

Die Kristallstruktur von Pentablei(II)-germanat-trioxid

VON KATSUO KATO

Mukizaishitsu Kenkyusho, 1-1 Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken 300-31, Japan*

(Eingegangen am 15. August 1978; angenommen am 24. Oktober 1978)

Abstract

The lead germanate Pb_5GeO_7 crystallizes in space group $Pbca$ with the unit-cell dimensions $a = 17.257$ (3), $b = 9.276$ (5), $c = 11.511$ (2) Å and $Z = 8$, $D_x = 8.00$ Mg m⁻³. The structure was determined by the X-ray method and refined to an R value of 0.072. Each Pb atom is bonded to four O atoms to form a distorted tetragonal pyramid with the Pb atom at the apex. The isolated GeO_4 groups connect the layers which comprise PbO_4 pyramids joined by common corners and/or edges. The Pb atoms are arranged in a similar way as in the orthorhombic PbO .

Kristalldaten sind: $a = 17,257$ (3), $b = 9,276$ (5), $c = 11,511$ (2) Å; $Z = 8$, $D_x = 8,00$ Mg m⁻³, $\mu(Mo K\alpha) = 92,9$ mm⁻¹. Die Gitterkonstanten wurden anhand der auf einem Einkristalldiffraktometer (Fa. Rigaku) unter Verwendung monochromatischer Mo- $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,70926$ Å) gemessenen 2θ -Winkel von 20 Reflexen nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Intensitätsmessung erfolgte mit Hilfe des gleichen Diffraktometers. Von den 2500 symmetrie-unabhängigen Reflexen im Bereich bis zu $2\theta = 55^\circ$ lieferten 1156 Reflexe messbare Intensitäten. Es wurde ausser der Lp-Korrektur noch eine Absorptionskorrektur angebracht.

Einführung

Nach dem Ergebnis der neuesten Untersuchungen über die Phasengleichgewichte im System $PbO-GeO_2$ (Hirota & Sekine, 1978) existieren im Bereich von $PbO/GeO_2 > 1$ zwei binäre Verbindungen, die in den bisher veröffentlichten Phasendiagrammen (Speranskaya, 1959; Phillips & Scroger, 1965; Gouju, Fournier & Kohlmüller, 1968) nicht auftreten. Die eine der beiden mit der Zusammensetzung $5PbO \cdot GeO_2$ (Analyse mit Mikrosonde: $PbO/GeO_2 = 4,9 \pm 0,2$) ist die blei-reichste binäre Verbindung des Systems $PbO-GeO_2$, und von dieser wurde in der vorliegenden Arbeit die Kristallstruktur röntgenographisch bestimmt.

Experimentelles

Einkristalle von Pb_5GeO_7 wurden von Herrn K. Hirota durch 130-stündiges Tempern des Ausgangsgemisches $85,7PbO + 14,3GeO_2$ in einer geschlossenen Platinkapsel bei $1003,5 \pm 1,0$ K hergestellt. Nach dem Ergebnis von später durchgeführten Untersuchungen (Hirota & Sekine, 1978) ist es besser, von dem Ansatz $5PbO + GeO_2$ auszugehen und diesen bei $1003 \sim 1008$ K ca 150 Stunden zu erhitzen. Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde ein kugelförmig geschliffener Kristall mit einem Durchmesser von 87 μ m benutzt. Aus den Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen liess sich die Raumgruppe $Pbca$ eindeutig bestimmen. Die

Strukturbestimmung und -verfeinerung

Die Interpretation der dreidimensionalen Pattersonfunktion mit Hilfe einer Minimumfunktion (Buerger, 1959) ergab die Pb- und Ge-Lagen; die O-Atome wurden anhand einer Differenz-Fouriersynthese lokalisiert. Die Verfeinerung erfolgte mit Hilfe des Programms *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) nach der Methode der kleinsten Quadrate. Es wurde die Summe von $w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 1/\sigma^2$ minimalisiert, wobei σ die Standardabweichung der beobachteten Strukturamplitude war. Die Atomformfaktoren nach Cromer & Mann (1968) wurden bezüglich der Dispersion nach Cromer & Liberman (1970) korrigiert. Die Parameteränderungen betragen im letzten Zyklus höchstens 1,2% der zugehörigen Standardabweichung. Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.† Der Koeffizient des isotropen Temperaturfaktors von O(2) nahm einen negativen Wert von $-0,11$ (45) Å² an, was jedoch wegen des geringen Betrags als bedeutungslos erachtet wird. Anisotrope Temperaturfaktoren wurden nur für die Metallatome verwendet. Die R - und R_1 -Werte $\{R = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|, R_1 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}\}$ waren 0,072 bzw. 0,061. Eine kurz vor

† Die Liste der Strukturformfaktoren und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34049: 9 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

* National Institute for Researches in Inorganic Materials.

der Konvergenz der Verfeinerung berechnete Differenz-Fouriersynthese mit $\Delta F = F(|F_o| - |F_c|)/|F_c|$ ergab Werte, die zwischen $-7,6$ und $5,3 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ schwankten. Hierbei stellen F_c und F die Strukturformfaktoren dar, die mit bzw. ohne Dispersionskorrektur berechnet wurden. Die Elektronendichte der Fouriersynthese betrug am grössten Pb-Maximum 330 und am kleinsten O-Maximum $14 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Diskussion

Fig. 1 und 2 stellen die Projektionen der Pb_5GeO_7 -Struktur parallel $[010]$ bzw. $[001]$ dar. Während das Ge-Atom von vier O-Atomen tetraedrisch umgeben ist, besitzt jedes Pb-Atom vier O-Nachbarn, die eine verzerrte, tetragonale Pyramide mit dem Pb-Atom an der Spitze bilden. Die Anordnung der Pb-Atome allein

ist, in grossen Zügen, derjenigen im orthorhombischen PbO (Leciejewicz, 1961a; Kay, 1961) ähnlich, was sich auch in den Beziehungen $a \approx 3a(\text{PbO})$, $b \approx 2b(\text{PbO})$ und $c \approx 2c(\text{PbO})$ widerspiegelt. Die O-Atome sind jedoch anders angeordnet. Im orthorhombischen und auch im tetragonalen PbO (Leciejewicz, 1961b) sind die PbO_4 -Pyramiden über gemeinsame O—O-Kanten verknüpft und bilden parallel (001) eine Schicht mit der Zusammensetzung PbO; untereinander sind die Schichten wegen des Fehlens von Metall—Sauerstoff-Bindungen nur sehr locker zusammengehalten. Die ähnlich gebauten Schichten in Pb_5GeO_7 , in denen die Verknüpfung der PbO_4 -Pyramiden jedoch zum Teil über gemeinsame Ecken erfolgt, sind dagegen über die isolierten GeO_4 -Tetraeder stark aneinander gebunden; die Kristalle von Pb_5GeO_7 zeigen dementsprechend keine ausgezeichnete Spaltbarkeit wie PbO.

Unter den Bleigermanaten ist das ferroelektrische $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ [$T_c = 450 \text{ K}$; Iwasaki, Miyazawa, Koizumi, Sugii & Niizeki (1972)] das einzige, dessen Struktur bisher eingehend untersucht wurde. Seine Struktur (Newnham, Wolfe & Darlington, 1973; Iwata, Koyano & Shibuya, 1973; Iwata, Koizumi, Koyano, Shibuya & Niizeki, 1973; Kay, Newnham & Wolfe, 1975; Iwata, 1977), die sich nach Newnham *et al.* als Zwischenform der Apatit- und der Nasonitstruktur auffassen lässt, enthält isolierte GeO_4 - und Ge_2O_7 -Gruppen. Die Pb-Atome besitzen drei oder sechs O-Nachbarn. Die Strukturen der anderen Bleigermanate sind nach der Literatur (Eulenberger, Wittmann & Nowotny, 1962; Neurgaonkar, Wolfe & Newnham, 1974; Robbins & Levin, 1965; Sugii, Iwasaki & Miyazawa, 1971) mit denen der Silicate bzw. Titanosilicate von anderen zweiwertigen Metallen verwandt. Pb_5GeO_7 , das blei-reichste Bleigermanat, hat dagegen mehr Ähnlichkeit mit der PbO-Struktur als mit den eben genannten Bleigermanaten. Die bereits erwähnte Anordnung der Pb-Atome sowie die teilweise vorhandene Kantenverknüpfung der PbO_4 -Pyramiden sind zweifellos

Tabelle 1. Atomlagen in Pb_5GeO_7

Standardabweichungen stehen in Klammern.

	x	y	z
Pb(1)	0,0709 (1)	-0,0142 (3)	0,3819 (2)
Pb(2)	0,2684 (1)	-0,0172 (3)	0,0795 (2)
Pb(3)	0,2555 (1)	0,2586 (3)	0,3415 (2)
Pb(4)	0,4220 (1)	0,2950 (2)	0,1096 (2)
Pb(5)	0,0827 (1)	0,2025 (3)	0,0810 (2)
Ge	0,4010 (3)	0,0158 (8)	0,3100 (5)
O(1)	0,315 (2)	0,026 (5)	0,382 (3)
O(2)	-0,002 (2)	0,151 (4)	0,491 (3)
O(3)	0,169 (2)	0,178 (5)	0,474 (4)
O(4)	0,443 (3)	0,194 (6)	0,289 (5)
O(5)	0,330 (2)	0,358 (4)	0,473 (3)
O(6)	0,033 (3)	0,398 (6)	0,396 (4)
O(7)	0,119 (2)	0,440 (5)	0,174 (4)

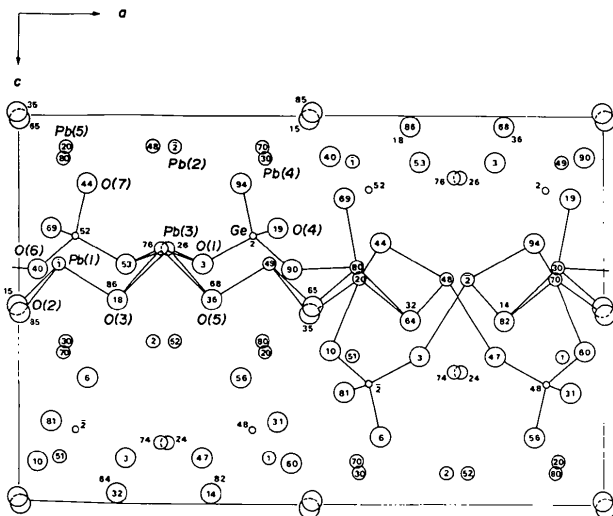


Fig. 1. Projektion der Pb_5GeO_7 -Struktur parallel $[010]$. Die eingezeichneten Zahlen stellen die y -Koordinaten der Atome in Einheiten von 0,01 dar. Bindungen sind nur zwischen denjenigen Atomen eingezeichnet, die in Fig. 2 auftreten.

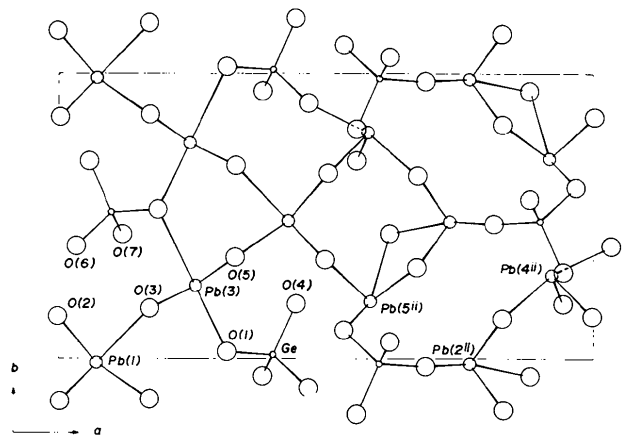


Fig. 2. Projektion der Pb_5GeO_7 -Struktur parallel $[001]$. Es sind nur diejenigen Atome gezeichnet, zwischen denen in Fig. 1 Bindungen eingezeichnet sind.

Tabelle 2. Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°)

Auf den Hauptdiagonalen stehen die M—O-Abstände, im oberen bzw. im unteren Dreieck die O—O-Abstände (<4 Å) bzw. die O—M—O-Winkel (M = Pb, Ge).

Symmetrieeoperationen

(i)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$	(v)	$x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$
(ii)	$\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$	(vi)	$\frac{1}{2} - x, -y, -\frac{1}{2} + z$
(iii)	$\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$	(vii)	$-\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$
(iv)	$-x, -y, 1 - z$		

Pb(1)	O(2)	O(2 ^{iv})	O(3)	O(5 ⁱⁱⁱ)
O(2)	2,35 (4)	2,81 (7)	2,98 (5)	—
O(2 ^{iv})	75 (1)	2,27 (4)	—	2,93 (5)
O(3)	72 (1)	116 (1)	2,68 (4)	2,97 (5)
O(5 ⁱⁱⁱ)	119 (1)	79 (1)	72 (1)	2,34 (4)

Nächster Pb—O-Abstand: Pb(1)—O(4ⁱⁱⁱ) 2,92 (6)

Pb(2)	O(1 ^{vi})	O(3 ^{vi})	O(5 ^v)	O(7 ⁱⁱⁱ)
O(1 ^{vi})	2,69 (4)	3,06 (6)	3,12 (5)	—
O(3 ^{vi})	77 (1)	2,20 (4)	2,97 (5)	2,69 (6)
O(5 ^v)	79 (1)	85 (1)	2,19 (4)	3,11 (6)
O(7 ⁱⁱⁱ)	149 (1)	74 (2)	86 (1)	2,26 (4)

Pb(3)	O(1)	O(1 ⁱ)	O(3)	O(5)
O(1)	2,43 (4)	—	3,06 (6)	3,26 (6)
O(1 ⁱ)	159 (2)	2,80 (4)	3,41 (6)	3,12 (5)
O(3)	82 (1)	84 (1)	2,26 (4)	3,23 (5)
O(5)	90 (1)	76 (1)	93 (1)	2,18 (4)

Pb(4)	O(2 ⁱⁱ)	O(4)	O(5 ^v)	O(6 ⁱⁱ)
O(2 ⁱⁱ)	2,20 (4)	3,38 (6)	2,93 (5)	2,61 (6)
O(4)	98 (2)	2,29 (5)	—	3,24 (7)
O(5 ^v)	74 (1)	114 (2)	2,65 (4)	—
O(6 ⁱⁱ)	74 (2)	94 (2)	139 (2)	2,14 (5)

Pb(5)	O(2 ^v)	O(3 ^v)	O(6 ^v)	O(7)
O(2 ^v)	2,26 (4)	2,98 (5)	2,61 (6)	3,09 (6)
O(3 ^v)	83 (1)	2,23 (4)	3,25 (7)	2,69 (6)
O(6 ^v)	67 (2)	87 (2)	2,48 (5)	—
O(7)	80 (1)	69 (1)	141 (2)	2,53 (4)

Nächster Pb—O-Abstand: Pb(5)—O(4^{vii}) 2,84 (5)

Ge	O(1)	O(4)	O(6 ⁱⁱⁱ)	O(7 ⁱⁱⁱ)
O(1)	1,71 (4)	2,91 (7)	2,90 (6)	2,77 (6)
O(4)	111 (2)	1,82 (6)	3,04 (8)	2,91 (7)
O(6 ⁱⁱⁱ)	108 (2)	111 (2)	1,87 (5)	2,99 (6)
O(7 ⁱⁱⁱ)	106 (2)	109 (2)	111 (2)	1,75 (4)

Merkmale der PbO-Struktur. Chemisch handelt es sich bei Pb₅GeO₇ um kein Germanat im engeren Sinne, sondern um das Pentablei(II)-germanat-trioxid Pb₅[GeO₄]O₃.

Die interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt; zu ihrer Berechnung diente das Programm ORFFE von Busing, Martin & Levy (1964). Der Mittelwert 1,79 Å der Ge—O-Abstände

sowie die kürzesten Pb—O- und Ge—O-Abstände stimmen mit den entsprechenden Werten in Pb₅Ge₃O₁₁ (Newnham *et al.*, 1973; Kay *et al.*, 1975; Iwata, 1977) gut überein.

Herrn K. Hirota, MSc, gilt mein aufrichtiger Dank für die Überlassung der von ihm gezüchteten Einkristalle. Den Herren H. Inoue und Y. Nakamaru (Fa. Rigaku) danke ich für die Hilfeleistung bei der Intensitätsmessung.

Literatur

- BUERGER, M. J. (1959). *Vector Space and its Application in Crystal-Structure Investigation*, S. 239–247. New York: John Wiley.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- EULENBERGER, G., WITTMANN, A. & NOWOTNY, H. (1962). *Monatsh. Chem.* **93**, 1046–1054.
- GOJAU, D., FOURNIER, J. & KOHLMULLER, R. (1968). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **266**, 1063–1065.
- HIROTA, K. & SEKINE, T. (1978). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Im Druck.
- IWASAKI, H., MIYAZAWA, S., KOIZUMI, H., SUGII, K. & NIIZEKI, N. (1972). *J. Appl. Phys.* **43**, 4907–4915.
- IWATA, Y. (1977). *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 961–967.
- IWATA, Y., KOIZUMI, H., KOYANO, N., SHIBUYA, I. & NIIZEKI, N. (1973). *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 314.
- IWATA, Y., KOYANO, N. & SHIBUYA, I. (1973). *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 1269.
- KAY, M. I. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 80–81.
- KAY, M. I., NEWNHAM, R. E. & WOLFE, R. W. (1975). *Ferroelectrics*, **9**, 1–6.
- LECIEJEWICZ, J. (1961a). *Acta Cryst.* **14**, 66.
- LECIEJEWICZ, J. (1961b). *Acta Cryst.* **14**, 1304.
- NEURGAONKAR, R. R., WOLFE, R. W. & NEWNHAM, R. E. (1974). *J. Appl. Cryst.* **7**, 307–309.
- NEWNHAM, R. E., WOLFE, R. W. & DARLINGTON, C. N. W. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 378–383.
- PHILLIPS, B. & SCROGER, M. G. (1965). *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 398–401.
- ROBBINS, C. R. & LEVIN, E. M. (1965). *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, **65**, 127–131.
- SPERANSKAYA, E. I. (1959). *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk*, S. 162–163.
- SUGII, K., IWASAKI, H. & MIYAZAWA, S. (1971). *J. Cryst. Growth*, **10**, 127–132.