

# Über einige Germanate.\*

Von

H. Nowotny und G. Szekely.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1952.)

Während wir über die Alkali- und Erdalkalisilikate in ausgedehntem Maße unterrichtet sind, bestehen begrifflicherweise — wie auf dem Gebiete der Germaniumverbindungen allgemein — auch bezüglich der Germanate nur spärliche Kenntnisse; ähnlich liegen die Verhältnisse bei den analogen Stannaten<sup>1</sup>. Vergleichsweise dazu gibt es umfangreiche Untersuchungen in der Nachbarreihe der Phosphate, Arsenate, weniger über Antimonate.

Im Hinblick auf die Kristallchemie der Germanate wurde bereits von *V. M. Goldschmidt*<sup>2</sup> das wesentliche und interessante Problem der Verwandtschaft zwischen den Silikaten und den entsprechenden Germanaten studiert und am Beispiel von  $\text{Be}_2\text{GeO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  sowie  $\text{MgCaGe}_2\text{O}_6$  die Isotypie erörtert.

Wir stellten uns daher die Aufgabe, auch die aus Lösungen entstehenden Germanate der Alkali- (einschließlich  $\text{NH}_4$ ) und Erdalkaligruppe zu untersuchen. Es wurden folgende definierte Germanate hergestellt:  $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ );  $\text{NH}_4\text{H}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$ ;  $\text{SrH}_2\text{GeO}_4$  und  $\text{BaGeO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{BaH}_2\text{GeO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ).

Die Verbindung  $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ).

In Anlehnung an die von *W. Pugh*<sup>3</sup> angegebene Methode schmolzen wir etwa äquivalente Gewichte von  $\text{NaOH}$  (leichter Überschuß) und

\* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> Von *F. Hund* und *G. Lang*, *Naturwiss.* **38**, 502 (1951), wurde die Elementarzelle von  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  bzw.  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  bestimmt.

<sup>2</sup> *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1931**, 184. Vgl. auch *W. Schütz*, *Z. physik. Chem.*, Abt. B **31**, 292 (1936).

$\text{GeO}_2$ , entsprechend dem „Metagermanat“ in einem Pt-Tiegel zusammen. Die aus der übersättigten, wäßrigen Lösung (0,26 g Schmelze/ml) dieser Schmelze sich ausscheidenden Kristalle (mit kaltem Wasser und Äther gewaschen) hatten die Form etwa sechseckiger Plättchen ( $1,4 \times 1,0 \times 0,3$  mm), die meist untereinander verwachsen waren. Dabei ist häufig eine Seitenkante etwas länger als die übrigen. Wir erhielten dagegen mehr nadelförmige Kristalle (von etwa 2 mm Länge) nach Impfung einer Lösung höherer Konzentration (0,54 g Schmelze/ml). Bei genauer Beobachtung zeigte sich, daß die Kanten der Nadeln häufig ein sehr stark in eine Richtung (Nadelrichtung) gezogenes Sechseck bilden. Analyse sowie Schmelzpunkt ( $85^\circ \text{C}$ ) der Substanz führen zweifelsfrei auf die von *Pugh* ermittelte Formel  $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}^4$ .

Kristalle (Plättchen und Nadeln) von  $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  wurden röntgenographisch untersucht. Vorweggenommen sei die Tatsache, daß die Nadelrichtung der nadelförmigen Kristalle und der langen Kanten der plättchenförmigen Aggregate übereinstimmt, was sich auf Grund von DK-Aufnahmen ergibt. Ferner soll bemerkt werden, daß man nadelförmige Aggregate in noch dünnere Nadeln mechanisch aufteilen kann. Die Na-Germanatkristalle sind nur schwach hygroskopisch, jedoch genügend beständig, um ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen röntgenographiert werden zu können. Allerdings ergaben gewöhnliche Pulveraufnahmen nur recht schwach ausgeprägte Interferenzen, deren große Zahl auf eine niedrig-symmetrische Struktur hinweist. Mit diesen am Reflexgoniometer schlecht vermeßbaren Partikeln konnten Einkristallaufnahmen ausgeführt werden. Die Justierung der Kristalle gelang aber gut, und zwar durch Orientierung der langen Seitenkante bzw. der Nadelrichtung in die Drehachse. Andere optische Justiermöglichkeiten waren nicht gegeben.

Die Drehkristallaufnahmen der Partikeln — um die Längs- bzw. Nadelachse gedreht — lieferten ein völlig identisches Diagramm (von der Form der Reflexe abgesehen). Die Auswertung einer derartigen DK-Aufnahme sowie der Goniometeraufnahmen von Äquator (Abb. 1) und I. Schichtlinie führt auf eine rhombische Elementarzelle mit:  $a = 6,4_4$ ,  $b = 8,4_7$  und  $c = 17,4 k X \cdot E$ . Die Gitterkonstanten wurden aus einer in Tabelle 1 vermessenen Pulveraufnahme zu:

$$a = 6,51 k X \cdot E,$$

$$b = 17,34 k X \cdot E,$$

$$c = 8,42 k X \cdot E$$

ermittelt.

<sup>3</sup> J. Chem. Soc. London 1926, 2828.

<sup>4</sup> Vgl. auch *R. Schwarz* und *F. Heinrich*, Z. anorg. allg. Chem. 205, 43 (1932).

Mit einer pyknometrisch gemessenen Dichte von 2,05 g/cm berechnet man 4 Formelgewichte im Elementarkörper. Als Auslöschungsgesetz ergibt sich:  $(0k0)$  nur mit  $k = 2n$  vorhanden und dieses führt auf das charakteristische Raumsystem  $D_2^2$ , das zwei- und vierzählige Punktlagen aufweist. Demnach sind bereits die 8 Na-Ionen über zwei- oder vierzählige Plätze aufzuteilen. Aus der Reflexform in den DK-Aufnahmen



Abb. 1. Weissenberg-Aufnahme von  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , um  $[010]$  gedreht, Äquator, Cu-K $\alpha$ -Strahlung.

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) mit Cr-K $\alpha$ -Strahlung, nur bis  $\sin^2 \theta = 0,2$  wiedergegeben.

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Intensität beob.
(010)	—	4,34	—
(020)	17,5	17,38	schwach
(001)	—	18,50	—
(011)	22,9	22,84	mittelschwach
(100)	—	30,82	—
(110)	—	35,16	—
(021)	35,9	35,87	mittelschwach
(030)	—	39,10	—
(120)	—	48,19	—
(101)	—	49,31	—
(111)	53,7	53,66	schwach
(031)	56,9	57,59	schwach
(121)	66,8	66,69	sehr schwach
(040)	69,4	69,50	mittel
(130)	70,5	69,91	stark
(002)	—	73,98	—
(012)	76,4	78,22	schwach
(041)	—	88,00	—
(131)	—	88,41	—
(022)	—	91,36	—

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität beob.
(140)	—	103,2	—
(102)	104,65	104,80	schwach
(050)	—	108,60	—
(112)	—	109,14	—
(032)	114,7	113,08	schwach
(141)	118,7	118,82	schwach
(122)	121,3	122,17	schwach
(200)	—	123,37	—
(051) } (210) }	127,3	{ 127,10 127,61	schwach
(150)	139,4	139,42	schwach
(220)	—	140,64	—
(201)	—	141,76	—
(042) } (132) }	144,3	{ 143,48 143,89	schwach
(211)	147,1	146,11	schwach
(060)	153,3	156,38	schwach
(151)	—	157,91	—
(221)	—	159,14	—
(230)	—	162,36	—
(003)	—	166,50	—
(013) } (142) }	172,0	{ 170,80 174,30	mittel
(001)	—	174,88	—
(231)	—	180,85	—
(052)	182,6	182,58	sehr schwach
(023)	—	183,83	—
(160)	186,7	187,20	stark

(Äquator) geht hervor, daß die Plättchenebene mit (100) zu indizieren ist. Ferner entspricht die lange Kante bzw. Nadelrichtung der *c*-Achse. Schichtenförmige Bauelemente parallel zur (100)-Ebene sind demnach wahrscheinlich. Ein Vergleich mit den Na-Silikathydraten<sup>5</sup> zeigt keinerlei Hinweise auf das Bestehen analoger und isotyper Verbindungen. Bei diesen Silikaten handelt es sich, wie ganz kürzlich *E. Thilo* und *W. Miedreich*<sup>6</sup> zeigen konnten, offensichtlich nicht um hydratisierte Na-Metallsilikate, sondern vielmehr um saure Monosilikate vom Typ  $\text{Na}_m(\text{H}_{4-m}\text{SiO}_4) \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , wobei das stabile Trihydromonosilikat  $\text{Na}(\text{H}_3\text{SiO}_4)$  wasserfrei auftritt. Wie weiter unten noch dargelegt wird, müssen ähnliche Überlegungen auch für die Germanate angestellt werden, zumal diese Auffassung durch das Bestehen einer vollkommenen Struktur-analogie zwischen dem Sr-Dihydro-Germanat und den Alkalidihydro-

<sup>5</sup> *M. v. Stackelberg*, Z. anorg. allg. Chem. **260**, 325 (1949).

<sup>6</sup> Z. anorg. allg. Chem. **267**, 76 (1951).

phosphaten bzw. Arsenaten unmittelbar bewiesen wird. Überdies lassen auch die aufgenommenen isobaren Abbaukurven an hydratisierten Na- und Ba-Germanaten den Schluß zu, daß das letzte Mol Wasser nur schwer und im Vergleich zu dem übrigen Hydratwasser bei merklich höheren Temperaturen entweicht.

Demnach kommt der Formulierung des Na-Germanathydrats gemäß  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mehr Berechtigung zu als einem Metagermanat-heptahydrat.

#### Die Verbindung $\text{NH}_4\text{H}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$ .

Bisher wurden in der Literatur keine Versuche beschrieben, die sich mit der Herstellung von Ammoniumgermanaten befassen. Im übrigen gibt es auch nur ganz wenige Hinweise auf das mögliche Bestehen von Ammoniumsilikaten, ohne daß dabei definierte Verbindungen angegeben werden. Erwähnt soll jedoch werden, daß z. B. ein saures Ammoniummetaarsenat bekannt ist<sup>7</sup>.

Die Herstellung des Germanates gelang durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  in eine fast gesättigte, wäßrige Lösung von  $\text{GeO}_2$  (80 ml 0,0407 M  $\text{GeO}_2$ ) bei Raumtemperatur. Dieser Lösung wurden sodann 100 ml Dioxan zugesetzt, worauf unmittelbar ein weißer kolloidaler Niederschlag ausfiel, der weitgehend durch eine Filterplatte (Sintertiegel Schott u. Gen. G 3) durchlief. Eine röntgenographische Prüfung des Rückstandes läßt nur ganz wenige und verwaschene Linien (Banden) erkennen, woraus man schließen kann, daß die Substanz in diesem Zustand nur sehr mangelhaft kristallisiert ist. Erhitzt man den Niederschlag in der Lösung durch einige Stunden am Rückflußkühler bei gleichzeitiger Einleitung von  $\text{NH}_3$ , so wandelt sich der ursprüngliche Niederschlag zu einem gut filtrierbaren, kristallinen, weißen Pulver um.

Eine Analyse des so gewonnenen Ammoniumgermanates, das bei  $117^\circ\text{C}$  2 Stdn. getrocknet wurde, ergab:

6,0%  $\text{NH}_3$ ; 2,27% H und 56,4% Ge.

Die  $\text{NH}_3$ -Werte liegen bei filtergetrockneten Substanzen naturgemäß etwas höher und bei den durch längeres Erhitzen getrockneten etwas niedriger. Aus diesen Bestimmungen folgt eine molare Zusammensetzung von:  $\text{NH}_3:\text{GeO}_2:\text{H}_2\text{O} = 0,91:2:1,82$  bzw. eine Formel  $\text{NH}_4\text{H}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$ , wobei sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen dem Wassergehalt: aus der Differenz bestimmt und unmittelbar durch den analytischen Wasserstoffgehalt berechneten Wert ergibt. Somit liegt ein saures Ammoniummetagermanat vor.

Einkristalle der Verbindung  $\text{NH}_4\text{H}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$  konnten trotz Abwand-

<sup>7</sup> Vgl. etwa *A. de Pasillé*, Ann. Chimie (11) 5, 88 (1936).

lung des Ausfällungsverfahrens nicht erhalten werden, nachdem bereits die Fällung des kristallinen Germanats Schwierigkeiten bereitete. Es stand daher nur ein sehr feinkristallines Pulver zur Verfügung. Die Pulveraufnahmen lieferten schon ohne nachträgliche Zerreibung völlig ausgeschmierte *Debye*-Linien. Die Auswertung eines solchen *Debye*-Diagramms geht aus Tabelle 2 hervor.

Die Pulveraufnahme läßt sich ohne Schwierigkeiten kubisch indi-

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{NH}_4\text{H}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$  mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung.

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität beob.
(100)	10,0	9,98	sehr stark
(110)	20,1	19,97	sehr schwach
(111)	30,0	29,95	mittelstark
(200)	40,3	39,93	schwach bis sehr schwach
(210)	—	49,92	—
(211)	60,0	59,90	stark
(220)	79,7	79,86	mittelstark bis mittel
(221) } (300) }	90,9	89,85	mittel
(310)	99,6	99,83	mittelstark bis mittel
(311)	110,1	109,81	mittelstark bis mittel
(222)	120,4	119,80	schwach bis sehr schwach
(320)	130,5 <sup>8</sup>	129,78	sehr sehr schwach
(321)	139,4	139,76	schwach
(400)	159,0	159,73	schwach bis sehr schwach
(322) } (410) }	169,3	169,71	mittelschwach
(330) } (411) }	179,6	179,69	mittel
(331)	188,7	189,68	schwach bis sehr schwach
(420)	199,1	199,66	mittel
(421)	209,6	209,64	schwach bis sehr schwach
(332)	218,2 <sup>8</sup>	219,63	—
(422)	239,5	239,59	schwach
(430) } (500) }	249,6	249,57	mittel bis mittelstark
(431) } (510) }	259,9	259,56	sehr schwach
(333) } (511) }	269,1	269,54	mittel
(432) } (520) }	—	289,51	—
(521)	299,0	299,49	mittelschwach
(440)	318,4	319,46	mittel

<sup>8</sup> Sehr schlecht vermessbar.

(Fortsetzung der Tabelle 2.)

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität beob.
(441) } (522) }	329,0	329,44	mittelschwach
(433) } (530) }	339,7	339,42	schwach bis sehr schwach
(531)	349,6	349,40	schwach
(442) } (600) }	358,8	359,39	schwach bis sehr schwach
(610)	371,4 <sup>s</sup>	369,37	sehr sehr schwach
(532) } (611) }	379,0	379,35	schwach
(620)	397,8 <sup>s</sup>	399,32	sehr sehr sehr schwach
(443) } (540) }	408,9	409,30	mittelschwach
(621)			

zieren und ergibt eine Gitterkonstante für die primitive Elementarzelle (möglicherweise Pseudozelle) von:

$$a_w = 7,70_3 k X \cdot E.$$

Mit einer experimentell bestimmten Dichte von 3,44 g/ccm berechnet man 4 Formelgewichte im El.-Körper.

#### Ca-Germanate.

Wie bereits bekannt, fällt ein „Ca-Metagermanat“ aus wäßriger Lösung nur als Gel aus<sup>4, 9</sup>. Röntgenaufnahmen solcher Niederschläge, die wir in ähnlicher Weise erhielten, zeigten nur ganz verwaschene Ringe (feinstkristallin oder amorph). Dieser Befund änderte sich nicht, wenn man den Niederschlag bei 135° C 2 $\frac{1}{2}$  Std. erhitzte. Bei 600° C geglühte Niederschläge lassen jedoch eine stattgefundenene Kristallisation erkennen. Die dabei entstandene Struktur blieb auch bei auf 800° C erhitzten Proben erhalten.

#### Die Verbindung SrH<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>.

Wie I. H. Müller und C. E. Gulezian<sup>9</sup> beobachteten, bildet sich beim Mischen einer wäßrigen GeO<sub>2</sub>-Lösung mit einer Sr(OH)<sub>2</sub>-Lösung ähnlich wie beim „Kalziummetagermanat“ ein Gel, das jedoch, wie Schwarz und Heinrich<sup>4</sup> nachwiesen, nach längerem Erhitzen in eine kristallisierte Form übergeht.

Zur Herstellung des Strontiumgermanates vereinigten wir 51 ml einer 0,105 N Sr(OH)<sub>2</sub>-Lösung mit 62 ml einer wäßrigen 0,043 M GeO<sub>2</sub>-Lösung in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre. Während sich bei Laugenüberschuß

<sup>9</sup> I. H. Müller und C. E. Gulezian, J. Amer. chem. Soc. 51, 2029 (1929).

ein steifes Gel ausscheidet, erhält man bei annähernd stöchiometrischem Verhältnis einen flockigen Niederschlag, der — wie beschrieben — durch Erhitzen in ein feines weißes Pulver übergeführt werden konnte.

Dieses Pulver wurde nach Filtration mit  $\text{CO}_2$ -freiem dest. Wasser und anschließend mit Alkohol und Äther gewaschen und kurz im Luftstrom getrocknet.

Die Analyse des Sr-Germanates (Sr-, Ge- und  $\text{H}_2\text{O}$ -Bestimmung) ergab: 39,4% Sr; 30,0% Ge und 8,7%  $\text{H}_2\text{O}$ , was mit einer Formel  $\text{SrGeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vereinbar ist. Doch zeigt sich, daß das Wasser hierbei nicht als Hydratwasser gebunden ist, sondern ein saures Germanat gemäß  $\text{SrH}_2\text{GeO}_4$  besteht. Wie bereits *R. Schwarz* und *F. Heinrich* an dem vermeintlichen Sr-Metagermanat feststellten, besitzt dieses bei  $260^\circ\text{C}$  erst eine Dampfspannung von 8 mm. Dieser Befund wurde von uns weitgehend bestätigt, indem wir beobachteten, daß das Sr-Germanat unterhalb  $200^\circ\text{C}$  kein Wasser verliert. Erst bei höheren Temperaturen bildet sich das wasserfreie Germanat. Bei einer röntgenographischen Prüfung findet man eine eindeutige Änderung der Kristallstruktur bei Abgang des Wassers.

Analog wie bei der Ammoniumverbindung war auch das Strontiumgermanat nur schwer in kristallisierter Form zu erhalten. Die Substanz konnte deshalb nur als Pulver röntgenographiert werden. *Debye*-Aufnahmen mit Cu—K- und Cr—K-Strahlung, deren Auswertung in nachstehender Tabelle 3 wiedergegeben wird, gestatten eine Indizierung mittels einer tetragonalen, raumzentrierten Elementarzelle. Die Abmessungen sind:

$$a = 7,38_0 k X \cdot E$$

$$c = 6,70_2 k X \cdot E \text{ und } c/a = 0,908.$$

Als Dichte wurde 3,89 g/ccm ermittelt, woraus sich wieder 4 Formelgewichte  $\text{SrH}_2\text{GeO}_4$  im El.-Körper berechnen. Mit der weiteren Auslöschung ( $hhl$ ) nur mit  $2h + l = 4n$  kommt man zu den wahrscheinlichen Raumsystemen  $C_{4v}^{11}$  und  $D_{2d}^{12}$ . Die Berücksichtigung dieser Tatsachen legt eine Isotypie von  $\text{SrH}_2\text{GeO}_4$  mit den Verbindungen  $\text{KH}_2\text{PO}_4^{10}$ ,  $\text{RbH}_2\text{PO}_4^{11}$  und  $\text{KH}_2\text{AsO}_4^{12}$  nahe. Mit den Punktlagen in der Raumgruppe  $D_{2d}^{12}$ :

$$\begin{array}{l} 4 \text{ Ge in } 4 a, \\ 4 \text{ Sr in } 4 b, \\ 16 \text{ O in } 16 e \\ \text{und } 8 \text{ H in } 8 d \end{array}$$

<sup>10</sup> *J. West*, Z. Kristallogr. **74**, 306 (1930).

<sup>11</sup> *H. Magyar*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl. Nr. 12, 166 (1948).

<sup>12</sup> *L. Helmholtz* und *R. Lewine*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 354 (1942).

und den Parametern für die Sauerstoffatome (Ionen):

$$\begin{aligned}x &= 0,09, \\y &= 0,16, \\z &= 0,16\end{aligned}$$

erreicht man eine vollkommene Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten. Die Wasserstoffe blieben dabei außer acht und wurden wie von *J. West*<sup>10</sup> vorgeschlagen, entsprechend einer Wasserstoffbrücke  $O \cdots H \cdots O = 2,54 \text{ \AA}$  in die 8zählige Punktlage gesetzt. Die Abstände auf Grund obiger Parameter ergeben sich zu:

$$\begin{aligned}\text{Ge} - \text{O} &= 1,73 \text{ \AA} \text{ (tetraedrische Umgebung),} \\ \text{Sr} - \text{O} &= 2,65 \text{ und } 2,67 \text{ \AA} \text{ (KZ} = 8), \\ \text{O} - \text{O} &= 2,71 \text{ und } 2,87 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Diese Entfernungen fügen sich bestens in die Reihe der entsprechenden Dihydrophosphate bzw. Arsenate, aber auch bezüglich der Silikate ein. Es sei nun besonders die enge Verwandtschaft zwischen dem Bau dieses Dihydrogermanates und dem Zirkoniumsilikat (Zirkon) herausgestellt, wobei in dem Gitter des erstgenannten lediglich die  $\text{MO}_4$ -Tetraeder gegenüber der Lage bei  $\text{ZrSiO}_4$  geringfügig verdreht sind.

#### Die Verbindung $\text{BaGeO}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ ( $\text{BaH}_2\text{GeO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ).

Über Ba-Germanate sind in der Literatur etwas mehr Angaben zu finden<sup>4, 13</sup>. Neben einem  $\text{BaGeO}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  sollen nach *Schwarz* und *Heinrich*<sup>4</sup> noch ein  $\text{BaGeO}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  und möglicherweise ein wenig stabiles Dihydrat bestehen; dagegen konnten diese Autoren das von *W. Pugh* angegebene Trihydrat nicht bestätigen.

Gegenüber der bereits beschriebenen Methode zur Herstellung des Ba-Germanates gingen wir von einer heißen, wäßrigen 0,0475 m  $\text{GeO}_2$ -Lösung (90 ml) aus, der eine 0,109 n  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung (140 ml) zugesetzt wurde. Es bildet sich dabei sofort ein weißer Niederschlag, den wir zum Zwecke der Züchtung möglichst großer Kristalle 4 Tage lang in einer  $\text{CO}_2$ -freien Atmosphäre in seiner Lösung beließen. Die so entstandenen Kristalle, die mit kaltem dest. Wasser sowie mit Alkohol und gewöhnlichem Äther<sup>14</sup> gewaschen wurden, waren sehr klein (0,15 mm lang) und von äußerst geringer Dicke. Zu größeren Kristallen gelangte man erst, wenn anschließend an die Fällung das Kristallwachstum in einem abgeschmolzenen Kolben, zuerst bei 45° C und dann bei 20° C während mehrerer Tage vor sich ging. Die blättchenförmigen Kristalle waren von etwa hexagonalem Habitus.

<sup>13</sup> *R. Schwarz* und *H. Giese*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2482 (1929).

<sup>14</sup> Waschen mit absolutem Äther entzieht offensichtlich einen Teil des Kristallwassers.

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von  $\text{SrH}_2\text{GeO}_4$ . Cu—K-Strahlung.

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität ber.	Intensität gesch.
(101)	—	24,06	0,0	—
(200)	43,6	43,48	12,7	sehr stark
(211)	—	67,54	0,3	—
(112)	74,7	74,49	10,1	sehr stark
(220)	86,9	86,96	4,0	mittelstark
(202)	96,6	96,23	0,2	sehr schwach
(310) }	110,3	{ 108,70	{ 0,15	schwach bis sehr schwach
(301) }		{ 111,02	{ 0,4	
(103)	—	129,56	0,0	—
(321)	155,2	154,50	0,3	sehr schwach
(312)	161,6	161,45	8,4	sehr stark bis stark
(213) }	173,3	{ 173,04	{ 0,1	mittelschwach
(400) }		{ 173,92	{ 0,9	
(411)	—	197,98	0,1	—
(004)	211,8	211,01	0,3	sehr schwach bis sehr sehr schwach.
(303)	—	216,52	0,0	—
(420)	217,5	217,40	2,2	mittel
(402)	—	226,67	0,0	—
(332)	249,0	248,41	1,7	mittel bis mittelschwach
(204)	255,3	254,49	1,6	mittel bis mittelschwach
(323)	—	260,00	0,0	—
(422)	—	270,15	0,0	—
(510)	—	282,62	0,0	—
(501) (431)	—	284,94	0,0	—
(224)	298,6	297,97	1,3	mittelschwach
(413)	—	303,48	0,0	—
(314)	—	319,71	0,0	—
(521)	—	328,42	0,0	—
(512)	335,3	335,37	2,1	mittel bis mittelschwach
(105)	—	340,57	0,0	—
(440)	348,4	347,84	0,6	schwach bis sehr schwach
(530)	—	369,58	0,0	—
(215) }	384,6	{ 384,05	{ 0,0	schwach
(404) }		{ 384,93	{ 1,0	
(503) (433) }	390,5	{ 390,44	{ 0,2	sehr schwach
(600) }		{ 391,32	{ 0,4	
(611)	—	415,38	0,0	—
(532)	420,9	422,33	1,2	mittelschwach bis schwach
(305) }	427,4	{ 427,53	{ 0,0	mittelschwach
(424) }		{ 428,41	{ 1,6	
(523) }	433,9	{ 433,92	{ 0,0	schwach
(620) }		{ 434,80	{ 0,8	
(602)	—	444,07	0,0	—
(541)	—	458,86	0,0	—

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität ber.	Intensität gesch.
(325)	—	471,01	0,0	—
(622)	—	487,55	0,0	—
(514) }	495,6	{ 493,63	{ 0,0 }	schwach
(116) }		{ 496,51	{ 0,7 }	
(631)	—	502,34	0,0	—
(415)	—	514,49	0,0	—
(206)	—	518,25	0,0	—
(613)	—	520,88	0,0	—
(710)	—	543,50	0,0	—
(701)	—	545,82	0,0	—
(444) }	560,0 diffus	558,85	0,4	schwach
(543) }		564,36	0,0	
(640) }		565,24	0,5	
(534) }	581,7	{ 580,59	{ 0,0 }	mittelschwach bis schwach
(316) }		{ 583,47	{ 0,7 }	
(721)	—	589,30	0,0	—
(712) (552)	595,4	596,25	0,9	mittelschwach
(505) (435) }	600,5	{ 601,45	{ 0,0 }	schwach bis sehr schwach
(604) }		{ 602,33	{ 0,5 }	
(633)	—	607,84	0,0	—
(642)	—	617,99	0,0	—
(730)	—	630,46	0,0	—
(525) }	645,3	{ 644,93	{ 0,0 }	schwach
(624) }		{ 645,81	{ 1,0 }	
(406)	—	648,69	0,0	—
(703)	—	651,32	0,0	—
(107)	—	657,08	0,0	—
(336)	669,4	670,43	0,5	sehr schwach
(651)	—	676,26	0,0	—
(732)	682,4	683,21	0,9	schwach
(426)	—	692,17	0,0	—
(723)	—	694,80	0,0	—
(800)	—	695,68	0,0	—
(217)	—	700,56	0,0	—
(811)	—	719,74	0,0	—
(615)	—	731,89	0,0	—
(820)	739,3	739,16	0,5	sehr schwach
(307)	—	744,04	0,0	—
(802)	—	748,43	0,0	—
(714)	—	754,51	0,0	—
(516)	759,8	757,34	1,1	schwach
(545)	—	775,37	0,0	—
(644) }	778,0	{ 776,25	{ 1,1 }	schwach
(653) }		{ 781,76	{ 0,0 }	
(660) }		{ 782,64	{ 0,2 }	
(327)	—	787,52	0,0	—
(822)	—	791,91	0,0	—

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität ber.	Intensität gesch.
(750)	—	804,38	0,0	—
(831)	—	806,70	0,0	—
(635)	—	818,85	0,0	—
(813) (743)	—	825,24	0,0	—
(417)	—	831,00	0,0	—
(734)	—	841,47	0,0	—
(008) } (536) }	844,8	{ 844,03 844,35	{ 0,14 1,47	mittelschwach

Die Analyse dieser Kristalle (Bestimmung von Ba, Ge und  $H_2O$ ) führte in Übereinstimmung mit der Arbeit von *R. Schwarz* und *F. Heinrich* auf die Formel  $BaGeO_3 \cdot 5 H_2O$ . Nach dem oben Gesagten dürfte jedoch einer Formel  $BaH_2GeO_4 \cdot 4 H_2O$  der Vorzug zu geben sein, wie im übrigen seit langem bei dem recht ähnlichen Fall des  $BaSiO_3 \cdot 6 H_2O$  die Auffassung eines sauren Silikats entsprechend  $BaH_2SiO_4 \cdot 5 H_2O$  vertreten wird<sup>15</sup>.

Die röntgenographische Untersuchung des Ba-Germanates  $BaH_2GeO_4 \cdot 4 H_2O$  erfolgte sowohl mit Pulver- wie auch Einkristallaufnahmen. Letztere waren sehr schwierig herzustellen, da die Kriställchen der Ba-Verbindung nicht nur sehr klein, sondern — wie bereits erwähnt — ganz außerordentlich dünn waren. Die Umzeichnungen der Goniometeraufnahmen gehen aus Abb. 2a und b hervor. Die Pulveraufnahme dieser Verbindung war sehr linienreich und trotz der Einkristallaufnahmen nur schwer vollständig zu indizieren. Interessant war ein Habituseffekt in der Pulveraufnahme, vermöge welchem die Reflexe der Blättchenebene ( $h00$ ) eindeutig festgelegt werden konnten.

Die Ermittlung der Gitterkonstanten ließ sich aus obigen Gründen nur ungenau durchführen. Es sind:

$$a = 7,85 k X \cdot E,$$

$$b = 8,45 k X \cdot E,$$

$$c = 5,57 k X \cdot E$$

$$\text{und } \beta = 80^\circ 51'.$$

Andere systematische Auslöschungen außer: ( $0k0$ ) nur mit  $k =$  gerade konnten nicht beobachtet werden<sup>16</sup>, so daß als charakteristische Raumgruppen  $C_{2h}^2$  und  $C_2^2$  in Frage kommen. Mit der pyknometrisch bestimmten Dichte von 3,25 g/ccm findet man ziemlich genau 2 Formel-

<sup>15</sup> Vgl. *Gmelin-Handbuch*, 8. Aufl., Bd. 30, S. 332. 1931.

<sup>16</sup> Die Auslöschung mit: ( $0k0$ ) nur gerade vorhanden, stützt sich allerdings auf nur ganz wenige Reflexe. Gibt man diese Auslöschung auf, so wären die Raumsysteme  $C_{2h}^1$ ,  $C_2^1$  und  $C_s^1$  ebenfalls heranzuziehen.

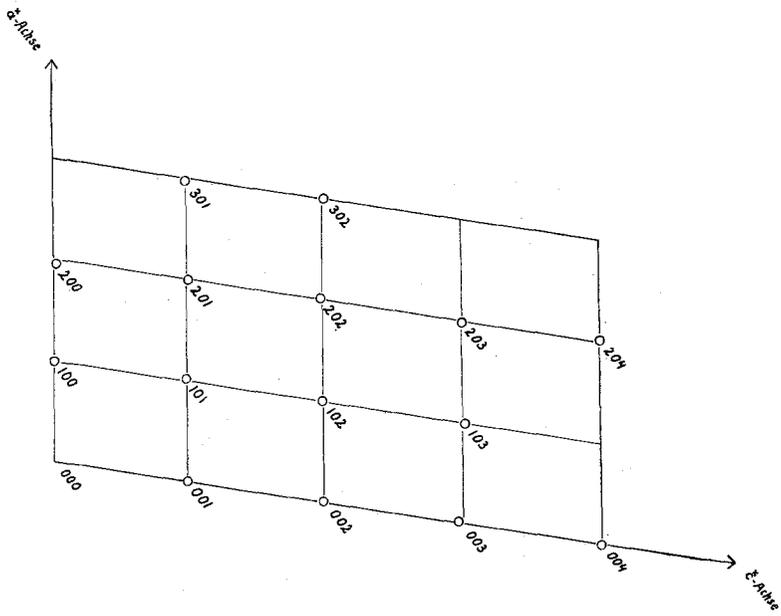


Abb. 2 a. Umzeichnung der Weissenberg-Aufnahme von  $\text{BaH}_2\text{GeO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , um  $[010]$  gedreht, Äquator.

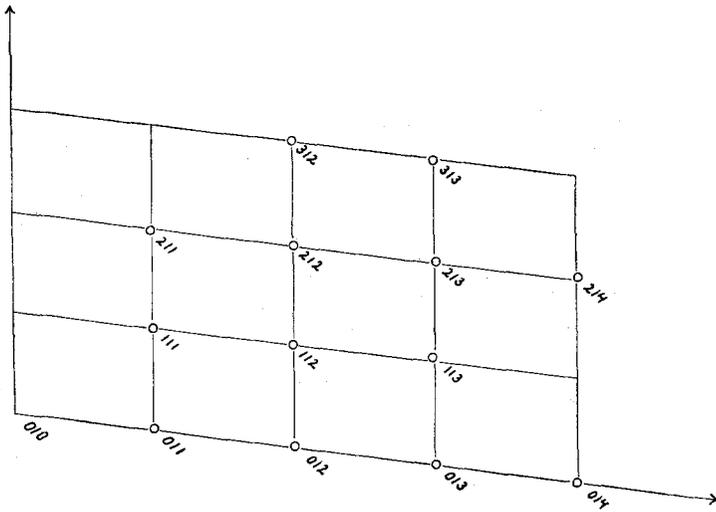


Abb. 2 b. Umzeichnung der Weissenberg-Aufnahme von  $\text{BaH}_2\text{GeO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , um  $[010]$  gedreht, I. Schichtlinie.

gewichte in der Elementarzelle, in der 2 Ba-, 2 Ge- und 16 O-Atome (Ionen) unterzubringen sind. Für eine weitere Strukturdiskussion reichen aber die vorhandenen Daten noch nicht aus. Man kann als wahrscheinlich annehmen, daß es sich um ein Schichtengitter parallel zur (100)-Ebene handelt. Als Bauelemente dürften wieder neben  $\text{GeO}_4^{4-}$ -Tetraeder Ba-Ionen, die von 4  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen umgeben sind, auftreten.

Mit der Existenz saurer Germanate, die bezüglich  $\text{NH}_4\text{H}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$  und  $\text{SrH}_2\text{GeO}_4$  (Strontiumdihydrogermanat) mit Sicherheit nachgewiesen wurde, ist gewissermaßen ein Übergang im Verhalten von den Silikaten und Germanaten einerseits zu den Phosphaten und Arsenaten andererseits gegeben. Die Analogie zwischen diesen aus wäßrigen Lösungen entstehenden Silikaten und den entsprechenden Germanaten scheint demnach eine ziemlich weitgehende zu sein. In ähnlichem Sinne wird in neuerer Zeit von *E. Thilo*<sup>17</sup> die Existenz von Kalzium- bzw. Kalzium-Natrium-hydrosilikaten angenommen und in Zusammenhang mit den Hydrophosphaten erörtert.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### Zusammenfassung.

Es wurden die Germanate:  $\text{NH}_4\text{H}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$ ,  $\text{SrH}_2\text{GeO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) und  $\text{BaGeO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{BaH}_2\text{GeO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) hergestellt und röntgenographisch untersucht.

Die Elementarzellen von  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BaH}_2\text{GeO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  konnten auf Grund von Einkristallaufnahmen ermittelt werden. Das Na-Germanat kristallisiert rhombisch ( $D_2^2$ ) mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a &= 6,51 k X \cdot E, \\ b &= 17,34 k X \cdot E, \\ c &= 8,41_5 k X \cdot E. \end{aligned}$$

Die Abmessungen der El.-Zelle für das Ba-Germanat, das eine monokline Symmetrie (vermutlich  $C_{2h}^2$  oder  $C_2^2$ ) besitzt, sind:

$$\begin{aligned} a &= 7,85 k X \cdot E \\ b &= 8,45 k X \cdot E \quad \beta = 80^\circ 51' \\ c &= 5,57 k X \cdot E \end{aligned}$$

Die Gründe für die Formulierung des Na- bzw. Ba-Germanats als hydratisierte saure Monogermanate werden besprochen.

$\text{NH}_4\text{H}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$  kann kubisch mit einer Gitterkonstante von

$$a_w = 7,70_3 k X \cdot E$$

indiziert werden und stellt ein saures  $\text{NH}_4$ -Metagermanat dar.

Die Struktur des sauren Sr-Monogermanats ( $\text{SrH}_2\text{GeO}_4$ ) konnte bestimmt werden. Das Strontiumdihydrogermanat kristallisiert tetragonal ( $D_{2d}^{12}$ ) mit:

$$\begin{aligned} a &= 7,38_0 \text{ k X} \cdot E \\ c &= 6,70_2 \text{ k X} \cdot E \end{aligned} \quad c/a = 0,908$$

und ist mit  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  isotyp.

Die Parameter für die Sauerstoffatome (Ionen) sind:

$$x = 0,09; \quad y = 0,16; \quad z = 0,16.$$

Die Struktur steht in naher Beziehung zum  $\text{ZrSiO}_4$ -Gitter. Auf die Zusammenhänge zwischen solchen Silikaten und Germanaten bzw. Phosphaten und Arsenaten wird aufmerksam gemacht.

Einer der Autoren (S.) wünscht an dieser Stelle der Sylvania Electric Products Inc. Bayside, N. Y., für die Beurlaubung während der Zeit, in der diese Arbeit durchgeführt wurde, zu danken.

---

<sup>17</sup> Naturwiss. 38, 223 (1951).