4	107,2	-112,4	-1	0	32,6	2	0	3,3
-2	192,9	-215,5	4	92,0	-68,6	-5	0	-7,5	-2	0	-55,3	-1	0	34,3
-3	44,9	-43,9	-1	100,0	117,2	-6	144,5	134,2	-3	0	14,9	-2	0	-23,3
-4	159,4	167,5	-2	72,0	72,2	-7	0	49,3	-4	0	-3,9	-3	0	-21,8
-5	50,4	-63,7	-3	79,9	-66,1	-8	0	-8,2	2 8 0	47,0	49,1	-4	71,8	92,5
-6	0	-5,5	-4	63,0	-57,7	7 7 0	0	47,0	1	91,0	-82,2	12 8 2	79,3	62,1
-7	77,9	70,5	16 6 0	80,0	-77,3	1	140,9	137,2	2	140,4	-130,0	1 9 0	0	-17,4
-8	0	45,2	-1	0	45,5	2	0	7,8	3	0	-7,3	1	0	23,9
-9	67,6	-61,3	-2	61,3	71,1	3	103,7	-94,5	4	37,1	37,6	2	0	9,7
-10	69,9	-66,6	3	0	-2,2	4	62,9	-67,9	5	0	29,5	3	67,8	-70,9
6 6 0	141,3	150,2	20 6-4	89,3	-79,0	-1	0	-14,8	6	0	20,8	4	85,4	-74,3
1	0	-3,3	1 7 0	0	-36,2	-2	76,2	106,5	7	80,2	81,9	-1	49,6	40,7
2	39,9	36,5	1	40,5	29,4	-3	0	37,3	-1	38,6	45,3	-2	96,6	114,6
3	137,6	130,4	2	0	20,4	-4	121,6	-142,9	-2	0	1,1	-3	0	19,1
4	33,8	-32,6	3	134,9	-122,3	9 7 0	0	-49,8	-3	55,7	67,8	-4	74,3	-62,2
-1	80,3	88,9	4	122,6	-129,4	1	0	7,4	-4	108,8	108,4	3 9 0	82,7	-115,2
-2	140,9	-147,3	5	0	7,9	2	84,2	-65,2	-5	0	0,9	2	0	15,6
-3	159,4	-131,2	6	50,4	51,3	3	114,4	-100,2	-6	79,5	-79,7	-2	0	60,5
-4	0	-35,2	7	0	-7,2	4	0	21,1	4 8 0	0	-3,1	-3	0	36,4
-5	0	-34,3	-1	74,8	76,3	-1	0	-47,7	1	66,4	-75,8	-4	0	1,4
-6	65,1	-75,9	-2	188,7	197,7	-2	81,3	93,5	2	0	-13,8	5 9 0	0	-82,2
-7	0	27,7	-3	0	23,3	-3	125,8	127,1	3	93,7	98,7	1	51,3	62,9
-8	124,6	124,0	-4	107,4	-110,3	-4	0	23,1	4	65,7	77,1	-2	64,2	73,1
8 6 0	69,7	59,7	-5	0	-1,5	11 7 0	0	-22,9	5	0	-4,2	3	0	3,1
1	103,7	-97,2	-6	0	-7,0	1	0	39,3	-1	0	-21,8	-1	63,8	-66,6
2	101,8	-71,5	-7	95,0	-94,9	2	0	-2,6	-2	122,5	-129,9	-2	0	-10,8
3	0	-7,0	-8	41,5	-41,7	3	0	2,3	-3	0	-22,3	-3	0	-20,1
4	76,7	-65,1	3 7 0	159,3	-184,3	4	85,3	67,4	-4	106,8	111,8	-4	71,2	-68,0
-1	160,2	173,5	1	0	-31,9	-1	119,5	-140,1	-5	5,1	44,5	-5	0	1,3
-2	0	62,5	2	0	14,5	-2	78,9	-88,6	6 8 0	89,1	99,1	-6	77,4	82,7
-3	0	-33,3	3	65,0	-72,2	-3	59,8	65,9	1	0	2,7	11 9-1	56,6	-82,3
-4	53,4	66,5	4	0	19,8	-4	0	1,6	2	0	28,0			
10 0 0	90,3	-90,5	5	105,5	117,8	13 7 0	68,2	72,0	3	101,2	86,5			
			6	38,7	34,4	1	113,2	98,0	4	0	-17,4			

Die Koordination der Bleiatome

Das Bleiatom Pb(1) sitzt an der Spitze einer verzerrten, trigonalen Pyramide, deren Basis durch zwei O(4)-Atome in 2,30 Å ($2 \times$) und ein O(1)-Atom in 2,55 Å Abstand vom Pb(1) gebildet wird. In der Basis beträgt der Abstand O(1)–O(4) 3,07 Å ($2 \times$); der Abstand O(4)–O(4) beträgt nur 2,80 Å. Dies ist der kürzeste O–O-Abstand der Struktur außerhalb der Sulfattetraeder; die nächstgrößeren O–O-Abstände liegen über 3,07 Å.

Das Bleiatom Pb(2) ist ähnlich koordiniert wie Pb(1) mit Pb(2)–O(4) = 2,31 Å ($2 \times$) und Pb(2)–O(3) = 2,54 Å. In der Basis der Pb(2)O₃-Pyramide betragen die Abstände O(3)–O(4) 3,10 Å und der Abstand O(4)–O(4) nur 2,89 Å.

Die Koordination um das Pb(1)-Atom wird ergänzt durch zwei O(2)-Atome in 2,78 Å Abstand. In gleicher Weise hat das Pb(2)-Atom zwei O(2)-Nachbarn in 2,82 Å Abstand (Fig. 2).

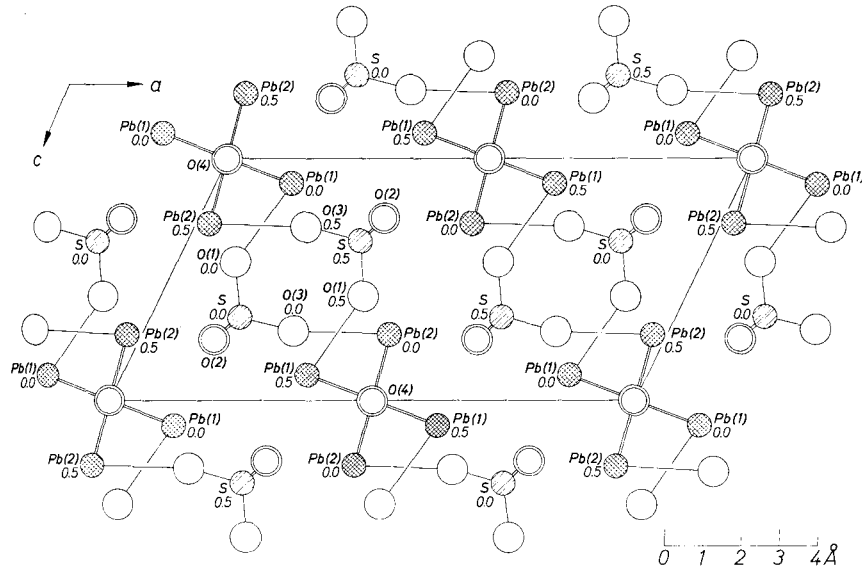


Fig. 1. $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$. Projektion der Struktur nach $[010]$

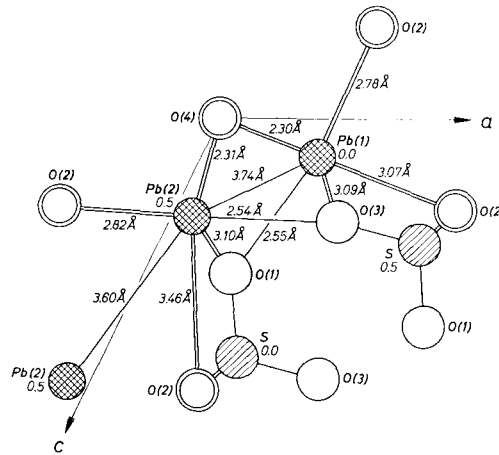


Fig. 2. $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$. Die Umgebung der Pb(1)- und Pb(2)-Atome

Dem Pb^{2+} -Ion wird in Kristallen ein Radius von etwa 1,20 Å zugeschrieben, dem O^{2-} -Ion ein Radius von ca. 1,40 Å (PAULING, 1960; diese Werte setzen sechsfache Koordination voraus). Die sehr kurzen Abstände von Pb(1) und Pb(2) zu O(4) weisen demnach auf starke,

nicht zentrosymmetrische Bindungskräfte hin. Während die Abstände $\text{Pb}(1)\text{--O}(1) = 2,55 \text{ \AA}$ und $\text{Pb}(2)\text{--O}(3) = 2,54 \text{ \AA}$ für das Vorhandensein von deutlichen Bindungskräften sprechen, sind die Abstände $\text{Pb}(1)\text{--O}(2) = 2,78 \text{ \AA}$ ($2 \times$) und $\text{Pb}(2)\text{--O}(2) = 2,82 \text{ \AA}$ ($2 \times$)

Tabelle 3. $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$, *Lanarkit*. Die wichtigsten interatomaren Abstände (bis $4,0 \text{ \AA}$) und Winkel (mittlere Fehler in Klammern)

a) Koordination um Pb(1) (s. Fig. 2)		c) Sulfattetraeder	
Pb(1)–O(4)	$2 \times 2,30 \text{ \AA}$ (0,03)	S–O(1)	$1 \times 1,45 \text{ \AA}$ (0,01)
Pb(1)–O(1)	$1 \times 2,55$ (0,03)	S–O(2)	$2 \times 1,49$ (0,02)
Pb(1)–O(2)	$2 \times 2,78$ (0,02)	S–O(3)	$1 \times 1,47$ (0,01)
Pb(1)–O(2)	$2 \times 3,07$ (0,02)	O(1)–O(2)	$2 \times 2,43$ (0,03)
Pb(1)–O(3)	$2 \times 3,09$ (0,03)	O(1)–O(3)	$1 \times 2,39$ (0,03)
O(1)–O(4)	$2 \times 3,07$ (0,03)	O(3)–O(2)	$2 \times 2,39$ (0,02)
O(4)–O(4)	$1 \times 2,80$ (0,03)	O(2)–O(2)	$1 \times 2,41$ (0,02)
O(1)–Pb(1)–O(4)	$2 \times 78,6^\circ$ (0,25°)	O(1)–S–O(2)	$2 \times 111,2^\circ$ (0,3°)
O(4)–Pb(1)–O(4)	$1 \times 75,2^\circ$ (0,25°)	O(1)–S–O(3)	$1 \times 109,8^\circ$ (0,3°)
		O(3)–S–O(2)	$2 \times 108,3^\circ$ (0,3°)
		O(2)–S–O(2)	$1 \times 108,0^\circ$ (0,3°)
b) Koordination um Pb(2) (s. Fig. 2)		d) Koordinationspolyeder um O(4)	
Pb(2)–O(4)	$2 \times 2,31 \text{ \AA}$ (0,03)	O(4)–Pb(1)	$2 \times 2,30 \text{ \AA}$ (0,03)
Pb(2)–O(3)	$1 \times 2,54$ (0,02)	O(4)–Pb(2)	$2 \times 2,31$ (0,03)
Pb(2)–O(2)	$2 \times 2,82$ (0,01)	O(4)–O(4)	$1 \times 2,80$ (0,03)
Pb(2)–O(2)	$2 \times 3,46$ (0,01)		$1 \times 2,89$ (0,03)
Pb(2)–O(1)	$2 \times 3,10$ (0,02)	Pb(1)–Pb(1)	$1 \times 3,64$ (0,001)
O(3)–O(4)	$2 \times 3,10$ (0,03)	Pb(2)–Pb(2)	$1 \times 3,59$ (0,002)
O(4)–O(4)	$1 \times 2,89$ (0,03)	Pb(1)–Pb(2)	$1 \times 3,74$ (0,001)
			$1 \times 3,91$ (0,001)
O(3)–Pb(2)–O(4)	$2 \times 79,2^\circ$ (0,25°)	Pb(1)–O(4)–Pb(1)	$1 \times 104,8^\circ$ (0,25°)
O(4)–Pb(2)–O(4)	$1 \times 77,7^\circ$ (0,25°)	Pb(2)–O(4)–Pb(2)	$1 \times 102,3^\circ$ (0,25°)
		Pb(1)–O(4)–Pb(2)	$2 \times 108,7^\circ$ (0,25°)
			$2 \times 116,5^\circ$ (0,25°)

schon recht lang. Hier können nur schwache Bindungen vorliegen. Das Vorhandensein von nur schwachen Bindungen an dieser Stelle ist Vorbedingung für den Aufbau der Struktur aus Schichten (siehe unten).

Einseitige Anordnung von kurzen Bindungen am formal zweiwertigen Bleiatom, wie sie hier vorliegt, ist in der Literatur recht häufig beschrieben [Literaturübersicht hierzu bei SAHL (1970)]. Die einseitige Anordnung der Nachbarn des Bleis wird auf die Wirkung des einsamen Elektronenpaares am formal zweiwertigen Blei zurückgeführt (BYSTRÖM, 1947; DUNITZ und ORGEL, 1960).

Eine pyramidale Koordination des Bleis durch nur drei Sauerstoffatome ist in Linarit und in Alamosit gefunden worden. In Linarit, $\text{PbCu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$, haben BACHMANN und ZEMANN (1961) am Bleiatom eine einseitige Anordnung von zwei Sauerstoffatomen und einer OH-Gruppe gefunden mit $\text{Pb}-\text{O} = 2,44 \text{ \AA}$ ($2 \times$) und $\text{Pb}-\text{OH} = 2,38 \text{ \AA}$. In Alamosit, PbSiO_3 , haben BOUCHER und PEACOR (1968) drei kristallographisch verschiedene Bleiatome mit einseitiger Koordination durch drei bzw. vier Sauerstoffnachbarn gefunden. Die Abstände betragen: $\text{Pb}(1)-\text{O} = 2,29 \text{ \AA}$, $2,28 \text{ \AA}$ und $2,60 \text{ \AA}$, $\text{Pb}(2)-\text{O} = 2,23 \text{ \AA}$, $2,25 \text{ \AA}$ und $2,47 \text{ \AA}$ ($2 \times$), $\text{Pb}(3)-\text{O} = 2,30 \text{ \AA}$, $2,31 \text{ \AA}$, $2,47 \text{ \AA}$ und $2,58 \text{ \AA}$.

Das weitere Nachbarschaftsbild der Bleiatome im $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ ergibt sich aus Fig. 2 und Tab. 3. Es ist auffallend, daß die Pb(1)- und Pb(2)-Atome, obwohl kristallographisch ungleichwertig, in der Struktur des $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ sowohl in näherem wie in weiterem Abstand sehr ähnlich umgeben sind.

Das Sulfattetraeder

Die Schwefelatome liegen in den Spiegelebenen der Struktur und sind nahezu tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Der durchschnittliche Abstand S—O beträgt $1,47 \text{ \AA}$, der durchschnittliche Abstand O—O im Tetraeder beträgt $2,41 \text{ \AA}$, der durchschnittliche Winkel O—S—O beträgt $109,5^\circ$. Diese Abmessungen entsprechen gut den aus der Literatur bekannten Werten, das Sulfattetraeder kann als kaum verzerrt betrachtet werden.

BILLHARDT (1968) hat bei der Messung des Infrarot-Absorptionsspektrums von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ eine Aufspaltung in einigen der den SO_4 -Gruppen zugeordneten Banden gefunden. Aus dem Vergleich mit dem Spektrum des $\beta\text{-PbSO}_4$ (Anglesit) hat er bei dem $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ auf eine Erniedrigung der SO_4 -Lagesymmetrie gegenüber der Sulfatgruppe im PbSO_4 oder auf eine ausgeprägtere Asymmetrie des SO_4 -Tetraeders geschlossen. In den Strukturen von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ und $\beta\text{-PbSO}_4$ (SAHL, 1963) haben die Sulfattetraeder jedoch die gleiche Lagesymmetrie.

Die Verzerrungen des Sulfattetraeders sind im $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ eher schwächer als im $\beta\text{-PbSO}_4$. Die von BILLHARDT (1968) beschriebene Infrarot-Bandenaufspaltung muß demnach eine andere Ursache haben³.

Die Koordination der Sauerstoffatome des Sulfattetraeders

Die Sauerstofflage O(1) ist in der Spiegelebene von einem S-Atom in 1,45 Å Abstand und einem Pb(1)-Atom in 2,55 Å Abstand umgeben [Winkel S—O(1)—Pb(1) = 139°]. Die Sauerstofflage O(3) ist innerhalb der Spiegelebene umgeben mit S—O(3) = 1,47 Å und Pb(2)—O(3) = 2,54 Å [Winkel S—O(3)—Pb(2) = 168°].

Die Sauerstofflage O(2) ist verzerrt umgeben von einem S- und zwei Pb-Atomen mit S—O(2) = 1,49 Å, Pb(1)—O(2) = 2,78 Å und Pb(2)—O(2) = 2,82 Å. Die höhere Koordinationszahl des O(2)-Atoms resultiert offensichtlich aus dem Bestreben, die relativ schwache Bindung zu den Bleiatomen durch eine größere Anzahl von Bindungen zu kompensieren.

Darüber hinaus werden die Atome in den Lagen O(1), O(2) und O(3) noch von ihren Sauerstoffnachbarn im Sulfattetraeder umgeben.

Die Koordination des Sauerstoffatoms O(4)

Am interessantesten und für das Bauprinzip der Struktur am wichtigsten ist schließlich das Koordinationspolyeder um das Sauerstoffatom O(4), welches nicht dem Sulfattetraeder angehört. Das O(4)-Atom befindet sich in der Atomlage 4*g* mit den Parametern $[0; \pm 0,246; 0]$ und $[\frac{1}{2}; \pm 0,254; 0]$. In Richtung der kristallographischen *b*-Achse folgen O(4)-Atome linear aufeinander im Abstand von 2,80 Å bzw. 2,89 Å (diese Abstände entsprechen praktisch dem Durchmesser eines zweiwertigen Sauerstoffions).

Jedes O(4)-Atom wird umgeben von ~~einem~~ vier verzerrten Tetraeder aus zwei Pb(1)- und zwei Pb(2)-Atomen mit Pb(1)—O(4) = 2,30 Å (2 ×) und Pb(2)—O(4) = 2,31 Å (2 ×). Die beiden Pb(1)-Atome des Tetraeders liegen in der Ebene (010) im Abstand von 3,64 Å voneinander. Die beiden Pb(2)-Atome liegen in einer parallelen Ebene in *b*/2 da-

³ In diesem Zusammenhang ist noch zu bemerken, daß POPOVKIN und SIMANOV (1965) bei der Infrarot-Untersuchung basischer Bleiselenite und Bleiselenate eine derartige Aufspaltung bei allen untersuchten Verbindungen, außer beim $\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_4$, gefunden haben.

rüber mit $\text{Pb}(2)\text{—Pb}(2) = 3,59 \text{ \AA}$ (Fig. 1). Die Abstände $\text{Pb}(1)\text{—Pb}(2)$ im Tetraeder betragen $3,74 \text{ \AA}$ innerhalb der Elementarzelle und $3,91 \text{ \AA}$, wenn die Pb-Atome im benachbarten Elementarzellen liegen. Demnach sind die Bleitetraeder gestreckt in Richtung $[010]$ und in Richtung $[102]$.

Die Streckung der Bleitetraeder in Richtung $[010]$ kann folgendermaßen gedeutet werden: um einen Bindungsabstand von nur $2,30$ bzw. $2,31 \text{ \AA}$ zu jeweils zwei O(4)-Atomen zu erreichen, müssen die Bleiatome relativ nahe heran an die b -Achse, wenn die O(4)-Atome nicht in weniger als $2,80$ bzw. $2,89 \text{ \AA}$ Abstand voneinander „gestapelt“ werden können.

Durch die Streckung der Bleitetraeder in Richtung $[102]$ wird der Strukturverband scherenartig verlängert, so daß die Abstände $\text{O}(1)\text{—O}(4)$ und $\text{O}(3)\text{—O}(4)$ auf $3,07$ bzw. $3,10 \text{ \AA}$ anwachsen (Fig. 1).

Das Bauprinzip der Struktur

Die Bleitetraeder um O(4) sind über Kanten zu unendlichen Ketten in Richtung der b -Achse verknüpft (die Periode in den Ketten beträgt $b = 5,70 \text{ \AA}$). Die Ketten werden mit den Sulfattetraedern über die kurzen Bindungen $\text{Pb}(1)\text{—O}(1) = 2,55 \text{ \AA}$ und $\text{Pb}(2)\text{—O}(3) = 2,54 \text{ \AA}$ zu festen, unendlichen Schichten parallel $(\bar{2}01)$ verknüpft (der Abstand von Kette zu Kette innerhalb der Schicht beträgt $7,4 \text{ \AA}$). Jede Schicht ist mit den benachbarten Schichten nur über die relativ langen Bindungen zwischen den Bleiatomen und den O(2)-Atomen der Sulfattetraeder mit $\text{Pb—O}(2) = 2,78$ bzw. $2,82 \text{ \AA}$ verknüpft (der senkrechte Abstand zwischen zwei Schichten beträgt $5,9 \text{ \AA}$).

Auf Grund einer Untersuchung mit Elektronenbeugung am $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ hat COWLEY (1956) auch eine Schichtstruktur beschrieben. Jede Schicht soll aus einer Lage der Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{OH})_2$ zwischen zwei Lagen der Zusammensetzung PbCO_3 bestehen. Genaue Einzelheiten der Struktur wurden nicht angegeben.

JULIEN und OGLVIE (1960) haben mit röntgenographischen Pulvermethoden die Gitterkonstanten einer Reihe von Blei-Oxihalogeniden der allgemeinen Formel $n\text{PbO} \cdot \text{PbX}_2$ (mit $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ oder Br und Cl) untersucht. Auf Grund der systematischen Änderung der Gitterkonstanten innerhalb der Reihe vermuten die Autoren, daß die Blei-Oxihalogenide eine Schichtstruktur besitzen mit alternierenden Lagen der Zusammensetzung $n\text{PbO}$ und PbX_2 .

Weitere Strukturuntersuchungen an basischen Bleiverbindungen, die für einen Vergleich mit der Struktur des $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ herangezogen werden könnten, sind aus der Literatur nicht bekannt.

Die am Sauerstoffatom O(4) gefundene tetraedrische Koordination durch Bleiatome erinnert an die Koordination des Sauerstoffs im tetragonalen (roten) PbO und im rhombischen (gelben) PbO. Die Struktur des tetragonalen PbO wurde 1924 von DICKINSON und FRIAUF durch Röntgenbeugung bestimmt und später von LECIEJEWICZ (1961*a*) mit Neutronenbeugung bestätigt und verfeinert. Die Bleiatome sitzen an der Spitze einer tetragonalen PbO_4 -Pyramide mit $\text{Pb}-\text{O} = 2,33 \text{ \AA}$ ($4 \times$). Die Sauerstoffatome werden durch kaum verzerrte Tetraeder von Bleiatomen koordiniert. Diese Tetraeder sind über Kanten zu Schichten parallel (001) verknüpft. Der Abstand zwischen Sauerstoffatomen in benachbarten Tetraedern läßt sich aus den Angaben von LECIEJEWICZ (1961*a*) zu $2,80 \text{ \AA}$ berechnen. Dieser Abstand entspricht gut dem Wert, der in den Tetraederketten des $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ gefunden wurde. Die Tetraederschichten des tetragonalen PbO sind, von den aufbauenden Elementen her betrachtet, aus Lagen von Bleiatomen und Lagen von Sauerstoffatomen parallel zu (001) zusammengesetzt in der Reihenfolge: $\text{Pb}-2\text{O}-\text{Pb}-\text{Pb}-2\text{O}-\text{Pb}$. Der kürzeste Abstand $\text{Pb}-\text{Pb}$ beträgt $3,71 \text{ \AA}$.

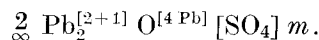
Die Struktur des rhombischen PbO wurde von BYSTRÖM (1943) röntgenographisch bestimmt und von LECIEJEWICZ (1961*b*) und von KAY (1961) mit Neutronenbeugung verfeinert. Hier sitzt das Bleiatom an der Spitze einer verzerrten PbO_4 -Pyramide mit $\text{Pb}-\text{O} = 2,214 \text{ \AA}$, $2,223 \text{ \AA}$ und $2,487 \text{ \AA}$ ($2 \times$). Die Sauerstoffatome sind durch ein stark gestauchtes, verzerrtes Bleitetraeder umgeben. Die Blei- und Sauerstoffatome bilden Zickzack-Ketten über die zwei kurzen Bindungen. Die Ketten werden über die beiden längeren $\text{Pb}-\text{O}$ -Bindungen zu gewellten Schichten verknüpft. Der kürzeste Abstand $\text{Pb}-\text{Pb}$ beträgt $3,63 \text{ \AA}$. Eine Beschreibung der Struktur, ausgehend von den „Tetraedern“ um die Sauerstoffatome, würde lauten: die „Tetraeder“ um die Sauerstoffatome sind über Kanten zu gewellten Schichten verknüpft. Dabei beträgt der kürzeste Abstand zwischen Sauerstoffatomen in benachbarten Tetraedern $2,97 \text{ \AA}$.

Im β - PbSO_4 , Anglesit (SAHL, 1963), sind die Bleiatome mit zwölf Sauerstoffatomen unregelmäßig koordiniert. Die Abstände $\text{Pb}-\text{O}$ sind ohne deutliche Sprünge zwischen $2,63$ und $3,25 \text{ \AA}$ verteilt. Die Bindung der Sauerstoffatome in den Sulfattetraedern verhindert eine geometrisch einfache Koordination der Bleiatome durch die Sauerstoffatome.

Ein Vergleich der Struktur des $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ mit den Strukturen der beiden Modifikationen des PbO zeigt lediglich die Ähnlichkeit der Koordination um das O(4)-Atom des $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ mit der Koordination um die Sauerstoffatome der Bleioxide. Der Aufbau der Strukturen ist jedoch vollkommen verschieden, sowie auch die Koordination um die Pb-Atome. Dies entspricht nicht den Vorstellungen von BINNIE (1951), der auf Grund der von ihm gefundenen Bleiparameter im Lanarkit eine Sauerstoffkoordination um die Pb-Atome wie im tetragonalen PbO erwartet hat.

In der Struktur des $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ lassen sich keine Elemente der Struktur des $\beta\text{-PbSO}_4$ (Anglesit) finden.

Auffallend im $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ ist die kristalchemisch gleichwertige Bedeutung der Pb(1)- und Pb(2)-Atome, obwohl sie kristallographisch nicht gleichwertig sind. Für das kristallisierte $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ ist demnach sowohl die Bezeichnung „basisches Bleisulfat“ als auch die strukturelle Schreibweise $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ der chemischen Formel unzutreffend. Hiermit ist natürlich keine Aussage über das chemische Verhalten der Substanz verbunden. Die korrekte kristalchemische Formel des $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ lautet in der Schreibweise von MACHATSCHKI (1947):



SCHRAUF (1877) sowie RICHMOND und WOLFE (1938) hatten bei der morphologischen Untersuchung des Minerals Lanarkit auf die perfekte Spaltbarkeit in $(\bar{2}01)$ hingewiesen. Die aus der Schmelze gezüchteten Kristalle blättern entlang dieser Ebene leicht auf. Diese Spaltbarkeit läßt sich ohne weiteres aus dem Aufbau der Struktur aus Schichten in $(\bar{2}01)$ deuten.

Die Anregung zu dieser Arbeit erhielt ich aus Gesprächen mit Herrn Dr. G. HOSCHEK, Graz. Die ersten Versuche, Einkristalle von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ darzustellen, wurden im Jahre 1965 im Mineralogisch-Kristallographischen Institut der Universität Göttingen unternommen. Ich danke Herrn Prof. Dr. J. ZEMANN für die damals zur Verfügung gestellten Mittel. Nach einer Unterbrechung von zwei Jahren wurde die Arbeit im Institut für Mineralogie, Lehrstuhl für Kristallographie, der Ruhr-Universität Bochum fortgesetzt. Herrn Prof. Dr. O. W. FLÖRKE bin ich sehr zu Dank verpflichtet für die stete Förderung meiner Arbeit und für viele wertvolle Diskussionen.

Weiterhin danke ich den im Text erwähnten Damen und Herren, die mir Rechenprogramme überlassen haben.

Literatur

- H.-G. BACHMANN und J. ZEMANN (1961), Die Kristallstruktur von Linarit, $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$. Acta Crystallogr. **14**, 747–753.
- H. W. BILLHARDT (1968), Untersuchungen im System $\text{PbO}-\text{PbSiO}_3-\text{PbSO}_4$. Dissertation, Karlsruhe.
- W. P. BINNIE (1951), The crystal structure of lanarkite, $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. Acta Crystallogr. **4**, 471–472.
- H. BODE und E. VOSS (1959), Basische Bleisulfate und deren Bildung bei der Herstellung von Elektroden für Bleiakumulatoren. Electrochimica Acta **1** 318–325.
- M. L. BOUCHER and D. R. PEACOR (1968), The crystal structure of alamosite, PbSiO_3 . Z. Kristallogr. **126**, 98–111.
- M. J. BUEGER (1959), *Vector space*, 274–275. Wiley & Sons, New York.
- A. BYSTRÖM (1943), X-ray studies on orthorhombic PbO . Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **17B**, No. 8.
- A. BYSTRÖM (1947), On the stereochemistry of lead and some metals with similar atomic structure. Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **A 25**, No. 13.
- P. COPPENS, L. LEISEROWITZ and D. RABINOVICH (1965), Calculation of absorption corrections for camera and diffractometer data. Acta Crystallogr. **18**, 1035–1038.
- J. M. COWLEY (1956), Electron-diffraction study of the structure of basic lead carbonate, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Acta Crystallogr. **9**, 391–396.
- J. D. DANA (1963), *The system of mineralogy*, Vol. II, 550–551. Wiley & Sons, New York.
- R. G. DICKINSON and J. B. FRIAUF (1924), The crystal structure of tetragonal lead monoxide. J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2457–2463.
- J. D. DUNITZ and L. E. ORGEL (1960), *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry*, Vol. II. Academic Press, New York.
- W. C. HAMILTON (1955), On the treatment of unobserved reflections in the least squares adjustment of crystal structures. Acta Crystallogr. **8**, 185–186.
- G. HOSCHEK (1962), Die thermische Zersetzung von PbS in Luft. N. Jahrb. Miner., Monatsh. 68–76.
- R. O. JONES und S. ROTHSCHILD (1958), The lead oxide–lead sulfate and lead oxide–lead selenate systems. J. Electrochem. Soc. **105**, 206–209.
- H. P. JULIEN and R. E. OGIIVIE (1960), High-temperature x-ray study of lead halides and oxyhalides. J. Amer. Chem. Soc. **82**, 293–295.
- I. KAY (1961), A neutron diffraction study of orthorhombic PbO . Acta Crystallogr. **14**, 80–81.
- H. H. KELLOGG and S. K. BASU (1960), Thermodynamic properties of the system $\text{Pb}-\text{S}-\text{O}$ to 1100°K . Trans. Metallurgical Soc. AIME **218**, 70–81.
- J. J. LANDER (1949), The basic sulfates of lead. Trans. Electrochem. Soc. Am. **95**, 174–186.
- J. LECIEJEWICZ (1961a), On the crystal structure of tetragonal (red) PbO . Acta Crystallogr. **14**, 1304–1305.
- J. LECIEJEWICZ (1961b), Neutron diffraction study of orthorhombic lead monoxide. Acta Crystallogr. **14**, 66.

- F. MACHATSCHKI (1947), Konstitutionsformeln für den festen Zustand. *Monatsh. Chemie* **77**, 333–342.
- E. V. MARGULIS and N. I. KOPYLOV (1964), The PbO–PbSO₄ system. *Russian J. Inorg. Chem.* **9**, 423–424.
- L. PAULING (1960), The nature of the chemical bond, 514–518. Cornell University Press, New York.
- B. A. POPOVKIN and Y. P. SIMANOV (1965), X-ray diffraction study of lead oxide selenates and oxide selenites. *Russian J. Inorg. Chem.* **10**, 1636–1641.
- W. E. RICHMOND and C. W. WOLFE (1938), Crystallography of lanarkite. *Amer. Mineralogist* **23**, 799–804.
- K. SAHL (1963), Die Verfeinerung der Kristallstrukturen von PbCl₂ (Cotunnit), BaCl₂, PbSO₄ (Anglesit) und BaSO₄ (Baryt). *Beitr. Min. Petr.* **9**, 111–132.
- K. SAHL (1969), Kristallstruktur von Lanarkit, Pb₂O(SO₄). *Naturwissenschaften* **8**, 414.
- K. SAHL (1970), Lead–Crystal chemistry. *Handbook of Geochemistry*, Vol. II/2, Springer-Verlag, Heidelberg (im Druck).
- A. SCHRAUF (1877), Die krystallographischen Constanten des Lanarkit. *Z. Kristallogr.* **1**, 31–38.