

Die Kristallstruktur von Linarit, $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$

VON H.-G. BACHMANN UND J. ZEMANN

Mineralogisch-kristallographisches Institut der Universität Göttingen, Lotzestr. 16–18, Deutschland

(Eingegangen am 27. Juni 1960)

Linarite, $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$, crystallizes monoclinic in space-group $P2_1/m$ with the unit-cell dimensions

$$a = 9.81, b = 5.65, c = 4.70 \text{ \AA}, \beta = 104.7^\circ; Z = 2.$$

The structure has been determined and carefully refined by two-dimensional Fourier methods. The R values (observed reflexions only) with the final parameters are: $R_{[001]} = 0.074$, $R_{[010]} = 0.088$.

Cu is surrounded by four OH groups which form a square coordination. $\text{Cu}(\text{OH})_4$ -squares share edges to form $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -chains in direction of the b axis. Two further oxygens complete the squares to strongly distorted octahedrons. Pb has been found to have a threefold pyramidal coordination ($\text{Pb}-\text{OH} = 2.38 \text{ \AA}$, $\text{Pb}-\text{O} = 2.44 \text{ \AA}$ twice), larger $\text{Pb}-\text{O}$ distances measure 2.82, 2.97, 3.00 \AA , etc.

Im Rahmen von Arbeiten über die Kristallchemie von zweiwertigem Kupfer in diesem Institut (vgl. Mazzi, 1955; Gattow, 1958; Gattow & Zemmann, 1958) interessierte der Feinbau des monoklinen Minerals Linarit, $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$. Vor allem war zu klären, ob an der zu erwartenden planaren 4-Koordination um Kupfer nur die OH-Gruppen oder auch die Sauerstoffe der Sulfatgruppe teilnehmen und wie diese planare Koordination weiter ergänzt wird. Im Verlauf der Arbeit stellte sich heraus, dass die Lösung der Kristallstruktur neben der Beantwortung dieser Fragen auch einen uns wichtig erscheinenden Beitrag zur Kristallchemie des Bleis brachte.

Gitterkonstanten und Raumgruppe

Als Arbeitsmaterial stand uns eine Linaritstufe aus Caldbeck, Cumberland (England) zur Verfügung. Precessionaufnahmen um $[001]$ und Weissenberg-Aufnahmen um $[010]$ (jeweils Äquator und zwei Schichtlinien) bestätigten die röntgenkristallographischen Angaben von Berry (1951). Wir schlossen uns der Aufstellung von Goldschmidt (1918) an und erhielten für diese folgende Gitterkonstanten:

$$a = 9.81, b = 5.65, c = 4.70 \text{ \AA}; \beta = 104.7^\circ.$$

Als einzige Auslöschung wurde gefunden, dass die $0k0$ -Reflexe nur mit $k=2n$ auftraten — damit ergeben sich als charakteristische Raumgruppen $P2_1/m$ und $P2_1$. Da die bisherigen morphologischen Bearbeitungen dieses Minerals keine Hinweise auf das Fehlen des Symmetriezentrums gaben (*Dana's System of Mineralogy*, 1951) und in der Raumgruppe $P2_1/m$ eine sehr gut belegte Struktur gefunden wurde, sehen wir innerhalb der Genauigkeit unserer Parameterbestimmung $P2_1/m$ für die wahre Raumgruppe an.

Strukturbestimmung

Die Atomkoordinaten wurden mit zweidimensionalen Fouriermethoden parallel $[001]$ und $[010]$ bestimmt.

Die $hk0$ -Daten wurden an einem senkrecht zu $[001]$ geschliffenen Plättchen mit Ag-Strahlung auf der Precession-Kamera gesammelt. Es wurden Serien mit multiplen Belichtungszeiten (max. 48 Std.) aufgenommen und die Intensitäten (mit Ausnahme der schwächsten Reflexe) photometriert; in den Berechnungen wurden die Reflexe bis $\sin \theta/\lambda = 0.75 \text{ \AA}^{-1}$ berücksichtigt. Absorptionseffekte sind in dieser Zone auszuschliessen.

Die vollkommene Spaltbarkeit parallel (100) und eine unvollkommene parallel $(\bar{1}01)$ machte sowohl das Schleifen eines Plättchens parallel (010) als auch eines Zylinders mit der Achse $[010]$ unmöglich. Die Daten wurden deshalb von einem Spaltpräparat mit rechteckigem Querschnitt und max. 0.05 mm Durchmesser auf der integrierenden Weissenberg-Kamera mit Mo-Strahlung (Zr-Folie) gesammelt; es wurde analog wie in der $[001]$ -Zone verfahren, jedoch wurden in dieser Projektion die Reflexe bis $\sin \theta/\lambda = 1.20 \text{ \AA}^{-1}$ berücksichtigt. Da für das Präparat $\mu r \approx 1.0$ ist, so ergibt die Abweichung von der Zylindergestalt zwar nicht extrem grosse, aber dennoch nicht zu vernachlässigende Absorptionseffekte, welche in einem vorgeschrittenen Stadium der Bestimmung approximativ berücksichtigt wurden.

Patterson-Projektionen parallel $[001]$ und $[010]$ ergaben sofort, dass die Metalle auf folgenden Punktlagen in Raumgruppe $P2_1/m$ sitzen müssen: 2 Cu auf $2(a) 000 + 0\frac{1}{2}0$, 2 Pb auf $2(e) x\frac{1}{4}z$ usw. mit $x \sim \frac{1}{3}$ und $z \sim 0$. Die Auflösung der $[001]$ -Projektion bereitete keine Schwierigkeiten und die Verfeinerung verlief normal. In der $[010]$ -Projektion bereitete die quasispezielle Lage der Pb-Atome am Beginn einige Schwierigkeiten, da dadurch die Vorzeichen der Reflexe der Klasse $h = 3n \pm 1$ stark von den Abweichungen der Pb-Parameter von diesen speziellen Werten, aber auch beträchtlich von der Lage der Sulfatgruppe beeinflusst werden; nach ihrer Überwindung verfeinerte jedoch die Projektion rasch auf $R = 0.12$. In diesem Stadium zeigte die Fourierprojektion

(und natürlich besonders deutlich eine $F_o - F_c$ -Projektion), dass die Pb-Maxima ungefähr in Richtung c^* schwach ausgelängt waren; die Cu-Atome zeigen die Erscheinung nur sehr undeutlich und nicht sicher reell, die leichteren Atome überhaupt nicht. Das Ausmass dieser Erscheinung kann einer vorläufigen Notiz (Bachmann & Zemmann, 1960) entnommen werden, in welcher das Bild der [010]-Fourierprojektion etwa bei diesem Verfeinerungsgrad wiedergegeben ist. Wir haben allen Grund anzunehmen, dass es sich nicht um eine asymmetrische Schwingung von Blei oder um eine Symmetrieverminderung (die nach Raumgruppe Pm gehen müsste!) handelt, sondern um einen Absorptionseffekt.

Zur empirischen Korrektur der Absorption wurde wie folgt verfahren: Für die ausnahmslos starken Reflexe der Gruppen $00l$, $30l$, $60l$ etc., sowie $\bar{3}0l$, $\bar{6}0l$ etc. wurden die Werte $\ln F_o/F_c$ in Abhängigkeit von $\sin^2 \theta/\lambda^2$ aufgetragen. Neben einer Bestätigung des isotropen Temperaturfaktors, der für alle Reflexgruppen bei diesem 'selektiven' Wilson-Plot identisch war, ermittelte sich für jede Gruppe ein individueller Angleichungsfaktor: $A_{h=0}$, $A_{\pm h=3}$, $A_{\pm h=6}$ etc. Diese Angleichungsfaktoren verringerten sich mit wachsenden $\pm h=3n$ -Indices, d.h. mit steigendem h -Index waren die F_o -Werte systematisch zu hoch; es galt mit Hilfe der Angleichungsfaktoren die F_o -Werte zu erniedrigen. Um die Korrektur auf alle Reflexe auszudehnen, wurden die Werte $\ln A_{h=0}$, $\ln A_{\pm h=3}$, $\ln A_{\pm h=6}$, etc. in Abhängigkeit von h aufgetragen. Die resultierende Kurve erlaubte eine graphische Interpolation der Angleichungsfaktoren auch für die Gruppen der schwächeren Reflexe ($\pm h=3n \pm 1$) $0l$. Diese empirische Absorptionskorrektur unterscheidet sich von der für ein zylindrisches Präparat lediglich dadurch, dass die Kurven gleicher Absorption im reziproken Gitter nicht kreisförmig, sondern elliptisch verzerrt um den Ursprung verlaufen. In diesem speziellen Fall ist die Richtung der elliptischen Verzerrung die c^* -Achse. Multiplikation der ursprünglichen F_o -Werte mit den Angleichungsfaktoren: $A_{h=0}$, $A_{h=\pm 1}$, ..., $A_{h=\pm 22}$ erniedrigte den R -Wert für die beobachteten Reflexe um ca. 4%.

Die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung wurde mit folgenden R -Werten abgeschlossen: $R_{[001]} = 0,074$, $R_{[010]} = 0,088$; setzt man für die nicht beobachteten Reflexe den wahrscheinlichen Wert (Hamilton, 1955) ein, so erhält man: $R'_{[001]} = 0,092$, $R'_{[010]} = 0,114$.

Fig. 1 zeigt die Fourierprojektionen parallel [001] und [010]. Neben den schweren Atomen und Schwefel sind die Sauerstoffe und OH-Gruppen eindeutig zu lokalisieren.† Die Elektronendichte an den O-Maxima erreicht die vierfache Höhe der Unruhe des Untergrundes. Tabelle 1 bringt die endgültigen Parameter, Tabelle 1 bringt die endgültigen Parameter,

† Bei Nichtberücksichtigung der OH-Gruppen in der Strukturfaktorberechnung erhöhten sich die R -Werte für die $hk0$ - und die $h0l$ -Reflexe um 2,5%. Ein Vertausch der y -Parameter der (OH)(1)- und (OH)(2)-Gruppen liess den R -Wert für die $hk0$ -Reflexe um 4% ansteigen.

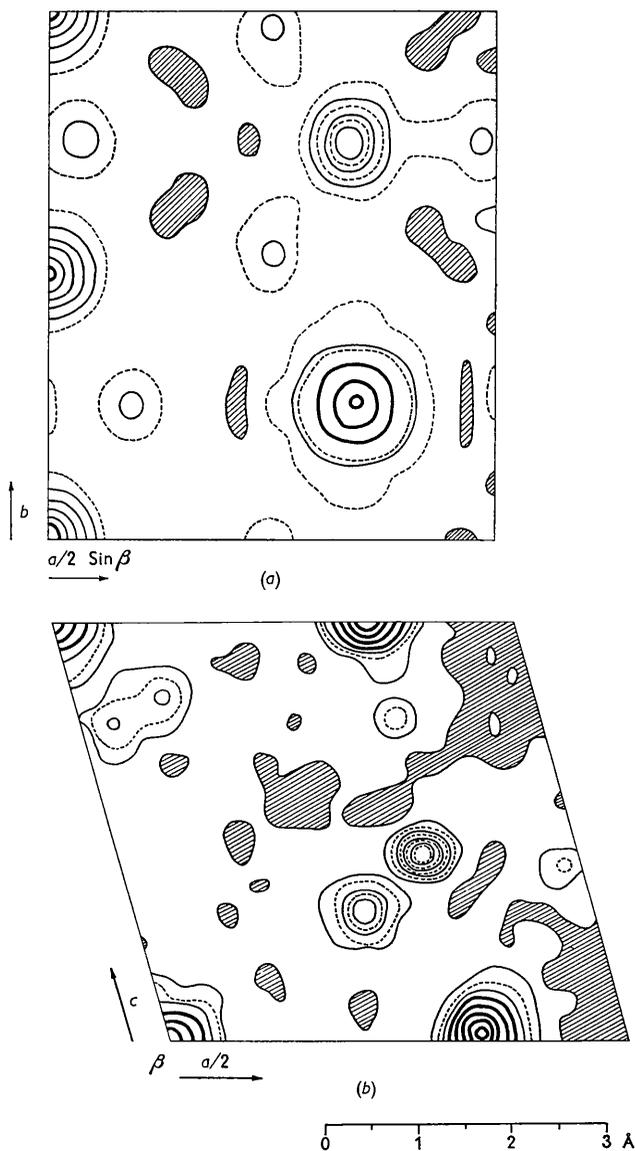


Fig. 1. Fourier-Projektion (a) nach [001] und (b) nach [010]. Die Höhenschichtlinien sind für 5, 15, 25 etc. e.Å^{-2} gestrichelt, für 10, 20, 30 etc. e.Å^{-2} schwach ausgezogen und für 50, 100, 150 etc. e.Å^{-2} stark ausgezogen. Negative Gebiete sind schraffiert dargestellt. $F(000)$ wurde theoretisch eingeführt. Konvergenzfaktoren für die F_o betragen in (a) $\exp[-3,0(\sin \theta/\lambda)^2]$, in (b) $\exp[-1,0(\sin \theta/\lambda)^2]$.

Tabelle 1. Parameter

Atomart	Punktlage	Parameter		
		x	y	z
Pb	2(e)	0,3432 ₅	$\frac{1}{2}$	0,015 ₀
Cu	2(a)	0	0	0
S	2(e)	0,666	$\frac{1}{2}$	0,550
O(1)	2(e)	0,522	$\frac{1}{2}$	0,590
O(2)	2(e)	0,658	$\frac{1}{2}$	0,235
O(3)	4(f)	0,252	0,540	0,305
OH(1)	2(e)	0,966	$\frac{1}{2}$	0,253
OH(2)	2(e)	0,094	$\frac{1}{2}$	0,822

Tabelle 2. Vergleich zwischen F_c und F_o der $hk0$ -Reflexe

Die mit * versehenen Reflexe sind extinktionsgeschädigt; die Werte wurden den F_c angeglichen, ebenso der Reflex 060, der wegen seiner Lage auf einem Laue-Streifen nur ungenau photometriert werden konnte. Die F_c -Werte enthalten für alle Atome einen isotropen Temperaturfaktor mit $B=0,80$.

$hk0$	F_o	F_c	$hk0$	F_o	F_c	$hk0$	F_o	F_c	$hk0$	F_o	F_c
1,1	90,5	-80,5	10,2	68,1	82,3	6,4	106,5	107,8	3,6	48,8	-57,5
2,1	92,0	82,6	11,2	17,9	12,0	7,4	42,9	-49,9	4,6	66,7	68,1
3,1	22,8	-27,2	12,2	36,2	-30,2	8,4	17,0	17,9	5,6	48,4	39,6
4,1	66,7	-64,6	13,2	70,1	68,7	9,4	78,1	82,5	6,6	52,5	-49,6
5,1	100,9	97,0	1,3	76,5	80,7	10,4	36,2	-44,4	7,6	70,6	69,7
6,1	28,5	-29,2	2,3	67,1	-68,4	11,4	(11,2)	20,4	8,6	33,4	18,9
7,1	24,9	-23,3	3,3	(7,1)	7,0	12,4	65,3	58,3	9,6	46,0	-36,2
8,1	67,0	72,6	4,3	62,3	54,2	13,4	38,6	-36,5	10,6	56,1	56,1
9,1	21,0	-25,0	5,3	66,6	-70,1	1,5	46,8	-44,3	11,6	(17,6)	6,7
10,1	20,5	-17,5	6,3	32,8	25,4	2,5	54,8	54,1	1,7	39,1	43,8
11,1	52,4	54,3	7,3	(8,7)	14,2	3,5	15,7	-21,4	2,7	32,7	-40,0
12,1	39,5	-40,1	8,3	61,8	-64,3	4,5	43,2	-42,0	3,7	(10,9)	4,4
13,1	(11,3)	-2,7	9,3	29,7	29,9	5,5	69,5	68,8	4,7	30,3	30,9
0,2	124,7*	-128,0	10,3	(10,2)	15,0	6,5	19,1	-21,8	5,7	37,2	-39,4
1,2	121,4*	123,8	11,3	54,4	-54,0	7,5	23,9	-23,9	6,7	(11,6)	15,1
2,2	68,7	63,7	12,3	40,6	36,7	8,5	55,3	52,4	7,7	(11,8)	9,0
3,2	99,9	-94,3	13,3	(11,8)	6,6	9,5	15,4	-15,5	8,7	38,6	-37,6
4,2	130,0	136,9	0,4	164,6*	171,9	10,5	16,1	-13,3	0,8	65,9	74,1
5,2	80,9	74,9	1,4	24,5	-24,5	11,5	36,3	36,5	1,8	(11,8)	-15,9
6,2	86,5	-85,8	2,4	(8,0)	-6,2	12,5	33,9	-28,9	2,8	(11,8)	-2,6
7,2	104,5	117,6	3,4	126,9	134,7	0,6	68,9*	-72,3	3,8	62,5	65,0
8,2	48,6	40,6	4,4	37,2	-31,7	1,6	60,4	62,6	4,8	(12,0)	-23,6
9,2	51,1	-55,2	5,4	(8,7)	-4,2	2,6	47,3	44,6	5,8	(12,3)	-3,4

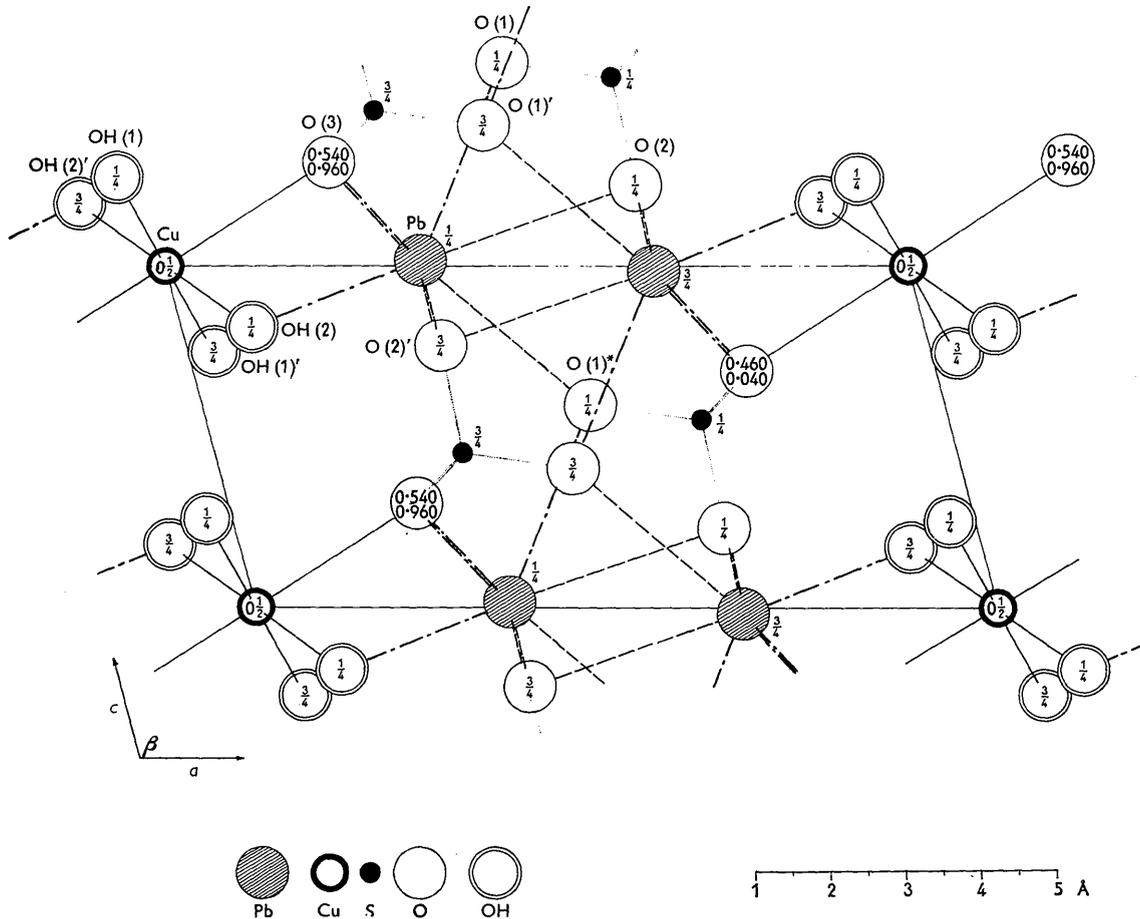


Fig. 2. Projektion der Atomschwerpunkte nach [010]. Die verzerrt oktaedrische Koordination um das Cu-Atom ist stark ausgezogen, die pyramidale 4-Koordination um das Pb-Atom stark gestrichelt, die Verbindungen des Pb zu entfernteren Sauerstoffen sind schwach gestrichelt und die Sulfatgruppen schwach punktiert dargestellt. Die Abstände zwischen beschrifteten Atomen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 3. Vergleich zwischen F_c und F_o der $h0l$ -Reflexe

Die mit * versehenen Reflexe sind extinktionsgeschädigt; die Werte wurden den F_c angeglichen. Alle F_o -Werte wurden mit einer empirischen Absorptionskorrektur multipliziert (siehe Text). Die F_c -Werte enthalten isotrope Temperaturfaktoren mit $B_{\text{Cu}}=0,90$, $B_{\text{OH}(1)}=0,60$, $B_{\text{OH}(2)}=0,70$ und $B=0,80$ für alle anderen Atome

$h0l$	F_o	F_c									
0,1	159,9*	155,5	7,2	47,7	-47,4	19,1	15,1	-16,0	7,9	(14,8)	2,4
0,2	136,9	138,8	7,3	53,5	-56,5	20,0	15,0	21,1	8,1	17,4	19,0
0,3	120,9	125,0	7,4	20,1	-25,0	20,1	14,8	19,2	8,2	19,2	15,1
0,4	109,4	114,8	7,5	36,4	-38,9	21,0	12,9	14,6	8,3	(9,0)	-1,1
0,5	92,7	82,1	7,6	(14,3)	-24,2	22,0	13,3	-14,7	8,4	(9,7)	-1,2
0,6	55,8	56,9	7,7	25,7	-25,2	1,1	33,5	27,3	8,5	27,7	-28,1
0,7	55,8	52,9	8,0	36,2	31,4	1,2	63,6	-55,6	8,6	(11,6)	-3,1
0,8	30,4	27,5	8,1	33,7	32,8	1,3	23,5	18,3	8,7	(12,8)	-13,5
0,9	29,5	25,9	8,2	(10,1)	13,0	1,4	14,9	15,6	8,8	(13,8)	-15,6
1,0	—	-39,9	8,3	48,2	52,5	1,5	19,6	17,1	8,9	(14,5)	-16,5
1,1	26,3	-20,9	8,4	20,7	26,0	1,6	(12,2)	5,8	9,1	89,2	96,4
1,2	31,8	-29,7	8,5	34,6	35,0	1,7	25,2	21,3	9,2	98,0	98,0
1,3	56,4	-51,9	8,6	24,3	23,5	1,8	(15,0)	16,7	9,3	87,1	88,8
1,4	32,2	-39,6	8,7	25,6	23,9	1,9	(15,9)	8,3	9,4	89,5	92,4
1,5	38,4	-46,1	9,0	103,2	105,9	2,1	30,7	-17,4	9,5	76,2	72,4
1,6	(13,2)	-16,7	9,1	71,7	66,0	2,2	10,6	-9,9	9,6	57,4	58,6
1,7	30,4	-38,0	9,2	80,2	78,3	2,3	55,1	-50,5	9,7	51,2	59,5
1,8	(15,9)	-19,6	9,3	45,9	42,5	2,4	20,8	-21,0	9,8	37,0	40,6
1,9	(16,7)	-17,5	9,4	42,9	43,9	2,5	29,3	-28,3	9,9	32,1	29,0
2,0	20,0	-18,5	9,5	34,9	35,9	2,6	24,1	-27,9	10,1	40,1	-36,2
2,1	35,8	31,7	10,0	60,6	-58,1	2,7	30,7	-36,6	10,2	42,1	-33,5
2,2	22,0	14,5	10,1	34,2	-31,8	2,8	(14,8)	-16,5	10,3	29,3	-28,2
2,3	29,3	28,0	10,2	31,8	-37,0	2,9	(15,8)	-20,5	10,4	40,7	-40,5
2,4	(10,3)	5,8	10,3	41,6	-46,9	3,1	127,1	126,7	10,5	(10,8)	-10,0
2,5	37,9	38,3	10,4	25,2	-32,4	3,2	166,8	154,5	10,6	(11,7)	-14,9
2,6	(13,3)	11,8	10,5	22,8	-22,0	3,3	135,0	141,1	10,7	(12,6)	-2,5
2,7	27,6	25,2	11,0	25,5	26,7	3,4	117,2	119,9	10,8	(13,3)	-5,2
2,8	27,1	24,1	11,1	41,5	44,2	3,5	83,7	88,3	10,9	(13,7)	-3,5
2,9	(16,6)	13,3	11,2	20,0	24,8	3,6	63,4	68,4	11,1	17,6	23,2
3,0	220,3*	213,3	11,3	28,2	33,6	3,7	49,3	50,2	11,2	15,4	20,2
3,1	191,8*	184,5	11,4	31,2	29,0	3,8	36,1	37,1	11,3	(9,8)	9,8
3,2	133,2*	129,4	11,5	29,8	31,4	3,9	35,5	35,9	11,4	(10,2)	-0,2
3,3	87,4	86,3	12,0	75,6	75,5	4,1	64,1	-59,6	11,5	(10,9)	-4,6
3,4	97,3	104,7	12,1	48,1	48,3	4,2	61,2	-45,1	11,6	(11,6)	10,5
3,5	63,8	62,7	12,2	44,1	43,6	4,3	38,7	29,9	11,7	(12,4)	-17,2
3,6	39,6	41,2	12,3	23,9	30,0	4,4	15,6	-10,3	11,8	(13,0)	-8,5
3,7	43,7	40,4	12,4	27,7	23,1	4,5	(10,4)	-2,2	11,9	(13,3)	-10,2
3,8	25,9	25,9	12,5	16,7	17,7	4,6	(11,8)	-5,3	12,1	54,4	50,1
3,9	27,8	19,9	13,0	43,9	-45,2	4,7	21,1	17,8	12,2	75,7	70,5
4,0	38,2	-27,2	13,1	31,9	-34,4	4,8	(14,6)	5,9	12,3	65,9	66,2
4,1	45,6	-34,4	13,2	17,3	-20,0	4,9	(15,5)	7,4	12,4	72,2	72,5
4,2	53,4	-46,6	13,3	23,7	-31,0	5,1	33,5	32,6	12,5	57,1	54,8
4,3	40,2	-41,7	13,4	20,2	-26,7	5,2	23,3	-13,6	12,6	49,1	51,4
4,4	33,1	-41,0	13,5	20,8	-20,2	5,3	21,1	-24,7	12,7	40,6	50,2
4,5	40,9	-48,4	14,0	18,9	17,4	5,4	(9,3)	0,3	12,8	23,4	27,0
4,6	(13,7)	-25,1	14,1	31,0	38,1	5,5	36,1	-37,9	12,9	28,9	32,2
4,7	30,3	-28,5	14,2	22,1	28,8	5,6	(11,8)	-19,6	13,1	29,3	-28,0
4,8	(16,2)	-17,0	14,3	23,6	33,0	5,7	26,2	-27,6	13,2	45,1	-44,3
5,0	(7,2)	-5,6	14,4	18,8	18,4	5,8	(14,4)	-11,2	13,3	20,9	-21,3
5,1	23,1	22,3	14,5	20,1	26,6	5,9	(15,2)	-21,8	13,4	31,9	-33,2
5,2	25,7	27,4	15,0	41,7	40,8	6,1	111,4	107,0	13,5	18,4	-15,2
5,3	46,2	48,2	15,1	27,8	27,6	6,2	162,7	158,1	13,6	19,5	-20,3
5,4	19,1	19,7	15,2	26,6	29,8	6,3	115,8	108,5	13,7	(11,9)	-8,3
5,5	33,1	32,4	15,3	14,6	13,1	6,4	107,3	109,9	13,8	(12,2)	-7,8
5,6	23,8	23,3	15,4	17,7	16,2	6,5	85,6	88,8	13,9	(12,2)	-8,9
5,7	25,8	23,3	16,0	30,3	-32,4	6,6	56,0	58,0	14,1	21,1	26,6
5,8	27,1	21,6	16,1	23,9	-24,1	6,7	58,8	60,7	14,2	20,9	29,6
6,0	137,3	138,5	16,2	18,3	-20,2	6,8	39,3	43,4	14,3	(10,2)	6,6
6,1	103,1	110,5	16,3	14,2	-23,5	6,9	36,8	35,9	14,4	(10,5)	15,7
6,2	112,8*	110,5	17,0	16,5	21,0	7,1	49,7	-41,4	14,5	(10,8)	5,9
6,3	71,3	68,1	17,1	17,7	20,5	7,2	48,5	-34,5	14,6	(11,3)	7,4
6,4	64,7	67,9	17,2	21,0	25,6	7,3	13,9	9,2	14,7	(11,7)	-9,7
6,5	56,8	57,2	17,3	23,8	29,0	7,4	46,0	-43,3	14,8	(11,9)	-0,9
6,6	22,6	25,6	18,0	24,5	18,7	7,5	(10,6)	-12,9	14,9	(11,7)	-2,2
6,7	25,8	21,4	18,1	13,0	14,1	7,6	(11,7)	-3,6	15,1	29,9	27,6
7,0	71,5	-61,3	18,2	13,0	15,5	7,7	(12,9)	2,7	15,2	49,0	50,7
7,1	37,0	-29,8	19,0	15,8	-19,4	7,8	(14,0)	3,3	15,3	45,7	49,7

Tabelle 3 (Fortsetzung)

hOl	F_o	F_c	hOl	F_o	F_c	hOl	F_o	F_c	hOl	F_o	F_c
$\overline{15,4}$	40,0	41,9	$\overline{17,1}$	23,0	30,1	$\overline{18,7}$	22,3	25,3	$\overline{20,5}$	(8,8)	7,8
$\overline{15,5}$	41,0	43,2	$\overline{17,2}$	18,9	22,8	$\overline{18,8}$	19,1	22,5	$\overline{20,6}$	(8,7)	14,2
$\overline{15,6}$	32,3	38,4	$\overline{17,3}$	(10,2)	13,0	$\overline{18,9}$	17,8	23,0	$\overline{20,7}$	(8,3)	3,8
$\overline{15,7}$	29,7	33,4	$\overline{17,4}$	(10,3)	16,4	$\overline{19,1}$	19,7	-16,4	$\overline{21,1}$	16,7	12,7
$\overline{15,8}$	23,6	26,6	$\overline{17,5}$	(10,4)	8,7	$\overline{19,2}$	21,4	-18,2	$\overline{21,2}$	23,5	15,2
$\overline{15,9}$	22,0	29,6	$\overline{17,6}$	(10,5)	7,7	$\overline{19,3}$	15,1	-13,8	$\overline{21,3}$	19,3	12,0
$\overline{16,1}$	28,5	-24,0	$\overline{17,7}$	(10,5)	0,7	$\overline{19,4}$	21,4	-28,2	$\overline{21,4}$	21,3	19,4
$\overline{16,2}$	28,5	-29,7	$\overline{17,8}$	(10,3)	5,4	$\overline{19,5}$	(9,5)	-11,8	$\overline{21,5}$	18,9	21,1
$\overline{16,3}$	16,5	-16,7	$\overline{17,9}$	(9,7)	-2,6	$\overline{19,6}$	(9,4)	-11,2	$\overline{21,6}$	15,8	14,6
$\overline{16,4}$	21,5	-27,8	$\overline{18,1}$	18,4	21,5	$\overline{19,7}$	(9,2)	-10,5	$\overline{21,7}$	15,1	19,3
$\overline{16,5}$	24,2	-21,9	$\overline{18,2}$	30,4	34,5	$\overline{20,1}$	18,4	24,4	$\overline{22,1}$	(7,2)	-7,8
$\overline{16,6}$	21,7	-15,5	$\overline{18,3}$	20,5	22,6	$\overline{20,2}$	16,5	16,9	$\overline{22,2}$	15,1	-13,4
$\overline{16,7}$	(10,9)	-8,1	$\overline{18,4}$	25,9	28,8	$\overline{20,3}$	(8,9)	12,3	$\overline{22,3}$	18,3	-14,1
$\overline{16,8}$	(10,8)	-12,4	$\overline{18,5}$	26,1	29,4	$\overline{20,4}$	(8,9)	17,0	$\overline{22,4}$	16,1	-15,6
$\overline{16,9}$	(10,4)	-5,5	$\overline{18,6}$	29,0	25,9						

Tabellen 2 und 3 den Vergleich zwischen F_o und F_c . Die F -Werte beziehen sich auf $\text{Pb}_2\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_4$. Die eingeklammerten F_o -Werte wurden nicht beobachtet; an ihrer Stelle sind die nach Hamilton (1955) berechneten, wahrscheinlichen Werte aufgeführt. Die F_c -Werte wurden mit folgenden Streukurven berechnet: Pb^{2+} nach Pauling & Sherman (1932), Cu^{1+} nach Berghuis *et al.* (1955), S^{2+} nach Viervoll & Øgrim (1949) und O^{1-} nach Berghuis *et al.* (1955). Wir schätzen die Genauigkeit der Lokalisierung des Bleis auf 0,005 Å, die der leichten Atome auf 0,05 Å; der maximale Fehler in der Lokalisierung von O und OH überschreitet unserer Ansicht nach sicher nicht 0,10 Å.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Fig. 2 zeigt die Projektion der Atomschwerpunkte parallel [010]; Tabelle 4 gibt die interatomaren Abstände und Bindungswinkel.

Tabelle 4. Interatomare Abstände und Valenzwinkel

SO ₄ -Gruppe			
	(Å)		(°)
S-O(1)	1,47	∠ O(1)-S-O(2)	108,8
S-O(2)	1,46	∠ O(1)-S-O(3)	111,4
S-O(3)	1,50 (2 ×)	∠ O(2)-S-O(3)	110,3
O(1)-O(2)	2,39	∠ O(3)-S-O(3)	108,4
O(1)-O(3)	2,45 (2 ×)		
O(2)-O(3)	2,43 (2 ×)		
O(3)-O(3)	2,37		

Koordinationspolyeder um das Cu-Atom			
	(Å)		(°)
Cu-OH(1)	1,93 (2 ×)	∠ OH(1)-Cu-OH(2)	95,2 (2 ×)
Cu-OH(2)	1,98 (2 ×)	∠ OH(1)-Cu-OH(2)'	84,9 (2 ×)
Cu-O(3)	2,53 (2 ×)	∠ OH(1)-Cu-O(3)	89,3 (2 ×)
OH(1)-OH(2)	2,64 (2 ×)	∠ OH(1)-Cu-O(3)	90,8 (2 ×)
OH(1)-OH(2)'	2,89 (2 ×)	∠ OH(2)-Cu-O(3)	79,1 (2 ×)
OH(1)-O(3)	3,16 (2 ×)	∠ OH(2)-Cu-O(3)	100,9 (2 ×)
OH(1)-O(3)	3,20 (2 ×)		
OH(2)-O(3)	2,91 (2 ×)		
OH(2)-O(3)	3,50 (2 ×)		

Kürzester Abstand zwischen OH benachbarter Cu-Koordinationspolyeder

	(Å)
OH(1)-OH(2)	2,65

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Kürzester Abstand zwischen Cu-Koordinationspolyeder und Sulfatgruppe			
	(Å)		(°)
OH(1)-O(2)	3,00		

Koordinationspolyeder um das Pb-Atom			
Pyramidale 3-Koordination			
	(Å)		(°)
Pb-OH(2)	2,38	∠ OH(2)-Pb-O(3)	105,9 (2 ×)
Pb-O(3)	2,44 (2 ×)	∠ O(3)-Pb-O(3)	95,7
OH(2)-O(3)	2,91 (2 ×)		
O(3)-O(3)	3,28		

'Pyramidale 4-Koordination' zusätzlich			
	(Å)		(°)
Pb-O(1)	2,82	∠ O(1)-Pb-O(3)	107,9 (2 ×)
O(1)-O(3)	3,11 (2 ×)		

weitere Nachbarn			
	(Å)		(°)
Pb-O(1)*	2,97		
Pb-O(2)	3,00		
Pb-O(2)'	3,06 (2 ×)		
Pb-O(1)'	3,45		

* In der Nachbarzelle.

Die Kupferatome haben eine planare 4-Koordination mit Hydroxylgruppen als nächsten Nachbarn, welche durch zwei Cu-O-Abstände von 2,53 Å formal zu einem stark verzerrten Oktaeder ergänzt wird. Die Cu(OH)₄-Quadrate sind parallel [010] über Kanten zu einer leicht gewellten Cu(OH)₂-Kette verknüpft, wobei jedes OH an zwei Kupfer gebunden ist. Die Sulfatgruppe hat Dimensionen, die gut zu den verlässlichsten Bestimmungen passen.

Wichtig scheint uns der Befund, dass die Bleiatome pyramidal von drei nächsten Nachbarn umgeben sind: Eine Hydroxylgruppe befindet sich im Abstand von 2,38 Å, zwei Sauerstoffe im Abstand von 2,44 Å. Leider gibt es bisher nur verhältnismässig wenige sauerstoffhaltige Bleiverbindungen, die so gut belegt sind, dass die Sauerstoffe mit Sicherheit auf 0,1 Å oder genauer lokalisiert sind. In einer Reihe dieser Fälle wurde wie von uns eine asymmetrische Koordination um Blei

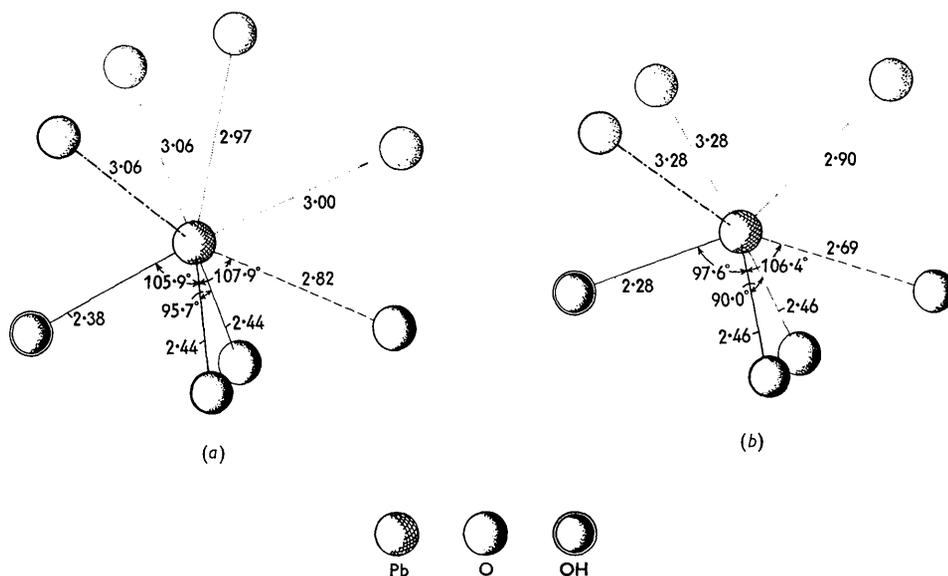


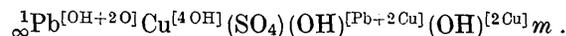
Fig. 3. Schematische Darstellung der Koordination um das Pb-Atom in (a) Linarit und (b) Pyrobelonit. Ausgezogene Verbindungslinien stellen die pyramidale 3-Koordination dar. Die gestrichelte Verbindungslinie ergänzt diese zur 'pyramidalen 4-Koordination'. Punktirt sind Verbindungen zu entfernteren Sauerstoffen, die nicht an der eigentlichen Koordination beteiligt sind.

gefunden. Von den hierher gehörigen Strukturen scheinen uns neben dem tetragonalen PbTiO_3 (Shirane, Pepinsky & Frazer, 1956) auch die Angaben für tetr. PbO (Dickinson & Friauf, 1924; Walter & Pauling, 1941; Byström, 1945), für Pb_3O_4 (Gross, 1943; Byström & Westgren, 1943) und für $\text{PbMn}(\text{VO}_4)(\text{OH})$ (Donaldson & Barnes, 1954) zuverlässig zu sein. Im tetr. PbTiO_3 ist Blei pyramidal von vier Sauerstoffen im Abstand von 2,53 Å umgeben (je vier weitere Nachbarn folgen mit den Pb-O-Abständen 2,80 und 3,20 Å). Analog sind die nächsten Pb-O-Abstände im tetr. PbO ; allerdings ist der Abstand Pb-O hier nur 2,30 Å. Im Pb_3O_4 , welches man wohl $\text{Pb}^{4+}(\text{PbO}_2)_2^{2-}$ schreiben muss, ist das formal zweiwertige Blei pyramidal von drei Sauerstoffatomen im Abstand von 2,17 bis 2,21 Å umgeben. Ebenso ergibt eine Abstandsberechnung aus den Angaben von Donaldson & Barnes (1954) für Pyrobelonit, $\text{PbMn}(\text{VO}_4)(\text{OH})$, dass das Blei in dieser gut belegten Struktur eine pyramidale 3- (bis 4-)Koordination hat: Pb-OH=2,28 Å, Pb-O=2,46 Å (2×); ein weiterer Pb-O-Abstand misst 2,69 Å, weitere Nachbarn folgen erst in einer Entfernung von 2,90 Å oder grösser. Fig. 3 zeigt die Koordinationsverhältnisse um Blei in Linarit und Pyrobelonit; man erkennt daraus sofort die grosse Ähnlichkeit in der Anordnung der nächsten Nachbarn.

Die schon früher (vgl. z. B. Byström, 1948) auf Grund einer beträchtlich schmäleren und unsichereren Grundlage erkannte Neigung von zweiwertigem Blei zu einer pyramidalen Koordination hat also mit der vorliegenden Strukturbestimmung eine weitere Stütze gefunden. Es ist zu erwarten, dass diese asymmetrische Umgebung, welche mit einer kovalenten oder z.T. kovalenten Bindung interpretiert werden muss, eine

weit verbreitete Erscheinung bei Bleiverbindungen ist und jedenfalls auch bei anderen basischen Bleisalzen erwartet werden kann. Da mit den modernen Röntgenmethoden Sauerstoff neben Blei in vielen Fällen gut und mit beträchtlicher Genauigkeit zu bestimmen ist, sind aus weiteren Strukturbestimmungen mit dieser Methode und mit Neutronenbeugung noch viele kristallchemisch interessante Beiträge zu diesem Problem zu erwarten.

Mit Betonung der stärksten Bindungen ist die kristallchemische Formel (Machatschki, 1947) von Linarit zu schreiben:



Die numerischen Rechnungen wurden zu Beginn der Untersuchung von Hand, später auf der IBM 650 durchgeführt. Die Programme der Fourier-Synthese- und Strukturfaktorberechnungen von Shiono wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. G. A. Jeffrey, Crystallography Laboratory, University of Pittsburgh, zur Verfügung gestellt, einige Zusatzprogramme wurden von Herrn Dr. W. H. Baur geschrieben. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für apparative Hilfe sehr zu Dank verpflichtet; der eine von uns (H. G. B.) ferner für ein Forschungsstipendium.

Anmerkung nach Abschluss des Manuskriptes

Die Redaktion der *Acta Crystallographica* macht uns freundlicherweise auf eine Strukturbestimmung für Linarit von T. Araki (*Memoirs of the College of Science, Univ. Kyoto*, Ser. B, Vol. 25, 1958, p. 69) aufmerksam, welche uns entgangen war. Araki hat in dieser Arbeit nach entsprechender Zelltransformation die-

selben Cu-Lagen und sehr ähnliche Pb-Lagen wie wir gefunden, ferner entspricht sein OH (2) recht gut unserem OH (1). Für den Schwefel hat er denselben y -Parameter und einen ähnlichen x -Parameter wie wir gefunden; sein z_s ist aber von unserem prinzipiell verschieden, ebenso die Lage der Sauerstoffe der Sulfatgruppe im Raum und die zweite Hydroxylgruppe. Araki's Struktur ist jedoch wesentlich schlechter belegt als unsere, wie sich aus der folgenden Gegenüberstellung von R -Werten im Cu-Bereich der Weissenbergkamera ergibt (nicht beobachtete Reflexe für beide Autoren gleich null gesetzt):

	Araki	Bachmann & Zemann
R_{hko} (ohne $h00$)	0,22 ₂	0,08 ₅
R_{hkl}	0,28 ₇	0,08 ₁

Wir sind der Ansicht, dass daraus klar hervorgeht, dass bei Araki die Übereinstimmung zwischen F_o und F_c nicht genügend gut ist, um leichte Atome neben Blei eindeutig zu lokalisieren. Von der Beweiskraft der beträchtlich besseren Belegung unserer Struktur abgesehen, ist sie auch vom kristalchemischen Gesichtspunkt aus sehr viel befriedigender als diejenige von Araki. Wir müssen folglich die in der vorliegenden Arbeit angegebene Atomanordnung als die richtige ansehen.

Acta Cryst. (1961). **14**, 753

Isomerism of Benzoquinone-Monoximes (Nitrosophenols). X. The Crystal structures of α -2-Bromo- and α -2-Chloro- p -Benzoquinone-4-Oxime Acetate*

BY E. FISCHMANN,† C. H. MACGILLAVRY AND C. ROMERS

Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Municipal University of Amsterdam, Netherlands;
Organic Chemistry Department, The University of Leiden, Netherlands

(Received 18 July 1960)

The isomorphous crystal structures of α -2-chloro- p -benzoquinone-4-oxime acetate and of the corresponding bromo-compound were determined from projections along [100] and [001] with aid of low temperature data. The unit cell dimensions of the chlorine compound at -140°C . are

$$a = 7.28, b = 19.04, c = 6.06 \text{ \AA}, \beta = 96.6^\circ, Z = 4.$$

The space group is $P2_1/a$. The halogen atoms are *syn* with respect to the oxime acetate group.

Introduction

From the products obtained upon benzylation or acetylation of 2-chloro- p -benzoquinone-4-oxime two

- ### Literatur
- BACHMANN, H.-G. & ZEMANN, J. (1960). *Naturwiss.* **47**, 177.
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
 BERRY, L. G. (1951). *Amer. Min.* **36**, 511.
 BYSTRÖM, A. & WESTGREN, A. (1943). *Ark. Kemi Min. Geol. B*, **16**, No. 14.
 BYSTRÖM, A. (1945). *Ark. Kemi Min. Geol. B*, **20**, No. 11.
 BYSTRÖM, A. (1948). *Ark. Kemi Min. Geol. A*, **25**, No. 13.
 Dana's *System of Mineralogy* (1951), 7th ed., vol. 2. New York-London: Wiley.
 DICKINSON, R. G. & FRIAUF, J. B. (1924). *J. Amer. Chem. Soc.* **46**, 2457.
 DONALDSON, D. M. & BARNES, W. H. (1954). *Amer. Min.* **39**, 416.
 GATTOW, G. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 377.
 GATTOW, G. & ZEMANN, J. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 866.
 GOLDSCHMIDT, V. (1918). *Atlas der Krystallformen*, Text Bd. 5, 158. Heidelberg: Carl Winters.
 GROSS, S. T. (1943). *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 1107.
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
 MACHATSCHKI, F. (1947). *Monath. Chem.* **77**, 333.
 MAZZI, F. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 137.
 PAULING, L. & SHERMAN, J. (1932). *Z. Kristallogr.* **81**, 1.
 SHIRANE, G., PEPINSKY, R. & FRAZER, B. C. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 131.
 VIERVOLL, H. & ØGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.
 WALTER, J. & PAULING, L. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1392.

isomers can be isolated (α and β). The discoverer of the isomeric benzoates (Bridge, 1893) believed the isomers to have different structures, the chlorine atom being *ortho* or *meta* with respect to the acylated oxime group. Kehrman (1894) put forward strong arguments against this hypothesis and expressed the view that the two forms should be *syn/anti* stereoisomeric quinone oxime derivatives:

* For the other papers of this serial consult part VIII (Romers & Fischmann, 1960).

† Present address: Philips Research Laboratories, N.V., Philips' Gloeilampenfabriek, Eindhoven, Netherlands.