

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 Natriumtetragermanat [$\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ (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 Tetragermanat nur durch rasches Abkühlen aus der Schmelze erhalten wird. Bei den Kaliumgermanaten ist dagegen das Tetragermanat die stabile Phase.

Das System $\text{GeO}_2\text{—Na}_2\text{O}$ wurde erstmals von *R. Schwarz*¹ untersucht, wobei durch thermische Analyse die Existenz des Metagermanats Na_2GeO_3 bestätigt werden konnte. Diese Verbindung hatte bereits *W. Pugh*² kristallographisch beschrieben, die Struktur wurde aber erst in letzter Zeit von *Y. Ginetti*³ aufgeklärt. Eine spätere Bearbeitung des

¹ *R. Schwarz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2480 (1929).

² *W. Pugh*, J. Chem. Soc. [London] **1926**, 2828.

³ *Y. Ginetti*, Bull. Soc. Chim. Belg. **63**, 460 (1954).

Zweistoffes durch *R. Schwarz* und *F. Heinrich*⁴ 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 GeO_2 und Na_2CO_3 im Verhältnis 4:1 gewonnen sowie durch Glühen des zeolithischen Natriumhydrogengermanat-hydrates^{5, 6}. 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 Tempern 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*⁷ zum Ergebnis, daß nur die Verbindungen Na_2GeO_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*⁸ beim Studium hydrothermalen Reaktionen im System GeO_2 — Na_2O 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*⁹ isolierten Einkristalle dieses wasserfreien Germanats und bestimmten aus *DK*- und *Weissenberg*-Aufnahmen die Elementarzelle. Dabei ergab sich, daß die Röntgendaten 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 Na_2O -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 GeO_2 -reichen Seite stark zur Glasbildung,

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

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

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

⁷ *Ss. G. Tresswjatski*, Ber. Akad. Wiss. UkrSSR. **1958**, 295.

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

⁹ *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*⁴ sowie *R. Schwarz* und *M. Lewinsohn*¹⁰ unterrichtet. Nach dem Zustandsdiagramm bestehen die unzersetzt schmelzenden Verbindungen K_2GeO_3 und $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. In Analogie zu den Na-Germanaten konnte das Tetragermanat sowohl durch Zusammenschmelzen von GeO_2 und K_2CO_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 nahelegt⁵.

Eine von *A. Tchakirian* und *G. Carpeni*¹¹ aus Lösungen von GeO_2 und KCl bei einem $\text{pH} \sim 9$ isolierte, dem Kaliumsalz der Pentagermaniumsäure zugeschriebene Verbindung $\text{K}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ wurde als K-Zeolith $\text{K}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ identifiziert⁶, gehört demnach nicht zum wasserfreien System.

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

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

Ein Vergleich der Röntgendaten früher untersuchter Proben⁵ mit den Angaben von *J. F. White* und Mitarbeitern⁹ 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>	$\rho_{\text{Rönt}}$	$\rho_{\text{pykn.}}$
$\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$	14,9 ₈	7,38 ₂	0,49 ₃	4,31	4,27
$\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$	15,6 ₉	7,54 ₀	0,48 ₁	4,05	4,02
$\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	11,2 ₆	9,61 ₇	0,85 ₄	4,53	4,45
$\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	11,7 ₉	9,75 ₀	0,82 ₇	4,35	4,35 (4,12) ¹⁰
$\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	12,0 ₁	9,81 ₇	0,81 ₇	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 Germaniumdioxid (Quarzform) und wasserfreien Alkali-

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

¹¹ *A. Tchakirian* und *G. Carpeni*, 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_2 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.

$\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ (II) erhält man dagegen allein aus abgeschreckten Schmelzen, und zwar bevorzugt bei der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{GeO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 4:1$. Eine Temperung von wenigen Minuten bei etwa 700° C führt $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ (II) in das Enneagermanat über.

Aus dem Schmelzkuchen der abgeschreckten Produkte ($\text{GeO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 4:1$) 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 Auslöschungen scheinen nur für die (000 l)-Interferenzen zu bestehen. Auf Grund der Rönt-

Tabelle 2. Auswertung einer *DK*-Aufnahme von $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$
($\text{CrK}\alpha$ -Strahlung)

Äquator:

(<i>hki</i> 0)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.	(<i>hki</i> 0)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.
(11 $\bar{2}$ 0)	41,3	41,1	st	(60 $\bar{6}$ 0)	495,4	494,8	sst
(20 $\bar{2}$ 0)	55,0	56,1	ss	(5270)	536,6	535,8	m
(21 $\bar{3}$ 0)	96,3	96,0	ss	(4480)	660,5	659,5	ss
(30 $\bar{3}$ 0)	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:

(<i>hki</i> l)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.	(<i>hki</i> l)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.
(11 $\bar{2}$ 1)	55,4	54,0	st	(4371)	523,2	522,1	s
(2131)	110,5	109,9	mst	(5271)	550,8	549,1	m
(2241)	179,3	178,6	sst	(6281)	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 $\rho_{\text{Rö}} = 4,53$ 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 Röntgendaten 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°C abzeichnet, daher der Bildung von Enneagermanat [früher $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ (II)] zuzuschreiben (Abb. 1 a).

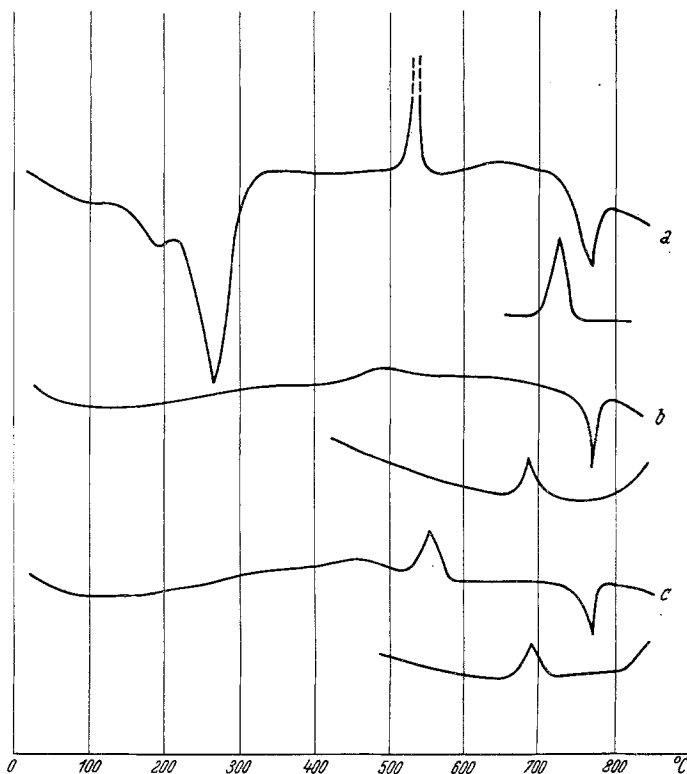


Abb. 1. *DTA*: Aufheiz- und Abkühlungskurve für
 a) $\text{Na}_3\text{HGe}_7\text{O}_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{Na}_4\text{Ge}_5\text{O}_{20}$
 c) $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$

In dem auf 850°C erweiterten Meßbereich kann beim Erhitzen des Zeoliths lediglich eine endotherme Reaktion bei 770°C festgestellt werden, die wegen der Übereinstimmung mit der eutektischen Temperatur auf das Vorhandensein von Restschmelze schließen läßt¹². Auch die einheitliche Verschiebung der Reaktionstemperatur auf der Abkühlungskurve (Unterkühlung) spricht dafür.

¹² In der Literatur wird das Eutektikum, bestehend aus Na_2GeO_3 und $\text{Na}_4\text{Ge}_5\text{O}_{20}$, den Konstituenten Na_2GeO_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 + GeO_2) zeigen dementsprechend in diesem Temperaturbereich keine Reaktion.

Röntgen-Hochtemperaturaufnahmen lassen erkennen, daß zumindest bis 850°C das Enneagermanat stabil bleibt. Mit zunehmender Temperatur wird das c/a -Verhältnis kleiner. Daß selbst beim Erhitzen von Enneagermanat bei 770°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°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°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 GeO_2 — Na_2O lediglich der unmittelbare Bereich unterhalb der Liquiduslinie.

Das System GeO_2 — K_2O

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)¹³.

Wie schon erwähnt, erhält man das Tetragermanat aus der Schmelze bzw. durch Glühen des K-Zeoliths über 700°C . Eine Untersuchung des Gebietes oberhalb 600°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°C getempert wurden, weisen nämlich eindeutig

¹³ 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 Natriumenneagermanat 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°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

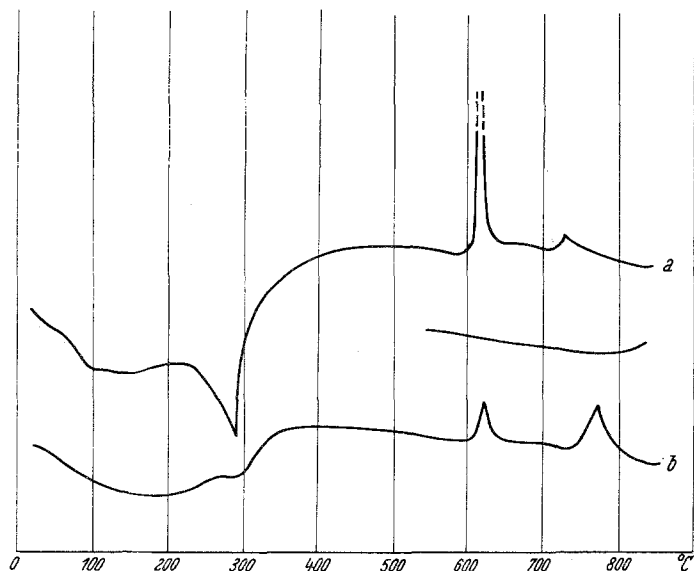


Abb. 2. *DTA* a) Aufheiz- und Abkühlungskurve für $\text{K}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 b) Aufheizkurve für $\text{Rb}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

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 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 $\text{GeO}_2\text{—K}_2\text{O}$ andererseits 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 α -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.
(10 $\bar{1}$ 0)	12,5	—	—	(33 $\bar{6}$ 0)	338,6	—	—
(1011)	26,3	—	—	(42 $\bar{6}$ 0)	351,1	—	—
(11 $\bar{2}$ 0)	37,6	37,7	m	(33 $\bar{6}$ 1)	352,3	—	—
(20 $\bar{2}$ 0)	50,2	—	—	(10 $\bar{1}$ 5)	355,8	—	—
(11 $\bar{2}$ 1)	51,4	51,4	m	(32 $\bar{5}$ 3)	361,8	—	—
(0002)	54,9	55,3	ss	(42 $\bar{6}$ 1)	364,9	—	—
(20 $\bar{2}$ 1)	63,9	—	—	(50 $\bar{5}$ 2)	368,4	368,1	sss
(10 $\bar{1}$ 2)	67,5	—	—	(2244)	370,2	—	—
(2130)	87,8	—	—	(11 $\bar{2}$ 5)	380,9	—	—
(11 $\bar{2}$ 2)	92,5	92,9	s	(3144)	382,7	—	—
(21 $\bar{3}$ 1)	101,5	102,1	ss	(41 $\bar{5}$ 3)	386,9	386,7	sss
(20 $\bar{2}$ 2)	105,1	105,5	ss	(51 $\bar{6}$ 0)	388,7	—	—
(3030)	112,7	113,0	ss	(2025)	393,4	393,4	mst
(30 $\bar{3}$ 1)	126,6	—	—	(33 $\bar{6}$ 2)	393,5	—	—
(10 $\bar{1}$ 3)	136,1	135,9	sss	(51 $\bar{6}$ 1)	402,5	—	—
(2132)	142,7	142,8	ms	(42 $\bar{6}$ 2)	406,0	—	—
(2240)	150,5	150,8	ss	(4044)	420,3	420,1	sss
(11 $\bar{2}$ 3)	161,2	161,6	st	(2135)	431,0	431,1	ss
(3140)	163,0	—	—	(50 $\bar{5}$ 3)	437,1	—	—
(2241)	164,3	164,1	sst	(51 $\bar{6}$ 2)	443,7	—	—
(3032)	167,8	168,0	st	(6060)	451,4	451,2	mst
(20 $\bar{2}$ 3)	173,7	—	—	(3035)	456,1	—	—
(3141)	176,8	—	—	(32 $\bar{5}$ 4)	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	219,0	sss	(4371)	477,7	—	—
(0004)	219,7	—	—	(4154)	483,0	482,6	m
(10 $\bar{1}$ 4)	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	256,8	ss	(3145)	506,3	506,1	ms
(1124)	257,3	—	—	(6062)	506,4	—	—
(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>)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ 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.
(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)				(5275)	832,3	—	—
(4481)	614,7			(3366)	832,8	—	—
(7071)	628,2	—	—	(7074)	834,1	—	—
(5381)				(5384)			
(2246)	644,8	644,5	s	(3147)	835,8	837,2	mst
(6280)	652,1	—	—	(7183)	838,4		
(5055)	656,8	656,9	m	(7290)	840,2		—
(4482)	656,8			(6392)	844,9	844,2	mst
(3146)	657,3			(4266)	845,4		
(6173)	662,8	—	—	(7291)	853,9	—	—
(6281)	665,8	—	—	(8082)	857,5	—	—
(7072)	669,4	—	—	(6284)	871,8	—	—
(5382)				(4047)	873,4	—	—
(6064)	671,1	671,0	m	(0008)	878,7	—	—
(3365)	681,8	681,7	sss	(6175)	882,5	883,0	sss d
(4374)	683,7	—	—	(5166)	883,0		
(1017)	685,3	—	—	(5493)	888,5	890,8	ms d
(4265)	694,4	693,8	sss	(1018)	891,3		
(4046)	695,9	—	—	(7292)	895,1	—	—
(6282)	707,0	708,1	sss d	(3257)	911,0	910,6	sss d
(5274)	708,7			(6393)	913,6	—	—
(1127)	710,4			(8190)	915,4	—	—
(7180)	714,8	—	—	(1128)	916,3	—	—
(2027)	722,9	—	—	(8083)	926,1	—	—
(4483)	725,5	727,5	s d	(8191)	928,9	—	—
(7181)	728,5			(2028)	929,1	—	—
(5165)	732,0			(7184)	934,5	934,7	s
(3256)	733,5			(4157)	935,1		
(7073)	738,0	—	—	(55100)	940,5	940,7	s
(5383)				(4485)	945,2		
(4156)	757,7	757,5	ms	(60126)	945,7	—	—
(6174)	758,9			(64100)	953,0	—	—
(2137)	760,6	—	—	(55101)	954,2	956,1	sss d
(5490)	764,9	—	—	(7075)	957,8		
(7182)	769,7	769,4	ms	(5385)			
(6283)	775,7	—	—	(4376)	958,3	—	—
(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 Mitarbeitern⁹ 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 α -Strahlung)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ beob.	Intensität beob.	(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ beob.	Intensität beob.
(200)	21,3	21,3	st	(433)}			
(101)	28,3	28,4	m	(503)}	339,8	—	—
(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)}			
(400)	85,0	—	—	(712)}	357,6	358,0	sss
(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}			(642)	368,2}		
(202)	113,3}	113,6	mst	(741)}		368,0	sss
(222)	134,5	134,3	s	(811)}	368,3}		
(312)	145,1	145,2	m	(114)	378,6	—	—
(501)}				(660)	382,5	382,3	ss
(431)}	155,8	156,5	sss	(204)	389,3	390,0	s
(440)	170,0	169,3	sss	(732)	400,1	—	—
(521)	177,0}			(613)	403,5	—	—
(402)	177,0}	177,3	m	(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}		
(103)	212,3}			(840)	424,9}	425,2	s
(620)	212,5}	211,8	m	(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}			(703)	467,3	—	—
(442)	262,0}	262,2	s	(424)	474,2		
(532)	272,6	—	—	(662)	474,5}		
(323)	276,1}			(761)}		473,8	ss
(640)	276,2}	276,9	s	(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}			(514)	506,1	507,0	s
(622)	304,5}	303,8	ms	(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) }	552,3	552,3	ms	(615)	771,5	—	—
(743) }				(882)	771,9	—	—
(10,20)	552,4			(11,32) }	782,5	786,1	ms
(604)	559,2	—	—	(972)			
(10,11)	559,5	—	—	(10,33)	786,0		
(932)	570,1	—	—	(12,20)	786,2		
(105)	580,3	581,7	sss	(545)	792,8	794,6	ms
(624)	580,5			(844)	792,9		
(833)	594,8	595,4	sss	(12,11) }	793,2	807,2	s
(215)	601,6	—	—	(981)			
(10,31)	602,0	—	—	(914)	803,6	—	—
(772)	612,6	—	—	(873)	807,3	812,5	s
(10,40)	616,2	615,9	sss	(635)	814,0		
(305)	622,8	—	—	(10,62)	814,4	828,7	s
(862) }	623,2	622,7	m	(10,71)	814,5		
(10,02) }				(963)	828,2		
(871)	623,3			(705)	835,3	—	—
(714) }	633,6	—	—	(12,31)	835,7	—	—
(554) }				(116)	838,6	—	—
(903)	637,3			(934)	846,1	—	—
(325)	644,1	644,5	s	(206)	849,3	850,5	ms
(644)	644,2			(11,03)	849,8		
(10,22)	644,4			(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			(226)	870,5	—	—
(11,01)	665,8	666,1	ss	(10,53) }	871,0	878,5	sss
(734)	676,1	676,7	ss	(11,23) }			
(853)	679,7	—	—	(10,80)	871,2	—	—
(880)	679,9	—	—	(12,22)	878,2	888,6	ss
(10,51) }	687,0	688,1	sss	(316)	881,1		
(11,21) }				(774)	888,6		
(505) }	707,8			(655)	899,0	—	—
(435) }	—	—	—	(864) }	899,2	—	—
(804)	708,0	—	—	(10,04) }			
(10,42)	708,2	—	—	(406)	913,0	—	—
(943)	722,3	—	—	(815) }	920,3	920,3	ms
(10,60)	722,4	—	—	(745) }			
(525)	729,0	—	—	(10,24)	920,4	—	—

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 Röntgendaten in Tab. 5 angeführt.

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

(<i>hkl</i>)	$10^3 \cdot \sin^2 \Phi$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Phi$ beob.	Intensität beob.	(<i>hkl</i>)	$10^3 \cdot \sin^2 \Phi$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Phi$ beob.	Intensität beob.
(10 $\bar{1}$ 0)	12,1	—	—	(22 $\bar{4}$ 3)	267,3	—	—
(10 $\bar{1}$ 1)	25,7	—	—	(41 $\bar{5}$ 1)	267,8	267,6	sss
(11 $\bar{2}$ 0)	36,3	—	—	(31 $\bar{4}$ 3)	279,4	—	—
(20 $\bar{2}$ 0)	48,4	—	—	(32 $\bar{5}$ 2)	284,2	284,0	sss d
(11 $\bar{2}$ 1)	49,9	49,8	sss	(21 $\bar{3}$ 4)	301,8	—	—
(0002)	54,3	—	—	(50 $\bar{5}$ 0)	302,5	—	—
(20 $\bar{2}$ 1)	62,0	—	—	(41 $\bar{5}$ 2)	308,4	308,7	sss
(1012)	66,4	—	—	(4043)	315,7	—	—
(21 $\bar{3}$ 0)	84,7	—	—	(50 $\bar{5}$ 1)	316,1	—	—
(11 $\bar{2}$ 2)	90,6	—	—	(30 $\bar{3}$ 4)	326,0	—	—
(21 $\bar{3}$ 1)	98,3	98,6	sss	(33 $\bar{6}$ 0)	326,7	326,5	ss
(20 $\bar{2}$ 2)	102,7	—	—	(42 $\bar{6}$ 0)	338,8	—	—
(30 $\bar{3}$ 0)	108,9	108,8	m	(33 $\bar{6}$ 1)	340,3	—	—
(30 $\bar{3}$ 1)	122,5	—	—	(1015)	351,4	—	—
(1013)	134,2	—	—	(32 $\bar{5}$ 3)	352,0	—	—
(21 $\bar{3}$ 2)	139,0	139,1	ss	(42 $\bar{6}$ 1)	352,4	—	—
(2240)	145,2	145,2	s	(50 $\bar{5}$ 2)	356,8	356,4	sss
(3140)	157,3	—	—	(2244)	362,3	—	—
(1123)	158,4	—	—	(3144)	374,4	—	—
(2241)	158,8	159,0	sst	(51 $\bar{6}$ 0)	375,1	—	—
(3032)	163,2	163,4	st	(1125)	375,6	376,4	mst
(2023)	170,5	—	—	(4153)	376,2	—	—
(3141)	170,9	—	—	(33 $\bar{6}$ 2)	381,0	381,5	mst
(4040)	193,6	—	—	(2025)	387,7	—	—
(2242)	199,5	199,7	ss	(51 $\bar{6}$ 1)	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	—	—

(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.
(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	715,2	ss d
(5163)	497,2	—	—	(5165)	714,4		
(1016)	500,6	500,0	sss	(5383)	715,0		
(4372)	502,0	—	—	(7073)		718,4	—
(5054)	519,6	—	—	(3256)	737,1		
(6170)	520,3	—	—	(6174)		737,4	
(1126)	524,8	—	—	(5490)	738,1	742,4	ss
(5272)	526,2	—	—	(4156)	742,6		
(4045)	532,9	—	—	(7182)	744,0	750,0	ss
(6171)	533,9	—	—	(2137)	749,6		
(2026)	536,9	—	—	(6283)	751,3		
(3364)	543,8	—	—	(5491)	751,7	761,5	m
(4264)	555,9	—	—	(6390)	762,3		
(6063)	557,7	—	—	(3037)	773,8	772,3— 776,7	sss d
(3255)	569,2	569,6	sss	(8080)	774,4		
(4373)	569,8			(6065)	774,9		
(2136)	573,2	574,8	sss	(6391)	775,9	786,8	sss
(6172)	574,6			(4375)	787,0		
(4480)	580,8	—	—	(8081)	788,0		
(5164)	592,2	—	—	(5056)	791,0	—	—
(7070)	592,9	593,7	st	(5492)	792,4	—	—
(5380)				(4484)	797,9	—	—
(4155)	593,4			(5384)	810,0	809,8	st
(5273)	594,0	(7074)					
(4481)	594,4	(2247)	810,1	811,9	st		
(3036)	597,4	(7290)	810,7				
(7071)	606,5	—	—			(5275)	811,1
(5381)		—	—	(7183)	811,8		
(6280)	629,2	—	—	(3366)	815,2	—	—
(2246)	633,7	635,5	m	(6392)	816,6	—	—
(4482)	635,1			(3147)	822,2	821,0	sss d
(5055)	641,8	—	—	(7291)	824,3	824,1	sss
(6173)	642,4	—	—	(4266)	827,3	—	—
(6281)	642,8	—	—	(8082)	828,7	—	—
(3146)	645,8	647,1	sss	(6284)	846,3	—	—
(5382)	647,2			(4047)	858,5	—	—
(7072)		652,8	m	(6175)	859,6	860,9	sss d
(6064)	652,7			(5493)	860,2		
(4374)	664,8	—	—	(5166)	863,6	—	—
(3365)	665,9	—	—	(7292)	865,0	—	—
(1017)	677,0	—	—	(0008)	868,5	—	—
(4265)	768,1	—	—	(1018)	880,6	880,8	s

$(h\bar{k}l)$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Intensität beob.	$(h\bar{k}l)$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Intensität beob.
(8190)	883,3	883,0	s	(7075)}	932,2		
(6393)	884,4	—	—	(5385)}	932,8	931,8	sss
(3257)	894,8	—	—	(7293)	932,8		
(8083)	896,5	—	—	(64101)	933,2		
(8191)	896,9	—	—	(4376)	936,2	—	—
(1128)	904,8			(8192)	937,6	—	—
(7184)	906,8	905,2	s d	(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.