

- LAVAL, J. P., PAPIERNIK, R. & FRIT, B. (1978). *Acta Cryst.* B34, 1070–1074.
- L'HELGOUACH, H., POULAIN, M., RANNOU, J. P. & LUCAS, J. (1971). *C. R. Acad. Sci.* 272, 1321–1324.
- MCMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *Compilation of X-ray Cross Sections*. UCRL 50174 Sec. II, Rev. 1. National Bureau of Standards, Washington.
- POULAIN, M., CHANTHANASINH, M. & LUCAS, J. (1977). *Mater. Res. Bull.* 12, 151–156.
- POULAIN, M. & LUCAS, J. (1970). *C. R. Acad. Sci.* 271, 822–824.
- POULAIN, M., POULAIN, M. & LUCAS, J. (1973). *J. Solid State Chem.* 8, 132–141.
- TOFIELD, B. C., POULAIN, M. & LUCAS, J. (1979). *J. Solid State Chem.* 27, 163–178.

*Acta Cryst.* (1980). B36, 2539–2545

## Die OD-Struktur von Bleisilicat $Pb_2SiO_4$ und Bleisilicat-germanat-Mischkristall $Pb_2(Si,Ge)O_4$

VON KATSUO KATO

*Mukizaishitsu Kenkyusho,\* 1-1 Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken 305, Japan*

(Eingegangen am 3. April 1980; angenommen am 12. Juni 1980)

### Abstract

The lead silicate  $Pb_2SiO_4$  has a disordered structure which belongs to a family of OD structures. The structure of the member with the maximum degree of order crystallizing in the centrosymmetric triclinic space group was determined with 5881 X-ray diffraction intensities from a twinned crystal of solid solution  $Pb_2Si_{0.76}Ge_{0.24}O_4$ . The dimensions of the unit cell including eight lattice points are  $a = 39.01$  (2),  $b = 7.603$  (2),  $c = 12.265$  (3) Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 97.42$  (4),  $\gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 32$ ,  $D_x = 7.62$  Mg m<sup>-3</sup>. The  $R$  and weighted  $R_1$  values for  $|F|^2$  were 0.151 and 0.076. The structure contains  $[(Si,Ge)_4O_{12}]^{8-}$  anions and can be described as a layer structure with structural formula  $Pb_4[(Si,Ge)_4O_{12}] \cdot Pb_4O_4$ . The crystal data of  $Pb_2SiO_4$  are  $a = 38.789$  (11),  $b = 7.567$  (2),  $c = 12.212$  (3) Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 96.78$  (3),  $\gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 32$ ,  $D_x = 7.56$  Mg m<sup>-3</sup>. The disordered structure was refined on the basis of groupoid symmetry and 1470 observed structure factors of sharp reflections. The  $R$  and weighted  $R_1$  values were 0.100 and 0.077.

### Einleitung

Nach Billhardt (1969) existieren für  $Pb_2SiO_4$  vier Modifikationen, die in der Reihenfolge der sinkenden Herstellungstemperatur  $H$ -,  $M_1$ -,  $M_2$ - und  $T$ -Phase benannt wurden. Die von ihm durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen an einem aus der Schmelze hergestellten Kristall von  $H$ - $Pb_2SiO_4$  ergaben die Raumgruppe  $P2_1/a$  mit den Gitterkonstanten von  $a = 19,59$  (8),  $b = 3,79$  (2),  $c = 6,12$  (4) Å und  $\beta =$

$100,5$  (4)°. Die Dichte betrug  $D_m = 7,57$  (10),  $D_x = 7,53$  Mg m<sup>-3</sup> ( $Z = 4$ ). Die Existenz von äusserst schwachen diffusen Reflexen auf den stark belichteten Schwenkaufnahmen führte zur Verdopplung der eben angeführten  $b$ - und  $c$ -Achsen. Ausschmierung der Überstrukturreflexe in  $a$ -Richtung deutete auf eine ausgeprägte Fehlordnung in dieser Richtung hin. Smart & Glasser (1974) unterscheiden auch vier Modifikationen ( $H$ ,  $M'$ ,  $M$  und  $L$ ) von  $Pb_2SiO_4$ , die allerdings mit den vier obengenannten Phasen nicht vollkommen übereinstimmen.

Götz, Hoebbel & Wieker (1975a,b, 1976) untersuchten mit verschiedenen chemischen Methoden die Konstitutionen der Silicatanionen in den  $Pb_2SiO_4$ -Modifikationen. Sie vertraten die Ansicht, dass die  $M_1$ -Modifikation Cyclotetrasilicatanion  $[Si_4O_{12}]^{8-}$  enthalte, während in der  $H$ -Phase überwiegend Polysilicatanionen vorhanden seien. Smart & Glasser (1978) behaupteten dagegen, dass die Silicatanionen in den drei Phasen  $H$ ,  $M'$  und  $M$  ausschliesslich als Viererringe vorliegen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde vorerst die geordnete Struktur der  $H$ -Modifikation an einem nach (010) verzwilligten Mischkristall von  $Pb_2(Si,Ge)O_4$  bestimmt und verfeinert. Dann erfolgte die Verfeinerung der fehlgeordneten Struktur von  $H$ - $Pb_2SiO_4$  unter Berücksichtigung der partiellen Deckoperationen einer Raumgruppoidfamilie.

### Experimentelles

$Pb_2(Si,Ge)O_4$

Die untersuchten Mischkristalle wurden in einem Präparat gefunden, das eigentlich rein als

\* National Institute for Researches in Inorganic Materials.

$\text{Pb}_5(\text{Si,Ge})_3\text{O}_{11}$  hätte kristallisieren sollen. Als Mittelwerte von vier Analysen mit Hilfe einer Elektronenmikroskopsonde ergaben sich die Werte  $\text{PbO}$  85,7 (5),  $\text{SiO}_2$  9,2 (6) und  $\text{GeO}_2$  5,1 (2) Gew.-%; hieraus folgt die Formel  $\text{Pb}_2\text{Si}_{0,76}\text{Ge}_{0,24}\text{O}_4$ . Die Kristalle sind nach (100) tafelig ausgebildet; die Längsrichtung verläuft parallel [010].

Unter den röntgenographisch untersuchten Kristallen, die auf den Zwischenschichtlinien meistens diffuse Reflexe aufwiesen und ausserdem nach (100) verzwillingt waren, gab es einige anscheinend unverzwillingte, geordnete Kristalle, deren Reflexe alle scharf waren. Die Reflexe traten nur dann auf, wenn ihre Indizes einer der drei folgenden Gruppen zugehörten:

- [I]  $h \equiv 0 \pmod{2}$  und  $k \equiv 0 \pmod{2}$  und  $l \equiv 0 \pmod{2}$ ,
- [II] [ $h \equiv 1 \pmod{4}$  und  $k \equiv 1 \pmod{4}$  und  $l \equiv 1 \pmod{2}$ ] oder [ $h \equiv 3 \pmod{4}$  und  $k \equiv 3 \pmod{4}$  und  $l \equiv 1 \pmod{2}$ ],
- [III] [ $h \equiv 1 \pmod{4}$  und  $k \equiv 3 \pmod{4}$  und  $l \equiv 1 \pmod{2}$ ] oder [ $h \equiv 3 \pmod{4}$  und  $k \equiv 1 \pmod{4}$  und  $l \equiv 1 \pmod{2}$ ]

Die Indizes beziehen sich auf ein monoklines Gitter mit  $a = 39,01$  (2),  $b = 7,603$  (2),  $c = 12,265$  (3) Å und  $\beta = 97,42$  (4)°;  $D_x = 7,62$  Mg m<sup>-3</sup> ( $Z = 32$ ). Die Intensitätsverteilung im ganzen reziproken Raum besass jedoch keine monokline Symmetrie, obwohl diejenige der Reflexe der Gruppe [I] allein ungefähr monoklin-symmetrisch war. Das eben aufgeführte spezielle Auslöschungsgesetz sowie das Fehlen der Symmetrie weisen darauf hin, dass die Kristalle in Wirklichkeit nach (010) verzwillingt sind; ein ähnlicher Fall trat bei  $\text{BiTiNbO}_6$  ein (Kato & Kikuchi, 1978). Die Reflexe der Gruppe [II] stammen von dem einen Zwillingsindividuum, während diejenigen der Gruppe [III] dem anderen Individuum gehören. Die Reflexe der Gruppe [I] enthalten die Beiträge beider Individuen.

Die Bestimmung der oben aufgeführten Gitterkonstanten erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Zugrundelegung der  $2\theta$ -Werte ( $\text{Mo K}\alpha$ ,  $\lambda = 0,71069$  Å) von mehr als 20 Reflexen, die auf einem Einkristalldiffraktometer (Fa. Rigaku) an einem nach (100) verzwillingten, fehlgeordneten Mischkristall gemessen worden waren; die geordneten Kristalle waren nämlich wegen ihrer schlechten Qualitäten für die Winkelmessung auf dem Diffraktometer ungeeignet. Die Reflexe der Gruppe [I] sind allgemein scharf; bei den nach (100) verzwillingten Kristallen werden sie jedoch in  $\mathbf{a}^*$ -Richtung etwas verschmiert, und zwar desto stärker, je grösser der  $l$ -Index wird.

Zur Intensitätsmessung wurde ein geordneter Kristall der Abmessung  $0,38 \times 0,05 \times 0,01$  mm herangezogen, dessen Qualität gerade noch ausreichte, um sinnvolle Intensitätsmessung auf dem Diffraktometer zu ermöglichen. Es wurden 11 558 Reflexe im Bereich von  $2\theta < 90^\circ$  ( $\text{Mo K}\alpha$ ) und  $k \geq 0$  durch  $\omega$ -Abtastung

gemessen, von denen 6149 Reflexe von Null verschiedene Werte lieferten. Diejenigen Reflexe wurden als unbeobachtet betrachtet, deren Nettointensitäten ( $I_0$ ) nicht grösser als die jeweiligen Standardabweichungen ( $\sigma$ ) betragen. Die beobachteten Intensitäten wurden auf Absorption korrigiert [numerische Integration nach der Gausschen Methode mit  $8 \times 4 \times 4$  Stützpunkten in dem durch sechs Flächen begrenzten Kristall;  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 73,5$  mm<sup>-1</sup>]. Schliesslich standen 5881 symmetrie-unabhängige Reflexe zur Verfügung.

#### $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$

Die Kristalle von  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$  wurden hergestellt, indem das Ausgangsgemisch zehn Tage lang auf einer Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes (1022 K) von  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$  gehalten wurde. Es konnte kein Kristall gefunden werden, der scharfe Reflexe auf den Zwischenschichtlinien lieferten. Die Reflexe der oben genannten Gruppe [I] waren immer scharf, während diejenigen der anderen Gruppen in  $\mathbf{a}^*$ -Richtung bis zu kontinuierlichen Stäben ausgeschmiert waren. Die 'Gitterkonstanten' sind  $a = 38,789$  (11),  $b = 7,567$  (2),  $c = 12,212$  (3) Å und  $\beta = 96,78$  (3)°;  $D_x = 7,56$  Mg m<sup>-3</sup> ( $Z = 32$ ). Während die  $\mathbf{b}$ - bzw.  $\mathbf{c}$ -Achse dem richtigen Translationsvektor in jeweiliger Richtung entspricht, stellt die Länge der  $\mathbf{a}$ -Achse das Vierfache der Translationsperiode dar, die die parallel [010] projizierte Struktur in der  $\mathbf{a}$ -Richtung aufweist. Die Intensitätsverteilung wiesen auch bei den diffusen Stäben eine monokline Symmetrie auf. Alle untersuchten Kristalle waren nach (100) verzwillingt. Im Bereich von  $2\theta < 90^\circ$  ( $\text{Mo K}\alpha$ ),  $h \geq 0$  und  $k \geq 0$  wurden 1580 von Null verschiedene Intensitäten der scharfen Reflexe gesammelt. Die Abmessung des benutzten Kristalls betrug  $0,10 \times 0,07 \times 0,04$  mm; die Absorptionskorrektur wurde gleicherweise wie oben durchgeführt [ $8 \times 8 \times 6$  Stützpunkte;  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 73,0$  mm<sup>-1</sup>]. Nach der rechnerischen Entzwilligung der durch Zwillingsbildung überlagerten Reflexe standen 1470 Strukturamplituden zur Verfügung.

#### Bestimmung der geordneten Struktur von $\text{Pb}_2(\text{Si,Ge})\text{O}_4$

Die Interpretation der dreidimensionalen Pattersonfunktion, die aus den Intensitäten der Reflexe [II] allein, d.h. aus denjenigen der ungeradzahlig indizierten Reflexe des einen Zwillingsindividuums, berechnet wurde, führte zur Lokalisierung der Pb- und Si/Ge-Atome. Eine Differenz-Fouriersynthese mit der gleichen Reflexgruppe ergab die O-Lagen O(1) bis O(6). Die Lagen der übrigen O-Atome O(7) und O(8) liessen sich erst mit Hilfe einer weiteren Differenz-Fouriersynthese ermitteln, in die auch die rechnerisch entzwilligten Strukturamplituden der Reflexe [I] einbezogen worden waren. Der Grund hierfür liegt daran, dass die beiden O-Atome ziemlich genau um den Vektor  $\mathbf{c}/2$  voneinander entfernt liegen und infol-

gedessen zu den Strukturamplituden der Reflexe mit  $l \equiv 1 \pmod{2}$  praktisch keinen Nettobeitrag leisten.

Zur gemessenen Intensität  $I(hkl)$  des verzwilligten Kristalls trägt der Reflex  $hkl$  des einen Individuums und der Reflex  $h\bar{k}l$  des anderen bei. Dies gilt auch für die Reflexgruppen [II] und [III], weil bei ihnen die Beiträge eines Individuums stets Null sind. Unter Zugrundelegung dieses Sachverhalts wurden die gemessenen Intensitäten unmittelbar zur Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate herangezogen, ohne dass sie vorher auf die einzelnen Zwillingindividuen verteilt worden waren. Als Raumgruppe wurde  $F\bar{1}$  mit dem speziellen, achtfach-primitiven Gitter angenommen, das im folgenden Abschnitt näher beschrieben wird. Es wurde die Summe von  $w(I_o - I_c)^2$  mit  $w = 1/\sigma^2$  minimalisiert. Die Atomformfaktoren wurden aus der Arbeit von Cromer & Mann (1968) entnommen, die Dispersionskorrektur erfolgte nach Cromer & Liberman (1970). Die Änderung der Parameterwerte betrug im letzten Zyklus höchstens 0,03% der betreffenden Standardabweichung. Der  $R$ - und der gewichtete  $R_1$ -Wert ( $R = \sum |I_o - I_c| / \sum I_o$ ,  $R_1 = [\sum w(I_o - I_c)^2 / \sum w I_o^2]^{1/2}$ ) waren 0,151 bzw. 0,076. Die für  $F = I^{1/2}$  entsprechend definierten Werte betragen jeweils 0,165 und 0,040. Für die ungeradzahlig indizierten Reflexe im höheren  $\theta$ -Bereich war der  $R$ -Wert ziemlich gross, was zum grössten Teil auf die schwachen Intensitäten und grossen Standardabweichungen dieser Reflexe zurückzuführen sind. Beim  $R_1$ -Wert wird diese Tendenz weitgehend reduziert. Die verfeinerten Lageparameter der Atome sind in Tabelle 1 aufgeführt. Dort und im weiteren werden die von Si/Ge-Atomen besetzten, tetraedrisch koordinierten Atomlagen mit  $T(1)$  und  $T(2)$  bezeichnet.\*

\* Die Listen der Intensitäten und die Tabellen der anisotropen Temperaturfaktoren für  $Pb_2SiO_4$  und  $Pb_2(Si,Ge)O_4$  sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35491: 73 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Parameterwerte für  $Pb_2(Si,Ge)O_4$

Die mit  $T$  bezeichneten Atomlagen werden von  $0,76Si + 0,24Ge$  besetzt. Die Koordinaten beziehen sich auf die im Text aufgeführte spezielle Elementarzelle. Die Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren von Pb- und Si/Ge-Atomen wurden von denjenigen der anisotropen umgerechnet. Standardabweichung in Klammern.

	$x$	$y$	$z$	$B$ ( $\text{\AA}^2$ )
Pb(1)	0,04661 (2)	0,01013 (15)	0,27894 (6)	1,15 (2)
Pb(2)	0,12192 (3)	-0,00095 (15)	0,12433 (6)	0,89 (1)
Pb(3)	0,04638 (2)	0,00812 (16)	-0,25326 (6)	1,22 (2)
Pb(4)	0,11894 (3)	-0,00077 (15)	-0,37910 (6)	1,00 (1)
$T(1)$	0,03890 (14)	0,2212 (6)	0,0079 (3)	0,82 (10)
$T(2)$	-0,04119 (13)	0,2156 (6)	-0,0111 (3)	0,75 (10)
O(1)	-0,0397 (3)	-0,010 (2)	-0,0123 (8)	1,1 (2)
O(2)	-0,0010 (6)	0,279 (2)	0,0065 (12)	1,8 (2)
O(3)	-0,0627 (4)	0,268 (2)	0,0916 (9)	1,6 (3)
O(4)	-0,0603 (4)	0,285 (2)	-0,1330 (10)	1,8 (3)
O(5)	0,0639 (4)	0,301 (2)	0,1204 (10)	1,6 (3)
O(6)	0,0544 (4)	0,273 (2)	-0,1035 (9)	1,4 (2)
O(7)	0,1016 (4)	0,010 (2)	0,2913 (9)	0,8 (2)
O(8)	0,1025 (4)	0,002 (2)	-0,2106 (8)	0,7 (2)

## Diskussion I

Die geordnete Struktur von  $Pb_2(Si,Ge)O_4$  lässt sich dadurch konstruieren, dass man die in Tabelle 1 angegebenen Atome auf die äquivalenten Punktlagen  $[(0,0,0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) + 0,0,0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}] + x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$  verteilt. Die hier zugrundegelegte Elementarzelle, die keine reduzierte Elementarzelle im eigentlichen Sinne darstellt, ist somit allseitig flächenzentriert und besitzt ausserdem noch vier zusätzliche translativ-äquivalente Gitterpunkte. Die hierdurch entstehende Atomanordnung ist triklin-zentrosymmetrisch (Raumgruppe  $F\bar{1}$ ).

Nach dem Ergebnis der Strukturbestimmung wurde das Cyclotetrasilicatanion in  $H-Pb_2(Si,Ge)O_4$  bzw.  $H-Pb_2SiO_4$  eindeutig nachgewiesen; die Polysilicatanionen sind nicht vorhanden. Kristallchemisch besteht die Struktur aus zwei Arten von Schichten parallel (100) mit den Zusammensetzungen  $Pb_4[(Si,Ge)_4O_{12}]$  und  $Pb_4O_4$  (Fig. 1). Wie aus Fig. 2 hervorgeht, sind die Schichten in  $a$ -Richtung derart aufeinander gestapelt, dass die  $T_4O_{12}$ -Ringe in zwei nächstliegenden  $Pb_4[T_4O_{12}]$ -Schichten relativ zueinander um  $(a-b)/4$  verschoben werden. Die interatomaren Abstände und Winkel im  $T_4O_{12}$ -Ring sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Der mittlere  $T-O$ -Abstand beträgt 1,649 (6)  $\text{\AA}$ . Die Koordinationsverhältnisse um die Pb-Atome sind zwar relativ unregelmässig, doch ersieht man in Fig. 3 und 4, dass die O-Atome zum Teil nach der Art der für Bleioxide charakteristischen tetragonalpyramidalen Viererkoordination angeordnet sind. Es fällt jedoch schwer, anhand der in Tabelle 3 aufgelisteten Pb-O-Abstände irgendwelche Aussagen über die Koordinationszahl der Pb-Atome zu machen.

Die Struktur kann geometrisch auch so aufgefasst werden, dass sie aus Schichten einer einzigen Art  $Pb_4[T_4O_{12}]Pb_4O_4$  besteht. Eine derartige Schicht bildet sich aus der asymmetrischen Grundeinheit durch Anwendung der Operationen  $[0,0,0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}] + x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ . In Fig. 1 und 2 ist ersichtlich, dass diese Schicht in guter Näherung eine Symmetrie der ebenen Raum-

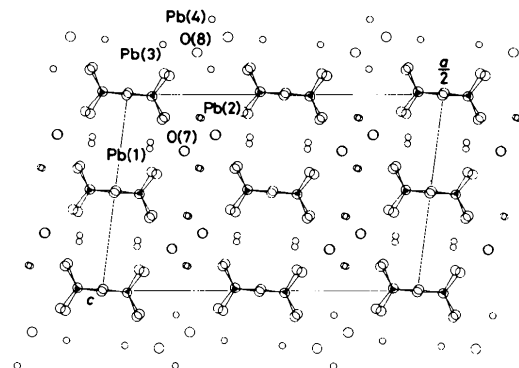


Fig. 1. Projektion der  $Pb_2(Si,Ge)O_4$ -Struktur parallel [010]. Die entsprechende Projektion der fehlgeordneten Struktur von  $Pb_2SiO_4$  ist mit dieser Abbildung fast identisch.

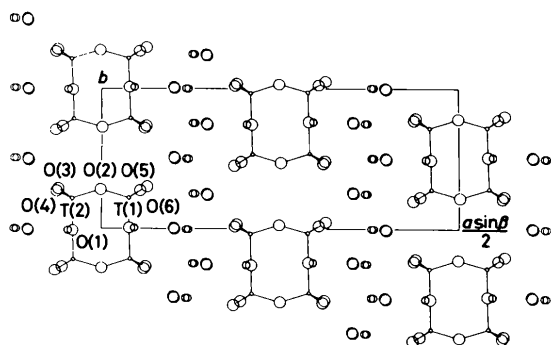


Fig. 2. Projektion der  $Pb_2(Si,Ge)O_4$ -Struktur parallel [001]. Nur diejenigen Atome werden gezeichnet, die etwa innerhalb des Intervalls  $0,3 > z > -0,3$  liegen. Die mit *T* bezeichneten Atomlagen sind von Si/Ge-Atomen besetzt.

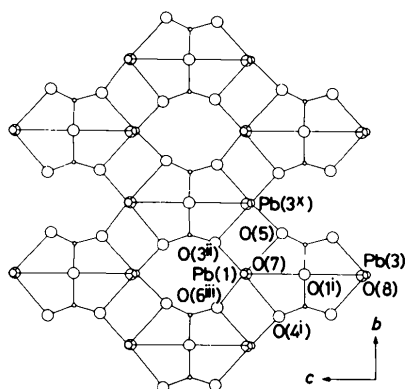


Fig. 3. Koordinationsverhältnisse um Pb(1) und Pb(3) in der  $Pb_2(Si,Ge)O_4$ -Struktur. Blickrichtung parallel [100]. Die kleinsten Kreise stellen die *T*-Lagen dar. Bindungslinien sind für *T*-O und Pb-O unter 3,5 Å gezeichnet. Symmetrieeoperationen wie in Tabelle 3.

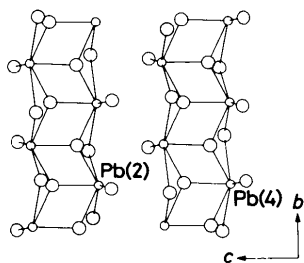


Fig. 4. Koordinationsverhältnisse um Pb(2) und Pb(4) in der  $Pb_2(Si,Ge)O_4$ -Struktur. Blickrichtung parallel [100]. Bindungslinien sind für Pb-O unter 3,5 Å gezeichnet.

gruppe  $A(1)2/m1$  besitzt. Dass die Intensitätsverteilung der Reflexgruppe [1] nahezu monokline Symmetrie aufweist, ist ein anderer, direkter Ausdruck der angenäherten Symmetrie dieser Schichten. Mit der Existenz der echten partiellen Deckoperationen erfüllt die vorliegende Struktur die Axiome der OD-Struktur (Dornberger-Schiff, 1964). Sie stellt das MOG-Mitglied (MOG: Abkürzung für maximalen Ord-

nungsgrad) einer OD-Strukturfamilie mit der folgenden Gruppoidfamilie dar:

$$A(1) \frac{2}{m} 1$$

$$\left\{ (1) \frac{2_{1/2}}{a_2} 1 \right\}.$$

Die Symbole in den geschweiften Klammern drücken diejenigen partiellen Deckoperationen ( $\sigma$ -PDen) aus, die eine Schicht in die benachbarte überführen. In Fig. 5 ist ein Teil eines Raumgruppoids dieser Gruppoidfamilie schematisch dargestellt. Zwillingsbildung nach (010) wird dadurch bewirkt, dass man die anzu-

Tabelle 2. Interatomare Abstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ) im  $T_4O_{12}$ -Ring in  $Pb_2(Si,Ge)O_4$

Auf den Hauptdiagonalen stehen die *T*-O-Abstände, im oberen bzw. im unteren Teil die O-*T*-O-Winkel bzw. die O-O-Abstände. Symmetrieeoperation wie in Tabelle 3.

<i>T</i> (1)	O(1 <sup>i</sup> )	O(2)	O(5)	O(6)
O(1 <sup>i</sup> )	1,61 (2)	106,7 (8)	108,8 (7)	105,5 (7)
O(2)	2,59 (2)	1,62 (2)	111,3 (8)	112,9 (8)
O(5)	2,69 (2)	2,73 (3)	1,70 (2)	111,3 (8)
O(6)	2,56 (2)	2,69 (2)	2,73 (2)	1,61 (1)
<i>T</i> (2)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	1,71 (2)	105,3 (8)	105,5 (7)	108,6 (7)
O(2)	2,66 (2)	1,63 (2)	113,8 (8)	109,7 (8)
O(3)	2,68 (2)	2,75 (3)	1,65 (1)	113,4 (8)
O(4)	2,75 (2)	2,69 (3)	2,77 (2)	1,67 (1)
Winkel	<i>T</i> (1 <sup>i</sup> )-O(1)- <i>T</i> (2)	177,4 (7)		
	<i>T</i> (1)-O(2)- <i>T</i> (2)	146,1 (10)		

Tabelle 3. Pb-O-Abstände (Å) unter 3,5 Å in  $Pb_2(Si,Ge)O_4$

Symmetrieeoperationen

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

Pb-Atome Abstände zu den benachbarten O-Atomen

Pb(1)	O(7)	2,132 (16)	O(6 <sup>iii</sup> )	2,302 (15)
	O(3 <sup>ii</sup> )	2,348 (15)	O(4 <sup>i</sup> )	2,959 (15)
Pb(2)	O(5)	3,075 (14)	O(1 <sup>i</sup> )	3,247 (10)
	O(7 <sup>viii</sup> )	2,284 (16)	O(7)	2,291 (11)
	O(8 <sup>vii</sup> )	2,340 (16)	O(3 <sup>vi</sup> )	2,636 (15)
Pb(3)	O(5)	3,218 (17)	O(4 <sup>i</sup> )	3,242 (17)
	O(1 <sup>i</sup> )	3,324 (12)		
	O(8)	2,186 (16)	O(4 <sup>iv</sup> )	2,218 (15)
Pb(4)	O(5 <sup>v</sup> )	2,373 (14)	O(6)	2,719 (14)
	O(3 <sup>i</sup> )	2,900 (15)	O(1 <sup>i</sup> )	3,301 (10)
	O(8)	2,241 (11)	O(8 <sup>ix</sup> )	2,391 (16)
	O(7 <sup>vii</sup> )	2,457 (16)	O(5 <sup>v</sup> )	2,625 (17)
	O(4 <sup>iv</sup> )	2,837 (17)	O(1 <sup>ix</sup> )	3,033 (15)

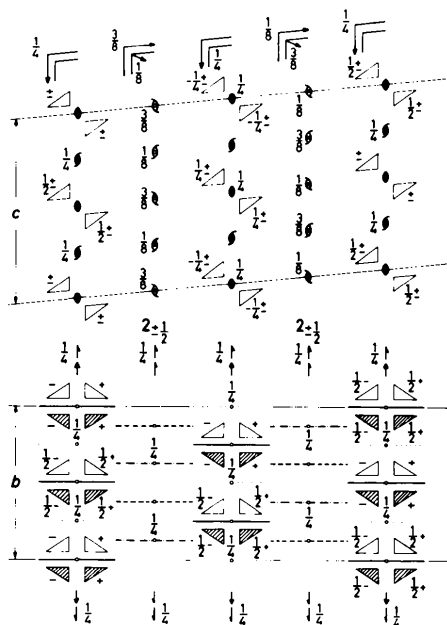


Fig. 5. Schematische Darstellung eines Raumgruppoids der Gruppoidfamilie  $A(1) 2/m 1 \{(1) 2_{1/2}/a_2 1\}$ . Für die  $\sigma$ -PDen  $2_{1/2}$  und  $2_{-1/2}$  sind verschiedene Symbole verwendet.

wendende  $\sigma$ -PD von  $2_{1/2}$  aus auf  $2_{-1/2}$  oder umgekehrt umschaltet.

#### Verfeinerung der fehlgeordneten Struktur von $Pb_2SiO_4$

Die Strukturverfeinerung von  $Pb_2SiO_4$  erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Voraussetzung der Symmetrie der obengenannten Gruppoidfamilie. Man braucht dabei nur die Symmetrieeoperationen der ebenen Raumgruppe  $A(1) 2/m 1$  zu berücksichtigen, weil die Intensitäten der scharfen Reflexe von der Stapelfolge der Schichten unabhängig sind. Es wurde die Summe von  $w(|F_o| - |F_c|)^2$  mit  $w = 1/\sigma^2$  und  $\sigma = \sigma_I |F_o| / (2I_o)$  minimalisiert. Die Atomformfaktoren wur-

den aus der bereits angeführten Literatur (Cromer & Mann, 1968; Cromer & Liberman, 1970) entnommen. Die Änderungen der Parameterwerte im letzten Zyklus waren bei den Koordinaten unter 1,5% und bei den Temperaturfaktorkoeffizienten unter 3,7% der betreffenden Standardabweichung. Der  $R$ - und der gewichtete  $R_1$ -Wert  $\{R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; R_1 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}\}$  betragen 0,100 bzw. 0,077. Die verfeinerten Lageparameter der Atome sind in Tabelle 4 aufgelistet.\*

#### Diskussion II

Die Struktur von  $Pb_2SiO_4$  ist, im Gegensatz zu der geordneten Struktur des Mischkristalls, beträchtlich fehlgeordnet, so dass sie sich nicht mehr mit Hilfe einer Raumgruppe beschreiben lässt; ihre Symmetrie-Eigenschaften bilden keine Gruppe sondern ein Gruppoid. Aufgrund der Äquivalenz der Schichtpaare, die eine der wichtigsten Eigenschaften der OD-Struktur darstellt, ist die unmittelbare Umgebung eines Atoms überall bei denjenigen Atomen gleich, die sich durch irgendeine partielle Deckoperation des Raumgruppoids ineinander überführen lassen. Dieser Sachverhalt gestattet, die in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellten interatomaren Abstände und Winkel zwischen unmittelbar benachbarten Atomen auch bei fehlgeordneten Mitgliedern sinnvoll zu errechnen.

Der  $Si_4O_{12}$ -Ring besitzt gemäss der Symmetrie des Gruppoids, zumindest im Sinne statistischen Mittels, eine Eigensymmetrie von  $2/m$ , wobei die zweizählige Drehachse durch zwei gegenüberliegende Brückensauerstoffatome hindurchgeht. Die Symmetrie des Viererrings im Mischkristall weicht geringfügig von dieser ab, was wahrscheinlich auf das triklin-symmetrische Milieu in der geordneten Struktur zurückzuführen ist. Diese beiden Aussagen werden zwar

\* Siehe Fussnote S. 2541.

Tabelle 4. Parameterwerte für  $Pb_2SiO_4$

Die Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren von Pb- und Si-Atomen wurden von denjenigen der anisotropen umgerechnet. Standardabweichung in Klammern.

	Entsprechende Atomlagen in der geordneten Struktur	Besetzungswahrscheinlichkeit	x	y	z	$B (\text{Å}^2)$
Pb(1)	Pb(1)	0,5	0,04725 (13)	0	0,2995 (3)	1,12 (6)
Pb(2)	Pb(2)	0,5	0,11977 (14)	0	0,1222 (5)	0,31 (7)
Pb(3)	Pb(3)	0,5	0,04597 (13)	0	-0,2344 (3)	1,03 (6)
Pb(4)	Pb(4)	0,5	0,11852 (20)	0	-0,3782 (7)	1,72 (19)
Si	T(1), T(2)	1,0	0,0405 (2)	0,2101 (15)	0,0228 (10)	0,9 (2)
O(1)	O(4), O(5)	1,0	0,0597 (6)	0,285 (4)	0,140 (2)	1,3 (5)
O(2)	O(3), O(6)	1,0	0,0618 (7)	0,290 (5)	-0,081 (2)	1,9 (6)
O(3)	O(2)	0,5	0	0,299 (6)	0	1,6 (7)
O(4)	O(1)	0,5	0,0430 (11)	0	0,030 (4)	1,0 (6)
O(5)	O(7)	0,5	0,1057 (17)	0	0,295 (6)	0,6 (7)
O(6)	O(8)	0,5	0,1099 (23)	0	-0,198 (9)	2,7 (20)

experimentell von der Existenz bzw. dem Fehlen der monoklinen Symmetrie unter den Intensitäten der Reflexe [I] gestützt, sind jedoch mit gewisser Unsicherheit behaftet, weil die experimentellen Bedingungen gerade nicht sehr günstig waren. Jedenfalls ist es bemerkenswert, dass die  $T(1^1)\text{—O}(1)\text{—}T(2)$ - bzw.  $\text{Si—O}(4)\text{—Si}^1$ -Bindungen fast gestreckt sind. Ausserdem sind die Ringe in bezug auf die Ringebene ungefähr spiegelsymmetrisch. Der Viererring im sauren Kaliumsilicat  $\text{K}_4(\text{HSiO}_3)_4$  (Hilmer, 1964, 1965) ist dagegen sessel-förmig gestaltet; der  $\text{Si—O—Si}$ -Winkel beträgt  $140,7^\circ$ .

Zwillingsbildung nach (100) sowie die Verschmierung der Reflexe der Gruppe [I] lassen sich OD-theoretisch dadurch erklären, dass man die Struktur als eine OD-Struktur aus zwei verschiedenartigen Schichten interpretiert. Toleriert man nochmals geringe Abweichungen von der höheren Symmetrie, so kann man der bereits erwähnten Schicht  $\text{Pb}_4[\text{T}_4\text{O}_{12}]$  bzw.  $\text{Pb}_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$  eine Symmetrie der ebenen Raumgruppe  $A(m)mm$  zuschreiben (Fig. 1 und 2). Die andere Schicht  $\text{Pb}_4\text{O}_4$  besitzt die Symmetrie von

Tabelle 5. *Interatomare Abstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ) im  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$ -Ring in  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$*

Format wie bei Tabelle 2. Symmetrieoperationen wie in Tabelle 6.

Si	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	1,64 (3)	109 (1)	109 (1)	106 (2)
O(2)	2,72 (4)	1,71 (3)	105 (1)	111 (2)
O(3)	2,71 (3)	2,70 (3)	1,70 (2)	117 (2)
O(4)	2,59 (4)	2,72 (4)	2,81 (4)	1,59 (1)
Winkel	$\text{Si—O}(3)\text{—Si}^*$	133 (3)		
	$\text{Si—O}(4)\text{—Si}^1$	171 (3)		

Tabelle 6. *Pb—O-Abstände (Å) unter 3,5 Å in  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$*

Symmetrieoperationen

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

Pb-Atome	Abstände zu den benachbarten O-Atomen			
Pb(1)	O(2 <sup>II</sup> )	2,18 (3)	O(2 <sup>III</sup> )	2,18 (3)
	O(5)	2,27 (6)	O(1)	2,98 (3)
Pb(2)	O(1 <sup>I</sup> )	2,98 (3)	O(4)	3,28 (5)
	O(6 <sup>VI</sup> )	2,21 (5)	O(5 <sup>VIII</sup> )	2,30 (4)
	O(5)	2,24 (7)	O(2 <sup>III</sup> )	2,78 (3)
Pb(3)	O(4)	3,06 (4)	O(1)	3,20 (3)
	O(1 <sup>I</sup> )	3,20 (3)		
	O(1 <sup>IV</sup> )	2,34 (3)	O(1 <sup>V</sup> )	2,34 (3)
	O(6)	2,47 (9)	O(2)	2,90 (3)
Pb(4)	O(2 <sup>I</sup> )	2,90 (3)	O(4)	3,24 (5)
	O(6 <sup>IX</sup> )	2,23 (5)	O(6)	2,26 (11)
	O(5 <sup>VI</sup> )	2,32 (4)	O(2 <sup>IX</sup> )	2,82 (3)
	O(1 <sup>IV</sup> )	2,83 (3)	O(1 <sup>V</sup> )	2,83 (3)

$P(1) 2_1/m 1$  bezüglich eines zweidimensionalen Gitters mit  $\mathbf{b}' = \mathbf{b}/2$  und  $\mathbf{c}' = \mathbf{c}/2$ . Die gesuchte Gruppoidfamilie lässt sich dann nach der von Dornberger-Schiff (1964) eingeführten Symbolik wie folgt niederschreiben:

$$\begin{array}{cc} L_{2n} & L_{2n+1} \\ \text{Pb}_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}] & \text{Pb}_4\text{O}_4 \\ A(m)mm & P(1) \frac{2_1}{m} 1 \left| \begin{array}{cc} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{array} \right| \\ \left[ (1) \frac{2_{1/2}}{n_{5,4}} 1 \right] & \left[ \left( \frac{1}{m} \right) \frac{2}{1} \frac{1}{2} \right]. \end{array}$$

Die Translationskomponente der Gleitspiegelebene bezieht sich auf den Schichtebenenabstand  $\mathbf{a}/8$ . Fig. 6 stellt einen Teil eines Raumgruppoids dieser Gruppoidfamilie schematisch dar. Um eine Schicht  $L_{2n-1}$  in die nächstliegende Schicht gleicher Art  $L_{2n+1}$  zu überführen, kann man entweder (1) die partielle Deckoperation über dem Doppelstrich oder (2) diejenige unter dem Doppelstrich betätigen. Wenn man stets die erste Operation verwendet und nur sehr selten die zweite durchführt, so entstehen Zwillinge nach (100). Unregelmässige Anwendung der beiden Operationen würde zu einer Verschmierung der Reflexe auch von Gruppe [I] ausser  $hk0$  führen. Der monokline  $\beta$ -Winkel, dessen beobachteter Wert als ein gewisses Mittel im kohärenten Bereich zu verstehen ist, würde dabei wahrscheinlich in Abhängigkeit von dem Unregelmässigungsgrad variieren. Tatsächlich ergab sich an dem zur Intensitätsmessung herangezogenen Mischkristall ein  $\beta$ -Winkel von  $98,55^\circ$ . Er ist bemerkbar und wahrscheinlich signifikant grösser als der  $\beta$ -Winkel  $[97,42(4)^\circ]$  des nach (100) verzwillingten, fehlgeordneten Kristalls, obwohl sich für

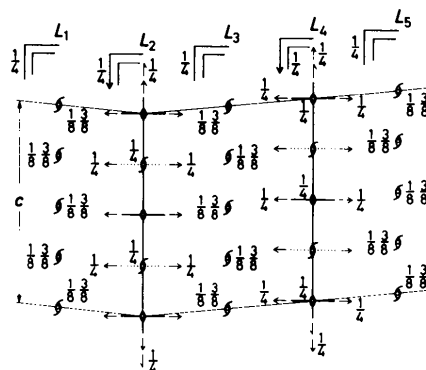


Fig. 6. Schematische Darstellung eines Raumgruppoids der Gruppoidfamilie von der im Text beschriebenen OD-Struktur aus zwei verschiedenartigen Schichten. Die angegebenen Höhen der Symmetrieelemente beziehen sich einheitlich auf  $\mathbf{b}$  von  $L_{2n}$ . Das hier gezeichnete Gruppoid entspricht einem nach (100) verzwillingten Kristall.

ihn keine Fehlergrenze explizite angeben lässt. Die Struktur von  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$  bzw.  $\text{Pb}_2(\text{Si,Ge})\text{O}_4$  kann somit durch die zuletzt aufgeführten Gruppoidfamilie sinnvoll charakterisiert werden.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten diente das Programm *RSLC-3* des *UNICS*-Systems (Sakurai, 1967); die Abstände und Winkel wurden mit Hilfe des Programms *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) berechnet. Herrn K. Hirota MSc (Mukizaishitsu Kenkyusho) bin ich für die Überlassung der von ihm gezüchteten Kristalle sowie für die Durchführung der Analysen zum aufrichtigen Dank verpflichtet.

#### Literatur

- BILLHARDT, H. W. (1969). *Glastech. Ber.* **42**, 498–505.  
 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.  
 DORNBERGER-SCHIFF, K. (1964). *Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol.* Nr. 3.  
 GÖTZ, J., HOEBBEL, D. & WIEKER, W. (1975a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **416**, 163–168.  
 GÖTZ, J., HOEBBEL, D. & WIEKER, W. (1975b). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **418**, 29–34.  
 GÖTZ, J., HOEBBEL, D. & WIEKER, W. (1976). *J. Non-Cryst. Solids*, **20**, 413–425.  
 HILMER, W. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1063–1066.  
 HILMER, W. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 574.  
 KATO, K. & KIKUCHI, T. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2393–2397.  
 SAKURAI, T. (1967). *Universal Crystallographic Computation Program System*. Tokyo: The Crystallographic Society of Japan.  
 SMART, R. M. & GLASSER, F. P. (1974). *J. Am. Ceram. Soc.* **57**, 378–382.  
 SMART, R. M. & GLASSER, F. P. (1978). *Phys. Chem. Glasses*, **19**, 95–102.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 2545–2550

## Tripotassium *cis*-Dichloro(hydrogendisulfito)platinate(II), $\text{K}_3[\text{Pt}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$ . A Case of an Extremely Short Hydrogen Bond $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$

BY WOLFGANG G. KEHR, DIETRICH K. BREITINGER AND GERD BAUER

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstrasse 1, D-8520 Erlangen, Federal Republic of Germany*

(Received 15 February 1980; accepted 16 June 1980)

#### Abstract

$\text{K}_3[\text{Pt}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$  crystallizes in the orthorhombic space group  $Cmc2_1$ , with  $a = 15.134$  (3),  $b = 10.490$  (3),  $c = 7.054$  (1) Å,  $Z = 4$ . The structure has been determined by Patterson and Fourier methods and refined to unweighted and weighted  $R$  values of  $R = 0.0206$  and  $R_w = 0.0254$  for 1606 unique reflexions. In the complex anion with mirror symmetry the nearly planar surroundings of the Pt atom are built up by two Cl and two S-coordinated sulfite ligands in the *cis* position. Rather short Pt–S and unusually long Pt–Cl distances [2.247 (2) and 2.388 (2) Å, respectively] indicate a strong *trans* influence of the sulfite ligand. These sulfite ligands are linked by a remarkably short intramolecular hydrogen bond [ $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$  distance 2.382 (6) Å] leading to ring closure. This nearly linear hydrogen bridge is probably symmetric; however, a statistical distribution of the proton in a symmetric double-minimum potential may also be possible. The

anions are connected by one kind of K ion (trigonal prismatic coordination by four Cl and two O atoms from three different anions) to form layers which in turn are linked by a second kind of K ion with highly irregular surroundings.

#### Introduction

In the course of our investigations of heavy-metal compounds containing metal to chalcogen bonds we have laid some emphasis on sulfite complexes of the platinum metals, and mainly of platinum itself (Bauer, 1979). Reviewing the relevant papers in the field, we found some inconsistent and even contradictory results. For instance, crystalline reaction products obtained from potassium sulfite–tetrachloroplatinate(II) systems under identical conditions have been described as  $\text{K}_3[\text{Pt}(\text{SO}_3\text{H})(\text{SO}_3)\text{Cl}_2]$  (Lebedinskii & Novozhenyuk,