

Die Kristallstruktur von $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$ ($\text{Pb}_3\text{SiAl}_{10}\text{O}_{20}$)

Von

Hannelore Vinek, H. Völlenkne und H. Nowotny

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 10. November 1969)

Die Kristallstruktur von $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$ und der dazu isotypen Verbindung $\text{Pb}_3\text{SiAl}_{10}\text{O}_{20}$ wird bestimmt ($R = 0,16$). Die Gitterparameter der monoklinen, pseudorhombischen Zelle (Raumgruppe $I2/m - C_{2h}^3$; $Z = 2$) sind: $a = 14,39$; $b = 11,44$; $c = 5,004 \text{ \AA}$ und $\beta = 90,0$ für $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$ und: $a = 14,34$; $b = 11,39$; $c = 4,96$ und $\beta = 90,0$ für $\text{Pb}_3\text{SiAl}_{10}\text{O}_{20}$. Das Gerüst besteht aus AlO_4 -Tetraedern und AlO_6 -Oktaedern, wobei Germanium und Aluminium statistisch über die Plätze 2b, 4h, 8j und 8j verteilt sind. Die Bleiatome sitzen in Kanälen parallel zu [001] in 2a und 4i. Die verschiedene Umgebung der Pb-Atome auf den beiden Plätzen wird diskutiert.

The Crystal Structure of $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$ ($\text{Pb}_3\text{SiAl}_{10}\text{O}_{20}$)

The crystal structure of $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$ and $\text{Pb}_3\text{SiAl}_{10}\text{O}_{20}$, an isotypic compound, has been determined ($R = 0.16$). The lattice parameters were found to be: $a = 14.39 \text{ \AA}$; $b = 11.44 \text{ \AA}$; $c = 5.004 \text{ \AA}$, and $\beta = 90.0$ for $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$ and: $a = 14.34 \text{ \AA}$; $b = 11.39 \text{ \AA}$; $c = 4.96 \text{ \AA}$ and $\beta = 90.0$ for $\text{Pb}_3\text{SiAl}_{10}\text{O}_{20}$; $Z = 2$, space group $I2/m - C_{2h}^3$. The network consists of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra; germanium atoms are randomly distributed at the positions of the Al-atoms 2b, 4h, 8j, and 8j. The lead atoms occupy the positions 2a and 4i within channels in the network parallel to [001]. The different environment of the two kinds of lead atoms will be discussed.

Bei Untersuchungen im System: $\text{PbO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ konnte die Existenz mehrerer quaternärer Verbindungen festgestellt werden. Von diesen Oxiden erwies sich eine Verbindung als isotyp mit dem entsprechenden Si-haltigen Pb-Aluminat. Die letztgenannte Verbindung wurde bereits von Geller und Bunting¹ beschrieben, jedoch nicht durch röntgenographische Daten charakterisiert. Die genannten Autoren finden

¹ R. F. Geller und E. N. Bunting, J. Research NBS **31**, 255 (1943).

die besagte Kristallart bei Proben der Zusammensetzung 54 Mol% PbO, 17 Mol% SiO₂ und 28 Mol% Al₂O₃.

Es gelang unschwer, diese Verbindung aus den Komponenten PbO, SiO₂ und Al₂O₃ zu synthetisieren, doch zeigte sich, daß Ansätze mit 40 Mol% PbO, 20 Mol% SiO₂ und 40 Mol% Al₂O₃ zu einheitlicheren Produkten führten. Dies gilt auch für die analoge Ge-haltige Verbindung, die z. B. bei einer Zusammensetzung 35 Mol% PbO, 15 Mol% GeO₂ und 50 Mol% Al₂O₃ in nahezu homogener Form gewonnen wurde. Zudem ließ sich die Isotypie der beiden Oxide auf Grund von Pulveraufnahmen sofort erkennen. Die Kristallart ist demnach erheblich Al₂O₃-reicher als das von *Geller* und *Bunting* angegebene Oxid; diese Autoren haben im übrigen das Al₂O₃-reiche Gebiet nicht näher untersucht. Die Zuordnung ist auch deshalb schwierig, weil sich die besagte Verbindung in den Systemen: PbO—GeO₂—Al₂O₃ und PbO—SiO₂—Al₂O₃ peritektisch bildet.

Zur Herstellung von Einkristallen wurde wegen der peritektischen Bildung von PbO-reichen Schmelzen (75 Mol% PbO, 15 Mol% GeO₂ und 10 Mol% Al₂O₃) ausgegangen. Die aus der PbO-reichen Matrix isolierten Einkristalle entsprachen in der Zusammensetzung Sinterproben eines Ansatzes von 3 PbO · GeO₂ · 5 Al₂O₃.

Einkristall-, Pulver- und Diffraktometeraufnahmen führen auf eine monokline, pseudorhombische Elementarzelle mit zwei Formelgewichten Pb₃GeAl₁₀O₂₀. Die Gitterparameter, auch jene für das isotype Pb₃SiAl₁₀O₂₀ gehen aus Tab. 1 hervor.

Tabelle 1. Gitterparameter und Dichte von Pb₃GeAl₁₀O₂₀ und Pb₃SiAl₁₀O₂₀

Verbdg.	a, Å	b, Å	c, Å	β, °	gem.	ber.
Pb ₃ GeAl ₁₀ O ₂₀	14,39	11,44	5,004	90,0	5,30	5,37
Pb ₃ SiAl ₁₀ O ₂₀	14,34	11,39	4,96	90,0	—	5,06

Die Abweichung gegenüber der orthorhombischen Symmetrie macht sich lediglich in den verschiedenen Intensitäten (*hkl*) und ($\bar{h}kl$) bemerkbar. Vernachlässigt man zunächst diese Abweichung, so führen die Auslöschungen: (*hkl*) mit $h + k + l = 2n$, (*hk0*) mit $h + k = 2n$, (*h0l*) mit $h + l = 2n$ und (*0kl*) mit $k + l = 2n$ zur Raumgruppe Imm. Zudem weist die ähnliche Intensitätsabfolge für (*hk0*) und (*hk2*) auf Werte der z-Parameter von etwa 0 und 0,5 hin. Die sechs Pb-Atome lassen sich durch eine Pattersonprojektion auf (*xy0*) sofort lokalisieren:

$$2 \text{ Pb in } 2a \ 000 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$$

$$4 \text{ Pb in } 4e \ x00 \ \bar{x}00$$

$$\frac{1}{2} + x \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} - x \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \quad (x = 0,279).$$

Tabelle 2. Strukturfaktoren (Raumgruppe I 2/m) für (hkl) -Reflexe von $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$

(hkl)	F_0	F_c	(hkl)	F_0	F_c
(020)	305	335	(660)	84	88
(040)	286	299	(710)	393	401
(060)	412	433	(730)	280	271
(080)	393	445	(750)	189	200
(0100)	230	239	(770)	330	366
(0120)	146	139	(790)	221	191
(0140)	266	269	(7110)	193	171
(200)	— 83	— 37	(7130)	160	177
(400)	163	150	(860)	130	115
(600)	85	59	(910)	— 161	— 136
(800)	214	226	(950)	— 130	— 127
(1000)	161	140	(970)	— 155	— 108
(1400)	368	342	(990)	— 136	— 113
(130)	87	82	(1020)	233	232
(170)	119	95	(1040)	287	259
(220)	— 78	— 72	(1060)	155	149
(240)	— 57	— 54	(1080)	137	145
(260)	— 135	— 117	(10100)	161	155
(310)	176	155	(10120)	117	136
(330)	301	355	(1110)	178	163
(350)	272	340	(1130)	272	227
(390)	228	185	(1150)	254	253
(3110)	217	193	(1190)	166	169
(3130)	77	95	(11110)	140	157
(420)	353	430	(1240)	— 99	— 119
(440)	238	245	(12100)	— 108	— 119
(460)	218	236	(1420)	194	195
(480)	208	217	(1440)	175	155
(4100)	180	159	(1460)	194	215
(4120)	210	191	(1480)	215	235
(510)	— 182	— 177	(1620)	— 116	— 118
(530)	— 142	— 122	(1640)	— 106	— 85
(550)	— 104	— 72	(1660)	— 60	— 82
(570)	— 198	— 216	(1730)	153	161
(5130)	— 71	— 113	(1750)	98	99
(620)	64	55	(1820)	150	168

Man erhält damit nach mehreren Cyclen nach der „least squares“ Methode einen R -Wert von 0,24. Eine zweidimensionale Fourier-Synthese zur Ermittlung der x - und y -Parameter der Al- und Ge-Atome wurde ebenfalls unter Annahme einer orthorhombischen Symmetrie gerechnet. Dabei zeigt sich, daß die Ge-Atome nicht von den Al-Atomen unterschieden werden können, was eine statistische Verteilung der beiden Atomsorten für die weitere Rechnung nahelegt.

Zur Ermittlung der z -Parameter wurde schließlich eine dreidimensionale Fourier-Synthese durchgeführt, wobei nunmehr zur monoklinen Symmetrie (Untergruppe $I2/m$ der rhombischen Zelle $Immm$) übergegangen wird. Die so erhaltenen z -Parameter der Kationen weichen nur sehr wenig von Null ab, was bedeutet, daß die Kationen praktisch der orthorhombischen Symmetrie gehorchen. Die Abweichung davon geht also auf die Anionen zurück.

Auch in der dreidimensionalen Fourier-Synthese findet man keinen Hinweis für eine spezielle Position der Germanium-Atome. Die Sauerstofflagen ergaben sich aus einer dreidimensionalen Differenz-Fourier-Synthese, gemäß ($F_0 - F_c$ [Pb_3GeAl_{10}]) und wurden durch „least squares“ noch verfeinert. Damit wird ein R -Wert von 0,16 für alle beobachteten Reflexe erhalten. In Tab. 2 sind die beobachteten und berechneten Strukturamplituden für den Äquator ($hk0$) zusammengestellt. Ein relativ hoher R -Wert wird bei Pb-Verbindungen häufig beobachtet; dazu kommt noch, daß hier keine Absorptionskorrektur berücksichtigt wurde. Die Atomparameter gehen aus Tab. 3 hervor.

Tabelle 3. Atomparameter und Temperaturfaktoren für $Pb_3GeAl_{10}O_{20}$

Atom	Lage	x	y	z	B
Pb-1	2a	0,0	0,0	0,0	2,26
Pb-2	4i	0,2847(4)	0,0	0,0315(14)	0,52
Al(Ge)-1	2b	0,0	0,5	0,0	0,96
Al(Ge)-2	4h	0,0	0,6326(27)	0,5	1,31
Al(Ge)-3	8j	0,3548(22)	0,3603(17)	0,9979(70)	1,37
Al(Ge)-4	8j	0,1284(16)	0,2905(16)	0,0299(57)	0,76
O-1	4i	0,4387(72)	0,0	0,1599(240)	1,02
O-2	4i	0,8983(71)	0,0	0,5889(210)	0,64
O-3	8j	0,2411(59)	0,3572(63)	0,0772(193)	2,09
O-4	8j	0,4188(50)	0,2485(59)	0,1637(168)	1,56
O-5	8j	0,8643(59)	0,1445(65)	0,1190(180)	2,05
O-6	8j	0,9330(45)	0,3860(47)	0,1650(145)	0,42

In Klammer: Unsicherheit der letzten Stellen.

Zum Beweis der Isotypie von $Pb_3GeAl_{10}O_{20}$ und $Pb_3SiAl_{10}O_{20}$ ist die Auswertung einer Pulveraufnahme der Si-haltigen Verbindung in Tab. 4 wiedergegeben.

Diskussion der Struktur von $Pb_3GeAl_{10}O_{20}$

Wie Abb. 1a erkennen läßt, liegt eine Gerüststruktur vor, die aus der Verknüpfung von tetraedrischen $Al(Ge)O_4$ und oktaedrischen $Al(Ge)O_6$ -

Tabelle 4. Pulveraufnahme und Intensitätsberechnung für $\text{Pb}_3\text{SiAl}_{10}\text{O}_{20}$

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ beob.	Int. beob.	Int. ber.
(110)	7,47	—	—	3,4
(200)	11,56	—	—	2,7
(020)	18,32	17,72	sst	91,8
(011)	28,70	28,33	sst	100,0
(220)	29,88	29,42	s	5,0
(310)	30,59	29,56	mst	28,9
($\bar{2}$ 11)	40,26	40,00	s	{ 6,8
(211)	40,26			{ 1,1
(130)	44,11	44,88	s	4,0
($\bar{1}$ 21)	45,33	45,02	s	{ 4,6
(121)	45,33			{ 0,1
(400)	46,81	46,24	m	9,7
($\bar{3}$ 01)	50,13	50,60	m	{ 12,5
(301)	50,13			{ 24,1
(420)	64,56	64,25	st	63,1
(031)	65,34	65,25	sst	86,4
(330)	67,23	67,21	st	44,2
($\bar{3}$ 21)	68,45	68,40	st	{ 30,7
(321)	68,45			{ 63,4
(040)	73,28	73,28	mst	16,6
($\bar{4}$ 11)	74,94	74,14	sst	{ 54,1
(411)	74,94			{ 23,4
($\bar{2}$ 31)	76,28	76,07	m	{ 10,7
(231)	76,28			{ 10,9
(510)	76,90	76,81	ms	7,7
(240)	84,84	—	—	0,5
($\bar{5}$ 01)	96,37	96,42	mst	{ 0,3
(501)	96,37			{ 4,0
(002)	96,48			{ 33,8
($\bar{1}$ 41)	100,29	100,26	ms	{ 10,7
(141)	100,29			{ 0,0
($\bar{1}$ 12)	103,95	104,53	s	{ 4,9
(112)	103,95			{ 0,1
(600)	104,04	—	—	0,2
($\bar{2}$ 02)	108,08	108,88	ms	{ 5,9
(202)	108,08			{ 0,1
($\bar{4}$ 31)	111,58	110,99	m	{ 9,0
(431)	111,58			{ 9,5
(530)	113,47	113,26	s	2,4
(150)	114,50	114,74	mst	{ 0,3
($\bar{5}$ 21)	114,69			{ 0,1
(521)	114,69			{ 0,5
(150)	114,80	—	—	20,4
(440)	119,72	119,23	m	12,6
(620)	122,36	—	—	0,8
($\bar{3}$ 41)	123,41	123,33	mst	{ 20,4
(341)	123,41			{ 5,5

Fortsetzung (Tabelle 4)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ beob.	Int. beob.	Int. ber.
($\bar{2}22$)	126,36	125,79	s	{2,1
(222)	126,36			{0,0
($\bar{3}21$)	127,01	127,26	ms	{3,8
(321)	127,01			{11,1
($\bar{6}11$)	132,74	—	—	{0,3
(611)	132,74			{2,3
(051)	138,62	139,00	m	13,7
(350)	140,51	140,01	mst	{16,8
($\bar{1}32$)	140,59			{7,8
(132)	140,59			{0,7
($\bar{4}02$)	142,72	142,76	ms	{3,5
(402)	142,72			{4,0
(710)	146,19	145,88	mst	24,7
($\bar{2}51$)	150,18	150,77	s	{4,1
(251)	150,18			{0,7
($\bar{4}22$)	161,04	161,28	m	{18,2
(422)	161,04			{7,3
($\bar{3}32$)	163,71	163,05	mst	{4,2
(332)	163,71			{16,2
(060)	164,88	164,78	m	11,7
($\bar{7}01$)	165,73	165,21	m	{5,7
(701)	165,73			{8,8
($\bar{6}31$)	169,38	170,40	ms	{0,7
(631)	169,38			{1,6
($\bar{5}41$)	169,65			{0,0
(541)	169,65			{0,6
(042)	169,76			{8,6
($\bar{5}12$)	173,31	173,29	s	{0,2
(512)	173,31			{5,1
(260)	176,44	—	—	1,3
(640)	177,32	—	—	0,0
($\bar{2}42$)	181,32	181,29	s	{0,9
(242)	181,32			{1,0
(730)	182,83	182,90	ms	8,7
($\bar{7}21$)	184,05	183,99	m	{12,4
(721)	184,05			{9,9
($\bar{4}51$)	184,86	184,65	m	{9,1
(451)	184,86			{9,0
(800)	184,96			{2,3
(550)	186,96	—	—	0,5
($\bar{1}61$)	191,89	—	—	{0,8
(161)	191,89	—	—	{0,0
($\bar{6}02$)	200,52	200,49	ss	{0,2
(602)	200,52			{3,3
(820)	203,28	—	—	0,0
($\bar{5}32$)	209,95	209,69	ss	{0,2
(532)	209,95			{1,0
(460)	211,12	210,99	ms	6,0

Fortsetzung (Tabelle 4)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ beob.	Int. beob.	Int. ber.
$(\bar{8}11)$	213,66	213,72	ss	0,7
(811)	213,66			
$(\bar{1}52)$	213,87			
(152)	213,87			
$(\bar{3}61)$	215,01	214,78	m	4,0
(361)	215,01			
$(\bar{4}42)$	216,00			
(442)	216,00	216,08	m	6,7
$(\bar{4}42)$	216,00			

Tabelle 5. Interatomare Abstände und Winkel (in Å bzw. Grad) für $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$

Pb(1)—O(5)	$2,63 \pm 0,08$ ($4 \times$)	Pb(2)—O(3)	$2,58 \pm 0,08$ ($2 \times$)
—O(2)	$2,52 \pm 0,1$ ($2 \times$)	—O(1)	$2,30 \pm 0,10$
Mittelwert	2,59 Å	—O(5)	$2,81 \pm 0,08$ ($2 \times$)
		—O(2)	$3,25 \pm 0,10$
		—O(6)	$3,10 \pm 0,06$ ($2 \times$)
		Mittelwert	2,82 Å
Al(1)—O(1)	$1,93 \pm 0,11$ ($2 \times$)	Al(2)—O(1)	$1,92 \pm 0,07$ ($2 \times$)
—O(6)	$1,82 \pm 0,06$ ($4 \times$)	—O(6)	$1,95 \pm 0,07$ ($2 \times$)
Mittelwert	1,86 Å	—O(4)	$1,95 \pm 0,07$ ($2 \times$)
		Mittelwert	1,94 Å
Al(3)—O(3)	$1,68 \pm 0,09$	Al(4)—O(3)	$1,81 \pm 0,08$
—O(2)	$1,78 \pm 0,07$	—O(4)	$1,74 \pm 0,08$
—O(4)	$1,78 \pm 0,07$	—O(5)	$1,83 \pm 0,08$
—O(5)	$1,90 \pm 0,09$	—O(6)	$1,71 \pm 0,06$
Mittelwert	1,79 Å	Mittelwert	1,77 Å
O(3) als Brückensauerstoff zweier Tetraeder:			
Al(4)—O(3)—Al(3)	148,90		
O(5) als Brückensauerstoff zweier Tetraeder:			
Al(4)—O(5)—Al(3)	115,86		
O(6) als Brückensauerstoff zweier Oktaeder und eines Tetraeders:			
Al(1)—O(6)—Al(2)	101,94		
Al(1)—O(6)—Al(4)	118,21		
Al(2)—O(6)—Al(4)	132,61		
O(4) als Brückensauerstoff zweier Tetraeder und eines Oktaeders:			
Al(3)—O(4)—Al(2)	127,08		
Al(3)—O(4)—Al(4)	113,18		
Al(2)—O(4)—Al(4)	115,59		

Weitere Winkelangaben sind in der Dissertation von Frau H. Vinek, Universität Wien 1969, angegeben.

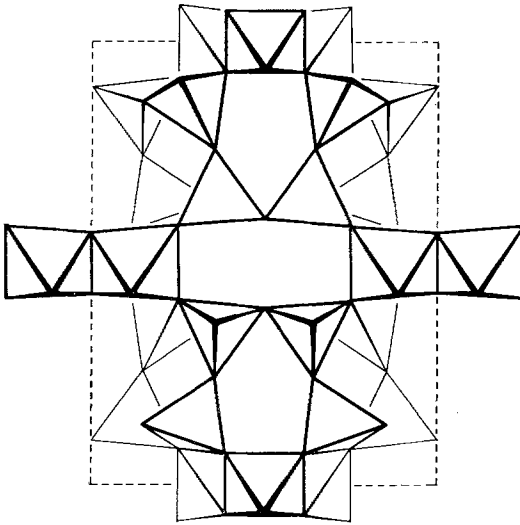
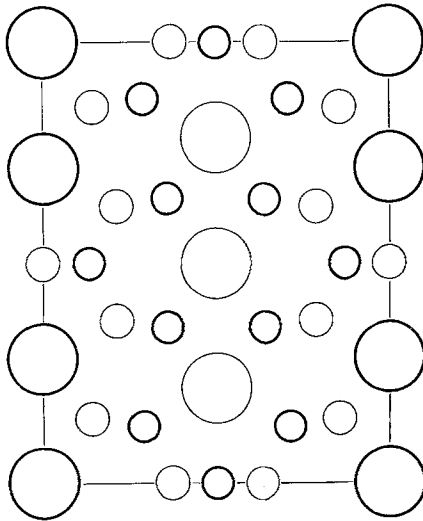
Abb. 1a. $[\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}]$ -Gerüst in Richtung $[001]$ 

Abb. 1b. Lage der Kationen Pb, Al(Ge). Große starke Kreise Pb in $z \approx 0$.
 Große dünne Kreise Pb in $z \approx \frac{1}{2}$. Kleine starke Kreise Al(Ge) in $z \approx 0$.
 Kleine dünne Kreise Al(Ge) in $z \approx \frac{1}{2}$

Gruppen entsteht. Dabei werden Kanäle parallel zu $[001]$ gebildet, in welche die Bleiatome eintreten. Die Kationen allein sind aus Abb. 1 b zu

ersehen und liegen, wie schon erwähnt in den Ebenen $z \approx 0$ und $z \approx 0,5$. Die statistische Verteilung von Aluminium und Germanium ist bemerkenswert. Eine solche ist auch für Al und Si in $\text{Pb}_3\text{SiAl}_{10}\text{O}_{20}$ anzunehmen, weil die überhaupt mögliche zweizählige Punktlage eine oktaedrische und keine tetraedrische Sauerstoff-Umgebung aufweist. Eine oktaedrische Umgebung des Siliciums durch Sauerstoff-Anionen ist zwar nicht völlig ausgeschlossen, aber hier nicht besonders wahrscheinlich.

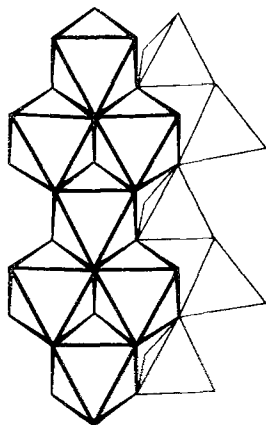


Abb. 2 a

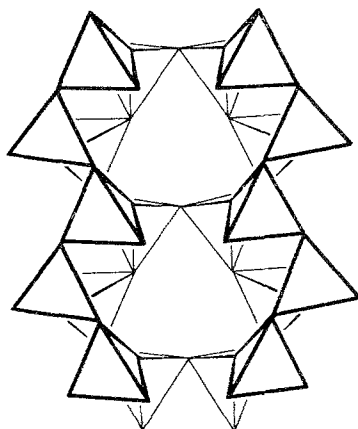


Abb. 2 b

Abb. 2 a. Strukturelement, gebildet durch Oktaeder-Verknüpfung

Abb. 2 b. Strukturelement, gebildet durch Tetraeder-Verknüpfung

Die gerüstbildenden Strukturelemente gehen aus Abb. 2 a und b hervor. Die Tetraeder-Doppelketten bilden eine gewellte Schicht parallel zu (100). Man erkennt daraus auch, daß Tetraeder-Vierergruppen in Sechseringen vereinigt sind. Ein analoges Strukturelement liegt bei mehreren Raumnetz-Strukturen der Silikate vor. Die interatomaren Abstände für Al(Ge)—O (s. Tab. 4) sind für die beiden Koordinationszahlen deutlich verschieden und stehen mit entsprechenden Abständen in anderen Al-haltigen Oxiden in Einklang². Interessant ist die relativ große Häufigkeit von AlO_4 -Tetraedern, die offensichtlich durch Germanium bzw. Silicium in bekannter Weise begünstigt wird, aber auch durch die teilweise kovalenten Pb—O-Bindungen verursacht sein kann.

Die Sauerstoff-Umgebung der Blei-Atome ist wegen der verschiedenen Natur der Kanäle ungleich. Die Blei-Atome der Position 1 sind von einem verhältnismäßig regulären Sauerstoff-Oktaeder umgeben (s. Tab. 5). Die Abstände Pb—O sind 2,52 ($2\times$) und 2,63 ($4\times$) Å. Das

² Internat. Tables X-ray crystallogr. (1962), Vol. III.

zweite Sauerstoff-Polyeder um Blei in der Lage 2 ist wesentlich unregelmäßiger, indem ein sehr kurzer Abstand von 2,30 Å neben zwei Abständen von 2,58 Å und weiteren merklich längeren [2,87 (2×), 3,10 (2×) und 3,25 Å] auftritt. Die ersten drei kurzen Abstände Pb—O sind mit jenen drei kurzen Abständen im Mineral Larsenit PbZnSiO_4 gut vergleichbar³. Ähnlich kurze kovalente oder teilweise kovalente Pb—O-Abstände sind an sich von den beiden PbO-Modifikationen selbst bekannt, die zusammen mit sehr niedrigen Koordinationen (Pb—O-Kettenbildung im gelben PbO und quadratische Pyramide im roten PbO) einhergehen. Im Zusammenhang mit den sich deutlich unterscheidenden Sauerstoffpolyedern um die beiden Sorten von Bleiatomen sei auf deren erheblich verschiedenes Verhalten hinsichtlich des Temperaturfaktors für Pb (1) und Pb (2), s. Tab. 3, hingewiesen. Der Temperaturfaktor für die fast reguläre oktaedrische Umgebung ist mehr als das vierfache von jenem für Pb (2).

Es sei noch bemerkt, daß eine weitere, GeO_2 -reiche Kristallart im System: $\text{PbO—Al}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ strukturellchemisch mit der Rutilform von GeO_2 in engem Zusammenhang steht. Es ist auffällig, daß die GeO_2 -reichere Verbindung die oktaedrischen Strukturelemente stärker bevorzugt als $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$. Dies kann mit dem verschiedenen Verhältnis $\text{PbO}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2)$ zusammenhängen.

Herrn Dr. R. Fischer, Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität, danken wir für die Überlassung der Programme. Der Fa. Owens-Illinois danken wir für ihre Hilfe.

³ C. T. Prewitt, E. Kirchner und A. Preisinger, Z. Krist. **124**, 115 (1967).