

## Die Kristallstruktur von Stottit $\text{Fe}[\text{Ge}(\text{OH})_6]$

VON H. STRUNZ UND M. GIGLIO\*

*Institut für Mineralogie (Kristall-, Mineral- und Gesteinskunde), Technische Universität Berlin, Berlin-Charlottenburg, Deutschland*

(Eingegangen am 12 Januar 1960 und wiedereingereicht am 10 Mai 1960)

Stottite, cm.-sized pseudo-octahedral crystals from the Tsumeb Mine in SW-Africa, has the space-group symmetry  $C_{4h}^2-P4_2/n$  with  $a = 7.55$ ,  $c = 7.47$  Å and the cell content  $4 \text{FeGe}(\text{OH})_6$ . The atomic arrangement, determined by two-dimensional Patterson and Fourier work, shows Fe and Ge in symmetry centres, like Na and Cl in halite, and OH groups in general positions. The coordination polyhedra are pseudo-octahedral  $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{4-}$  and  $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$  groups, forming in regular alternation a three-dimensional framework, important in understanding the complex crystal chemistry and geochemistry of germanium.

Stottit,  $\text{Fe}[\text{Ge}(\text{OH})_6]$ , kristallisiert tetragonal-dipyramidal mit

$$a_0 = 7,55, c_0 = 7,47 \text{ \AA}; c_0/a_0 = 0,989; Z = 4;$$

die Raumgruppe ist  $C_{4h}^2-P4_2/n$  (Strunz, Söhngé & Geier, 1958; Strunz & Giglio, 1959). Die morphologische Entwicklung zeigt Fig. 1.

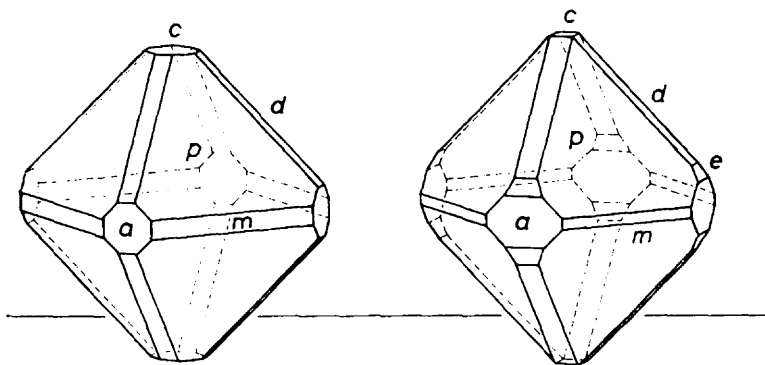


Fig. 1. Morphologische Entwicklung von Stottit:  $p\{111\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $d\{011\}$ ,  $e\{012\}$ .

Ein Vergleich mit den 1958/59 synthetisierten Stannaten  $\text{Fe}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Mn}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  etc. (Strunz & Contag, 1960), ferner die Bestätigung der Anwesenheit von OH-Gruppen durch eine Ultrarot-Untersuchung, dankenswerterweise von Herrn Dr. G. Gattow im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt, sowie die von Zemann (1959) ausgesprochene wahrscheinliche Isotypie mit  $\text{NaSb}(\text{OH})_6$  (Schrewelius, 1938), liessen das Vorliegen oktaedrischer  $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$ -Baukomplexe vermuten. Eine volle Strukturbestimmung erschien interessant und notwendig, vor allem im Hinblick auf das kristallchemische und geochemische Verhalten des Germaniums.

### Strukturbestimmung und Strukturbeschreibung

Von orientiert nachgeschliffenen Spaltplättchen senkrecht  $[001]$  und  $[100]$  wurden Precession-Aufnahmen

\* Heimatadresse: Facultad de Química, Universidad de Montevideo, Uruguay.

Tabelle 1. Parameter

Atomart	Punktlage	$x$	$y$	$z$
4 Ge	4(d)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
4 Fe	4(c)	0	0	0
8 OH <sub>(1)</sub>	8(g)	0.26	0.53	0.595
8 OH <sub>(2)</sub>	8(g)	0.54	0.26	0.595
8 OH <sub>(3)</sub>	8(g)	0.42	0.42	0.27

nach der 'multiple exposure method' hergestellt (Mo-Strahlung mit Zr-Filter) und die  $hk0$ - und  $0kl$ -Intensitäten mit einer Genauigkeit von 20–25% visuell geschätzt. Die Lorentz-Polarisationsfaktoren wurden graphisch ermittelt, die Absorption konnte vernachlässigt werden, da sie bei der vorliegenden Untersuchungsmethode für alle Reflexe einer Zone annähernd gleich gross ist. Zur Berechnung der Struktur-

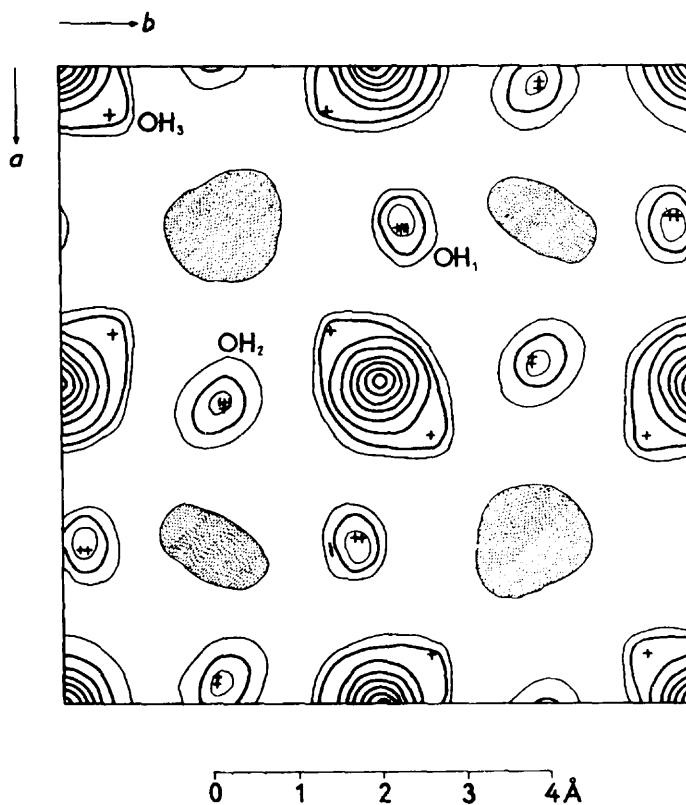


Fig. 2. Fourier-Projektion nach  $[001]$ . Die Höhenschichtlinien sind stark von 10 zu 10  $e.\text{\AA}^{-2}$  gezeichnet.  $F_{000}$  theoretisch eingeführt. Der Konvergenzfaktor für die  $F_0$  beträgt  $\exp[-4,0 (\sin \theta/\lambda)^2]$ .

Tabelle 2. Vergleich zwischen  $F_c$  und  $F_o$ 

hk0	$F_c$	$F_o$	hk0	$F_c$	$F_o$	hk0	$F_c$	$F_o$
020	63.7	55.2	310	3.8	7.0	620	29.0	28.4
040	41.0	43.5	330	6.6	12.1	640	22.8	26.1
060	38.6	36.0	350	4.8	7.1	660	25.9	26.7
080	25.6	28.8	370	-3.6	(4.6)	680	18.7	19.4
0.10.0	21.0	23.7	390	4.1	(4.1)	710	-1.3	(4.3)
110	-9.5	(0.6)	420	44.3	44.2	730	2.8	(4.6)
130	0.2	9.3	440	34.6	33.6	750	5.5	(4.6)
150	6.8	6.8	460	20.8	24.5	820	26.2	29.2
170	-1.4	(4.5)	480	20.8	21.2	840	30.2	27.0
190	1.8	(4.3)	4.10.0	23.6	13.3	860	19.0	19.3
220	61.3	53.8	510	10.5	5.7	910	-1.8	(4.6)
240	41.9	43.5	530	6.0	6.9	930	0.6	(4.6)
260	27.4	26.8	550	0.1	(4.5)	10.2.0	25.2	25.4
280	24.8	26.5	570	6.1	(4.5)	10.4.0	24.0	14.8
2.10.0	24.2	21.6						

Ok1	$F_c$	$F_o$	Ok1	$F_c$	$F_o$	Ok1	$F_c$	$F_o$
002	44.6	44.0	029	1.0	(4.9)	059	4.2	(3.8)
004	35.6	33.6	0.2.10	19.6	26.3	061	8.3	(4.6)
006	17.6	20.6	031	5.7	14.4	062	39.4	35.2
008	32.1	31.2	032	4.7	10.5	063	1.8	(4.7)
0.0.10	32.6	28.0	033	0.7	(3.6)	064	25.4	30.2
020	64.0	58.5	034	7.5	9.6	065	6.6	(4.8)
040	41.6	46.2	035	-4.7	10.0	066	30.4	31.8
060	39.7	38.3	036	6.9	(4.6)	067	3.8	(4.7)
080	27.0	30.7	037	1.2	(4.7)	068	25.6	27.6
0.10.0	23.0	25.2	038	0.4	(4.9)	071	3.4	(4.7)
011	2.4	(0.8)	039	1.4	(4.7)	072	1.7	(4.7)
012	2.6	(0.9)	041	7.5	(1.8)	073	1.2	(4.7)
013	3.0	10.0	042	46.7	51.2	074	3.0	(4.7)
014	-3.6	5.9	043	1.6	(4.2)	075	2.9	(4.6)
015	6.3	(4.0)	044	29.2	36.1	076	3.4	(4.6)
016	3.3	(4.3)	045	6.1	(4.5)	077	2.0	(4.1)
017	2.9	(4.7)	046	29.6	27.8	081	5.0	(4.7)
018	1.6	(4.7)	047	2.8	(4.8)	082	29.0	31.2
019	2.7	(4.7)	048	27.2	28.7	083	1.2	(4.7)
0.1.10	2.3	(4.4)	049	2.5	(4.6)	084	27.2	28.4
021	3.6	(2.9)	051	2.2	(4.1)	085	5.6	(4.6)
022	33.6	38.3	052	3.6	7.4	086	27.5	26.7
023	-0.7	(3.4)	053	2.6	10.5	091	5.7	(4.7)
024	51.5	47.5	054	6.2	(4.2)	092	1.4	(4.5)
025	-2.5	(4.2)	055	2.6	(4.6)	093	1.8	(4.4)
026	39.4	37.0	056	6.4	(4.9)	094	2.5	(4.1)
027	-1.1	(4.7)	057	3.8	(4.8)	095	5.4	(3.4)
028	29.1	31.1	058	0.5	(4.6)	0.10.1	2.3	(3.5)
						0.10.2	21.9	21.1

amplituden wurde das Atomstreuvermögen von  $\text{Fe}^{2+}$  den Angaben von Viervoll & Øgrim (1949) entnommen, für  $\text{Ge}^{4+}$  und  $(\text{OH})^-$  lagen die Werte von Berghuis *et al.* (1955) zugrunde, wobei das Streuvermögen von  $(\text{OH})^-$  aus den Angaben für  $\text{O}^{2-}$  extrapoliert wurde.

Aus Patterson-Projektionen nach [001] und [100] waren die Schwerpunkte der Fe- und Ge-Atome leicht zu finden. Da Fe und Ge an den  $F$ -Werten aller Reflexe mit  $h=k=l=2n$  beteiligt sind, wurden Fourier-Pro-

jektionen nach [001] und [100] gerechnet, aus denen die Lage der OH-Gruppen ungefähr ermittelt werden konnte. Mit den so gefundenen vorläufigen Parameterwerten wurden weitere Fourier-Synthesen berechnet und schrittweise verfeinert. Die endgültige Fourier-Projektion parallel [001] ist in Fig. 2 dargestellt; die gefundenen Parameter sind in Tabelle 1 angegeben.

Die berechneten Strukturamplituden  $F_c$  sind den beobachteten Strukturamplituden  $F_o$  in Tabelle 2

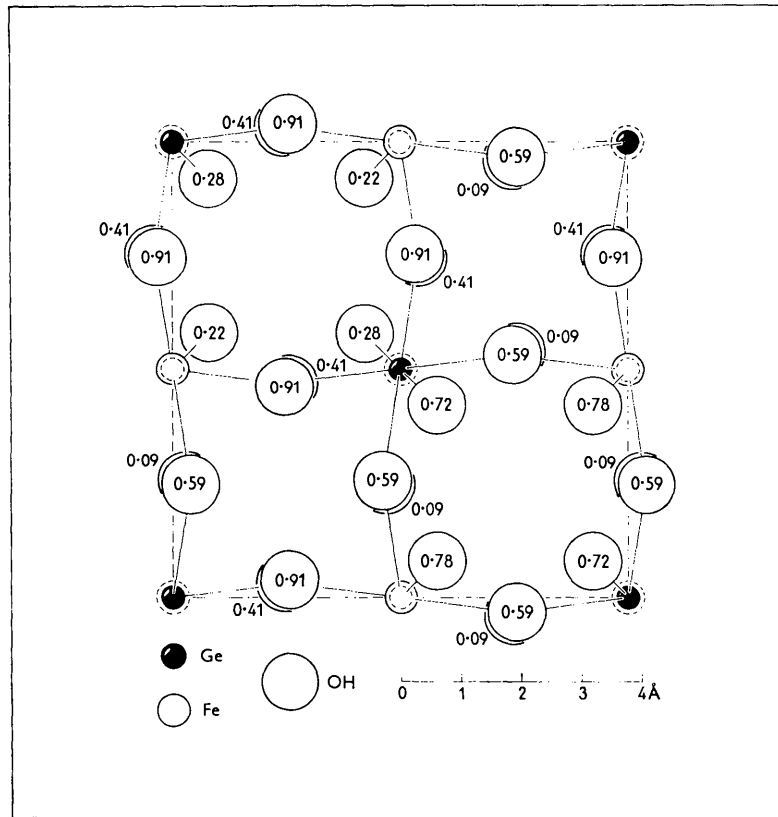


Fig. 3. Struktur von Stottit. Projektion auf (001). Es sind die Koordinations-Polyeder um Ge und Fe dargestellt.

gegenübergestellt; für nicht beobachtete Reflexe wurden die nach Hamilton (1955) berechneten wahrscheinlichen Werte in Klammern eingesetzt. Die Berechnung des isotropen Temperaturfaktors ergab  $B_{1001}=0,34$  und  $B_{1100}=0,51$ .  $R_{1001}=0,125$  (aus insgesamt 31 Reflexen bis zu  $(\sin \theta)/\lambda=0,72 \text{ \AA}^{-1}$ ),  $R_{1100}=0,134$  (aus insgesamt 35 Reflexen bis zu  $(\sin \theta)/\lambda=0,69 \text{ \AA}^{-1}$ ). Werden auch die nicht beobachteten Reflexe berücksichtigt, dann wird:  $R'_{1001}=0,159$  (12 nicht beobachtete Reflexe),  $R'_{1100}=0,218$  (50 nicht beobachtete Reflexe). Legt man der Berechnung die von Schrewelius (1938) für NaSb(OH)<sub>6</sub> angegebenen Parameterwerte für (OH)<sup>-</sup> zugrunde, dann wird  $R_{1001}=0,21$  und  $R_{1100}=0,173$ .

Die Struktur lässt sich folgendermassen beschreiben: Fe und Ge bilden — jedes für sich — ein geringfügig tetragonal deformiertes kubisch-flächenzentriertes Gitter: beide Gitter sind entsprechend dem NaCl-Typus ineinandergestellt. Ge ist von sechs (OH) in Form eines leicht verzerrten Oktaeders umgeben, mit einem mittleren Abstand Ge-(OH) von 1,96 Å; Fe bildet ebenfalls mit sechs (OH) ein pseudooktaedrisches Koordinationspolyeder, wobei der mittlere Abstand Fe-(OH) 2,14 Å beträgt. Die 'Ge(OH)<sub>6</sub>-Oktaeder' und die 'Fe(OH)<sub>6</sub>-Oktaeder' sind über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft, Fig. 3. Die Flächen der morphologisch dominanten Form {111} werden strukturell

von leicht gewellten (OH)-Schichten gebildet. Die gute Spaltbarkeit nach dem Prisma {100} und der Basis {001} entspricht der würfeligen Spaltbarkeit von Steinsalz.

Tabelle 3. Interatomare Abstände und Valenzwinkel

Ge(OH) <sub>6</sub> -Oktaeder		Fe(OH) <sub>6</sub> -Oktaeder	
Ge ↔ OH <sub>(1)</sub>	1,98 Å	Fe ↔ OH' <sub>(1)</sub>	2,10 Å
Ge ↔ OH <sub>(2)</sub>	1,99	Fe ↔ OH' <sub>(2)</sub>	2,11
Ge ↔ OH <sub>(3)</sub>	1,92	Fe ↔ OH' <sub>(3)</sub>	2,19
OH <sub>(1)</sub> ↔ OH' <sub>(2)</sub>	2,70	OH' <sub>(1)</sub> ↔ OH' <sub>(2)</sub>	2,85
OH <sub>(1)</sub> ↔ OH <sub>(3)</sub>	2,85	OH' <sub>(1)</sub> ↔ OH' <sub>(3)</sub>	3,19
OH <sub>(2)</sub> ↔ OH <sub>(3)</sub>	2,88	OH <sub>(2)</sub> ↔ OH' <sub>(3)</sub>	3,22
Winkel um Ge		Winkel um Fe	
OH <sub>(1)</sub> -Ge-OH' <sub>(2)</sub>	86°	OH' <sub>(1)</sub> -Fe-OH' <sub>(2)</sub>	85,4°
OH <sub>(1)</sub> -Ge-OH <sub>(3)</sub>	85,2	OH' <sub>(1)</sub> -Fe-OH <sub>(3)</sub>	83,2
OH <sub>(2)</sub> -Ge-OH <sub>(3)</sub>	84,4	OH <sub>(2)</sub> -Fe-OH' <sub>(3)</sub>	82

In Tabelle 3 sind die Valenzwinkel und die interatomaren Abstände Ge-OH und Fe-OH wiedergegeben, letztere sind um rund 6% grösser als die aus den Radien theoretisch berechneten Abstände Ge-O und Fe-O. Dies war wegen der geringeren Polarisierbarkeit der (OH)-Gruppen zu erwarten.

Tabelle 4. Hexagermanate

Substanz	Raumgruppe	$a_0$	$c_0$	Isotyp mit	Autoren
$\text{Na}_2\text{GeF}_6$	$D_{3d}^3-P\bar{3}1m$	8,99	5,12	$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	(Cipriani, 1954, 1955)
$\alpha\text{-K}_2\text{GeF}_6$	$D_{3d}^3-P\bar{3}1m$	5,62	4,65	Isotyp	(Hoard & Vincent, 1939)
$\alpha\text{-(NH}_4)_2\text{GeF}_6$	$D_{3d}^3-P\bar{3}1m$	5,85	4,775		(Hoard & Vincent, 1939)
$\alpha\text{-Rb}_2\text{GeF}_6$	$D_{3d}^3-P\bar{3}1m$	5,82	4,79		vgl. Vainshtein & Kurdyumova, 1958)
$\beta\text{-K}_2\text{GeF}_6$	Hexagonal	5,71	9,27		(Vincent & Hoard, 1942)
$\beta\text{-Rb}_2\text{GeF}_6$	Hexagonal	5,77	9,38		(Bode & Brockmann, 1952)
$\text{Cs}_2\text{GeF}_6$	$O_h^3-Fm\bar{3}m$	8,99	—	$\beta\text{-K}_2\text{SiF}_6$	(Cipriani, 1954)
$\text{Cs}_2\text{GeCl}_6$	$O_h^3-Fm\bar{3}m$	10,23	—		(Bode & Brockmann, 1952)
$\text{BaGeF}_6$	$D_{3d}^5-R\bar{3}m$	4,84	$\alpha = 98^\circ 01'$	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$	(Wyckoff & Müller, 1927)
$\text{GeO}_2$	$D_{3h}^{14}-P4_2/mnm$	4,39	2,85		(Laubengayer, Billings & Newkirk, 1940)
$\text{La}_2\text{MgGeO}_6$	—	3,90	—	$\text{BaSiF}_6$	(Hoard & Vincent, 1940)
$\text{FeGe}(\text{OH})_6$	$C_{3h}^4-P4_2/n$	7,55	7,47	$\text{SnO}_2$	(Goldschmidt, 1932; Baur, 1956)
				$\text{CaTiO}_3$	(Roy, 1954)
				$\text{NaSb}(\text{OH})_6$	(Zemann, 1959)
				$\text{FeSn}(\text{OH})_6$	(Strunz & Contag, 1960)

### Zur Kristallchemie und Geochemie des Germaniums

Vom  $\text{GeO}_2$  gibt es zwei Modifikationen: eine mit Quarzstruktur und Tetraedern  $[\text{GeO}_4]$  (Zachariasen, 1928) und eine mit Cassiteritstruktur und Oktaedern  $[\text{GeO}_6]$  (Goldschmidt, 1932). Diese Doppelrolle des Germaniums wiederholt sich bei den Germanaten, so dass wir Tetragermanate, entsprechend den Silikaten (Strunz, 1960) und Hexagermanate zu unterscheiden haben: die letzteren sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Darüber hinaus sind auch Strukturen bekannt geworden, die  $\text{GeO}_4$ - und  $\text{GeO}_6$ -Baugruppen nebeneinander enthalten (Nowotny & Wittmann, 1954).

Die enge Verwandtschaft des  $\text{Ge}^{4+}$  zu  $\text{Si}^{4+}$  macht verständlich, dass in den Silikaten der Erdkruste fast das gesamte Ge (4 g.t. in den magmatischen Gesteinen) diadoch an die Stelle von Silizium tritt und somit in tetraedrischer Koordination geochemisch getarnt ist. Die Struktur von Stottit lässt andererseits die Schlussfolgerung zu, dass ein Teil des  $\text{Ge}^{4+}$  auch in oktaedrischer Sauerstoff-Koordination, etwa an Stelle von Sn im  $\text{SnO}_2$  u. a., diadoch aufgenommen werden kann.

Zum Abschluss danken wir Herrn Kollegen J. Zemann in Göttingen für einige interessante Besprechungen herzlich. Einer von uns (M. G.) dankt der Fakultät für Chemie der Universität Montevideo, Uruguay, für die Gewährung eines längeren Studienurlaubs.

### Literatur

- BAUR, W. H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 515.  
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, I. J. M. & POTTERS, M. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.  
 BODE, H. & BROCKMANN, R. (1952). *Z. anorg. Chemie*, **269**, 173.  
 CIPRIANI, C. (1954). *Rend. Soc. Min. Italiana*, **X**, 1.  
 CIPRIANI, C. (1955). *Rend. Soc. Italiana*, **XI**, 1.  
 GOLDSCHMIDT, V. M. (1932). *Z. phys. Chem.* **17**, 172.  
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.  
 HOARD, J. L. & VINCENT, W. B. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 2849.  
 HOARD, J. L. & VINCENT, W. B. (1940). *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 3126.  
 LAUBENGAYER, A. W., BILLINGS, O. B. & NEWKIRK, A. F. (1940). *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 546.  
 NOWOTNY, H. & WITTMANN, A. (1954). *Monatsh. Chem.* **85**, 558.  
 ROY, R. (1954). *J. Amer. Ceram. Soc.* **37**, 583.  
 SCHREWELIUS, N. (1938). *Z. anorg. Chem.* **238**, 241.  
 STRUNZ, H., SÖHNGE, G. & GEIER, B. H. (1958). *N. Jahrb. Min. Mh.* p. 85.  
 STRUNZ, H. & GIGLIO, M. (1959). *Naturwiss.* **46**, 489.  
 STRUNZ, H. (1960). *Naturwiss.* **47**, 154.  
 STRUNZ, H. & CONTAG, B. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 601.  
 VAINSHTEIN, B. K. & KURDYUMOVA, R. N. (1958). *Kristallografiya*, **3**, 29.  
 VIERVOLL, H. & ØGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.  
 VINCENT, W. B. & HOARD, J. L. (1942). *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 1233.  
 WYCKOFF, R. W. G. & MÜLLER, J. H. (1927). *Amer. J. Science*, **13**, 347.  
 ZACHARIASEN, W. (1928). *Z. Kristallogr.* **67**, 226.  
 ZEMANN, J. (1959). *N. Jahrb. Min. Mh.* p. 67.