

# Untersuchungen in den Systemen $\text{GeO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}$ , — $\text{K}_2\text{O}$ und — $\text{Rb}_2\text{O}$

Von

A. Wittmann und Penelope Papamantellos

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule  
und dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität  
Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. August 1960)

Die Systeme  $\text{GeO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}$ , — $\text{K}_2\text{O}$  und — $\text{Rb}_2\text{O}$  werden röntgenographisch und differentialthermoanalytisch untersucht. Die früher beschriebene Verbindung  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  (I) erweist sich als identisch mit dem von J. F. White und Mitarbeitern angegebenen  $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ . Von der dargestellten isotypen Kalium-Verbindung werden die Gitterkonstanten ermittelt. Im analogen Rubidium-System lässt sich ein isotypes Enneagermanat bisher nicht nachweisen. Einkristallaufnahmen von Natriumtetra-germanat [ $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  (II)] ergeben eine hexagonale Elementarzelle mit 6 Formeleinheiten  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ . Ebenso werden von den isotypen Kalium- und Rubidiumtetragermanaten die Gitterparameter bestimmt. Im Natrium-System stellt offensichtlich das Enneagermanat die stabile Phase dar, während das Tetra-germanat nur durch rasches Abkühlen aus der Schmelze erhalten wird. Bei den Kaliumgermanaten ist dagegen das Tetra-germanat die stabile Phase.

Das System  $\text{GeO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}$  wurde erstmals von R. Schwarz<sup>1</sup> untersucht, wobei durch thermische Analyse die Existenz des Metagermanats  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  bestätigt werden konnte. Diese Verbindung hatte bereits W. Pugh<sup>2</sup> kristallographisch beschrieben, die Struktur wurde aber erst in letzter Zeit von Y. Ginetti<sup>3</sup> aufgeklärt. Eine spätere Bearbeitung des

<sup>1</sup> R. Schwarz, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2480 (1929).

<sup>2</sup> W. Pugh, J. Chem. Soc. [London] **1926**, 2828.

<sup>3</sup> Y. Ginetti, Bull. Soc. Chim. Belg. **63**, 460 (1954).

Zweistoffes durch *R. Schwarz* und *F. Heinrich*<sup>4</sup> führte zur Aufdeckung zweier weiterer, kongruent schmelzender Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$  und  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ .

In der Folge wurde ein Na-Germanat durch langsames Abkühlen einer Schmelze aus  $\text{GeO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Verhältnis 4:1 gewonnen sowie durch Glühen des zeolithischen Natriumhydrogermanat-hydrates<sup>5,6</sup>. Röntgenogramme und Schmelzpunkte der so erhaltenen Produkte stimmen überein. Pulveraufnahmen abgeschreckter Schmelzen ( $\text{GeO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 4:1$ ) zeigen dagegen ein anderes Linienmuster, so daß das Bestehen zweier Tetragermanat-Modifikationen angenommen wurde. Nach dem seinerzeit vorgeschlagenen Reaktionsschema wandelt sich die aus abgeschreckten Schmelzen erhaltene, mit  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  (II) bezeichnete Verbindung durch Temvern irreversibel in das beim langsamen Abkühlen der Schmelze bzw. Glühen des Zeoliths entstehende Na-Germanat (Form I) um.

Auf Grund von Differentialanalyse (*DTA*), Gefüge- und Röntgenuntersuchungen gelangt *Ss. G. Tresswjatski*<sup>7</sup> zum Ergebnis, daß nur die Verbindungen  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  auftreten, ein  $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$  jedoch nicht existiert.

Vor kurzem fanden *E. R. Shaw*, *J. F. Corwin* und *J. W. Edwards*<sup>8</sup> beim Studium hydrothermaler Reaktionen im System  $\text{GeO}_2-\text{Na}_2\text{O}$  neben der zeolithischen Na-Verbindung und einem weiteren, nicht identifizierten Konstituenten (Hydrat) ein als  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  formuliertes Germanat. *J. F. White*, *E. R. Shaw* und *J. F. Corwin*<sup>9</sup> isolierten Einkristalle dieses wasserfreien Germanats und bestimmten aus *DK*- und *Weissenberg*-Aufnahmen die Elementarzelle. Dabei ergab sich, daß die Röntgendiffraktionsdaten und Dichtewerte nur mit einer Formel  $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$  vereinbar sind; d. h. anstatt des Tetragermanats  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  (I) tritt ein Enneagermanat gemäß  $\text{GeO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 4,5$  auf.

$\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  und  $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$  unterscheiden sich demnach in ihrem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt mit 12,91 bzw. 11,64% sehr wenig, was den Aussagewert der thermischen Analysen stark einschränkt. Die relativ weit auseinander liegenden Meßpunkte reichen keinesfalls aus, die primär ausfallende Verbindung eindeutig einem Tetra- oder Enneagermanat zuzuordnen. Zudem neigen die Schmelzen auf der  $\text{GeO}_2$ -reichen Seite stark zur Glasbildung,

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

<sup>5</sup> *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, *Mh. Chem.* **84**, 701 (1953) und **85**, 558 (1954).

<sup>6</sup> *A. Wittmann* und *H. Nowotny*, *Mh. Chem.* **87**, 654 (1956).

<sup>7</sup> *Ss. G. Tresswjatski*, *Ber. Akad. Wiss. UkrSSR* **1958**, 295.

<sup>8</sup> *E. R. Shaw*, *J. F. Corwin* und *J. W. Edwards*, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 1536 (1959).

<sup>9</sup> *J. F. White*, *E. R. Shaw* und *J. F. Corwin*, *Analyt. Chem.* **31**, 315 (1959).

was die Gleichgewichtseinstellung erschwert und örtliche Konzentrationsunterschiede nach sich zieht.

Über das System  $\text{GeO}_2$ — $\text{K}_2\text{O}$  sind wir durch thermoanalytische Untersuchungen von *R. Schwarz* und *F. Heinrich*<sup>4</sup> sowie *R. Schwarz* und *M. Lewinsohn*<sup>10</sup> unterrichtet. Nach dem Zustandsdiagramm bestehen die unzersetzt schnelzenden Verbindungen  $\text{K}_2\text{GeO}_3$  und  $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ . In Analogie zu den Na-Germanaten konnte das Tetragermanat sowohl durch Zusammenschmelzen von  $\text{GeO}_2$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  im Verhältnis 4:1 als auch durch Glühen des Kalium-Zeoliths dargestellt werden. Die Identität ergab sich aus dem Vergleich von Schmelzpunkt, Dichte und Röntgenogramm. Ferner wurde festgestellt, daß die Linienmuster für  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  (II),  $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  und das in gleicher Weise hergestellte  $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  übereinstimmen, was eine Isotypie dieser Verbindungen nahelegt<sup>5</sup>.

Eine von *A. Tchakirian* und *G. Carpéni*<sup>11</sup> aus Lösungen von  $\text{GeO}_2$  und KCl bei einem  $\text{pH} \sim 9$  isolierte, dem Kaliumsalz der Pentagermanumsäure zugeschriebene Verbindung  $\text{K}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$  wurde als K-Zeolith  $\text{K}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  identifiziert<sup>6</sup>, gehört demnach nicht zum wasserfreien System.

Es war deshalb von Interesse, die im Bereich  $\text{GeO}_2/\text{Me}_2\text{O} \sim 4$  liegenden Verbindungen näher zu untersuchen.

### Das System $\text{GeO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}$

Ein Vergleich der Röntgendiffraktionsdaten früher untersuchter Proben<sup>5</sup> mit den Angaben von *J. F. White* und Mitarbeitern<sup>9</sup> zeigt, daß das als  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  (I) bezeichnete Germanat mit  $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$  identisch ist. Die für unser Präparat ermittelten Gitterparameter sind Tabelle 1 zu entnehmen; sie stimmen mit jenen der oben angeführten Autoren überein.

Tabelle 1. Gitterparameter (kX. E.) und Dichte der Tetra- und Enneagermanate

	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	$\rho_{\text{Rö}}$	$\rho_{\text{pykn.}}$
$\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$	14,9 <sub>3</sub>	7,38 <sub>2</sub>	0,49 <sub>3</sub>	4,31	4,27
$\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$	15,6 <sub>9</sub>	7,54 <sub>0</sub>	0,48 <sub>1</sub>	4,05	4,02
$\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	11,2 <sub>6</sub>	9,61 <sub>7</sub>	0,85 <sub>4</sub>	4,53	4,45
$\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	11,7 <sub>9</sub>	9,75 <sub>0</sub>	0,82 <sub>7</sub>	4,35	4,35 (4,12) <sup>10</sup>
$\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	12,0 <sub>1</sub>	9,81 <sub>7</sub>	0,81 <sub>7</sub>	4,92	4,85

Es bestand nun die Frage, ob  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  (II) als Tetragermanat oder als Modifikation des Enneagermanats anzusprechen ist.

Die Proben wurden durch Zusammenschmelzen entsprechender Mischungen aus Germaniumdioxyd (Quarzform) und wasserfreien Alkali-

<sup>10</sup> *R. Schwarz* und *M. Lewinsohn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 784 (1930).

<sup>11</sup> *A. Tchakirian* und *G. Carpéni*, C. r. acad. sci. Paris **226**, 1094 (1948).

carbonaten im Platintiegel (ca. 10 min bei 1200° C) gewonnen. Die neuen Ansätze (1—3 g) der Pulvermischungen aus GeO<sub>2</sub> und Soda lagen bei einem Verhältnis 3,5—4,5:1; die Abkühlung der Schmelzen erfolgte im abgeschalteten Ofen (ca. 10°/min). Wir beobachteten innerhalb der meist glasig erstarrten Masse kristalline Bereiche. Die Pulveraufnahmen sämtlicher bei 600—700° C getemperten Proben zeigten das Linienmuster des Na-Enneagermanats. Auch nach Entwässerung des Na-Zeoliths läßt sich stets nur die Bildung des Enneagermanats beobachten.

Na<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (II) erhält man dagegen allein aus abgeschreckten Schmelzen, und zwar bevorzugt bei der stöchiometrischen Zusammensetzung GeO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 4:1. Eine Temperung von wenigen Minuten bei etwa 700° C führt Na<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (II) in das Enneagermanat über.

Aus dem Schmelzkuchen der abgeschreckten Produkte (GeO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 4:1) konnten nunmehr Einkristalle von nadelförmigem Habitus isoliert und DK- sowie Weissenberg-Aufnahmen gemacht werden. Damit läßt sich der Nachweis erbringen, daß tatsächlich ein Natriumtetragermanat vorliegt. Die Diagramme können mit einer hexagonalen Elementarzelle einwandfrei indiziert werden (Tab. 1). Systematische Auslöschen scheinen nur für die (000l)-Interferenzen zu bestehen. Auf Grund der Rönt-

Tabelle 2. Auswertung einer DK-Aufnahme von Na<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub>  
(CrK $\alpha$ -Strahlung)

Äquator:

(hkl $\theta$ )	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\vartheta$ ber.	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\vartheta$ beob.	Intensität beob.	(hkl $\theta$ )	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\vartheta$ ber.	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\vartheta$ beob.	Intensität beob.
(11 $\bar{2}$ 0)	41,3	41,1	st	(60 $\bar{6}$ 0)	495,4	494,8	sst
(2020)	55,0	56,1	ss	(52 $\bar{7}$ 0)	536,6	535,8	m
(2130)	96,3	96,0	ss	(4480)	660,5	659,5	ss
(3030)	123,8	122,6	ss	(7070)	674,2	674,3	s
(2240)	165,2	165,4	ms	(6280)	715,5	714,5	s
(3140)	178,9	178,6	sss	(6390)	866,8	865,8	mst
(4150)	288,9	287,9	m	(8080)	880,6	879,0	m
(3360)	371,5	370,6	ss				

### 1. Schichtlinie:

(hkl $l$ )	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\vartheta$ ber.	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\vartheta$ beob.	Intensität beob.	(hkl $l$ )	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\vartheta$ ber.	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\vartheta$ beob.	Intensität beob.
(11 $\bar{2}$ 1)	55,4	54,0	st	(43 $\bar{7}$ 1)	523,2	522,1	s
(2131)	110,5	109,9	mst	(52 $\bar{7}$ 1)	550,8	549,1	m
(2241)	179,3	178,6	sst	(62 $\bar{8}$ 1)	605,8	604,4	ss
(3251)	275,6	275,6	s	(4481)	674,6	674,9	sst
(4151)	303,1	302,3	sss	(7071)	688,4	687,6	ms
(3361)	385,6	385,7	ms	(6281)	729,7	730,3	sss
(4261)	399,4	398,9	s	(7181)	798,5	798,1	st
(5161)	440,7	439,7	s	(6391)	881,0	879,7	mst

gendichte  $\rho_{\text{Re}} = 4,53$  und experimentell bestimmten Dichte  $\rho_{\text{pykn}} = 4,45$  findet man sehr genau 6 Formeleinheiten  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  in der Zelle. In Tab. 2 sind die Röntgendiffraktionsdaten für Äquator und 1. Schichtlinie der  $DK$ -Aufnahme wiedergegeben.

Im Lichte der neuen Befunde ist die exotherme Reaktion, die sich in der  $DTA$ -Kurve des Na-Zeoliths bei  $550^\circ\text{C}$  abzeichnet, daher der Bildung von Enneagermanat [früher  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  (II)] zuzuschreiben (Abb. 1 a).

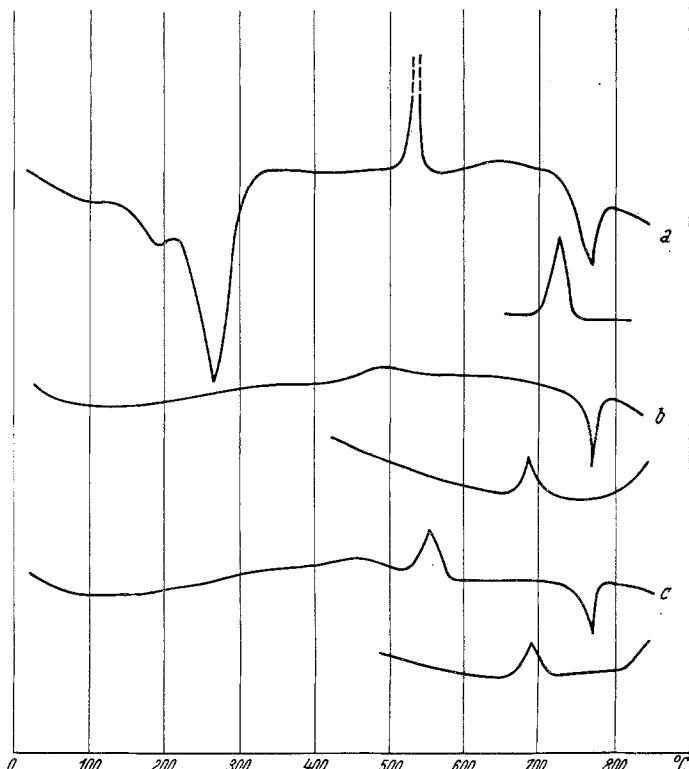


Abb. 1.  $DTA$ : Aufheiz- und Abkühlungskurve für  
a)  $\text{Na}_2\text{HGe}_{18}\text{O}_{40} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$   
b)  $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$   
c)  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$

In dem auf  $850^\circ\text{C}$  erweiterten Meßbereich kann beim Erhitzen des Zeoliths lediglich eine endotherme Reaktion bei  $770^\circ\text{C}$  festgestellt werden, die wegen der Übereinstimmung mit der eutektischen Temperatur auf das Vorhandensein von Restschmelze schließen lässt<sup>12</sup>. Auch die einheitliche Verschiebung der Reaktionstemperatur auf der Abkühlungskurve (Unterkühlung) spricht dafür.

<sup>12</sup> In der Literatur wird das Eutektikum, bestehend aus  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  und  $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ , den Konstituenten  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  zugeschrieben.

Ansätze mit einem Verhältnis  $\text{GeO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 5,5:1$  (Enneagermanat +  $\text{GeO}_2$ ) zeigen dementsprechend in diesem Temperaturbereich keine Reaktion.

Röntgen-Hochtemperaturaufnahmen lassen erkennen, daß zumindest bis  $850^\circ\text{C}$  das Enneagermanat stabil bleibt. Mit zunehmender Temperatur wird das  $c/a$ -Verhältnis kleiner. Daß selbst beim Erhitzen von Enneagermanat bei  $770^\circ\text{C}$  noch etwas Restschmelze gefunden wird, soll nicht in dem Sinne gedeutet werden, daß etwa die Formel für dieses Germanat unsicher ist. Man muß vielmehr — wie schon angedeutet — eine geringfügige Konzentrationsverschiebung infolge Tendenz zur Glasbildung annehmen (Abb. 1 b).

Bemerkenswert ist der Kurvenverlauf für das aus einer abgeschreckten Schmelze hergestellte Tetragermanat (Abb. 1 c). Bei etwa  $540^\circ\text{C}$  tritt eine exotherme Reaktion ein, die für den Übergang von Tetragermanat in Enneagermanat charakteristisch ist. Außerdem findet man die mit dem Auftreten von Restschmelze verknüpfte Reaktion bei  $770^\circ\text{C}$ , was hier nicht überraschend ist. Beim Abkühlen fehlt dagegen jeder Hinweis auf eine Rückbildung von Tetragermanat. Demnach handelt es sich hier um eine irreversible Umwandlung von  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  in  $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ . Auffallend ist, daß die Reaktion etwa bei der gleichen Temperatur erfolgt wie die Bildung des Enneagermanats aus dem Zeolith. Ferner wurde bisher keine Zeit- bzw. Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion beobachtet, wie man dies bei einer metastabilen Phase erwarten sollte.

Demnach bleibt für ein stabiles Existenzgebiet des  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  im System  $\text{GeO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}$  lediglich der unmittelbare Bereich unterhalb der Liquiduslinie.

### Das System $\text{GeO}_2$ — $\text{K}_2\text{O}$

Nach Feststellung der Isotypie des Kaliumtetragermanats und der entsprechenden Na-Verbindung konnte das Pulverdiagramm von  $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  mit einer hexagonalen Zelle glatt indiziert werden (Tab. 1 und 3)<sup>13</sup>.

Wie schon erwähnt, erhält man das Tetragermanat aus der Schmelze bzw. durch Glühen des K-Zeoliths über  $700^\circ\text{C}$ . Eine Untersuchung des Gebietes oberhalb  $600^\circ\text{C}$ , wo in der DTA-Kurve des Zeoliths eine stark exotherme Reaktion beobachtet wird, ergab nunmehr, daß diese nicht der Bildung des Kaliumtetragermanats, sondern wieder eines Enneagermanats zuzuschreiben ist (Abb. 2 a). Pulveraufnahmen von Produkten, die zwischen 600 und  $700^\circ\text{C}$  getempert wurden, weisen nämlich eindeutig

<sup>13</sup> Verwendete Wellenlänge für  $\text{CrK}\alpha = 2,287 \text{ kX.E.}$  Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß im Tabellenwerk *Landolt-Börnstein* (Atom- und Molekularphysik 1. Teil, S. 216) der gleiche Zahlenwert fälschlicherweise in Å angegeben ist.

das zu Natriumennegermanat analoge Linienmuster auf. In der Folge zeigte sich, daß dieses K-Enneagermanat auch aus der Schmelze erhalten werden kann, doch fanden wir beim weiteren Erhitzen der Schmelze wie des Zeoliths wieder eine Reaktion zu Tetragermanat. Diese macht sich in der *DTA*-Kurve bei rund  $730^\circ\text{C}$  bemerkbar, ist aber nur mit einer unerheblichen Reaktionswärme verknüpft. Die röntgenographisch leicht nachweisbare Reaktion kommt gelegentlich in der *DTA* nicht zum Ausdruck. Man muß beachten, daß diese Methode bei Anwendung auf ursprünglich wasserhaltige Produkte mit einigen Unsicherheiten belastet

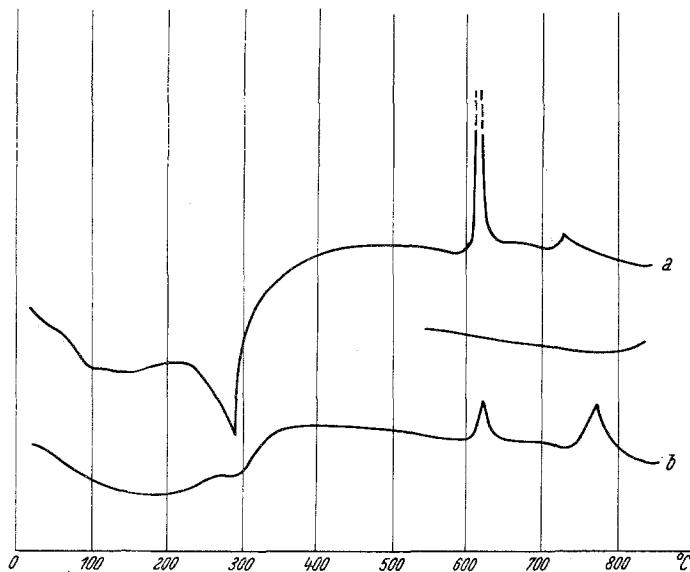


Abb. 2. *DTA*  
a) Aufheiz- und Abkühlungskurve für  $\text{K}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$   
b) Aufheizkurve für  $\text{Rb}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

ist. Wir fanden ferner, daß diese Reaktion manchmal stark verzögert abläuft, besonders wenn man unmittelbar von auf dem Schmelzwege hergestelltem  $\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$  ausgeht. Einmal gebildetes K-Tetragermanat geht beim Abkühlen nicht in K-Enneagermanat über, was auf eine irreversible Reaktion des Enneagermanats zu Tetragermanat und Germaniumdioxid schließen läßt. Röntgenographisch kann man das neben Tetragermanat gebildete  $\text{GeO}_2$  (Quarzform) an der (101)-Interferenz gerade noch identifizieren.

Die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung fast gleichartigen Tetra- und Enneagermanate verhalten sich im System  $\text{GeO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}$  einerseits und  $\text{GeO}_2$ — $\text{K}_2\text{O}$  anderseits demnach merklich verschieden. Im Gegensatz zum  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ist das isotype  $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  stabil.

Tabelle 3. Auswertung der Pulveraufnahme von  $K_2Ge_4O_9$  (CrK $\alpha$ -Strahlung)

$(hkl)$	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.	$(hkl)$	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.
(1010)	12,5	—	—	(3360)	338,6	—	—
(1011)	26,3	—	—	(4260)	351,1	—	—
(1120)	37,6	37,7	m	(3361)	352,3	—	—
(2020)	50,2	—	—	(1015)	355,8	—	—
(1121)	51,4	51,4	m	(3253)	361,8	—	—
(0002)	54,9	55,3	ss	(4261)	364,9	—	—
(2021)	63,9	—	—	(5052)	368,4	368,1	sss
(1012)	67,5	—	—	(2244)	370,2	—	—
(2130)	87,8	—	—	(1125)	380,9	—	—
(1122)	92,5	92,9	s	(3144)	382,7	—	—
(2131)	101,5	102,1	ss	(4153)	386,9	386,7	sss
(2022)	105,1	105,5	ss	(5160)	388,7	—	—
(3030)	112,7	113,0	ss	(2025)	393,4	393,4	mst
(3031)	126,6	—	—	(3362)	393,5	—	—
(1013)	136,1	135,9	sss	(5161)	402,5	—	—
(2132)	142,7	142,8	ms	(4262)	406,0	—	—
(2240)	150,5	150,8	ss	(4044)	420,3	420,1	sss
(1123)	161,2	161,6	st	(2135)	431,0	431,1	ss
(3140)	163,0	—	—	(5053)	437,1	—	—
(2241)	164,3	164,1	sst	(5162)	443,7	—	—
(3032)	167,8	168,0	st	(6060)	451,4	451,2	mst
(2023)	173,7	—	—	(3035)	456,1	—	—
(3141)	176,8	—	—	(3254)	458,9	—	—
(4040)	200,6	—	—	(3363)	462,2	—	—
(2242)	205,4	204,7	m	(4370)	464,0	—	—
(2133)	211,4	211,8	ms	(6061)	465,2	—	—
(4041)	214,4	—	—	(4263)	474,7	—	—
(3142)	217,9	—	—	(4371)	477,7	—	—
(0004)	219,7	219,0	sss	(4154)	483,0	482,6	m
(1014)	232,2	232,1	sss	(5270)	489,1	—	—
(3033)	236,4	—	—	(2245)	493,7	493,0	m
(3250)	238,3	—	—	(0006)	494,3	—	—
(3251)	242,1	—	—	(5271)	502,8	—	—
(4042)	255,6	—	—	(3145)	506,3	—	—
(1124)	257,3	256,8	ss	(6062)	506,4	506,1	ms
(4150)	263,3	263,7	sss	(1016)	506,8	—	—
(2024)	269,8	—	—	(5163)	512,3	—	—
(2243)	274,1	273,8	s	(4372)	518,9	—	—
(4151)	277,2	—	—	(1126)	531,9	—	—
(3143)	286,6	286,3	sss	(5054)	533,2	533,1	s
(3252)	293,2	292,7	—	(6170)	539,2	—	—
(2134)	307,5	—	—	(4045)	543,9	—	—
(5050)	313,5	—	—	(5272)	544,0	543,6	sss
(4152)	318,3	—	—	(2026)	544,4	—	—
(4043)	324,2	—	—	(6171)	553,0	—	—
(5051)	327,2	—	—	(3364)	558,3	—	—
(3034)	332,5	—	—	(4264)	570,8	—	—

( <i>hkl</i> )	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Intensität beob.	( <i>hkl</i> )	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Intensität beob.
(6063)	575,0	—	—	(3037)	785,6	—	—
(3255)	581,5	581,7	ms	(6390)	790,0	789,6	s
(2136)	582,1			(6065)	794,7	—	—
(4373)	587,6	—	—	(8080)	802,6	804,2	s
(6172)	594,1	—	—	(6391)	803,8	—	—
(4480)	601,9	—	—	(4375)	807,2	—	—
(3036)	606,1	—	—	(5056)	807,8	—	—
(4155)	606,6	—	—	(8081)	816,3	—	—
(5164)	608,4	608,2	m	(5492)	819,9	—	—
(5273)	612,6	—	—	(4484)	821,6	822,7	sss d
(7070)	614,5	615,0	m	(2247)	823,3	—	—
(5380)	614,7			(5275)	832,3	—	—
(4481)	614,7			(3366)	832,8	—	—
(7071)	628,2	—	—	(7074)	834,1	—	—
(5381)	628,2			(5384)	835,8	837,2	mst
(2246)	644,8	644,5	s	(3147)	838,4	—	—
(6280)	652,1	—	—	(7183)	840,2	—	—
(5055)	656,8			(7290)	844,9	844,2	mst
(4482)	656,8	656,9	m	(6392)	845,4	—	—
(3146)	657,3			(4266)	853,9	—	—
(6173)	662,8	—	—	(7291)	857,5	—	—
(6281)	665,8	—	—	(8082)	871,8	—	—
(7072)	669,4	—	—	(6284)	873,4	—	—
(5382)	669,4			(4047)	878,7	—	—
(6064)	671,1	671,0	m	(0008)	882,5	883,0	sss d
(3365)	681,8	681,7	sss	(6175)	883,0	—	—
(4374)	683,7	—	—	(5166)	888,5	890,8	ms d
(1017)	685,3	—	—	(5493)	891,3	—	—
(4265)	694,4	693,8	sss	(1018)	895,1	—	—
(4046)	695,9	—	—	(7292)	911,0	910,6	sss d
(6282)	707,0	708,1	sss d	(3257)	913,6	—	—
(5274)	708,7			(6393)	915,4	—	—
(1127)	710,4	—	—	(8190)	916,3	—	—
(7180)	714,8	—	—	(1128)	926,1	—	—
(2027)	722,9	—	—	(8083)	928,9	—	—
(4483)	725,5			(8191)	929,1	—	—
(7181)	728,5			(2028)	934,5	934,7	s
(5165)	732,0	727,5	s d	(7184)	935,1	—	—
(3256)	733,5			(4157)	940,5	940,7	—
(7073)	738,0	—	—	(55100)	945,2	—	—
(5383)	738,0			(4485)	945,7	—	—
(4156)	757,7	757,5	ms	(60126)	953,0	—	—
(6174)	758,9	—	—	(64100)	954,2	—	—
(2137)	760,6	—	—	(55101)	957,8	956,1	sss d
(5490)	764,9	—	—	(7075)	958,3	—	—
(7182)	769,7	769,4	ms	(5385)	—	—	—
(6283)	775,7	—	—	(4376)	—	—	—
(5491)	778,7	—	—	—	—	—	—

Die Pulveraufnahme von  $K_4Ge_9O_{20}$ -Auswertung und Gitterparameter in Tab. 1 und 4, beweist die Isotypie mit dem von *J. F. White* und Mitarbeitern<sup>9</sup> definierten  $Na_4Ge_9O_{20}$ . Auch hier stimmen theoretische und experimentelle Dichte gut überein.

Tabelle 4. Auswertung der Pulveraufnahme von  $K_4Ge_9O_{20}$   
(CrK $\alpha$ -Strahlung)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Intensität beob.	(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Intensität beob.
(200)	21,3	21,3	st	(433){	339,8	—	—
(101)	28,3	28,4	m	(503){	—	—	—
(220)	42,5	45,5	mst	(800)	340,0	341,2	ss
(211)	49,6	49,8	ss	(651)	347,0	—	—
(301)	70,8	70,5	st	(552){	357,6	358,0	sss
(400)	85,0	—	—	(712){	—	—	—
(321)	92,1	92,4	s	(523)	361,0	—	—
(112)	102,6	—	—	(820)	361,2	—	—
(420)	106,2	106,0	m	(004)	368,0	—	—
(411)	113,3{	113,6	mst	(642)	368,2	—	—
(202)	113,3{	—	—	(741){	—	368,0	sss
(222)	134,5	134,3	s	(811){	368,3	—	—
(312)	145,1	145,2	m	(114)	378,6	—	—
(501){	155,8	156,5	sss	(660)	382,5	382,3	ss
(431){	156,5	—	—	(204)	389,3	390,0	s
(440)	170,0	169,3	sss	(732)	400,1	—	—
(521)	177,0{	177,3	m	(613)	403,5	—	—
(402)	177,0{	—	—	(224)	410,5	410,5	s
(332)	187,6	188,1	s	(831)	410,8	—	—
(600)	191,2	—	—	(314)	421,1	421,8	s
(422)	198,2	197,7	ms	(543)	424,8{	425,2	s
(103)	212,3{	211,8	m	(840)	424,9{	—	—
(620)	212,5{	—	—	(802)	432,0	—	—
(611)	219,5	219,0	s	(633)	446,0	—	—
(512)	230,1	230,6	ss	(404)	453,0	—	—
(213)	233,6	235,0	sss	(822)	453,2	452,9	sss
(541)	240,8	241,0	s	(901)	453,3	—	—
(303)	254,8	—	—	(334)	463,6	—	—
(631)	262,0{	262,2	s	(703)	467,3	—	—
(442)	262,0{	—	—	(424)	474,2	—	—
(532)	272,6	—	—	(662)	474,5	—	—
(323)	276,1{	276,9	s	(761){	—	473,8	ss
(640)	276,2{	—	—	(921){	474,5	—	—
(602)	283,2	—	—	(752)	485,1	—	—
(701)	283,3	—	—	(723)	488,5	487,8	ss
(413)	297,3	—	—	(851)	495,7	—	—
(721)	304,5{	303,8	ms	(514)	506,1	507,0	s
(622)	304,5{	—	—	(842)	516,9	517,4	sss

$(hkl)$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Intensität beob.	$(hkl)$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Intensität beob.
(912)	527,6	527,9	s	(824)	729,2	—	—
(653)	531,0	—	—	(11,12)	740,1	—	—
(860) {	531,2	—	—	(10,13)	743,5	—	—
(10,00) }	—	—	—	(664)	750,5	—	—
(444)	538,0 {	539,1	ss	(11,41)	750,7	—	—
(941)	538,3 {	—	—	(754)	761,1	—	—
(534)	548,6	—	—	(12,00)	764,9	—	—
(813) {	—	—	—	(615)	771,5	—	—
(743) {	552,3 {	552,3	ms	(882)	771,9	—	—
(10,20)	552,4 {	—	—	(11,32) {	—	—	—
(604)	559,2	—	—	(972) {	782,5	—	—
(10,11)	559,5	—	—	(10,33)	786,0 {	—	—
(932)	570,1	—	—	(12,20)	786,2 {	786,1	ms
(105)	580,3 {	—	—	(545)	792,8 {	—	—
(624)	580,5 {	581,7	sss	(844)	792,9 {	794,6	ms
(833)	594,8	595,4	sss	(12,11) {	—	—	—
(215)	601,6	—	—	(981) {	793,2 {	—	—
(10,31)	602,0	—	—	(914)	803,6	—	—
(772)	612,6	—	—	(873)	807,3	807,2	s
(10,40)	616,2	615,9	sss	(635)	814,0 {	—	—
(305)	622,8	—	—	(10,62)	814,4 {	812,5	s
(862) {	623,2 {	—	—	(10,71)	814,5 {	—	—
(10,02) {	623,2 {	622,7	m	(963)	828,2	828,7	s
(871)	623,3 {	—	—	(705)	835,3	—	—
(714) {	—	—	—	(12,31)	835,7	—	—
(554) {	633,6	—	—	(116)	838,6	—	—
(903)	637,3	—	—	(934)	846,1	—	—
(325)	644,1 {	—	—	(206)	849,3 {	—	—
(644)	644,2 {	—	—	(11,03)	849,8 {	850,5	ms
(10,22)	644,4 {	644,5	s	(12,40)	849,9 {	—	—
(961)	644,5 {	—	—	(725)	856,5	—	—
(952)	655,1	—	—	(12,02)	856,9	—	—
(923) {	658,5	657,8	ss	(11,61)	857,0	—	—
(763) {	—	—	—	(11,52)	867,6	—	—
(415)	665,3 {	666,1	ss	(226)	870,5	—	—
(11,01)	665,8 {	—	—	(10,53) {	871,0	—	—
(734)	676,1	676,7	ss	(11,23) {	—	—	—
(853)	679,7	—	—	(10,80)	871,2	—	—
(880)	679,9	—	—	(12,22)	878,2	878,5	sss
(10,51) {	—	—	—	(316)	881,1	—	—
(11,21) {	687,0	688,1	sss	(774)	888,6	888,6	ss
(505) {	—	—	—	(655)	899,0	—	—
(435) {	707,8	—	—	(864) {	899,2	—	—
(804)	708,0	—	—	(10,04) {	913,0	—	—
(10,42)	708,2	—	—	(406)	—	—	—
(943)	722,3	—	—	(815) {	920,3 {	—	—
(10,60)	722,4	—	—	(745) {	920,4 {	920,3	ms
(525)	729,0	—	—	(10,24)	—	—	—

Das System  $\text{GeO}_2\text{—Rb}_2\text{O}$ 

Eine *DTA*-Kurve mit Rubidium-Zeolith als Ausgangssubstanz zeigt bei 610 und 770° C je eine exotherme Reaktion (Abb. 2 b). Aus Röntgenaufnahmen geht hervor, daß oberhalb 770° C  $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  entsteht, das gleiche Struktur wie  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  und  $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  besitzt. Gitterparameter und Dichtewerte sind in Tab. 1, weitere Röntgendifferenzen in Tab. 5 angeführt.

Tabelle 5. Auswertung der Pulveraufnahme von  $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$   
(CrK $\alpha$ -Strahlung)

$(h\bar{k}l)$	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ beob.	Intensität beob.	$(h\bar{k}l)$	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ beob.	Intensität beob.
(10 $\bar{1}$ 0)	12,1	—	—	(2243)	267,3	—	—
(1011)	25,7	—	—	(4151)	267,8	267,6	sss
(1120)	36,3	—	—	(3143)	279,4	—	—
(2020)	48,4	—	—	(3252)	284,2	284,0	sss d
(1121)	49,9	49,8	sss	(2134)	301,8	—	—
(0002)	54,3	—	—	(5050)	302,5	—	—
(2021)	62,0	—	—	(4152)	308,4	308,7	sss
(1012)	66,4	—	—	(4043)	315,7	—	—
(2130)	84,7	—	—	(5051)	316,1	—	—
(1122)	90,6	—	—	(3034)	326,0	—	—
(2131)	98,3	98,6	sss	(3360)	326,7	326,5	ss
(2022)	102,7	—	—	(4260)	338,8	—	—
(3030)	108,9	108,8	m	(3361)	340,3	—	—
(3031)	122,5	—	—	(1015)	351,4	—	—
(1013)	134,2	—	—	(3253)	352,0	—	—
(2132)	139,0	139,1	ss	(4261)	352,4	—	—
(2240)	145,2	145,2	s	(5052)	356,8	356,4	sss
(3140)	157,3	—	—	(2244)	362,3	—	—
(1123)	158,4	—	—	(3144)	374,4	—	—
(2241)	158,8	159,0	sst	(5160)	375,1	—	—
(3032)	163,2	163,4	st	(1125)	375,6	376,4	mst
(2023)	170,5	—	—	(4153)	376,2	—	—
(3141)	170,9	—	—	(3362)	381,0	381,5	mst
(4040)	193,6	—	—	(2025)	387,7	—	—
(2242)	199,5	199,7	ss	(5161)	388,7	—	—
(2133)	206,8	—	—	(4262)	393,1	—	—
(4041)	207,2	207,5	sss	(4044)	410,7	410,6	sss
(3142)	211,6	—	—	(2135)	424,0	—	—
(0004)	217,1	217,5	sss	(5053)	424,6	—	—
(1014)	229,2	—	—	(5162)	429,4	428,7	ss
(3250)	229,9	—	—	(6060)	435,6	435,6	st
(3033)	231,0	230,6	ss	(3254)	447,0	—	—
(3251)	243,5	—	—	(4370)	447,7	—	—
(4042)	247,9	247,7	sss	(3035)	448,2	447,7	sss
(1124)	253,4	—	—	(3363)	448,8	—	—
(4150)	254,1	—	—	(6061)	449,2	—	—
(2024)	265,5	—	—	(4263)	460,9	—	—

( <i>hkl</i> )	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.	( <i>hkl</i> )	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.
(4371)	461,3	—	—	(4046)	682,1	—	—
(4154)	471,2	472,1	m	(6282)	683,5	—	—
(5270)	471,9	—	—	(5274)	689,0	688,9	ms
(2245)	484,5	486,0	m	(7180)	689,7	—	—
(5271)	485,5	—	—	(1127)	701,2	—	—
(0006)	488,5	—	—	(4483)	702,9	702,7	ms
(6062)	489,9	—	—	(7181)	703,3	—	—
(3145)	496,9	—	—	(2027)	713,3	—	—
(5163)	497,2	—	—	(5165)	714,4	—	—
(1016)	500,6	500,0	sss	(5383)	715,2	ss d	—
(4372)	502,0	—	—	(7073)	715,0	—	—
(5054)	519,6	—	—	(3256)	718,4	—	—
(6170)	520,3	—	—	(6174)	737,4	737,1	ss
(1126)	524,8	—	—	(5490)	738,1	—	—
(5272)	526,2	—	—	(4156)	742,6	742,4	ss
(4045)	532,9	—	—	(7182)	744,0	—	—
(6171)	533,9	—	—	(2137)	749,6	—	—
(2026)	536,9	—	—	(6283)	751,3	750,0	ss
(3364)	543,8	—	—	(5491)	751,7	—	—
(4264)	555,9	—	—	(6390)	762,3	761,5	m
(6063)	557,7	—	—	(3037)	773,8	—	—
(3255)	569,2	569,6	sss	(8080)	774,4	772,3	—
(4373)	569,8	—	—	(6065)	774,9	776,7	sss d
(2136)	573,2	574,8	sss	(6391)	775,9	—	—
(6172)	574,6	—	—	(4375)	787,0	786,8	sss
(4480)	580,8	—	—	(8081)	788,0	—	—
(5164)	592,2	—	—	(5056)	791,0	—	—
(7070)	592,9	—	—	(5492)	792,4	—	—
(5380)	592,9	—	—	(4484)	797,9	—	—
(4155)	593,4	593,7	st	(5384)	810,0	809,8	st
(5273)	594,0	—	—	(7074)	810,1	—	—
(4481)	594,4	—	—	(2247)	810,1	—	—
(3036)	597,4	—	—	(7290)	810,7	—	—
(7071)	606,5	—	—	(5275)	811,1	811,9	st
(5381)	629,2	—	—	(7183)	811,8	—	—
(6280)	633,7	635,5	m	(3366)	815,2	—	—
(2246)	635,1	—	—	(6392)	816,6	—	—
(4482)	641,8	—	—	(3147)	822,2	821,0	sss d
(5055)	642,4	—	—	(7291)	824,3	824,1	sss
(6173)	642,8	—	—	(4266)	827,3	—	—
(3146)	645,8	647,1	sss	(8082)	828,7	—	—
(5382)	647,2	—	—	(6284)	846,3	—	—
(7072)	652,7	652,8	m	(4047)	858,5	—	—
(6064)	664,8	—	—	(6175)	859,6	—	—
(3365)	665,9	—	—	(5493)	860,2	860,9	sss d
(1017)	677,0	—	—	(5166)	863,6	—	—
(4265)	768,1	—	—	(7292)	865,0	—	—
				(0008)	868,5	—	—
				(1018)	880,6	880,8	s

( <i>hkl</i> )	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Intensität beob.	( <i>hkl</i> )	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Intensität beob.
(8190)	883,3	883,0	s	(7075) {	932,2		
(6393)	884,4	—	—	(5385) }			
(3257)	894,8	—	—	(7293)	932,8	931,8	sss
(8083)	896,5	—	—	(64101)	933,2		
(8191)	896,9	—	—	(4376)	936,2	—	—
(1128)	904,8	905,2	s d	(8192)	937,6	—	—
(7184)	906,8			(2138)	953,2	—	—
(55100)	907,5	—	—	(5494)	955,2		
(2028)	916,9	916,9	mst	(73100)	955,9	955,9	m
(4157)	919,0	—	—	(5276)	960,4	—	—
(64100)	919,6	—	—	(55102)	961,8	—	—
(4485)	920,0	—	—	(5057)	967,4	—	—
(55101)	921,1	921,8	m	(6285)	968,5	—	—
(60126)	924,1	—	—	(73101)	969,5	—	—
				(64102)	973,9	973,6	m d

Die in der Reaktion bei 610° C gebildete Verbindung konnte bisher noch nicht eindeutig erfaßt werden. Auf den Röntgenogrammen war jedoch ein den beschriebenen Enneagermanaten entsprechendes Muster nicht zu beobachten; es stört hier allerdings die ausgeprägte Tendenz zur Wasseraufnahme, was sich in der Rückbildung des Zeoliths bemerkbar macht. Nichtsdestoweniger tritt neben dem Interferenzsystem des Zeoliths bzw. Tetragermanats ein weiteres Linienmuster auf.

Herrn Prof. Dr. H. Nowotny danken wir aufrichtig für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.