

neighboring layers are alike, and cubic (*c*) layers, for which the two neighboring layers are of different types. With this layer description, the *4H* polytype has the sequence *hchc*, i.e. a repetition of *hc* pairs; the *6H* polytype has the sequence *hcchcc*, i.e. a repetition of *hcc* triples or *hc* pairs separated by *c* layers; the *27R* polytype has the sequence *hchchchcc*, i.e. sets of four *hc* pairs separated by *c* layers. The *14H* polytype is *hcchcchchcc*, i.e. sets of three *hc* pairs separated by *c* layers. (A 'missing' polytype which would have two *hc* pairs separated by *c* layers would repeat in fifteen layers and be designated *15R*.) Thus we are able to say that $\frac{8}{3}$ of the *27R* polytype is the same as *4H* (and $\frac{4}{3}$ is the same as *6H*). For the *14H* polytype we can say that $\frac{6}{5}$ is the same as *4H* (and $\frac{3}{5}$ is the same as *6H*). In both *27R* and *14H* one can pick out *6H* cells as well as the more obvious *4H* cells. The Cr—Cr distances in the face-sharing pairs are 2.60 and 2.67 Å in *14H*, 2.61 and 2.65 Å in *27R*. These polytypes are clearly closely related.

A twelve-layer barium chromium oxide (*12R*) has also been reported (Evans & Katz, 1972). However, this compound is not stoichiometric. Its composition is $\text{Ba}_2\text{Cr}_{7-x}\text{O}_{14}$ ($x \approx 0.5$), and its structure has both BaO_3 and O_4 layers and Cr atoms in both octahedral and tetrahedral sites. There are no close Cr—Cr distances, and the electrical and magnetic properties

are quite different from those of the stoichiometric compounds studied.

The authors are grateful to James B. Anderson for his technical assistance in gathering the data and to the University of Connecticut Research Foundation for financial aid. Computations were carried out in the Computer Center of the University of Connecticut.

References

- 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.
- CHAMBERLAND, B. L. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 286–290.
- EVANS, D. M. & KATZ, L. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1219–1223.
- HARADEM, P. S., CHAMBERLAND, B. L. & KATZ, L. (1980). *J. Solid State Chem.* **34**, 59–64.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1959). Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KATZ, L. & WARD, R. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 205–211.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 57–62

Die Kristallstruktur des Bleisilicats $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$

VON KATSUO KATO

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

(Eingegangen am 1. April 1981; angenommen am 4. Juni 1981)

Abstract

The lead silicate $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ crystallizes in space group $P\bar{1}$ with $a = 22.502$ (5), $b = 12.982$ (2), $c = 7.313$ (2) Å, $\alpha = 92.52$ (2), $\beta = 99.17$ (3), $\gamma = 100.29$ (2)° and $V = 2069.2$ (7) Å³; $Z = 4$, $D_x = 8.46$ Mg m⁻³. The structure was determined with 6903 X-ray diffraction intensities and refined to an *R* value of 0.087. The Si atoms form $[\text{SiO}_4]^{4-}$ and $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ groups to give a structural formula $\text{Pb}_{11}[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}_6$. The unit-cell dimensions of the related compound $\text{Pb}_{11}\text{Ge}_3\text{O}_{17}$ are $a = 22.258$ (5), $b =$

19.900 (5), $c = 7.366$ (2) Å, $\alpha = 97.56$ (2), $\beta = 95.12$ (2), $\gamma = 92.32$ (2)° and $V = 3217$ (1) Å³.

Einleitung

Nach dem Ergebnis der neuesten Untersuchungen über die Phasengleichgewichte im System PbO-PbSiO_3 (Hirota & Hasegawa, 1981) existieren nebst den in der Literatur übereinstimmend festgestellten Verbindungen, PbSiO_3 und Pb_2SiO_4 , zwei Bleisilicate $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ und Pb_5SiO_7 , die in den bereits veröffentlichten Phasendiagrammen nicht auftreten. Bei den zwei Letzgenannten handelt es sich nach Hirota & Hasegawa (1981) um die Phasen, die in der früheren Literatur fälschlich als die Modifikationen von 'Pb₄SiO₆' be-

© 1982 International Union of Crystallography

* National Institute for Research in Inorganic Materials.

trachtet wurden. Pb_3SiO_7 ist aufgrund der Ähnlichkeit der Pulverdiagramme wahrscheinlich isomorph mit Pb_3GeO_7 , das nach Kato (1979) rhombisch in der Raumgruppe $Pbca$ kristallisiert. In der vorliegenden Arbeit wurde die Kristallstruktur von $Pb_{11}Si_3O_{17}$ röntgenographisch bestimmt.

Experimentelles

Die röntgenographisch untersuchten Einkristalle stammen aus dem Arbeitsmaterial von Hirota & Hasegawa (1981). Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Zugrundelegung der 2θ -Werte (Mo $K\alpha$, 0,71069 Å) von 49 Reflexen, die auf einem Einkristalldiffraktometer (Fa. Rigaku) gemessen worden waren. Es wurden die Intensitäten von 12993 Reflexen im Bereich von $2\theta \leq 60^\circ$ auf dem gleichen Diffraktometer durch ω -Abtastung (für $2\theta < 30^\circ$) oder $2\theta/\omega$ -Abtastung (für $30^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$) gemessen, von denen 7429 Reflexe von Null verschiedene Werte lieferten. Diejenigen Reflexe wurden als unbeobachtet betrachtet, deren Nettointensitäten (I_o) nicht grösser als die jeweiligen Standardabweichungen (σ_I) betragen. Die beobachteten Intensitäten wurden auf Absorption korrigiert [numerische Integration nach der Gausschen Methode mit $8 \times 8 \times 8$ Stützpunkten in dem durch sieben Flächen begrenzten Kristall der Abmessung $0,15 \times 0,10 \times 0,08$ mm; $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 86,1 \text{ mm}^{-1}$] und auf 6903 symmetrie-unabhängige Reflexe reduziert.

Mustert man das Ergebnis der Intensitätsmessung durch, so stellt man fest, dass die Reflexe mit $k - l \equiv 0(\text{mod } 4)$ (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1967) den anderen Reflexen gegenüber im Durchschnitt grössere Intensitäten aufweisen. Auf den 4. und 8. Schichtlinien der Schwenkaufnahmen um $[01\bar{1}]$ befinden sich tatsächlich mehr starke Reflexe als auf den anderen Schichtlinien. Die Reflexe auf den erstgenannten Schichtlinien erscheinen ausserdem in bezug auf den Äquator sowohl geometrisch als auch hinsichtlich der Intensitäten annähernd spiegelsymmetrisch. Die Reflexe mit $k - l \equiv 0(\text{mod } 4)$ bilden also im reziproken Raum ein quasi-monoklines Teilgitter.

Strukturbestimmung und -verfeinerung

Der $N(z)$ -Test (Howells, Phillips & Rogers, 1950) ergab eine hyperzentrische Intensitätsverteilung (Rogers & Wilson, 1953) und deutete somit auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Struktur, was mit dem negativen Verlauf eines Tests auf die Erzeugung des zweiten Harmonischen [SHG-Test, Kurtz & Perry (1968)] im Einklang stand. Der Strukturbestimmung wurde daher die Raumgruppe $P\bar{1}$ zugrunde gelegt.

Während von den zentrosymmetrisch angeordneten 44 Pb-Atomen in der Elementarzelle theoretisch 969

Pb-Pb-Patterson-Maxima zu erwarten waren, traten auf den Diagrammen der dreidimensionalen Pattersonfunktion nur 104 Maxima auf. Aus der regelmässigen Anordnung der Maxima war leicht zu schliessen, dass die Pb- bzw. Si-Atome ungefähr in den Lagen $[(0,0,0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) + 0, 0, \frac{1}{4}; 0, \frac{1}{4}, 0] + (0, 14n, -0, 12n, 0, 08n)$ mit $n = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ liegen. Von der Pattersonfunktion liess sich jedoch wegen ausgeprägter Subzellularbildung keine nähere Information erhalten. Die eben aufgeführten groben Koordinaten der Atome liessen sich nicht als Ansatz zur Strukturbestimmung benutzen.

Die genaueren Lagen der Pb-Atome konnten erst mit Hilfe einer partiellen Pattersonfunktion bestimmt werden, die sich aus den Reflexen mit $k^2 - l^2 \not\equiv 0(\text{mod } 16)$ errechnet hatte. Durch Weglassung der Reflexe mit $k^2 - l^2 \equiv 0(\text{mod } 16)$ wurden die Beiträge der Subzelle zum Teil eliminiert, so dass sich die kleinen Verschiebungen der Atome mit höherer Auflösung wiedergeben liessen. Die Si-Atome wurden durch eine Fouriersynthese lokalisiert; die O-Lagen ergaben sich aus einer Differenz-Fouriersynthese. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate mit dem Gewicht $w = 1/\sigma^2 [\sigma = \sigma_I F_o / (2I_o)]$. Die Atomformfaktoren wurden aus der Arbeit von Cromer & Mann (1968) entnommen, die Dispersionskorrektur erfolgte nach Cromer & Liberman (1970). Eine Extinktionskorrektur nach Zachariasen (1967, 1968) wurde unter Verwendung der folgenden vereinfachten Formel angebracht:

$$F_c = sF[1 + (g/\sin 2\theta)(1 + \cos^4 2\theta \cos^4 2\theta_M) \times (1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M)^{-1} F^2]^{-1/4}.$$

Der Glanzwinkel des verwendeten Graphit-Monochromators war auf $2\theta_M = 12,17^\circ$ eingestellt. Für die freien Parameter ergaben sich die Werte $g = 4,18(10) \times 10^{-8}$ und $s = 0,5993(15)$. Die Änderungen der Parameterwerte betragen im letzten Zyklus höchstens 0,2% der betreffenden Standardabweichungen. Der konventionelle und der gewichtete R -Wert waren 0,087 bzw. 0,075. Die verfeinerten Lageparameter der Atome sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Für die Pb-Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet,* in der Tabelle sind jedoch die Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren aufgeführt, die aus den anisotropen umgerechnet wurden. Eine zum Abschluss durchgeführte Differenz-Fouriersynthese ergab Werte, die zwischen -11 und $8 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ schwankten. Die vorhandenen Maxima bzw. Minima liessen keine sinnvolle Interpretation zu.

* Die Liste der Strukturformfaktoren und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36278: 66 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Parameterwerte (B_{eq} für Pb) für $Pb_{11}Si_3O_{17}$ mit Standardabweichung in Klammern
$$B_{eq} = 4 (|\beta_{ij}| \times |a_i \cdot a_j|)^{1/3}$$

	x	y	z	B_{eq} oder $B(\text{Å}^2)$
Pb(1)	0,00541 (14)	0,00243 (20)	0,2578 (4)	1,11 (4)
Pb(2)	0,01247 (14)	0,25343 (19)	0,0027 (4)	1,22 (5)
Pb(3)	-0,00521 (13)	0,49581 (20)	0,2459 (4)	1,06 (4)
Pb(4)	0,00597 (14)	0,75028 (19)	0,5005 (4)	1,26 (5)
Pb(5)	0,14122 (12)	0,37514 (19)	0,2988 (4)	1,31 (5)
Pb(6)	0,13644 (12)	0,63957 (19)	0,1120 (4)	1,19 (4)
Pb(7)	0,28686 (13)	0,01545 (19)	0,1616 (4)	1,14 (5)
Pb(8)	0,28276 (13)	0,26261 (19)	0,4275 (4)	1,17 (4)
Pb(9)	0,28072 (12)	0,51487 (18)	0,1465 (4)	0,95 (4)
Pb(10)	0,27838 (13)	0,76663 (19)	0,3917 (4)	1,04 (5)
Pb(11)	0,44376 (11)	0,13387 (18)	0,0157 (4)	1,05 (4)
Pb(12)	0,42372 (13)	0,41255 (20)	0,2338 (4)	1,40 (5)
Pb(13)	0,43163 (13)	0,65826 (19)	0,0276 (4)	1,23 (4)
Pb(14)	0,58993 (12)	0,11245 (19)	0,2895 (4)	1,31 (5)
Pb(15)	0,56348 (12)	0,34729 (19)	0,4962 (4)	1,09 (4)
Pb(16)	0,58107 (13)	0,86025 (20)	0,4997 (4)	1,36 (4)
Pb(17)	0,72632 (12)	0,23975 (19)	0,1072 (4)	1,03 (4)
Pb(18)	0,70532 (13)	0,46932 (18)	0,3630 (4)	1,09 (5)
Pb(19)	0,70489 (13)	0,74160 (19)	0,0638 (4)	1,20 (5)
Pb(20)	0,72275 (13)	0,98592 (18)	0,3353 (4)	1,03 (4)
Pb(21)	0,86423 (13)	0,13155 (20)	0,2035 (5)	1,43 (5)
Pb(22)	0,85958 (12)	0,85493 (19)	0,3815 (4)	1,16 (4)
Si(23)	0,1481 (9)	0,1128 (14)	0,108 (3)	1,1 (3)
Si(24)	0,1442 (8)	0,9036 (13)	0,316 (3)	0,7 (3)
Si(25)	0,4151 (9)	0,8889 (14)	0,202 (3)	1,2 (3)
Si(26)	0,5815 (9)	0,6056 (14)	0,263 (3)	1,0 (3)
Si(27)	0,8529 (8)	0,3877 (13)	0,400 (3)	0,9 (3)
Si(28)	0,8473 (9)	0,5966 (14)	0,181 (3)	1,1 (3)
O(29)	0,040 (2)	0,350 (3)	0,278 (6)	1,0 (7)
O(30)	0,037 (2)	0,597 (3)	0,033 (6)	0,8 (7)
O(31)	0,133 (2)	0,005 (3)	0,204 (7)	1,1 (7)
O(32)	0,116 (2)	0,202 (3)	0,208 (6)	0,9 (7)
O(33)	0,112 (3)	0,578 (4)	0,370 (8)	2,4 (10)
O(34)	0,126 (3)	0,806 (4)	0,138 (9)	2,6 (10)
O(35)	0,104 (2)	0,895 (3)	0,480 (6)	1,0 (7)
O(36)	0,221 (3)	0,154 (4)	0,128 (8)	2,1 (9)
O(37)	0,214 (2)	0,911 (3)	0,402 (7)	1,4 (8)
O(38)	0,314 (2)	0,103 (3)	0,433 (7)	1,1 (7)
O(39)	0,314 (2)	0,351 (4)	0,204 (7)	1,7 (8)
O(40)	0,362 (2)	0,149 (3)	0,094 (6)	0,9 (7)
O(41)	0,390 (2)	0,561 (3)	0,236 (6)	0,9 (7)
O(42)	0,373 (3)	0,831 (5)	0,014 (9)	3,4 (12)
O(43)	0,372 (2)	0,915 (3)	0,349 (7)	1,6 (8)
O(44)	0,450 (2)	0,800 (4)	0,269 (7)	2,0 (9)
O(45)	0,457 (3)	0,993 (4)	0,165 (8)	2,3 (9)
O(46)	0,514 (2)	0,593 (3)	0,202 (7)	1,4 (8)
O(47)	0,598 (2)	0,500 (4)	0,358 (7)	1,8 (8)
O(48)	0,607 (2)	0,608 (4)	0,082 (7)	1,9 (9)
O(49)	0,611 (3)	0,717 (4)	0,408 (8)	2,6 (10)
O(50)	0,607 (2)	0,948 (3)	0,253 (7)	1,3 (7)
O(51)	0,697 (2)	0,144 (3)	0,337 (6)	1,0 (7)
O(52)	0,653 (2)	0,322 (3)	0,462 (7)	1,5 (8)
O(53)	0,688 (2)	0,391 (3)	0,075 (7)	1,2 (7)
O(54)	0,784 (2)	0,335 (3)	0,409 (6)	1,0 (7)
O(55)	0,778 (2)	0,602 (4)	0,098 (7)	1,8 (8)
O(56)	0,852 (2)	0,492 (3)	0,295 (7)	1,5 (8)
O(57)	0,888 (2)	0,314 (3)	0,280 (7)	1,3 (7)
O(58)	0,886 (2)	0,595 (3)	0,001 (7)	1,5 (8)
O(59)	0,877 (2)	0,693 (4)	0,346 (7)	1,6 (8)
O(60)	0,880 (3)	0,911 (4)	0,129 (9)	2,9 (11)
O(61)	0,964 (2)	0,154 (3)	0,221 (6)	0,8 (6)
O(62)	0,959 (2)	0,900 (3)	0,469 (7)	1,1 (7)

Diskussion

Fig. 1 und 2 stellen die Projektion der $Pb_{11}Si_3O_{17}$ -Struktur parallel [001] sowie die Koordinationsverhältnisse um die Pb-Atome dar. Die Si-Atome bilden $[SiO_4]^{4-}$ und $[Si_2O_7]^{6-}$ -Gruppen, so dass sich die Struktur wie $Pb_{11}[SiO_4][Si_2O_7]O_6$ formulieren lässt. Die Pb-Atome sind so angeordnet, als ob sie für sich ein dreidimensionales Gitter bildeten; in denjenigen 'Gitterpunkten', wo die Pb-Atome fehlen, liegen die Si-Atome. Diese strukturelle Eigenartigkeit wird ebenfalls bei $Pb_3[GeO_4]O_3$ (Kato, 1979) und $Pb_3[GeO_4]O$ (Otto, 1979) sowie zum Teil auch bei $Pb_3[Si_4O_{12}]O_4$ (Kato, 1980) beobachtet und stellt somit ein gemeinsames Merkmal derjenigen Bleigerminate bzw. -silicate dar, die überschüssigen PbO-Gehalt aufweisen. Die Strukturen von anderen Bleigerminaten bzw. -silicaten mit PbO/GeO_2 bzw. $PbO/SiO_2 \geq 1$ jedoch ohne überschüssiges PbO wie $Pb_3[Si_2O_7]$ (Petter, Harnik & Keppler, 1971), $Pb_3[GeO_4][Ge_2O_7]$ (Newnham, Wolfe & Darlington, 1973; Iwata, Koyano & Shibuya, 1973; Iwata, Koizumi, Koyano, Shibuya & Niizeki, 1973; Kay, Newnham & Wolfe, 1975; Iwata, 1977) und $Pb[SiO_3]$ (Boucher & Peacor, 1968) sind dagegen anders aufgebaut.

Der knapperen Beschreibung wegen werden im folgenden die vier Schichten in Fig. 2 jeweils mit A, B, C und D bezeichnet und zur Bezugnahme der symmetrisch gleichwertigen Schichten die in Tabelle 2 angegebenen Symbole der Symmetrieeoperationen

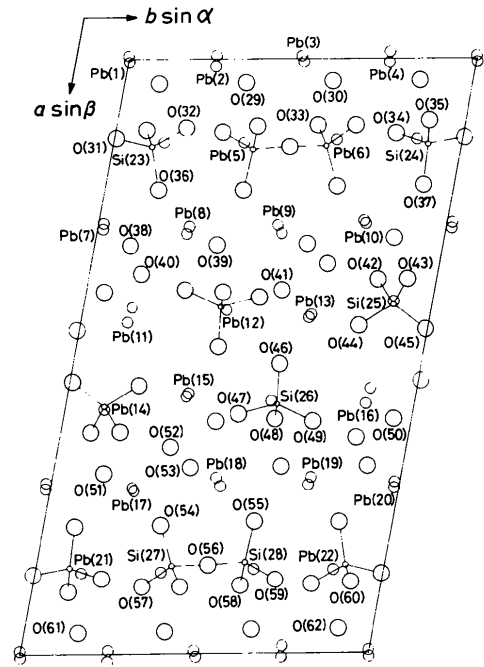


Fig. 1. Projektion der $Pb_{11}Si_3O_{17}$ -Struktur parallel [001]. Die grossen, die mittleren und die kleinen Kreise stellen die O-, die Pb- bzw. die Si-Atome dar.

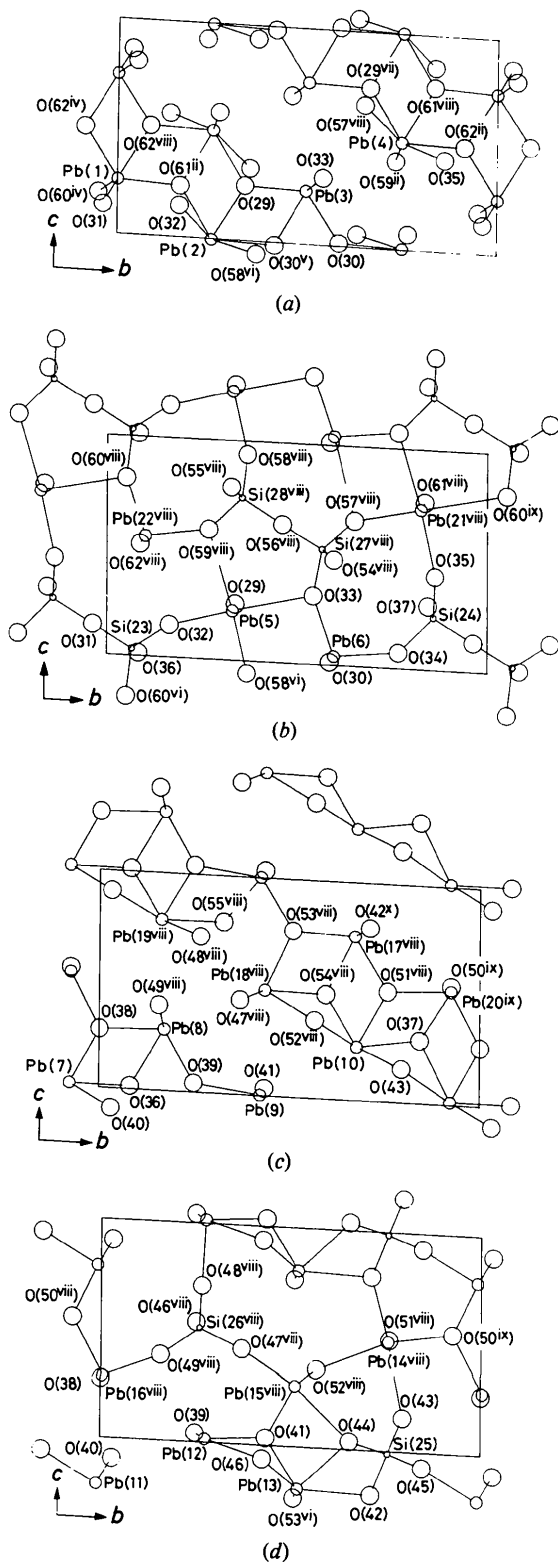


Fig. 2. Koordinationsverhältnisse um die Pb- und die Si-Atome, deren x -Koordinaten (a) ca 0, (b) ca $\frac{1}{4}$, (c) ca $\frac{3}{4}$ und (d) ca $\frac{1}{2}$ betragen. Projektion senkrecht auf (100). Bindungslinien sind für Si-O und Pb-O unter 3,0 Å gezeichnet. Symmetrieeoperationen wie in Tabelle 2.

verwendet. Der Block aus fünf Schichten $C^{vii}.B^{vii}.A.B.C$ besitzt gemäss der Raumgruppe $P\bar{1}$ Symmetriezentren und ist überdies annähernd spiegelsymmetrisch in bezug auf eine Ebene senkrecht auf [011], was die quasi-monokline Intensitätsverteilung der Reflexe mit $k - l \equiv 0 \pmod{4}$ bewirkt. Da jedoch das Schichtpaar $D.D^{viii}$ ausser Symmetriezentren keine andere Symmetrie aufweist, besitzt die $Pb_{11}Si_3O_{17}$ -Struktur nur die Symmetrie der soeben genannten Raumgruppe. Ähnliche Atomanordnung wie in A, B oder C findet man in Pb_2SiO_4 bzw. $Pb_2(Si,Ge)O_4$ (Kato, 1980). Die interatomaren Abstände und Winkel sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Das analoge Germanat $Pb_{11}Ge_3O_{17}$ wurde von Hirota & Sekine (1979) zum erstenmal als eine der stabilen Verbindungen im System $PbO-PbGeO_3$ nachgewiesen und von Otto (1980) röntgenographisch untersucht. Nach ihm kristallisiert diese Verbindung monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ oder Cc mit den Gitterkonstanten $a = 25,117(5)$, $b = 15,440(2)$, $c = 45,529(13)$ Å und $\beta = 103,20(4)^\circ$; $V = 17190$ Å³. Die Kristalle, die aus dem Arbeitsmaterial von Hirota & Sekine (1979) stammen, sind dagegen nach des Verfassers eigener Untersuchung triklin; die Gitterkonstanten, ähnlich wie bei $Pb_{11}Si_3O_{17}$ bestimmt, betragen $a = 22,258(5)$, $b = 19,900(5)$, $c = 7,366(2)$ Å, $\alpha = 97,56(2)$, $\beta = 95,12(2)$, $\gamma = 92,32(2)^\circ$; $V = 3217(1)$ Å³. Die Schwenkaufnahmen um [012] sind denjenigen von $Pb_{11}Si_3O_{17}$ gegenüber dadurch gekennzeichnet, dass die 6. und 12. Schichtlinien in bezug auf den Äquator annähernd spiegelsymmetrisch auftreten und mehr starke Reflexe als die anderen Schichtlinien aufweisen. Die obengenannten Elementarzellen der Germanate sowie diejenige des Silicates beziehen sich wie folgt auf eine gemeinsame, C -basizentrierte Subzelle:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix}.$$

Die Matrix M und die Zellkonstanten der Subzelle sind in Tabelle 4 aufgeführt. Dieser Sachverhalt weist auf enge strukturelle Verwandtschaft zwischen den betreffenden Verbindungen bzw. Modifikationen hin. Unter den von Hirota & Sekine (1979) hergestellten $Pb_{11}Ge_3O_{17}$ -Kristallen wurden oft Zwillinge gefunden, die eine echte monokline Symmetrie vortäuschten. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass der von Otto (1980) untersuchte $Pb_{11}Ge_3O_{17}$ -Kristall eventuell ein Zwillings war, dessen Individuen eine dem $Pb_{11}Si_3O_{17}$ isomorphe Struktur besaßen. Wenn dies tatsächlich der Fall ist, so erscheint die Existenz einer $Pb_{11}Si_3O_{17}$ -Modifikation mit einem Gitter des $Pb_{11}Ge_3O_{17}$ -Typs recht naheliegend.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten diente das Programm *RSLC-3* des *UNICS*-Systems (Sakurai,

Tabelle 2. Pb—O-Abstände (Å) unter 3,0 Å in Pb₁₁Si₃O₁₇, mit Standardabweichung in Klammern

Symmetrieeoperationen

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

1967); die Abstände und Winkel wurden mit Hilfe des Programms ORFFE (Busing, Martin & Levy, 1964) berechnet. Herrn Dr F. Minami (Mukizaishitsu Kenkyusho) gilt mein Dank für die Durchführung des SHG-Tests. Herrn K. Hirota MSc (Mukizaishitsu Kenkyusho) bin ich für die Überlassung der von ihm gezüchteten Kristalle zum aufrichtigen Dank verpflichtet.

Tabelle 3. Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°) um die Si-Atome in Pb₁₁Si₃O₁₇

Pb-Atome	Abstände zu den benachbarten O-Atomen			
Pb(1)	O(31)	2,96 (4)	O(60 ^{iv})	2,84 (6)
	O(61 ⁱⁱ)	2,33 (4)	O(62 ^{iv})	2,33 (5)
	O(62 ^{viii})	2,27 (5)		
Pb(2)	O(29)	2,26 (5)	O(30 ^v)	2,42 (4)
	O(32)	2,77 (4)	O(58 ^{vi})	2,73 (5)
	O(61 ⁱⁱ)	2,38 (4)		
Pb(3)	O(29)	2,31 (4)	O(30)	2,29 (4)
	O(30 ^v)	2,27 (4)	O(33)	2,66 (6)
Pb(4)	O(29 ^{vii})	2,37 (5)	O(35)	2,66 (4)
	O(57 ^{viii})	2,93 (4)	O(59 ⁱⁱ)	2,90 (5)
	O(61 ^{viii})	2,28 (4)	O(62 ⁱⁱ)	2,38 (4)
Pb(5)	O(29)	2,22 (4)	O(32)	2,26 (4)
	O(33)	2,87 (5)	O(58 ^{vi})	2,25 (5)
	O(59 ^{viii})	2,84 (5)		
Pb(6)	O(30)	2,18 (4)	O(33)	2,20 (6)
	O(34)	2,22 (5)	O(57 ^{vi})	2,94 (5)
Pb(7)	O(36)	2,52 (5)	O(37 ⁱⁱⁱ)	2,82 (5)
	O(38)	2,18 (5)	O(40)	2,33 (4)
	O(43 ⁱⁱⁱ)	2,73 (4)		
Pb(8)	O(36)	2,61 (5)	O(38)	2,31 (4)
	O(39)	2,17 (5)	O(49 ^{viii})	2,47 (6)
Pb(9)	O(39)	2,41 (4)	O(41)	2,39 (4)
	O(53 ^{vi})	2,21 (5)	O(55 ^{vi})	2,35 (5)
Pb(10)	O(37)	2,57 (4)	O(43)	2,65 (5)
	O(51 ^{viii})	2,19 (5)	O(52 ^{viii})	2,24 (4)
	O(54 ^{viii})	2,45 (5)		
Pb(11)	O(40)	2,05 (4)	O(45 ⁱⁱⁱ)	2,21 (5)
	O(50 ^{vi})	2,23 (5)		
Pb(12)	O(39)	2,43 (5)	O(41)	2,20 (4)
	O(46)	2,86 (5)	O(48 ^{vi})	2,29 (5)
Pb(13)	O(41)	2,23 (4)	O(42)	2,81 (6)
	O(44)	2,42 (5)	O(46)	2,39 (4)
	O(53 ^{vi})	2,62 (5)		
Pb(14)	O(42 ^{vi})	2,40 (7)	O(43 ^{viii})	2,71 (5)
	O(50 ⁱⁱⁱ)	2,24 (4)	O(51)	2,35 (4)
	O(52)	2,96 (5)		
Pb(15)	O(41 ^{viii})	2,25 (4)	O(44 ^{viii})	2,64 (5)
	O(47)	2,33 (5)	O(52)	2,16 (5)
Pb(16)	O(38 ^{viii})	2,29 (5)	O(49)	2,19 (5)
	O(50)	2,28 (5)		
Pb(17)	O(42 ^{vi})	2,23 (7)	O(51)	2,24 (5)
	O(53)	2,29 (4)	O(54)	2,52 (4)
Pb(18)	O(47)	2,51 (5)	O(52)	2,27 (5)
	O(53)	2,24 (5)	O(54)	2,70 (4)
Pb(19)	O(36 ^{vi})	2,59 (6)	O(39 ^{vi})	2,19 (5)
	O(40 ^{vi})	2,44 (4)	O(48)	2,58 (5)
	O(55)	2,65 (5)		
Pb(20)	O(37 ^{ix})	2,39 (5)	O(38 ^{viii})	2,27 (5)
	O(50)	2,53 (5)	O(51 ⁱ)	2,23 (4)
Pb(21)	O(34 ^{vi})	2,69 (6)	O(35 ^{viii})	2,37 (4)
	O(57)	2,35 (4)	O(60 ⁱⁱⁱ)	2,99 (5)
	O(61)	2,19 (4)		
Pb(22)	O(59)	2,22 (4)	O(60)	2,10 (7)
	O(62)	2,18 (5)		

Auf den Hauptdiagonalen stehen die Si—O-Abstände, im oberen bzw. im unteren Teil die O—Si—O-Winkel bzw. die O—O-Abstände. Symmetrieeoperationen wie in Tabelle 2. Standardabweichung in Klammern.

Si(23)	O(31)	O(32)	O(36)	O(60 ^{vi})
O(31)	1,60 (5)	108 (3)	111 (3)	108 (3)
O(32)	2,65 (6)	1,66 (5)	110 (3)	112 (3)
O(36)	2,65 (7)	2,69 (7)	1,61 (6)	107 (3)
O(60 ^{vi})	2,71 (8)	2,83 (8)	2,69 (8)	1,74 (7)
Si(24)	O(31 ⁱ)	O(34)	O(35)	O(37)
O(31 ⁱ)	1,61 (4)	101 (3)	109 (2)	112 (2)
O(34)	2,57 (6)	1,72 (6)	118 (3)	108 (3)
O(35)	2,62 (6)	2,85 (8)	1,61 (5)	109 (3)
O(37)	2,65 (6)	2,67 (8)	2,60 (7)	1,58 (5)
Si(25)	O(42)	O(43)	O(44)	O(45)
O(42)	1,77 (7)	113 (3)	101 (3)	108 (3)
O(43)	2,83 (8)	1,62 (5)	111 (3)	109 (3)
O(44)	2,58 (8)	2,62 (7)	1,56 (5)	115 (3)
O(45)	2,70 (9)	2,60 (8)	2,64 (7)	1,56 (6)
Si(26)	O(46)	O(47)	O(48)	O(49)
O(46)	1,48 (5)	110 (3)	104 (3)	112 (3)
O(47)	2,56 (6)	1,63 (5)	106 (3)	112 (3)
O(48)	2,36 (7)	2,51 (7)	1,52 (6)	113 (3)
O(49)	2,66 (7)	2,79 (7)	2,70 (8)	1,72 (6)
Si(27)	O(33 ^{viii})	O(54)	O(56)	O(57)
O(33 ^{viii})	1,74 (6)	106 (3)	109 (3)	115 (3)
O(54)	2,65 (7)	1,59 (5)	108 (2)	113 (2)
O(56)	2,70 (8)	2,56 (6)	1,58 (5)	106 (3)
O(57)	2,86 (8)	2,70 (6)	2,58 (6)	1,65 (5)
Si(28)	O(55)	O(56)	O(58)	O(59)
O(55)	1,60 (5)	112 (3)	108 (3)	111 (3)
O(56)	2,67 (6)	1,64 (5)	110 (2)	102 (3)
O(58)	2,66 (7)	2,73 (7)	1,70 (6)	115 (3)
O(59)	2,68 (7)	2,57 (6)	2,83 (7)	1,66 (5)
	Si(23)—O(31)—Si(24 ⁱⁱⁱ)		159 (3)	
	Si(27)—O(56)—Si(28)		177 (4)	

Tabelle 4. Zellkonstanten der gemeinsamen Subzelle von Pb₁₁Si₃O₁₇ und Pb₁₁Ge₃O₁₇

	Pb ₁₁ Si ₃ O ₁₇	Pb ₁₁ Ge ₃ O ₁₇	Pb ₁₁ Ge ₃ O ₁₇ (Otto, 1980)
a'	44,875 Å	45,474 Å	45,117 Å
b'	3,794	3,858	3,860
c'	6,249	6,277	6,279
α'	90,04°	90,04°	90°
β'	103,50	103,19	103,20
γ'	89,52	89,65	90
\mathbf{M}	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 3 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ 0 & -4 & 2 \\ 0 & -1 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -4 & 0 \\ 4 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Literatur

- BOUCHER, M. L. & PEACOR, D. R. (1968). *Z. Kristallogr.* **126**, 98–111.
- 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.
- HIROTA, K. & HASEGAWA, Y. T. (1981). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 754–756.
- HIROTA, K. & SEKINE, T. (1979). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 1368–1371.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210–214.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Bd II. 2. Aufl., S. 7–8. Birmingham: Kynoch Press.
- 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.
- KATO, K. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 795–797.
- KATO, K. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2539–2545.
- KAY, M. I., NEWNHAM, R. E. & WOLFE, R. W. (1975). *Ferroelectrics*, **9**, 1–6.
- KURTZ, S. K. & PERRY, T. T. (1968). *J. Appl. Phys.* **39**, 3798–3813.
- NEWNHAM, R. E., WOLFE, R. W. & DARLINGTON, C. N. W. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 378–383.
- OTTO, H. H. (1979). *Z. Kristallogr.* **149**, 227–240.
- OTTO, H. H. (1980). *J. Appl. Cryst.* **13**, 307–310.
- PETTER, W., HARNIK, A. B. & KEPPLER, U. (1971). *Z. Kristallogr.* **133**, 445–458.
- ROGERS, D. & WILSON, A. J. C. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 439–449.
- SAKURAI, T. (1967). *Universal Crystallographic Computation Program System*. Tokyo: The Crystallographic Society of Japan.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.
- ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 212–216.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 62–66

Structure du Silicate de Béryllium et de Sodium $Na_2Be_2Si_3O_9$

PAR DARIA GINDEROW, FABIEN CESBRON ET MARIE-CLAUDE SICHÈRE

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, T 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 20 novembre 1980, accepté le 15 juin 1981)

Abstract

This silicate, $Na_2Be_2Si_3O_9$, was synthesized around 1890; it is orthorhombic, space group *Pnma* with cell constants $a = 11.748$ (5), $b = 9.415$ (4), $c = 6.818$ (3) Å, $Z = 4$, $V = 754$ Å³, $d_m = 2.543$ (5), $d_x = 2.572$ (3) Mg m⁻³, $\mu(Mo K\alpha) = 7.52$ mm⁻¹. Crystals are flattened on {100} and also show the following forms: {210}, {010}, {201}, {101}, {111} and {011}; they are biaxial positive with $X = 1.531$, $Y = 1.533$, $Z = 1.544$ ($\lambda D_{Na} = 589.3$ nm). The final *R* value is 0.027 for 2023 observed reflexions. The structure is built of Si_3O_9 rings, parallel to (010) (perfect cleavage) and located at levels $\frac{1}{4}$ and $\frac{3}{4}$; the Si atoms lie on the symmetry planes. These rings are linked together by Be_2O_6 groups constituted of two BeO_4 tetrahedra sharing one edge. Na atoms occupy the cavities in this framework and are surrounded by seven O atoms.

tiques d'émeraude présentés par eux à l'Exposition universelle de Paris étaient les premiers réalisés à ce jour – et en particulier ce qu'ils appelaient alors des 'silicoglucinate de soude $xSiO_2 \cdot yGl_2O_3 \cdot zNaO$ '. Le 'glucinium' étant en effet alors considéré comme trivalent par analogie avec l'aluminium, ces deux chimistes espéraient donc reproduire les équivalents de la néphéline, de l'albite *etc.*

Les synthèses étaient réalisées dans des fours à moufle chauffés au gaz: du vanadate neutre ou acide de sodium (également du tungstate ou du molybdate) utilisé comme flux et additionné de carbonate ou de nitrate de sodium, était fondu dans un creuset en platine. La silice et la glucine ' Gl_2O_3 ' étaient alors incorporées et le tout maintenu à 1073–1123 K, parfois durant deux à trois semaines. Après refroidissement, tous les sels d'alcalins étaient dissous dans de l'eau chaude, l'excès de silice et d'oxyde de béryllium dissous par une 'lessive alcaline faible et froide' et enfin les vanadates acides par HCl.

Vers la fin du siècle dernier, Hautefeuille & Perrey (1890) ont obtenu par voie sèche un certain nombre de silicates de béryllium – les superbes cristaux synthé-

Un certain nombre de ces préparations existent encore dans la Collection de Minéralogie de l'Université P. et M. Curie et en particulier un tube étiqueté 'albite