

Die Kristallstruktur von Queitit, $\text{Pb}_4\text{Zn}_2[\text{SO}_4|\text{SiO}_4|\text{Si}_2\text{O}_7]$

Heinz Hess und Paul Keller

Institut für Anorganische Chemie und Institut für Mineralogie und Kristallchemie
der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart, Bundesrepublik Deutschland

Eingegangen am 12. Januar 1979

Abstract. The crystal structure of the recently described new mineral Queitite was determined by X-ray diffraction. Queitite crystallizes monoclinic, space group $P2_1$, with $a = 11.362(3)$, $b = 5.266(1)$, $c = 12.655(3)$ Å, $\beta = 108.16(2)^\circ$ and $Z = 2$. The structure was solved by Patterson and Fourier methods and refined to $R = 0.033$ for 2108 observed independent reflections. SiO_4 tetrahedra and Si_2O_7 double tetrahedra are linked by ZnO_4 tetrahedra forming double sheets with five-membered rings. Between these sheets the Pb ions and isolated SO_4 tetrahedra are inserted. The coordination numbers of the Pb ions are discussed on the basis of the charge balance.

Einleitung

Queitit ist ein sehr seltenes neues Mineral aus der zweiten Oxidationszone der Tsumeb-Mine, Südwafrika (Keller, Dunn und Hess, 1979). Das neue Mineral kommt gemeinsam mit Willemit, $\text{Zn}[\text{SiO}_4]$, mit Melanotekit, $\text{Pb}_2\text{Fe}_2[\text{O}_2|\text{Si}_2\text{O}_7]$, mit Alamosit, $\text{Pb}_{12}[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$, mit Larsenit, $\text{PbZn}[\text{SiO}_4]$ und mit Leadhillit, $\text{Pb}_4[(\text{OH})_2|\text{SO}_4|(\text{CO}_3)_2]$ vor.

Eine quantitative Analyse mit der Elektronenmikrosonde ergab die Summenformel $\text{Pb}_4\text{Zn}_2\text{Si}_3\text{SO}_{15}$ (Keller, Dunn und Hess, 1979). Eine Kristallstrukturbestimmung ist besonders im Hinblick auf die Silikationen und ihre Verknüpfung von Interesse. Außerdem soll eine strukturell sinnvolle Schreibweise der Formel ermittelt werden.

Kristalldaten und Strukturbestimmung

Sämtliche kristallographischen Messungen wurden mit einem rechnergesteuerten Vierkreis-Diffraktometer Syntex $P2_1$ unter Verwendung von

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^2$) im Queitit, $\text{Pb}_4\text{Zn}_2[\text{SO}_4|\text{SiO}_4|\text{Si}_2\text{O}_7]$, (Standardabweichungen in Klammern)

| Atom | x | y | z | B [\AA^2] |
|-------|----------|----------|----------|-------------------------|
| Pb(1) | 1508(1) | 0 | 2167(1) | 104(4) |
| Pb(2) | 1836(1) | 153(2) | 8712(1) | 95(4) |
| Pb(3) | 5434(1) | 442(2) | 8867(1) | 93(4) |
| Pb(4) | 7324(1) | 3885(2) | 4377(1) | 127(4) |
| Zn(1) | 9195(2) | 88(5) | 3540(2) | 52(8) |
| Zn(2) | 6393(2) | -211(5) | 6125(2) | 61(10) |
| S | 8526(4) | -67(11) | 9675(4) | 87(20) |
| Si(1) | 9225(4) | 196(12) | 6245(4) | 41(20) |
| Si(2) | 4855(4) | -183(12) | 3443(5) | 48(21) |
| Si(3) | 6384(4) | 580(11) | 1829(4) | 40(21) |
| O(1) | 8944(13) | -142(30) | 900(12) | 80(53) |
| O(2) | 6023(13) | 721(28) | 4527(12) | 91(57) |
| O(3) | 3449(13) | 2591(27) | 8433(15) | 119(62) |
| O(4) | 2359(15) | 2764(28) | 721(14) | 36(58) |
| O(5) | 7811(16) | 2315(27) | 9317(15) | 114(65) |
| O(6) | 9562(13) | -319(30) | 9214(13) | 84(56) |
| O(7) | 5277(13) | 1791(27) | 6680(14) | 68(56) |
| O(8) | 8074(12) | 1332(29) | 6629(13) | 68(56) |
| O(9) | 632(13) | 2165(27) | 3526(15) | 88(59) |
| O(10) | 3591(13) | 1228(32) | 3477(14) | 139(63) |
| O(11) | 499(13) | 1747(30) | 6887(14) | 55(54) |
| O(12) | 5954(13) | 2323(29) | 708(13) | 69(57) |
| O(13) | 7606(12) | 1906(27) | 2732(12) | 78(58) |
| O(14) | 8852(14) | 945(30) | 4907(12) | 89(60) |
| O(15) | 5224(14) | 907(28) | 2357(12) | 134(65) |

MoK α -Strahlung und einem Graphit-Monochromator ausgeführt. Der untersuchte Kristall hatte die Abmessungen $0,04 \times 0,08 \times 0,4$ mm.

Die Gitterkonstanten wurden aus den Winkelwerten von 25 Reflexen durch Ausgleichsrechnung ermittelt.

Kristalldaten: Queitit, $\text{Pb}_4\text{Zn}_2[\text{SO}_4|\text{SiO}_4|\text{Si}_2\text{O}_7]$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 11,362(3)$, $b = 5,266(1)$, $c = 12,655(3)$ Å, $\beta = 108,16(2)^\circ$, $Z = 2$, $d_{\text{rönt.}} = 6,07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Innerhalb eines Bereiches bis $2\theta = 60^\circ$ wurden die Intensitäten von 2208 unabhängigen Reflexen mit ω -Abtastung gemessen; 100 davon mit $I < 2\sigma(I)$ wurden als unbeobachtet gewertet. Die Intensitäten wurden einer empirischen Absorptions-Korrektur (Absorptionskurven durch ψ -Abtastung von 6 Reflexen ermittelt) unterworfen und anschließend in relative $|F_o|$ -Werte umgerechnet.

Die Lösung der Struktur gelang mit Hilfe einer Patterson-Synthese, der die Koordinaten der Pb- und Zn-Atome entnommen werden konnten. Eine

Tabelle 2. Atomabstände und Winkel in der Kristallstruktur von Queitit, $\text{Pb}_4\text{Zn}_2[\text{SO}_4|\text{SiO}_4|\text{Si}_2\text{O}_7]$, in [Å] bzw. [°] (Standardabweichungen in Klammern)

| | | | |
|-------------------------------------|---------------------------|---------------------|-----------|
| SO₄-Tetraeder | | | |
| S–O(1) | 1,47(2) | O(1)–S–O(4)′ | 107,1(9) |
| S–O(4)′ | 1,50(2) | O(1)–S–O(5) | 108,0(9) |
| S–O(5) | 1,49(2) | O(1)–S–O(6) | 112,3(9) |
| S–O(6) | 1,47(2) | O(4)′–S–O(5) | 107,2(10) |
| Mittelwert: | S–O 1,48 | O(4)′–S–O(6) | 109,5(9) |
| | | O(5)–S–O(6) | 112,5(10) |
| Si(1)O₄-Tetraeder | | | |
| Si(1)–O(8) | 1,64(2) | O(8)–Si(1)–O(9)′ | 110,4(8) |
| Si(1)–O(9)′ | 1,62(2) | O(8)–Si(1)–O(11) | 109,4(8) |
| Si(1)–O(11) | 1,64(2) | O(8)–Si(1)–O(14) | 104,0(8) |
| Si(1)–O(14) | 1,66(2) | O(9)′–Si(1)–O(11) | 112,2(9) |
| Mittelwert: | Si(1)–O 1,64 | O(9)′–Si(1)–O(14) | 113,3(9) |
| | | O(11)–Si(1)–O(14) | 107,1(8) |
| Si(2)O₄-Tetraeder | | | |
| Si(2)–O(2) | 1,65(2) | O(2)–Si(2)–O(7)′ | 113,1(8) |
| Si(2)–O(7)′ | 1,60(2) | O(2)–Si(2)–O(10) | 109,5(8) |
| Si(2)–O(10) | 1,63(2) | O(2)–Si(2)–O(15) | 104,0(8) |
| Si(2)–O(15) | 1,66(2) | O(7)′–Si(2)–O(10) | 113,5(9) |
| Mittelwert: | Si(2)–O 1,63 ₅ | O(7)′–Si(2)–O(15) | 107,7(9) |
| | | O(10)–Si(2)–O(15) | 108,5(9) |
| Si(3)O₄-Tetraeder | | | |
| Si(3)–O(3)′ | 1,63(2) | O(3)′–Si(3)–O(12) | 112,9(9) |
| Si(3)–O(12) | 1,63(2) | O(3)′–Si(3)–O(13) | 115,0(8) |
| Si(3)–O(13) | 1,65(2) | O(3)′–Si(3)–O(15) | 109,8(9) |
| Si(3)–O(15) | 1,66(2) | O(12)–Si(3)–O(13) | 108,8(9) |
| Mittelwert: | Si(3)–O 1,64 | O(12)–Si(3)–O(15) | 103,4(8) |
| | | O(13)–Si(3)–O(15) | 106,2(8) |
| | | Si(2)–O(15)–Si(3) | 137,2(10) |
| Zn(1)O₄-Tetraeder | | | |
| Zn(1)–O(9) | 1,97(2) | O(9)–Zn(1)–O(11)′ | 106,5(7) |
| Zn(1)–O(11)′ | 1,90(2) | O(9)–Zn(1)–O(13) | 110,2(6) |
| Zn(1)–O(13) | 2,02(2) | O(9)–Zn(1)–O(14) | 106,1(7) |
| Zn(1)–O(14) | 1,94(2) | O(11)′–Zn(1)–O(13) | 120,6(6) |
| Mittelwert: | Zn(1)–O 1,96 | O(11)′–Zn(1)–O(14) | 125,0(7) |
| | | O(13)–Zn(1)–O(14) | 86,8(6) |
| | | Zn(1)–O(14)–Si(1) | 142,7(10) |
| | | Zn(1)–O(13)–Si(3) | 125,2(8) |
| | | Zn(1)–O(11)′–Si(1)′ | 122,1(9) |
| Zn(2)O₄-Tetraeder | | | |
| Zn(2)–O(2) | 2,00(2) | O(2)–Zn(2)–O(7) | 106,1(6) |
| Zn(2)–O(7) | 1,94(2) | O(2)–Zn(2)–O(8) | 96,06(7) |
| Zn(2)–O(8) | 1,99(2) | O(2)–Zn(2)–O(10)′ | 118,8(6) |
| Zn(2)–O(10)′ | 1,94(2) | O(7)–Zn(2)–O(8) | 109,5(6) |
| Mittelwert: | Zn(2)–O 1,97 | O(7)–Zn(2)–O(10)′ | 112,7(7) |
| | | O(8)–Zn(2)–O(10)′ | 112,4(7) |
| | | Zn(2)–O(8)–Si(1) | 122,0(9) |
| | | Zn(2)–O(2)–Si(2) | 129,1(9) |
| | | Zn(2)–O(10)′–Si(2)′ | 120,7(10) |

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Pb(1)O-Koordination

| | | | |
|--------------|---------------------------|-------------------|---------|
| Pb(1)–O(8)' | 2,41(2) | Pb(1)–O(8)' | 3,64(2) |
| Pb(1)–O(9) | 2,51(2) | Pb(1)–O(6) | 3,71(2) |
| Pb(1)–O(10) | 2,52(2) | Pb(1)–O(7)' | 3,87(2) |
| Pb(1)–O(5)' | 2,65(2) | | |
| Pb(1)–O(4) | 2,74(2) | O(8)'–Pb(1)–O(9) | 88,5(5) |
| Pb(1)–O(1) | 2,86(2) | O(8)'–Pb(1)–O(10) | 80,2(5) |
| Pb(1)–O(6)' | 3,05(2) | O(9)–Pb(1)–O(10) | 85,6(5) |
| Pb(1)–O(6)' | 3,32(2) | | |
| Pb(1)–O(11)' | 3,36(2) | | |
| Mittelwert: | Pb(1)–O 2,82 ₅ | | |

Pb(2)O-Koordination

| | | | |
|--------------|--------------|--------------------|----------|
| Pb(2)–O(3) | 2,35(2) | Pb(2)–O(9)' | 3,66(2) |
| Pb(2)–O(11)' | 2,48(2) | | |
| Pb(2)–O(4) | 2,79(2) | O(3)–Pb(2)–O(1)' | 81,0(5) |
| Pb(2)–O(13)' | 2,72(2) | O(3)–Pb(2)–O(11) | 87,4(5) |
| Pb(2)–O(1)' | 2,73(2) | O(3)–Pb(2)–O(13)' | 83,5(5) |
| Pb(2)–O(12)' | 2,81(2) | O(11)–Pb(2)–O(1)' | 73,8(5) |
| Pb(2)–O(5)' | 2,83(2) | O(11)–Pb(2)–O(13)' | 77,9(5) |
| Pb(2)–O(6) | 2,86(2) | O(13)–Pb(2)–O(1)' | 148,2(5) |
| Pb(2)–O(1)' | 3,01(2) | | |
| Mittelwert: | Pb(2)–O 2,73 | | |

Pb(3)O-Koordination

| | | | |
|--------------|---------------------------|--------------------|---------|
| Pb(3)–O(3) | 2,43(2) | Pb(3)–O(3)' | 3,58(2) |
| Pb(3)–O(12) | 2,43(2) | Pb(3)–O(13)' | 3,89(2) |
| Pb(3)–O(12)' | 2,45(2) | | |
| Pb(3)–O(5) | 2,76(2) | O(3)–Pb(3)–O(12) | 87,7(5) |
| Pb(3)–O(7) | 2,81(2) | O(3)–Pb(3)–O(12)' | 75,3(5) |
| Pb(3)–O(15)' | 2,82(2) | O(12)–Pb(3)–O(12)' | 92,5(5) |
| Pb(3)–O(4)' | 2,78(2) | | |
| Pb(3)–O(15)' | 3,24(2) | | |
| Mittelwert: | Pb(3)–O 2,71 ₅ | | |

Pb(4)O-Koordination

| | | | |
|--------------|--------------|-------------------|---------|
| Pb(4)–O(14) | 2,27(2) | Pb(4)–O(11)' | 3,66(2) |
| Pb(4)–O(2) | 2,27(2) | Pb(4)–O(3)' | 3,91(2) |
| Pb(4)–O(13) | 2,44(2) | Pb(4)–O(2) | 3,92(2) |
| Pb(4)–O(8) | 3,02(2) | | |
| Pb(4)–O(7)' | 3,22(2) | O(2)–Pb(4)–O(13) | 91,1(5) |
| Pb(4)–O(15) | 3,30(2) | O(2)–Pb(4)–O(14) | 86,1(6) |
| Pb(4)–O(9)' | 3,40(2) | O(13)–Pb(4)–O(14) | 70,6(5) |
| Pb(4)–O(10)' | 3,43(2) | | |
| Mittelwert: | Pb(4)–O 2,92 | | |

' = \bar{x} , 0,5 + y, \bar{z}

hierauf basierende erste Verfeinerungsrechnung ergab für 844 Reflexen mit $\sin \theta/\lambda < 0,5$ einen Wert von 0,14 und bestätigte damit die Richtigkeit der Interpretation der Patterson-Synthese. Die Lokalisierung der weiteren Atome erfolgte über eine Fourier-Synthese (S- und Si-Atome) und eine Differenz-Fourier-Synthese (O-Atome). Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit vollständiger Matrix führte zu den folgenden R -Werten: mit isotropen Temperaturfaktoren $R_1 = 0,047$ und $R_2 = 0,051$, mit anisotropen Temperaturfaktoren $R_1 = 0,033$ und $R_2 = 0,036$ ($R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$, $R_2 = [\Sigma w (|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w |F_o|^2]^{1/2}$). Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung und die daraus abgeleiteten Atomabstände und Winkel sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt. Wie die Tabelle 1 zeigt, weisen die Temperaturfaktoren der leichteren Atome S, Si und besonders O, bedingt durch die Anwesenheit der schweren Pb-Atome, sehr hohe Standardabweichungen auf. Unterschiede bei den Einzelwerten können daher hier nicht als signifikant angesehen werden. Die Werte liegen jedoch in einem vernünftigen Bereich. Der Mittelwert von B beträgt bei den O-Atomen 0,87 (mittlerer Fehler $\sigma = 0,29$). Auf eine Wiedergabe der anisotropen Temperaturfaktoren wird verzichtet.

Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem Syntex XTL auf einem Rechner Nova 1200 ausgeführt. Zur Berechnung der Atomformfaktoren aus den Parametergleichungen wurden die Werte von Cromer und Waber (1974) verwendet. Das Gewichtsschema entsprach dem statistischen Fehler der Messung. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren kann vom erstgenannten Autor (H. H.) angefordert werden.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Kristallstruktur von Queitit besteht aus deformierten XO_4 -Tetraedern, mit $X = \text{S}, \text{Si}(1), \text{Si}(2), \text{Si}(3), \text{Zn}(1)$ und $\text{Zn}(2)$, und aus komplizierten Pb-O-Koordinationssphären, wobei Pb(1), Pb(2), Pb(3) und Pb(4) Koordinationszahlen $KZ > 6$ besitzen. Die Atomabstände und die Winkel in der Kristallstruktur von Queitit sind in Tabelle 2 angegeben.

Das $\text{Si}(2)\text{O}_4$ - und das $\text{Si}(3)\text{O}_4$ -Tetraeder bilden über die mit O(15) besetzte Ecke eine Si_2O_7 -Gruppe. Die Verbindungslinie $\text{Si}(2) - \text{O}(15) - \text{Si}(3)$ ist mit $137,2(10)^\circ$ verhältnismäßig stark gewinkelt (Dollase, 1971). Eine ähnlich starke Knickung der Verbindungslinie $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ kommt mit $136,9(1)^\circ$ in der Kristallstruktur von Lawsonit, $\text{CaAl}_2[(\text{OH})_2|\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Baur, 1978), und mit $138,5(3)^\circ$ in der Kristallstruktur von Hardystonit, $\text{Ca}_2\text{Zn}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (Louisnathan, 1969) vor. Ilvait, $\text{CaFe}_2^+ \text{Fe}^{3+}[\text{OH}|\text{O}|\text{Si}_2\text{O}_7]$ mit $129,6^\circ$ (Beran und Bittner, 1974) und Barylith, $\text{BaBe}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ mit $127,5^\circ$ (Cannillo, Dal Negro und Rossi, 1970) besitzen noch stärker gewinkelte Si_2O_7 -Gruppen.

Die Si_2O_7 -Gruppe, das SiO_4 -Tetraeder und die ZnO_4 -Tetraeder sind über gemeinsame Ecken zu einem unregelmäßigen Fünfering verknüpft. Die

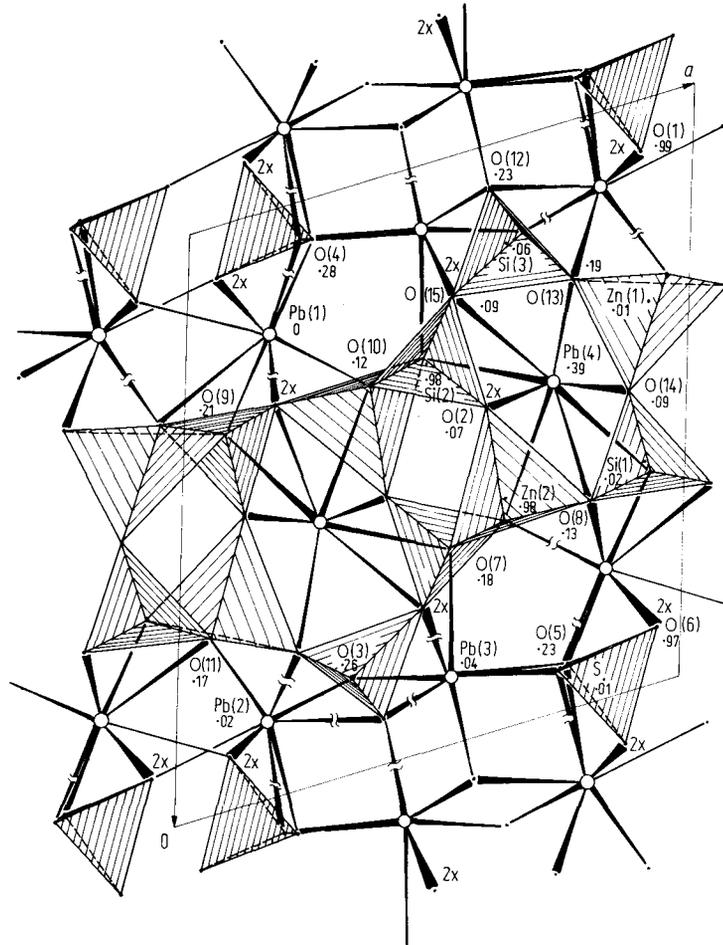


Abb. 1. Kristallstruktur von Queitit, $\text{Pb}_4\text{Zn}_2[\text{SO}_4|\text{SiO}_4|\text{Si}_2\text{O}_7]$. Projektion auf (010). Unterbrochene Pb–O-Verbindungslien weisen auf darüber und darunter liegende O-Atome

Si–O–Zn-Winkel sind in Tabelle 2 enthalten. Die Fünfferringe liegen ungefähr in der Ebene (010), wobei jeweils eine der freien Tetraederecken von allen Tetraedern in dieselbe Richtung (*b*-Achse) zeigt (Abb. 1). Topologisch gleichartige Fünfferringe aus zwei AlO_4 - und drei $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ -Tetraedern kommen in der Kristallstruktur von Latiumit mit der idealisierten Formel $\text{KCa}_3[\text{SO}_4|\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{11}]$ vor (Cannillo, Dal Negro und Rossi, 1973). In beiden Kristallstrukturen sind die Fünfferringe über freie Tetraederecken zu Schichtpaketen mit den Formeln $[\text{Zn}_2\text{Si}_3\text{O}_{11}]$ bzw. $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_{11}]$ nach (001) verknüpft. In diesen Schichtpaketen erinnern Ketten aus Viererringen

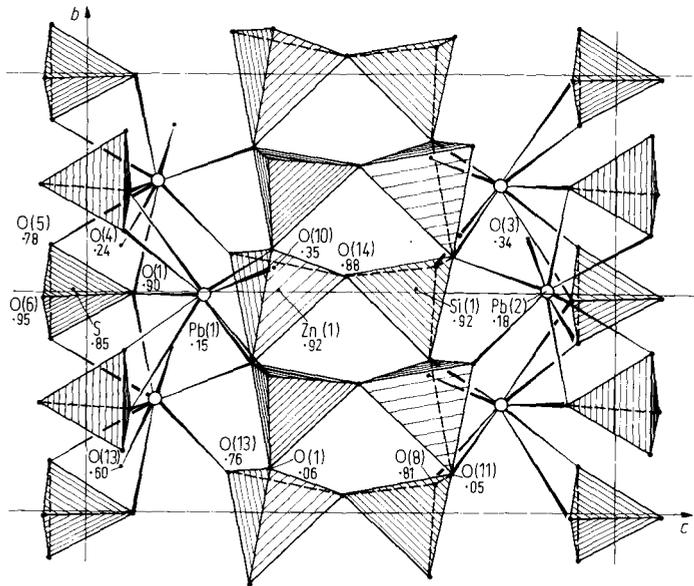


Abb. 2. Kristallstruktur von Queitit, $\text{Pb}_4\text{Zn}_2[\text{SO}_4|\text{SiO}_4|\text{Si}_2\text{O}_7]$. Projektion des Strukturteils um $x \approx 0$ auf (100)

parallel (010) (Abb. 2 und 3) an die Viererringe aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern in der Kristallstruktur von Celsian $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ und Anorthit $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ bei einer Projektion auf (010) (Ribbe, 1975). Die Al-Position der Feldspäte ist im Queitit mit Si besetzt und die Si-Position mit Zn (Abb. 2 und 3). Weitere strukturelle Beziehungen bestehen jedoch nicht. Die topologische Ähnlichkeit der Kristallstrukturen von Queitit und von Latiumit wird durch eine Gegenüberstellung der Gitterparameter, der Raumgruppe und einer modifizierten Formelschreibweise deutlich (Merlino, 1978):

| | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | β |
|--|--------|----------|----------|----------|---------|
| Queitit | | | | | |
| $\text{PbPb}_3[\text{SO}_4 \text{Zn}_2\text{Si}_3\text{O}_{11}]$ | $P2_1$ | 11,36 | 5,27 | 12,65 Å | 106,2° |
| Latiumit | | | | | |
| $\text{KCa}_3[\text{SO}_4 \text{Al}_2(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_{11}]$ | $P2_1$ | 10,81 | 5,08 | 12,06 Å | 106,0° |

Unterschiede zwischen beiden Kristallstrukturen bestehen in den verschiedenartigen Bindungseigenschaften der XO_4 -Tetraeder, für $\text{X} = \text{Si}, \text{Al}$ und Zn , und in den Koordinationsverhältnissen der Pb- bzw. der K- und Ca-Ionen. Bei den Pb^{2+} -Ionen sind sie auch in der Kristallstruktur des Queitits wegen des inerten Elektronenpaares kompliziert (Dunitz und Orgel, 1960).

Die Koordinationspolyeder sind so stark deformiert, daß sie teilweise nicht mehr auf regelmäßige Polyeder zurückgeführt werden können, und die

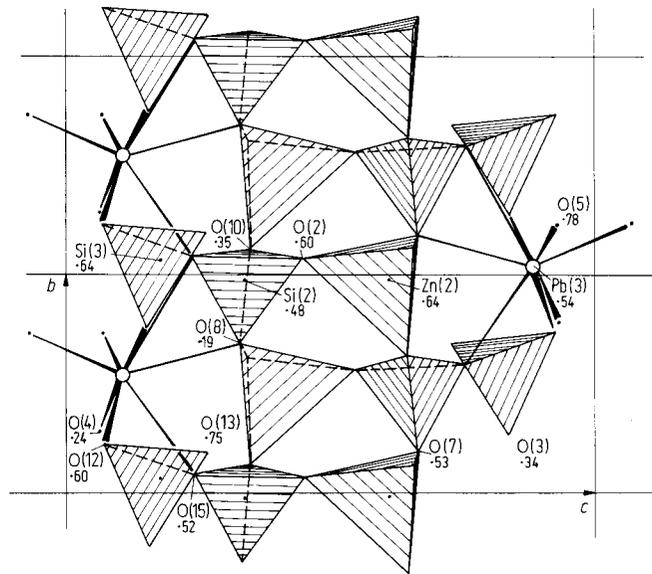


Abb. 3. Kristallstruktur von Queitit, $\text{Pb}_4\text{Zn}_2[\text{SO}_4|\text{SiO}_4|\text{Si}_2\text{O}_7]$. Projektion des Strukturteils um $x \approx \frac{1}{2}$ auf (100)

Pb–O-Abstände besitzen eine ungewöhnlich große Variationsbreite. Bei Berücksichtigung vernünftiger Winkel um die Pb-Ionen können Pb–O-Abstände von $r = 2,27(2)$ Å bis $r \approx 3,9$ Å beobachtet werden. Eine deutliche Zäsur der Pb–O-Abstände, welche die Ermittlung einer begrenzten Koordinationssphäre erlauben würde, kommt nicht vor. Vergleiche aufgrund der topologischen Beziehungen zu der Kristallstruktur von Latiumit führen ebenfalls zu keinen eindeutigen Ergebnissen. In der Koordinationssphäre des Pb(4) müßten im Vergleich zu Latiumit noch Wechselwirkungen bei zwei Pb–O-Abständen von $r > 3,9$ Å bestehen, während zwei O-Atome mit Pb–O-Abständen von $r = 3,4$ Å nicht an das Pb(4) gebunden wären. Für Pb(1) und Pb(3) würde sich $\text{KZ} = 7$ und für Pb(2) $\text{KZ} = 8$ ergeben. Hierbei würden, mit einer Ausnahme, alle O-Atome mit Pb–O-Abständen $r > 3,0$ Å aus der Koordinationssphäre ausgeschlossen.

Für verschiedene Kristallstrukturen wurden, soweit Pb–O-Abstände mit $r < 2,5$ Å vorkommen, Pb^{2+} -Ionen mit $\text{KZ} = 3$ oder $\text{KZ} = 4$ beschrieben. Die Pb^{2+} -Ionen besetzen in diesen Fällen die Spitzen von dreiseitigen bzw. vierseitigen Pyramiden. Beispiele dafür sind: Almosit, $\text{Pb}_{12}[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ (Boucher und Peacor, 1968), Larsenit $\text{PbZn}[\text{SiO}_4]$ (Prewitt, Kirchner und Preisinger, 1967), rhombisches PbO (Kay, 1961) und tetragonales PbO (Leciejewicz, 1961). Die relativ kurzen Bindungsabstände und die Form der Koordination werden mit einer stark kovalenten Natur der Bindung gedeutet (Dickens, 1965; Boucher und Peacor, 1968). In der Kristallstruktur von

Queitit kann man eine derartige Koordination ebenfalls feststellen, sofern man nur die Bindungsabstände mit $r \leq 2,55 \text{ \AA}$ berücksichtigt. Dann besitzen Pb(1), Pb(3) und Pb(4) die Koordinationszahl $\text{KZ} = 3$. Pb(2) hat unter dieser Bedingung allerdings nur zwei nächste Nachbarn. Unter Hinzunahme von zwei weiteren Nachbarn mit deutlich größeren Abständen von 2,72 und 2,73 Å könnte man allenfalls eine Koordination mit 4 O-Atomen ins Auge fassen. Die O–Pb–O-Winkel liegen mit Ausnahme des Winkels O(1)–Pb(2)–O(13) von $148,2(5)^\circ$ zwischen $70(5)^\circ$ und $92,5(5)^\circ$ (s. Abb. 1). Die einzelnen Abstände und Winkel sind in der Tabelle 2 enthalten. Über diese Abstände hinaus wurden nur teilweise noch Wechselwirkungen zwischen den Pb^{2+} -Ionen und den O-Ionen angenommen, z. B. Melanotekit, $\text{Pb}_2\text{Fe}_2[\text{O}|\text{Si}_2\text{O}_7]$ und Kentrolit, $\text{Pb}_2\text{Mn}_2[\text{O}|\text{Si}_2\text{O}_7]$ (Gabrielson, 1962), Linarit, $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})$ (Bachmann und Zemann, 1961), Pyrobelonit, $\text{PbMnVO}_4(\text{OH})$ (Donaldson und Barnes, 1955), Lanarkit, $\text{Pb}_2[\text{O}|\text{SO}_4]$ (Stahl, 1971) und Nasonit, $\text{Pb}_6\text{Ca}_4[\text{Cl}_2|\text{Si}_2\text{O}_7]_3$ (Guiseppetti, Rossi und Tadini, 1971), wobei die Abgrenzung der Koordinationssphäre unsicher ist.

Zur Diskussion der Koordinationsverhältnisse der Pb^{2+} -Ionen in der Kristallstruktur des Queitits wurde eine Ladungsbilanz nach der Methode von Brown und Kang Kun Wu (1976) aufgestellt. Die Methode wurde jedoch modifiziert, weil bei Ladungsbilanzen nach Brown und Kang Kun Wu (1976) die Kationen häufig eine Ladung erhalten, die von der theoretischen abweicht. Je nachdem, ob die mittleren Bindungsabstände vom Kation zu den Liganden größer oder kleiner sind als die Mittelwerte, die Brown und Kang Kun Wu (1976) zur Berechnung von r_1 und N verwendet haben, ist die Ladung zu klein oder zu groß. Diese Abweichungen erlauben vorerst keine weitergehende kristallchemische Diskussion, führen aber zu einem unübersichtlichen Ergebnis in der Ladungsbilanz der Liganden. Aus diesem Grund wurde in den vorliegenden Berechnungen r_1 als diejenige Größe, welche die Bindungsabstände überwiegend repräsentiert, in der Formel $v = (r/r_1)^{-N}$ so lange variiert, bis die Ladungen der Kationen den theoretischen Wert erreichen.

Die Ladungsbilanz für Pb^{2+} -Ionen mit $\text{KZ} = 3$ bzw. $\text{KZ} = 4$ ist in verschiedener Hinsicht völlig unbefriedigend. Die Ladungssumme der Pb-Ionen beträgt bei unmodifiziertem r_1 nur $v = 1,03 - 1,60$ Ladungseinheiten, sodaß r_1 sehr kräftig modifiziert werden muß. Die modifizierte Ladungsbilanz ergibt dann immer noch enorme Abweichungen für die Ladungssummen der O-Atome (mittlerer Fehler $\sigma = 0,32$). Die Koordinationssphäre der Pb-Ionen kann deshalb nicht auf die kürzesten Pb–O-Abstände beschränkt sein.

Die ausgeglichene Ladungsbilanz (mittlerer Fehler $\sigma = 0,08$) kann unter Einbeziehung aller Pb–O-Abstände mit $r < 3,95 \text{ \AA}$ berechnet werden (Tabelle 3). Besonders beachtenswert ist hierbei, daß mit dem empirisch ermittelten, unmodifizierten Wert für r_1 , der einen mittleren Bindungsabstand repräsentiert, die Ladungssummen der Pb-Ionen nahezu ideal erreicht

Tabelle 3. (Fortsetzung)

| | Zn(1) | Zn(2) | S | Si(1) | Si(2) | Si(3) | Σv | $\Sigma v'$ |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------|-------------|
| O(1) | — | — | 1,55(9) | — | — | — | 2,04(12) | 2,02(12) |
| O(2) | — | 0,45(3) | — | — | 0,96(5) | — | 2,01(9) | 2,01(10) |
| O(3) | — | — | — | — | — | 1,03(5) | 1,89(7) | 1,94(9) |
| O(4) | — | — | 1,43(8) | — | — | — | 2,01(11) | 1,99(11) |
| O(5) | — | — | 1,47(8) | — | — | — | 2,08(11) | 2,06(11) |
| O(6) | — | — | 1,55(9) | — | — | — | 1,90(12) | 1,92(13) |
| O(7) | — | 0,54(4) | — | — | 1,09(6) | — | 1,90(12) | 1,91(13) |
| O(8) | — | 0,46(3) | — | 1,00(5) | — | — | 2,00(10) | 2,02(11) |
| O(9) | 0,48(4) | — | — | 1,05(6) | — | — | 1,93(12) | 1,95(13) |
| O(10) | — | 0,54(4) | — | — | 1,01(6) | — | 1,95(12) | 1,93(12) |
| O(11) | 0,56(4) | — | — | 1,00(6) | — | — | 2,00(12) | 2,04(13) |
| O(12) | — | — | — | — | — | 1,03(6) | 1,98(9) | 1,94(9) |
| O(13) | 0,41(3) | — | — | — | — | 0,98(5) | 2,00(10) | 2,00(11) |
| O(14) | 0,52(4) | — | — | 0,95(5) | — | — | 2,12(10) | 2,09(10) |
| O(15) | — | — | — | — | 0,93(5) | 0,95(5) | 2,22(13) | 2,21(13) |
| r'_1 | 1,743 | 1,750 | 1,629 | 1,640 | 1,633 | 1,643 | | |
| r_1 | 1,746 | 1,746 | 1,622 | 1,622 | 1,622 | 1,622 | | |
| N | 6,05 | 6,05 | 4,29 | 4,29 | 4,29 | 4,29 | | |

Bindungsstärken v berechnet nach $v = (r/r_1)^{-N}$ mit Ersatz von r_1 durch r'_1 , wobei für die einzelnen Parameter gilt:

r gemessener Bindungsabstand in Å,

r_1 Werte nach Brown und Kang Kun Wu (1976),

N Werte nach Brown und Kang Kun Wu (1976),

r'_1 modifizierter Wert für die idealen Ladungssummen der Kationen.

Die Zahlen in Klammern geben die Differenzen der Bindungsstärken bei Berücksichtigung der Standardabweichungen der Bindungsabstände an. Bei den Blei-Atomen wurden jeweils in der linken Spalte die Bindungsstärken für Pb–O-Abstände $r < 3,45$ Å, in der rechten Spalte die Bindungsstärken für Pb–O-Abstände $r < 3,95$ Å berechnet. Σv und $\Sigma v'$ sind die entsprechenden Summen der Bindungsstärken. Die Hochzahlen geben die Koordinationszahlen der Pb-Atome an

werden. Unter diesen Voraussetzungen sind die Koordinationszahlen für Pb(1), KZ = 12, für Pb(2) und Pb(3) KZ = 10 sowie für Pb(4), KZ = 11. Eine Ladungsbilanz unter Einbeziehung aller Pb–O-Abstände $r \leq 3,45 \text{ \AA}$ ergab für nur leicht modifizierte r_1 -Werte ebenfalls ein befriedigendes Ergebnis (mittlerer Fehler $\sigma = 0,09$) (Tabelle 3). Die Koordinationszahlen sind dann für Pb(1) und Pb(2) KZ = 9 und für Pb(3) und Pb(4) KZ = 8 (Abb. 1).

Eine Lösung der Problematik der Koordinationszahlen mit Hilfe der Ladungsbilanz ist in diesem Fall nicht möglich, denn zum einen ergeben Pb–O-Abstände mit $r \geq 3,45 \text{ \AA}$ Bindungsstärken mit $v \leq 0,05$ Ladungseinheiten (das ist weniger, als die schwächsten nachweisbaren Wasserstoffbrückenbindungen besitzen) und zum anderen geht die Beziehung $v = (r/r_1)^{-N}$, auf der die Methode von Brown und Kang Kun Wu, beruht, mit zunehmendem r nur sehr langsam gegen Null.

Die stark deformierten Koordinationspolyeder der Pb^{2+} -Ionen können, wie schon erwähnt, kaum auf regelmäßige Polyeder zurückgeführt werden. Die Verknüpfung der Koordinationspolyeder der Pb-Ionen untereinander ist deshalb kompliziert und wenig übersichtlich. Sie erfolgt vorwiegend über Polyederkanten und ist so weitgehend, daß ein Gerüst der Kationen-Koordinationspolyeder (Keller, 1972) entsteht. In dieses Gerüst sind die SO_4 -Tetraeder getrennt von den Schichtpaketen aus SiO_4 - und ZnO_4 -Tetraedern eingelagert.

Aufgrund der Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung lautet die kristallchemisch sinnvolle Schreibweise der Formel des Queitits:



Unser Dank gilt Herrn C. S. Queit, Tsumeb, für die Überlassung von geeignetem Untersuchungsmaterial und Herrn S. Merlino, Pisa, für wertvolle Diskussionsbeiträge.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat für diese Untersuchungen Sachmittel zur Verfügung gestellt.

Literatur

- Bachmann, H. G., Zemann, J.: Acta Crystallogr. **14**, 747–753 (1961)
 Baur, W. H.: Amer. Mineral. **63**, 311–315 (1978)
 Beran, A., Bittner, H.: Tschermarks mineral. petrogr. Mitt. **21**, 22–19 (1974)
 Boucher, M. L., Peacor, D. R.: Z. Kristallogr. **126**, 98–111 (1968)
 Brown, I. D., Kang Kun Wu: Acta Crystallogr. **B32**, 1957–1959 (1976)
 Cannillo, E., Dal Negro, A., Rossi, G.: Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrogr. **26**, 53–62 (1970)
 Cannillo, E., Dal Negro, A., Rossi, G.: Amer. Mineral. **58**, 466–470 (1973)
 Cromer, D. T., Waber, J. T.: International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Seite 771 ff., Birmingham: The Kynoch Press 1974
 Dickens, B.: J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 1495–1501 (1965)
 Dollase, W. E.: Amer. Mineral. **56**, 447–464 (1971)
 Donaldson, D. M., Barnes, W. H.: Amer. Mineral. **40**, 580–596 (1955)

- Dunitz, J. D., Orgel, L. E.: Stereochemistry of solids. In: J. J. Emeleus and A. G. Sharpe (Eds.): Advances in inorganic chemistry and radiochemistry, Vol. 2. New York: Academic Press 1960
- Gabrielson, O.: Arkiv Mineral. Geol. **3**, 141–151 (1962)
- Guissepetti, G., Rossi, G., Tadini, C.: Amer. Mineral. **56**, 1174–1179 (1971)
- Kay, I.: Acta Crystallogr. **14**, 80–81 (1961)
- Keller, P.: N. Jahrb. Miner. Abhandl. **117**, 217–252 (1972)
- Keller, P., Dunn, P. J., Hess, H.: N. Jahrb. Mineral. Monatsh. 203–209 (1979)
- Leciejewicz, J.: Acta Crystallogr. **14**, 1304–1305 (1961)
- Lousnathan, S. J.: Z. Kristallogr. **130**, 427–437 (1969)
- Merlino, S.: private Mitteilung (1978)
- Prewitt, C. T., Kirchner, E., Preisinger, A.: Z. Kristallogr. **124**, 115–130 (1967)
- Ribbe, P. H.: Mineralogical Society of America. Short Course Notes **2**, 1–52 (1975)