

Die Kristallstruktur der ferroischen Verbindung $\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$

H. H. Otto

Fachbereich Physik der Universität Regensburg, D-8400 Regensburg,
Bundesrepublik Deutschland

Eingegangen am 6. November 1978, in revidierter Form am 9. Januar 1979

Abstract. Light yellow single crystals of $\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$, a ferroelastic and possibly antiferroelectric compound, were grown from melt by spontaneous crystallization. The crystal data are $a = 5.260(1)$, $b = 10.437(2)$, $c = 5.477(1)$ Å, and $\beta = 92.55(3)^\circ$; space group $P2_1$; $D_{\text{obs}} = 8.52(5)$, $D_x = 8.560 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ for $Z = 2$. X-ray powder data are given. The crystal structure has been determined by means of 1464 unique reflections, collected with an automated 4-circle diffractometer using Mo $K\alpha$ radiation. The final R value was 0.075. The comparatively simple crystal structure consists of isolated $[\text{GeO}_4]^{4-}$ tetrahedra connected by three non-equivalent Pb atoms with similarly pyramidal arrangement of four nearest oxygen neighbours at distances below 2.71 Å. The dipol moments of the Pb polyhedra point to channels extending parallel to $[001]$. In addition one oxygen atom O(5) occupies an octahedral hole between the Pb atoms laying out of center covalently bonded to three of them by short bonds of 2.159, 2.268 and 2.323 Å in length. The Ge–O tetrahedral distances range from 1.728 to 1.789 Å. Prominent ferroelastic (100) domain walls in the twinned crystals correspond structurally to an axial b glide plane.

Zusammenfassung. Lichtgelbe Einkristalle der Verbindung $\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$, die ferroelastisch und möglicherweise antiferroelektrisch ist, wurden durch spontane Kristallisation aus der Schmelze gezüchtet. Die kristallographischen Daten sind $a = 5,260(1)$, $b = 10,43(2)$, $c = 5,477(1)$ Å und $\beta = 92,55(3)^\circ$; Raumgruppe $P2_1$; $D_{\text{exp}} = 8,52(5)$ und $D_x = 8,560 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ für $Z = 2$. Röntgenpulverdaten werden mitgeteilt. Die Kristallstruktur wurde röntgenographisch anhand von 1464 unabhängigen Reflexen bestimmt, die mit einem automatischen 4-Kreis-Diffraktometer unter Verwendung von Mo– $K\alpha$ -Strahlung gesammelt wurden. Der Zuverlässigkeitswert ist $R = 0,075$. Die vergleichsweise einfache Kristallstruktur besteht aus isolierten $[\text{GeO}_4]^{4-}$ -Tetraedern, die durch drei nicht äquivalente Pb^{2+} verbunden

werden, deren pyramidale Sauerstoffumgebung mit 4 Nachbarn im Abstand unterhalb $2,71 \text{ \AA}$ aber sehr ähnlich ist. Die Dipolmomente der Pb-Polyeder weisen in Kanäle der Struktur, die parallel $[001]$ liegen. Ein tetraederfremdes Sauerstoffatom O(5) besetzt oktaedrische Lücken zwischen den Pb-Atomen. Es liegt außerhalb des Lückenentrums und ist von drei Pb-Atomen kovalent mit Abständen von $2,159$, $2,268$ und $2,323 \text{ \AA}$ gebunden. Die tetraedrischen Ge–O-Abstände bewegen sich zwischen $1,728$ und $1,780 \text{ \AA}$. Wichtige ferroelastische (100)-Domänenwände in den verzwilligten Kristallen entsprechen strukturell Gleitspiegelebenen b .

Einleitung

Die Verbindung $\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$ war schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Sie wurde zuerst von Speranskaya (1959) beschrieben, die das Phasendiagramm des Zweistoffsystems $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ untersuchte. Mydlar et al. (1969) teilten Gitterkonstanten mit, die Raumgruppe wurde aber mit $P2/m$ angegeben. Daten von Hasegawa et al. (1973) über die Elementarzelle sind nicht zutreffend. Neurgaonkar et al. (1974) stellten Einkristalle nach dem Czochralski-Verfahren her und beobachteten polysynthetische Verzwilligung und ferroelastisches Verhalten. Aus der Erzeugung der zweiten Harmonischen des eingestrahlten Laserlichts (SHG) konnte auf die Abwesenheit eines Symmetriezentrums geschlossen werden. Die Autoren wagten einen Strukturvorschlag in der Raumgruppe $P2$, dem die Cd_3SiO_5 -Struktur zugrundeliegt, ihnen entging aber die durch schwache Reflexe angedeutete Verdoppelung der Gitterkonstante b . Fast gleichzeitig wurde auch von anderer Seite (Pentegova et al., 1974; Salnikov et al., 1974) über Zwillingsbildung und möglicherweise antiferroelektrisches Verhalten bei $\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$ sowie über eine mögliche Phasentransformation in eine zentrosymmetrische Phase im Temperaturbereich $470 - 570 \text{ K}$ berichtet (Salnikov et al., 1976). Die Raumgruppe wurde bei Raumtemperatur mit $P2_1$ angegeben, Gitterkonstanten wurden in einer späteren Arbeit revidiert (Bush et al., 1977). Diese Daten sind in sehr guter Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen wie auch mit Daten von Breuer (1978). Nach dielektrischen und röntgenographischen Untersuchungen von Bush et al. (1977) soll es bei ca. 633 K eine Phasentransformation möglicherweise 1. Ordnung geben, bei der die Verdoppelung der pseudokubischen Elementarzelle in $[010]$ aufgehoben wird. Schließlich kam uns vor kurzem eine Arbeit von Ivanov et al. (1978) über die Kristallstruktur von $\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$ zur Kenntnis, die mit dem Ergebnis unserer Bestimmung verglichen werden soll.

Kristallzüchtung

$\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$ schmilzt nach übereinstimmenden Angaben von Speranskaya (1959) und Gouju et al. (1968) kongruent bei $T_m = 1011 \text{ K}$. Der niedrige

kongruente Schmelzpunkt ermöglicht die Züchtung größerer Einkristalle aus der Schmelze. Als Ausgangsstoffe wurden Blei(II)-oxid der Qualität Optipur in der tetragonalen, roten Tieftemperaturmodifikation von Merck, Darmstadt, und GeO_2 der Qualität Specpure (JMC 515) in der Quarzmodifikation von Johnson Matthey Chemicals Ltd. verwendet. Eine sorgfältig im stöchiometrischen Verhältnis gemischte Einwaage von 50 g wurde in einem Au-Tiegel (Jones, 1974) langsam ohne Schutzgas in oxydierender Ofenatmosphäre (Luftzutritt) auf 1000 K erhitzt und 24 h gesintert. Da Verunreinigungen an der Tiegelwand zu einer trüben Schmelze führen und als Kristallisationskeime die Züchtung größerer Einkristalle durch spontane Kristallisation unmöglich machen, wurde das aufgemahlene Sinterprodukt vor dem Schmelzen in einen neuen Tiegel überführt und erst dann nur 50 K über T_m homogenisiert, bis das Restgas aus der Schmelze entwichen war. Durch lineares Absenken der Temperatur um 1–2 K/h in einem programmgesteuerten Diffusionsrohrföfen konnten durch spontane Kristallisation lichtgelbe Einkristalle hervorragender optischer Qualität in der Größe einiger mm bis zu 1 cm erhalten werden. Als Verunreinigungen wurden Au-Platelets beobachtet, die trigonale oder hexagonale Form aufweisen, also nach (111) entwickelt sind. Auch Jones (1974) hat darüber berichtet.

Morphologie und ferroelastische Domänenstruktur

Die Kristalle von $\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$ zeigen hauptsächlich 2 unterschiedliche Habitustypen, die auch als Verwachsung auftreten (Abb. 1). An der Oberfläche des auskristallisierten Materials werden häufig tafelig nach (010) entwickelte Kristalle beobachtet, während mehr im Inneren gestreckt nach [010] und plattig nach (001) entwickelte Kristalle zu finden sind. Ob es sich bei diesen Habitustypen um zwei Generationen von Kristallen handelt, bei denen die Habitusänderung durch den Grad der Überschreitung bei Absenken der Temperatur bewirkt wurde, oder ob es sich bei dem ersten Typ um die Morphologie der paraelastischen Phase handelt, die eventuell nur im Temperaturbereich wenige K unterhalb T_m stabil ist, kann nicht entschieden werden. Typ I zeigt die Formen {010}, {100} und {001}, Typ II hat zusätzlich die Form {110} entwickelt. Der monokline Winkel konnte reflexionsgoniometrisch sehr genau zu $\beta = 92,58(4)^\circ$ bestimmt werden.

Polysynthetische Verzwillingung ist schon mit bloßem Auge gut, unter dem Polarisationsmikroskop ausgezeichnet sichtbar. Wie bereits von Neurgaonkar et al. (1974) beschrieben, können die verschiedenen Orientierungszustände (OS) durch äußeren Druck sehr leicht reversibel umorientiert werden: $\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$ zeigt also ferroelastisches Verhalten. Mikroskopische Untersuchungen mit einem Heitzisch bestätigten, daß die Domänenstruktur bis T_m erhalten bleibt, abgesehen von Umklapp-Prozessen, die durch Spannungen infolge eines Temperaturgradienten in der Probe hervorgerufen werden. Am häufigsten werden Domänenwände parallel (100) beobachtet. Die

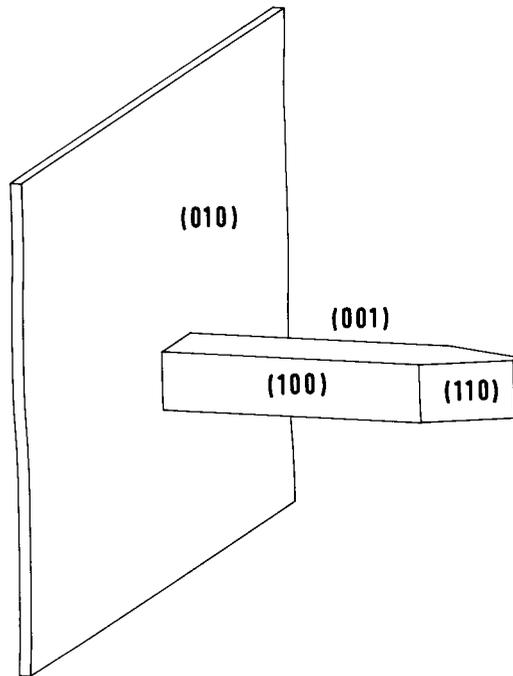


Abb. 1. Morphologische Formenentwicklung der monoklinen Kristalle von $\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$ als Verwachsung zweier Habustypen

mikroskopische Aufnahme eines derart verzwilligten Kristalls unter gekreuzten Polarisatoren zeigt Abb. 2. Die Art der Verzwilligung wird durch eine Präzessionsaufnahme $\perp [010]$ (Abb. 3) belegt, in der die c^* -Achsen der beiden OS einen Winkel von $180 - 2\beta^* = 5,1^\circ$ einschließen. Für die Kristallstrukturbestimmung ist wichtig festzustellen, daß die $hk0$ -Reflexe der beiden Domänen in der verzwilligten Probe koinzidieren. Neben (100) gibt es als Begrenzung zwischen benachbarten OS die kristallographisch wichtigen Ebenen (101) und $(10\bar{1})$, untergeordnet auch (001) und andere. Die Domänenstruktur wird zusätzlich kompliziert durch solche OS, die sich in der Auslöschungsschiefe zwischen gekreuzten Polarisatoren nur um ca. $2,9^\circ$ unterscheiden und deren (100)-Wände diffus auskeilen können. Da röntgenographisch keine Abweichung zu trikliner Symmetrie erkannt werden konnte, sind diese OS wahrscheinlich Ausdruck erheblicher innerer Spannungen, die Fehlordnung zur Folge haben. So offenbarte eine Präzessionsaufnahme der schwachen $h1l$ -Ebene des reziproken Gitters von einem Kristall mit ähnlich komplizierter Domänenstruktur, wie sie Abb. 4 zeigt, diffuse Gitterstäbe, die sich in reziproken Gitterpunkten schneiden, denen eine Verdopplung der Elementarzelle in [100] und [001] entsprechen würde.

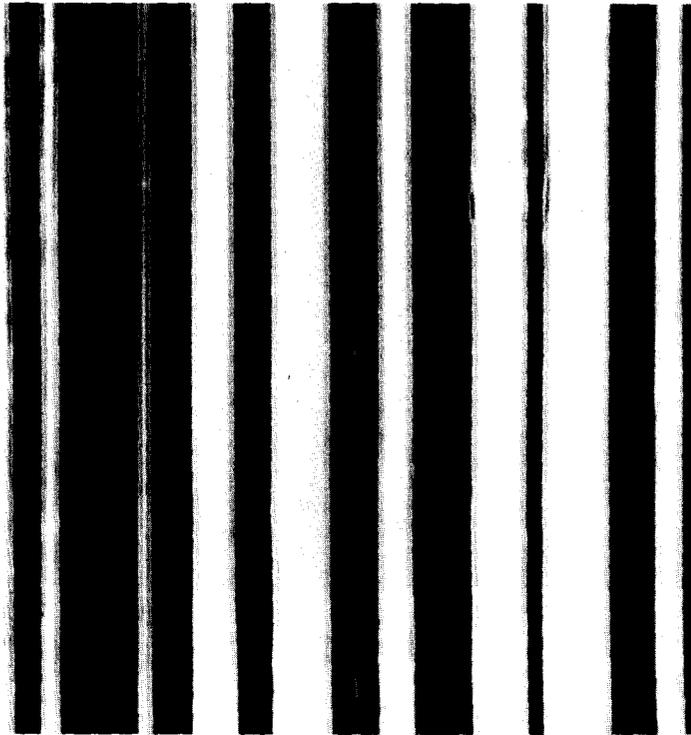


Abb. 2. Mikroskopische Aufnahme ferroelastischer Domänen in $\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$ mit Wällen parallel (100) unter gekreuzten Polarisatoren

Die Vielzahl der Domänenwände ist Ausdruck der pseudokubischen Metrik der Elementarzelle. Die quantitative Erklärung aller Details des ferroelastischen Verhaltens ist zur Zeit nicht sicher möglich.

Die Elementarzelle

Widersprüchliche Angaben über Symmetrie und Metrik der Elementarzelle von $\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$ veranlaßten uns zu eigenen röntgenographischen Untersuchungen, deren Ergebnis in Tabelle 1 zusammengestellt ist. Die Gitterkonstanten der monoklinen Zelle wurden mit Guinierzählrohr-Daten (Tabelle 2) verfeinert. Die Zellverdoppelung in $[010]$ gegenüber Angaben von Neurgaonkar et al. (1974) wird durch schwache Reflexe auf Einkristallaufnahmen angezeigt. Ausgelöscht sind nur Reflexe $0k0$ mit $k = 2n + 1$. Von den möglichen Raumgruppen $P2_1/m$ und $P2_1$ ist die azentrische Raumgruppe $P2_1$ aufgrund physikalischer Untersuchungen (SHG) anderer Autoren zu wählen. Mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle errechnet sich

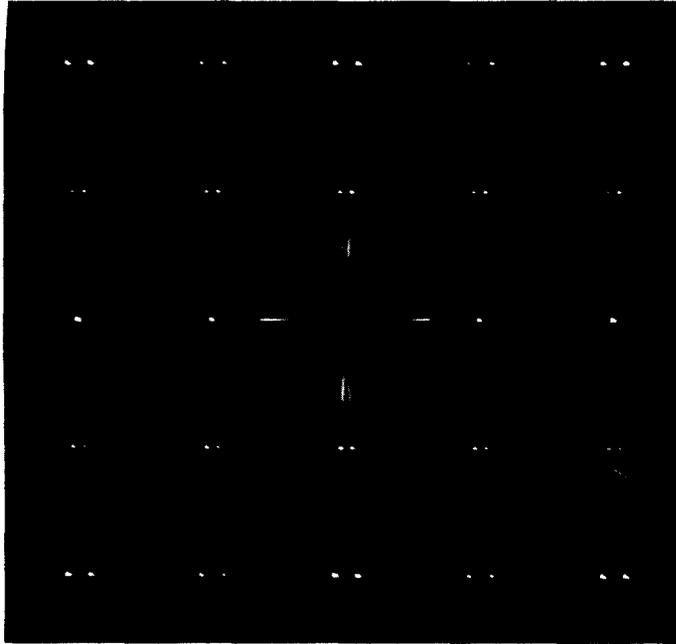


Abb. 3. Präzessionsaufnahme der $h0l$ -Ebene des reziproken Gitters eines wie in Abb. 2 nach (100) verzwilligten Kristalls von $\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$. Die c^* -Achsen der beiden Domänen bilden einen Winkel von $5,1^\circ$



Abb. 4. Mikroskopische Aufnahme einer komplizierteren Domänenstruktur in $\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$, erzeugt durch etwas stärkeren Druck. Die z -Achse des Kristalls liegt in der Papierebene vertikal. Nach der Aufnahme wurde der Kristall wieder vollständig eindomänig gemacht

Tabelle 1. Kristallographische Daten von $\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$

Raumgruppe: $P2_1 (C_2^2)$	V	$= 300,38 \text{ \AA}^3$
$a = 5,260(1) \text{ \AA}$	$D (293 \text{ K})$	$= 8,52(5) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$b = 10,437(2) \text{ \AA}$	D_x	$= 8,560 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$c = 5,477(1) \text{ \AA}$	Z	$= 2$
$\beta = 92,55(3)^\circ$	$\mu (\text{Mo} - K\alpha)$	$\approx 892 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 2. Guinierdiagramm von $\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$ [$\text{Cu} - K\alpha_1$ -Strahlung; $\sigma (2\theta) = 0,009^\circ$]

I/I_0	$2\theta_0$	$2\theta_c$	d_0	d_c	hkl
5	16,188	16,187	5,471	5,471	001
10	16,860	16,857	5,254	5,255	100
10	16,976	16,975	5,219	5,219	020
2	18,308	18,292	4,842	4,846	011
3	22,928	22,917	3,876	3,877	$\bar{1}01$
7	23,550	23,539	3,775	3,776	021
10	23,992	23,976	3,706	3,708	101
3	24,474	24,470	3,634	3,635	$\bar{1}11$
1	25,476	25,468	3,493	3,494	111
95	28,646	28,658	3,114	3,112	$\bar{1}21$
100	29,522	29,524	3,023	3,023	121
50	32,702	32,708	2,7360	2,7356	002
6	33,840	33,845	2,6466	2,6462	012
40	34,082	34,093	2,6284	2,6275	200
30	34,334	34,339	2,6096	2,6093	040
0,5	34,600	34,610	2,5902	2,5894	$\bar{1}31$
3	35,200	35,190	2,5474	2,5480	210
2	36,308	36,310	2,4722	2,4720	$\bar{1}02$
2	37,076	37,073	2,4227	2,4229	022
0,5	37,318	{ 37,266 37,352	2,4075	2,4108 2,4055	$\bar{2}01$ $\bar{1}12$
3	37,710	37,710	2,3834	2,3834	102
4	38,196	38,179	2,3542	2,3552	041
4	38,316	38,320	2,3471	2,3469	220
5	38,496	38,487	2,3365	2,3371	140
2	38,700	38,718	2,3247	2,3236	112
1	40,236	40,236	2,2340	2,2340	$\bar{1}22$
4	41,210	41,213	2,1887	2,1886	$\bar{2}21$
6, br.	41,640	{ 41,622 41,688	2,1671	2,1680 2,1647	122 $\bar{1}41$
0,5	41,980	41,978	2,1503	2,1504	032
7	{ 42,340 42,480	42,316 42,476	2,1329 2,1262	2,1340 2,1264	141 221
1	44,946	44,945	2,0151	2,0151	$\bar{1}32$
0,5	45,744	45,748	1,9818	1,9816	$\bar{2}31$
10	46,806	46,822	1,9392	1,9386	202
2	47,684	47,672	1,9056	1,9060	$\bar{2}12$
25	48,136	48,148	1,8887	1,8881	042
70	49,134	{ 49,190 49,168	1,8527	1,8542 1,8515	202 240

Tabelle 2. (Fortsetzung)

I/I_0	$2\theta_0$	$2\theta_c$	d_0	d_c	hkl
2	50,824	50,836	1,7949	1,7945	$\bar{1}42$
1	51,572	51,570	1,7707	1,7707	$\bar{2}41$
0,5	51,888	51,914	1,7606	1,7598	142
1	52,328	52,316	1,7468	1,7472	{ 222 103
1	52,608	52,638	1,7382	1,7373	241
3	53,114	53,101	1,7228	1,7232	$\bar{1}13$
1,5	54,120	54,110	1,6932	1,6935	232
20	55,394	55,408	1,6572	1,6568	$\bar{1}23$
15	56,926	56,930	1,6162	1,6161	123
17	57,244	57,241	1,6080	1,6080	$\bar{3}21$
15	58,050	58,066	1,5875	1,5871	$\bar{1}61$
15	58,568	58,561	1,5747	1,5749	161
20	58,732	58,731	1,5707	1,5707	321
10	59,342	59,337	1,5560	1,5561	$\bar{2}42$
15	61,268	61,277	1,5116	1,5114	242

br = breit; o = beobachtet; c = berechnet

$D_x = 8,560 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ in guter Übereinstimmung mit der pyknometrisch bei 293 K zu $D = 8,52(5) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bestimmten Dichte. Dichteangaben bei Bush et al. (1977) bedürfen der Überprüfung.

Bestimmung der Kristallstruktur

Für Intensitätsmessungen wurde ein möglichst wenig verzwilligter Kristall mit den Abmessungen von ungefähr 0,04 mm in allen drei Dimensionen ausgewählt. Bei Verwendung an Graphit monochromatisierter Mo- $K\alpha$ -Strahlung wurden 1875 Reflexintensitäten im Winkelbereich $3^\circ < \theta < 30^\circ$ mit einem 4-Kreis-Einkristalldiffraktometer (CAD-4, Fa. Enraf Nonius) gemessen. Nach Mittelung symmetrisch äquivalenter Reflexe und Einstufung solcher mit $I < 3\sigma(I)$ als nicht beobachtet verblieben 1511 Reflexe, die mit Lp- und Absorptionsfaktoren korrigiert wurden. Für die Absorptionskorrektur wurde die Kristallform durch eine Kugel mit $R = 0,02 \text{ mm}$ approximiert. Dies ergab mit $\mu = 892 \text{ cm}^{-1}$ für Mo- $K\alpha$ -Strahlung $\mu R = 1,78$.

Die starken Reflexe deuteten in Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag von Neurgaonkar et al. (1974) daraufhin, daß die schweren Atome (3 Pb + 1 Ge) ungefähr die Positionen einer in [010] halbierten, pseudo-kubisch-flächenzentrierten Zelle besetzen. Dieses Modell wurde mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Anschließend wurden die Positionen der Sauerstoffatome durch Differenzfouriersynthesen sukzessive bestimmt. Die



Abb.5. Vergrößerter Ausschnitt aus Abb.4 mit umgekehrtem Kontrast der Domänen unter gekreuzten Polarisatoren

weitere Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren nur für Pb führte in einem Fall zu einer nicht positiv definiten Form des Schwingungstensors. Es erfolgte deshalb eine isotrope Sekundärestinktionskorrektur. Zusätzlich wurde einige sehr starke Reflexe unterdrückt. Eine signifikante Verbesserung ergab sich auch durch separate Skalierung der $hk0$ -Reflexe, die durch Verzwilligung bedingte Koinzidenzen berücksichtigte. Die abschließende Verfeinerung mit 1464 Reflexintensitäten ergab einen ungewichteten Zuverlässigkeitswert von $R = 0,075$, bezogen auf F .

Differenzfouriersynthesen zeigten um die Pb-Atome je 2 kleine, fast symmetrisch gelegene Restelektronendichtepeaks, für die es folgende Erklärungen gibt: 1. Nicht ausreichende Absorptions- oder Sekundärestinktionskorrektur, 2. bei der Temperaturbewegung wurden Librationen nicht berücksichtigt, 3. die Atomformfaktoren ignorieren die asymmetrische Elektronendichte des Pb, 4. die Pb-Atome sind auf 2 Lagen verteilt (Splitatome). Die Verfeinerung in der Raumgruppe $P1$ divergierte. Die

Tabelle 3. Atomparameter

Atom	x	y	z
Pb(1)	-0,0223(3)	0,0 ^a	0,0375(3)
Pb(2)	0,4909(4)	0,2500(2)	-0,0170(5)
Pb(3)	0,5136(3)	0,4857(2)	0,4989(3)
Ge	0,0206(8)	0,2567(5)	0,4555(8)
O(1)	-0,300(3)	0,291(3)	0,415(5)
O(2)	0,071(5)	0,0917(16)	0,475(5)
O(3)	0,171(5)	0,314(3)	0,192(4)
O(4)	0,164(5)	0,335(3)	0,704(4)
O(5)	0,377(6)	-0,043(3)	0,100(6)

^a Parameter wurde festgehalten

Table 4. Koeffizienten der Temperaturfaktoren U_{ij} in [\AA^2]

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb(1)	0,0091(5)	0,0121(8)	0,0253(9)	0,0018(6)	0,0022(4)	0,0006(7)
Pb(2)	0,0105(6)	0,0130(10)	0,0289(9)	0,0014(5)	0,0045(6)	-0,0011(6)
Pb(3)	0,0124(6)	0,0150(8)	0,0241(6)	0,0031(7)	0,0018(5)	-0,0003(7)
Ge	0,0109(11)					
O(1)	0,018(6)					
O(2)	0,022(7)					
O(3)	0,027(6)					
O(4)	0,017(6)					
O(5)	0,018(6)					

Für die Temperaturfaktoren gilt der Ausdruck $T = \exp[-2\pi^2 M']$ mit $M' = U_{11}/d^2$ im isotropen und $M' = \sum U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*$, $i, j = 1, 2, 3$ im anisotropen Fall; $d =$ Netzebenenabstand, $h_i =$ Reflexindizes und $a_i^* =$ reziproke Zellkanten

Atomparameter und Koeffizienten der Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Den Berechnungen liegen Atomformfaktoren für Pb^{2+} , Ge^{4+} und O^{1-} (gemäß Intern. Tables for X-Ray Cryst., Vol. IV) zugrunde.

Beschreibung der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur wurde in Abb. 6 als Projektion parallel [001] dargestellt. Wichtige Bindungslängen und -winkel wurden in den Tabellen 5–7 zusammengestellt.

Pb^{2+} und Ge^{4+} bilden angenähert eine kubisch dichteste Kugelpackung. Ge^{4+} ist tetraedrisch von Sauerstoff umgeben. Die Bindungslängen liegen zwischen 1,727 und 1,780 \AA bei einem Mittelwert von 1,746 \AA . Sie entsprechen den aus der Literatur bekannten Abständen für [4]-koordiniertes Ge^{4+} .

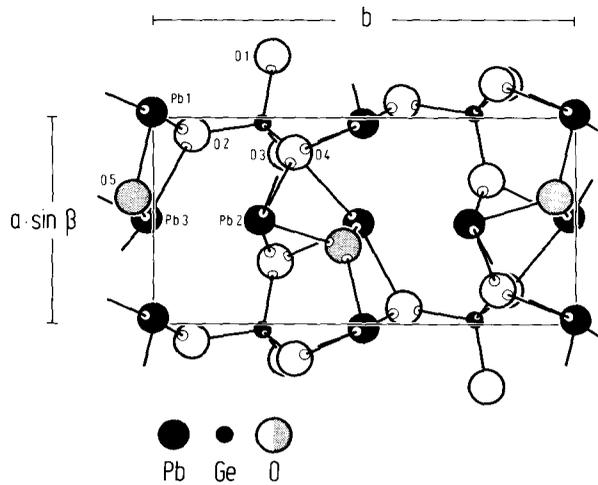
Abb. 6. Die Kristallstruktur von $\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$ als Projektion parallel $[001]$

Tabelle 5. Bindungslängen in [Å] und Koordinationszahlen (KZ)

Partner	Ge	Pb(1)	Pb(2)	Pb(3)	KZ
O(1)	1,727(16)		2,599(25)	2,316(24)	3
O(2)	1,745(17)	2,605(27)		2,447(25)	3
O(3)	1,780(17)	2,421(24)	2,183(24)	3,000(29)	4
O(4)	1,731(16)	2,368(24)	2,420(22)	2,702(25)	4
O(5)		2,159(29)	2,323(29)	2,268(29)	3
Mittel	1,746	2,388	2,381	2,547	
KZ	4	4	4	5	

Tabelle 6. Bindungswinkel für Pb und Ge in [°]

Partner	Ge	Pb(1)	Pb(2)	Pb(3)
O(1)	O(2)	110,8(11)		91,4(7)
	O(3)	107,1(11)	77,1(7)	67,3(7)
	O(4)	113,1(11)		82,7(8)
	O(5)		144,6(5)	89,2(10)
O(2)	O(3)	108,0(11)		144,6(7)
	O(4)	111,1(11)	76,6(8)	149,4(7)
	O(5)		77,8(9)	79,3(8)
O(3)	O(4)	106,5(11)	68,1(8)	58,9(4)
	O(5)		101,9(9)	125,8(8)
O(4)	O(5)		94,8(9)	70,7(8)
			75,3(9)	

Tabelle 7. Bindungswinkel für Sauerstoff in [°]

Partner	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)
Pb(1) Pb(2)			102,3(8)	97,0(7)	117,4(8)
Pb(1) Pb(3)		91,1(9)	89,2(9)	93,7(7)	109,2(8)
Pb(1) Ge		106,6(11)	123,1(9)	132,6(9)	
Pb(2) Pb(3)	99,1(7)		91,1(9)	89,9(7)	104,2(11)
Pb(2) Ge	117,1(12)		134,6(15)	126,5(12)	
Pb(3) Ge	125,0(13)	125,7(12)	91,5(10)	103,2(10)	
Mittel	113,7	107,8	—	—	110,3

Nicht an Ge^{4+} gebunden ist das Atom O(5). Es liegt außerhalb des Zentrums oktaedrischer Lücken zwischen den Pb-Atomen und ist kovalent mit sehr kurzen Abständen von 2,159, 2,268 und 2,323 Å an drei dieser Atome gebunden. Dieser Sachverhalt kommt auch im Defizit der elektrostatischen Bindungsstärke von 1,4 gegenüber 2,0 zum Ausdruck. Die Bindungswinkel mit im Mittel 110,3° (Tabelle 7) sprechen für sp^3 -Hybridisierung nach den Ecken eines Tetraeders, so daß ein einsames Elektronenpaar von O(5) in Richtung auf die gegenüberliegende Fläche des von den Pb-Atomen gebildeten Oktaeders weist.

Die Sauerstoffumgebung der drei verschiedenen Pb-Lagen ist sehr ähnlich. Je drei Sauerstoffatome sind pyramidal mit Abständen $d < 2,45$ Å gebunden und ein weiteres Sauerstoffatom ergänzt die Pb-Polyeder auf der gleichen Seite im Abstand $2,60 < d < 2,71$ Å. Im Fall von Pb(3) gibt es noch ein fünftes Sauerstoffatom im Abstand von 3,00 Å. Die asymmetrische und kovalente Bindung der Liganden ist ein Hinweis auf das Vorhandensein eines nichtbindenden Elektronenpaares, dessen Orbital von der Spitze der Pyramide, an der Pb sitzt, wegweist. Diese Anordnung besitzt ein Dipolmoment. Es ist nun bemerkenswert, daß die inerten Elektronenpaare und damit die Dipolmomente aller drei Pb^{2+} in freie Kanäle der Kristallstruktur hineinweisen, die sich entlang [001] erstrecken (Abb. 6). Auf diese Weise können sich die Dipolmomente zum großen Teil lokal kompensieren, so daß die spontane Polarisation P_s in Richtung der polaren [010]-Achse keine allzugroßen Werte annehmen dürfte.

Es ist durchaus nicht selten, daß Gruppen mit „lone pair“-Elektronen in unbesetzte Kanäle einer Kristallstruktur hineinweisen. Beispiele sind Verbindungen mit Apatit-ähnlicher Kristallstruktur wie $\text{Pb}_3\text{Bi}_2[\square](\text{GeO}_4)_3$ (Otto und Müller-Lierheim, 1978), oder auch $\text{Pb}_5[\square|\text{GeO}_4|\text{Ge}_2\text{O}_7]$. Ein anderes Beispiel ist Reinerit, $\text{Zn}_3[\text{AsO}_3]_2$, mit polaren AsO_3 -Gruppen, die in leere Kanäle der Kristallstruktur weisen (Weber, 1968).

Das merklich anisotrope Schwingungsverhalten der Pb-Atome offenbart eine charakteristische Tendenz. Die Achsen der Schwingungsellipsoide aller

Tabelle 8. Schwingungsellipsoide für Pb

Atom	RMS-Amplitude in [Å]	Winkel in [°] zu den Achsen		
		[100]	[010]	[001]
Pb(1)	0,159 (3)	86(2)	87(4)	7(3)
	0,090 (3)	24(6)	114(6)	95(2)
	0,113 (4)	67(6)	24(6)	95(4)
Pb(2)	0,172(3)	81 (2)	93(1)	12(2)
	0,095(3)	24(5)	112(6)	102(2)
	0,117(5)	68 (6)	22(6)	92(2)
Pb(3)	0,155(2)	87 (3)	91(2)	6(3)
	0,101(3)	33 (4)	123(4)	95(2)
	0,131(4)	57 (4)	33(4)	93(3)

drei Pb-Atome weisen mit der kleinsten RMS-Amplitude von im Mittel 0,1 Å in Richtung auf die freien Kanäle (Tabelle 8). Man kann das mit der gegenseitigen Abstoßung der Elektronenwolken der nichtbindenden Elektronenpaare erklären. Hierin ist einer der Gründe für die „Weichheit“ der Kristallstruktur zu sehen, die zu ferroischen Eigenschaften führt. Die größten Schwingungsamplituden liegen ungefähr parallel [001].

Die Anordnung der Pb^{2+} ist in der Kristallstruktur von $\text{Pb}_3[\text{O}|\text{GeO}_4]$ nach Art antiferroelektrischer Strukturen mit vermittels der Schraubenachse 2_1 in Ebenen (010) antiparallel liegenden Auslenkungen. Die Bildung ferroelastischer Domänen, deren morphologisches Zwillingsglied die Ebene (100) ist, kann strukturell so erklärt werden, daß diese Ebene in den verzwilligten Kristallen zur Gleitspiegelebene b in $x = \frac{1}{2}$ wird. Während Pb(2) und Pb(3) auf diese Weise kaum Verschiebungen erfahren, weil sie fast in der Gleitspiegelebene liegen, muß das GeO_4 -Tetraeder neben einer Verschiebung um $\Delta z \approx 0,5 \text{ \AA}$ eine geringe Rotation in die gleitspiegelbildliche Lage durchlaufen, wobei dann in der 2. Domäne O(3) dem Atom O(4) der 1. Domäne entsprechen würde und umgekehrt. Eine Verschiebung von Pb(1) um $\Delta z \approx 0,2 \text{ \AA}$ ist mit den RMS-Amplituden der thermischen Schwingungen vergleichbar. Die Erklärung anderer Details der komplizierten Domänenstruktur wird später erfolgen. Das Ergebnis der Kristallstrukturbestimmung stimmt im wesentlichen mit einer kürzlich erschienenen Bestimmung von Ivanov et al. (1978) überein, jedoch fanden diese Autoren eine statistische Besetzung von O(3) und O(5) (unsere Bezeichnung). Eine Verfeinerung ihrer Parameter mit unserem Datensatz ergab, daß das Splitatom O(5) zu nur einem Atom mit den von uns angegebenen Parametern konvergierte und auch eines der O(3)-Atome einen sehr hohen Temperaturfaktor aufwies, während die andere Lage unsere Parameter reproduzierte. Auch in der Arbeit von Ivanov et al. haben je eines der Atome O(3) und O(5) vergleichsweise

hohe Temperaturfaktoren. Die Frage einer Fehlordnung der Sauerstofflagen, die möglicherweise von der Probe abhängt, muß offenbleiben.

Die Intensitätsmessungen wurden mit einem 4-Kreis-Diffraktometer am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt. Dafür bin ich Herrn Prof. Dr. J. Strähle zu besonderem Dank verpflichtet. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Literatur

- Breuer, K.-H.: Polymorphie, Mischkristallbildung und Phasenbeziehungen im System $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$. Diplomarbeit TH Aachen (1978)
- Bush, A. A., Ivanov, S. A., Stefanovich, S. Yu., Zverkova, O. N., Litvin, B. N., Venevtsev, Yu. N.: Properties of hydrothermally synthesized Pb_3GeO_5 single crystals. *Neorg. Mater.* **13**, 1656–1660 (1977)
- Gouju, D., Fournier, J., Kohlmüller, R.: Sur le système GeO_2-PbO . *C.R. Acad. Sc. Paris* **266**, Ser. C, 1063–1065 (1968)
- Hasegawa, H., Shimada, M., Koizumi, M.: Phase relations and crystallization of glass in the system $\text{PbO}-\text{GeO}_2$. *J. Mater. Sci.* **8**, 1725–1730 (1973)
- Ivanov, S. A., Rannev, N. V., Shchedrin, B. M., Venevtsev, Yu. N.: Crystal structure of the antiferroelectric lead germanium oxide Pb_3GeO_5 . *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Kristallografiya)* **239**, 586–589 (1978)
- Jones, G. R.: Gold Containers for Single Crystal Growth. *Gold Bulletin* **7**, 69–71 (1974)
- Mydlar, M., Nowotny, H., Seifert, K. J.: Untersuchungen im Dreistoffsystem $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$. *Monatsh. Chemie* **100**, 191–202 (1969)
- Neurgaonkar, R. R., Wolfe, R. W., Newnham, R. E.: Crystal data and crystal growth of ferroelastic Pb_3GeO_5 . *J. Appl. Cryst.* **7**, 307–309 (1974)
- Otto, H. H., Müller-Lierheim, W.: Crystal data for $\text{Pb}_3\text{Bi}_2[\square](\text{GeO}_4)_3$. *J. Appl. Cryst.* **11**, 158–159 (1978)
- Pentegova, M. V., Salnikov, V. D., Tomashpolskii, Yu. Ya.: Phase composition and ferroelectric properties of ceramics and single crystals of the system $\text{PbO}-\text{GeO}_2$. *Kristallografiya* **19**, 820–823 (1974)
- Salnikov, V. D., Stefanovich, S. Yu., Chetchkin, V. V., Pentegova, M. V., Tomashpolskii, Yu. Ya., Venevtsev, Yu. N.: Ferroelectric crystals in the system $\text{PbO}-\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$. *Ferroelectrics* **8**, 491–493 (1974)
- Salnikov, V. D., Stefanovich, S. Yu., Datt, I. D., Tomashpolskii, Yu. Ya., Venevtsev, Yu. N.: Crystal data and some properties of single crystals of Pb_3GeO_5 and PbGeO_3 . *Kristallografiya* **21**, 214–216 (1976)
- Speranskaya, E. I.: System $\text{PbO}-\text{GeO}_2$. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1**, 162–163 (1959)
- Weber, K.: Die Kristallstruktur des Reinerits, $\text{Zn}_3[\text{AsO}_3]_2$. Habilitationsschrift D83, TU Berlin (1968)