

# Germanate mit zweiwertigen Metallionen

Von

G. Eulenberger, A. Wittmann und H. Nowotny

Aus den Instituten für Physikalische Chemie der Universität und der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 9. Juli 1962)

In den Systemen  $\text{CaO}$ — bzw.  $\text{SrO}$ — $\text{GeO}_2$  werden  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  und  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  mit Olivinstruktur bestätigt.  $\text{CaGeO}_3$  wird durch Einkristallaufnahmen als  $\beta$ -Wollastonit-Typ identifiziert. Ferner existiert  $\text{CaGe}_2\text{O}_5$  mit einer Titanit-ähnlichen Struktur. Unter hydrothermalen Bedingungen entsteht noch eine weitere Form des Monogermanats; auch wird ein Orthogermanat-Hydrat beobachtet.  $\text{SrGeO}_3$  mit  $\alpha$ -Wollastonitstruktur läßt sich aus  $\text{SrH}_2\text{GeO}_4$  durch Erhitzen oberhalb  $1000^\circ\text{C}$  gewinnen. Analog entsteht im System  $\text{BaO}$ — $\text{GeO}_2$   $\text{BaGeO}_3$  mit  $\alpha$ -Wollastonitstruktur aus  $\text{BaGeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{BaH}_2\text{GeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Einige in der Literatur als Digermanate „ $\text{MeGe}_2\text{O}_5$ “ bezeichnete Verbindungen erweisen sich als Tetragermanate  $\text{MeGe}_4\text{O}_9$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Im System  $\text{PbO}$ — $\text{GeO}_2$  können  $\text{PbGe}_4\text{O}_9$  und  $\text{PbGeO}_3$  als gesichert gelten, während die Zusammensetzung anderer in der Literatur beschriebener Verbindungen nicht eindeutig feststeht.

Die Untersuchung von Germanaten mit zweiwertigen Metallionen wurde in der früher beschriebenen Weise fortgesetzt<sup>1</sup>.

Das System  $\text{CaO}$ — $\text{GeO}_2$ : In der Literatur werden die Verbindungen  $\text{Ca}_3\text{GeO}_5$ <sup>2</sup>,  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ <sup>2-7</sup>,  $\text{CaGeO}_3$ <sup>5,8-10</sup>,  $\text{Ca}_2\text{Ge}_3\text{O}_8$ <sup>10</sup>,  $\text{CaGe}_2\text{O}_5$ <sup>5,10</sup> sowie

<sup>1</sup> G. Eulenberger, A. Wittmann und H. Nowotny, *Mh. Chem.* **93**, 123 (1962).

<sup>2</sup> S. M. Rojak und I. A. Prochwatilowa, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **141**, 880 (1961).

<sup>3</sup> W. F. Shurawlew, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **59**, 1145 (1948).

<sup>4</sup> W. L. Ludokens, *J. inorg. Nuclear Chem.* **3**, 281 (1956).

<sup>5</sup> W. N. Jewdokimow, *J. neorg. Chim.* **3**, 1232 (1958).

<sup>6</sup> A. Durif-Varambon, *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **82**, 285 (1959).

<sup>7</sup> H. Strunz und P. Jacob, *N. Jb. Miner. Mh.* **1960**, 78.

<sup>8</sup> F. Liebau, *Acta cryst.* **10**, 790 (1957).

<sup>9</sup> F. Liebau, *N. Jb. Miner. Abh.* **94**, 1209 (1960).

<sup>10</sup> H. Koelmans und C. M. C. Verhagen, *J. electrochem. Soc.* **106**, 677 (1959).

$\text{CaGe}_4\text{O}_9$ <sup>1</sup> beschrieben. *S. M. Rojak* und *I. A. Prochwatilowa*<sup>2</sup> führten kürzlich DTA- und Röntgenuntersuchungen an Calciumgermanaten durch. Dabei wiesen sie insbesondere hydraulische Eigenschaften an  $\text{Ca}_3\text{GeO}_5$  ( $\text{C}_3\text{G}$ , analog dem  $\text{C}_3\text{S}$ ) nach. Diese durch Sintern von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{GeO}_2$  bei  $1500^\circ$  hergestellte Verbindung zerfällt bei langsamem Abkühlen teilweise in  $\text{CaO}$  und  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ . Letztgenannte Verbindung konnte auch direkt durch Sintern bei  $1400^\circ\text{C}$  gewonnen werden und erwies sich als identisch mit dem durch Disproportionierung aus  $\text{Ca}_3\text{GeO}_5$  entstehenden Orthogermanat. Obige Autoren diskutieren dafür eine  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ -Struktur, obwohl von *A. Durif-Varambon*<sup>6</sup> einerseits sowie *H. Strunz* und *P. Jacob*<sup>7</sup> andererseits eine Olivinstruktur nachgewiesen wurde. Allerdings sind die Pulverdiagramme von  $\beta$ - und  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  voneinander nicht stark verschieden; die Existenz anderer  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ -Formen ist durchaus möglich.

In unserer Arbeit konnte zunächst die Existenz von  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  mit Olivinstruktur bestätigt werden; auch zeigte sich völlige Übereinstimmung zwischen dem von uns beobachteten Linienmuster und den von *Rojak* und *Prochwatilowa* gegebenen Daten.

Aus langsam abgekühlten und einige Stunden bei  $900^\circ\text{C}$  getemperten Schmelzen des Calciummetagermanats konnten blättchenförmige Einkristalle isoliert werden. Es ergeben sich nachstehende Gitterparameter, womit Isotypie mit dem triklinen  $\beta$ -Wollastonit  $\text{CaSiO}_3$ <sup>11, 12</sup> nachgewiesen werden kann (Tab. 1). Wie bei  $\beta$ -Wollastonit sind die Reflexe (Schichtlinien) mit ungeradem  $k$  schwächer. Kürzlich wurde ein damit nahezu übereinstimmendes Ergebnis von *F. Liebau*<sup>9</sup> veröffentlicht. In unseren Aufnahmen konnten jedoch keine Anzeichen für die dort beobachtete Verdoppelung der  $a$ -Achse gefunden werden.

Tabelle 1. Gitterparameter des  $\text{CaGeO}_3$  mit  $\beta$ -Wollastonit-Typ  
[ $\text{kX} \cdot \text{E}$ .]

	Eigene Arbeit	Nach <i>F. Liebau</i> <sup>9</sup>
$a$	8,15	$2 \times 8,10_5$
$b$	7,58	7,55 <sub>5</sub>
$c$	7,31	7,30 <sub>5</sub>
$\alpha$	$90^\circ 01'$	nicht bestimmt
$\beta$	$94^\circ 28'$	$94^\circ 30'$
$\gamma$	$103^\circ 27'$	$103^\circ 36'$

$\text{CaGeO}_3$  wurde auch durch Sintern bei  $1150^\circ\text{C}$  (24 Stdn.) dargestellt; ein Zusatz von  $\text{CaF}_2$ <sup>10</sup> ist dabei nicht erforderlich.

<sup>11</sup> *K. Dornberger, F. Liebau* und *E. Thilo*, Acta cryst. **8**, 752 (1955).

<sup>12</sup> *Ch. Ss. Mamedow* und *N. W. Below*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **107**, 463 (1956).

Im Gegensatz zum Befund von *H. Koelmans* und *C. M. C. Verhagen*<sup>10</sup> über ein Germanat der Zusammensetzung  $\text{Ca}_2\text{Ge}_3\text{O}_8$  stellten wir fest, daß diese Verbindung ein Digermanat  $\text{CaGe}_2\text{O}_5$  ist. Dafür bestehen folgende Hinweise; in Sinteransätzen gemäß  $\text{CaO}:\text{GeO}_2 = 1:1,5$  konnten neben den beim Verhältnis 1:2 auftretenden Linien auch noch jene des  $\text{CaGeO}_3$  nachgewiesen werden, während bei Ansätzen entsprechend  $\text{CaGe}_2\text{O}_5$  selbst die vorzüglich auswertbaren Goniometeraufnahmen keinerlei Anhaltspunkte für das Vorliegen einer zweiten Phase ergaben. Darüber hinaus liefert die Ähnlichkeit des in Frage stehenden Germanats mit dem Titanit  $\text{CaTiSiO}_5$ <sup>13</sup> sowie dem Tilasit  $\text{CaMgAsO}_4\text{F}$ <sup>14</sup> ein starkes Argument für die Formulierung als  $\text{CaGe}_2\text{O}_5$ . Weiters sei bemerkt, daß die Pulveraufnahmen von „ $\text{Ca}_2\text{Ge}_3\text{O}_8$ “<sup>10</sup> und des hier ausgewerteten  $\text{CaGe}_2\text{O}_5$  identisch sind. Die Verwandtschaft des Digermanats mit dem Titanit weist wieder auf das gleichzeitige Vorliegen von  $[\text{GeO}_4]$ - und  $[\text{GeO}_6]$ -Baugruppen hin.

Ähnlich liegt der Sachverhalt bei der von *Koelmans* und *Verhagen* als Digermanat „ $\text{CaGe}_2\text{O}_5$ “ beschriebenen Verbindung, welche indessen röntgenographisch mit Produkten identisch ist, die rein bei Sinteransätzen  $\text{CaO}/\text{GeO}_2 = 1:4$  (1000° C, 18 Std.) auftreten. Für die Formulierung als Tetragermanat spricht auch, daß dieses „ $\text{CaGe}_2\text{O}_5$ “ aus  $\text{CaGe}_4\text{O}_9$ <sup>1</sup> mit Benitoit-ähnlicher Struktur stets nach Erhitzen auf 740° C (10 Std.) entsteht. Für die beiden Kristallarten, deren Röntgenogramme im übrigen auf enge strukturelle Verwandtschaft hinweisen, wird deshalb die Bezeichnung  $\alpha\text{-CaGe}_4\text{O}_9$  und  $\beta\text{-CaGe}_4\text{O}_9$  vorgeschlagen.

Bezüglich der Annahme zweier Modifikationen des  $\text{CaGe}_4\text{O}_9$  sei allerdings erwähnt, daß Germanate gelegentlich mit geringfügig verschiedenem Verhältnis Metalloxyd/ $\text{GeO}_2$  gebildet werden können. Ein derartiger Fall liegt bei den Alkali-tetragermanaten  $\text{Me}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  und Alkali-enneagermanaten  $\text{Me}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$  vor<sup>15</sup>.

Über das System  $\text{CaO}-\text{GeO}_2-\text{H}_2\text{O}$  findet man nur spärliche Literaturangaben; einige Daten beschreiben Gelbildung in derartigen Lösungen<sup>16-18</sup>.

Bei hydrothermalen Versuchen im Autoklaven konnte eine Kristallisation erzwungen werden, wobei sich drei verschiedene Phasen beobachten lassen.

1. Eine Kristallart, die bei Ansätzen  $\text{CaO}/\text{GeO}_2$  im Bereich 1:6 bis 1:2 entsteht, ist identisch mit  $\alpha\text{-CaGe}_4\text{O}_9$ .

<sup>13</sup> *W. H. Zachariasen*, Z. Krist. **73**, 7 (1930).

<sup>14</sup> *H. Strunz*, Z. Krist. **96**, 7 (1937).

<sup>15</sup> *A. Wittmann* und *P. Papamantellos*, Mh. Chem. **91**, 855 (1960).

<sup>16</sup> *J. H. Müller* und *C. E. Gulezian*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2029 (1929).

<sup>17</sup> *R. Schwarz* und *F. Heinrich*, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 43 (1932).

<sup>18</sup> *H. Nowotny* und *G. Szekeley*, Mh. Chem. **83**, 568 (1952).

2. Einer kristallinen Phase, die beim Verhältnis 1:1 gebildet wird, ist die Formel eines Monogermanats (Bezeichnung Ca-Monogermanat A) zuzuschreiben: ein feinkörniges Präparat mit geringem, analytisch feststellbarem Wassergehalt zeigt in der DTA nur die schwach endotherme Abgabe von Adsorptionswasser knapp oberhalb  $100^{\circ}\text{C}$  an. In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß ein zu  $\text{SrH}_2\text{GeO}_4$  isotypes Calciumhydrogengermanat bisher nicht aufgefunden werden konnte. Das Endprodukt einer bis  $900^{\circ}\text{C}$  geführten DTA zeigt ein neues Linienmuster und kommt offensichtlich wieder einem Monogermanat (Bezeichnung Ca-Monogermanat B) zu. Das nach längerem Glühen bei  $1000^{\circ}\text{C}$  erhaltene Produkt kann jedenfalls eindeutig als  $\text{CaGeO}_3$  mit  $\beta$ -Wollastonitstruktur identifiziert werden. Diese Befunde legen demnach die Existenz von mindestens zwei Monogermanaten nahe.

3. Mit steigendem Verhältnis  $\text{CaO}/\text{GeO}_2$  wird der Einbau von Wasser erleichtert. Tatsächlich handelt es sich bei der dritten, auch durch Fällung erhaltenen Kristallart um ein Germanat-Hydrat, dessen Zusammensetzung bei  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 1-1,5$ ) liegen dürfte. Die DTA-Kurve zeigt eine ausgeprägte endotherme Reaktion bei  $170^{\circ}\text{C}$ . An sich mögliche strukturelle Beziehungen zu hydratisierten Calciumsilikaten, etwa Tobermorit, konnten bisher nicht aufgedeckt werden.

Ein Hydrothermalprodukt mit einem  $\text{CaO}/\text{GeO}_2$ -Verhältnis 1,5, worin röntgenographisch das Orthogermanat-Hydrat ( $\text{Ca}_2\text{GeO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) dominiert, führt nach längerem Erhitzen auf  $900^{\circ}\text{C}$  zu einem Gemenge von  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  (Olivin-Typ) und  $\text{CaGeO}_3$  ( $\beta$ -Wollastonit-Typ). Möglicherweise tritt beim Glühen des Hydrates noch eine weitere Modifikation des Orthogermanats (bezeichnet als Ca-Orthogermanat A) auf.

Das System  $\text{SrO}-\text{GeO}_2$ : *H. Strunz* und *P. Jacob*<sup>7</sup> weisen darin die Olivinstruktur für das  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  nach. Unabhängig davon wurde der gleiche Befund auch im Verlaufe unserer Arbeit gemacht. Nach *W. Hilmer*<sup>19, 20</sup> sollen zwei Modifikationen von  $\text{SrGeO}_3$  bestehen, welche eine hexagonale Zelle mit  $[\text{Ge}_3\text{O}_9]$ -Ringern enthalten, sich aber in der Schichtabfolge unterscheiden. Die Bildung von Überstrukturen durch Vervielfachung entlang der *c*-Achse ist bei Verbindungen vom  $\alpha$ -Wollastonit- bzw. Pseudowollastonit-Typ ganz allgemein anzutreffen.

Das Pulverdiagramm eines erschmolzenen und getemperten Meta-germanats (24 Stdn. bei  $900^{\circ}\text{C}$ ) zeigt neben einer Anzahl sehr kräftiger Interferenzen, die sich glatt mit einer hexagonalen Zelle ( $a = 7,265$  und  $c = 10,53 \text{ kX} \cdot \text{E.}$ ) indizieren lassen, deutlich noch eine Reihe schwacher Linien. Dies deutet auf das Bestehen einer Überstruktur; allerdings läßt sich nicht entscheiden, ob in unserem Falle die rhomboedrische Zelle

<sup>19</sup> *W. Hilmer*, Naturwissensch. **45**, 238 (1958).

<sup>20</sup> *W. Hilmer*, Silikattechnik **11**, 397 (1960).

gemäß einer dreifachen  $c$ -Achse vorliegt<sup>20</sup>. Die Parameter der Unterzelle stimmen jedenfalls genau mit den Daten nach *Hilmer* überein.

Neben diesen beiden Verbindungen sowie dem früher beschriebenen  $\text{SrGe}_4\text{O}_9$ <sup>1,21</sup> fanden wir keine weiteren Kristallarten. Zwar soll nach *Koelmans* und *Verhagen* noch ein Germanat der Formel „ $\text{SrGe}_2\text{O}_5$ “ bestehen, doch ergibt eine diesbezügliche Prüfung der Röntgendaten in Analogie zu „ $\text{CaGe}_2\text{O}_5$ “ wieder Identität mit dem Tetragermanat  $\text{SrGe}_4\text{O}_9$ .

Im hydrothermal untersuchten, wasserhaltigen System beobachtet man neben dem bekannten  $\text{SrH}_2\text{GeO}_4$  und dem wasserfreien  $\text{SrGe}_4\text{O}_9$  eine weitere, bisher nicht beschriebene Phase. Diese tritt röntgenographisch bei Ansätzen  $\text{SrO}/\text{GeO}_2 = 1:2$  auf, während in Pulveraufnahmen von Proben entsprechend 1:1 das sehr gut streuende  $\text{SrH}_2\text{GeO}_4$  praktisch allein zu sehen ist. Das Liniensystem der neuen Phase zeigt Verwandtschaft mit jenem von  $\text{CaGe}_2\text{O}_5$ .

Fällungsversuche [Kochen von  $\text{GeO}_2$ - und  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Lösungen unter Rückfluß] ergeben dagegen nur  $\text{SrGe}_4\text{O}_9$  und  $\text{SrH}_2\text{GeO}_4$ . Bei der Entwässerung von  $\text{SrH}_2\text{GeO}_4$  (24 Stdn. bei 400° C bzw. 10 Stdn. bei 800° C) entsteht ein Monogermanat (Sr-Monogermanat A), das keine Ähnlichkeit mit dem  $\alpha$ -Wollastonit-Typ des  $\text{SrGeO}_3$  aufweist. Andererseits zeigt sich aber Verwandtschaft mit dem unter den Bedingungen der DTA hergestellten, aus hydrothermalems Ansatz stammenden  $\text{CaGeO}_3$  (Ca-Monogermanat B). Dieses Sr-Metagermanat geht, wie zu erwarten, oberhalb 1000° C in die  $\alpha$ -Wollastonitform über.

Die DTA des  $\text{SrH}_2\text{GeO}_4$  führt bei 330° C zu einer stark endothermen Reaktion. Das Endprodukt der DTA bei 900° C besteht aus einem Gemenge der oben erwähnten Modifikation von  $\text{SrGeO}_3$  (Sr-Monogermanat A) sowie einer unbekannt Phase. Es sei bemerkt, daß die Strukturdaten des  $\text{SrH}_2\text{GeO}_4$ <sup>18</sup> durch UR-spektroskopische Untersuchungen neuerdings bestätigt wurden<sup>22</sup>.

Das System  $\text{BaO}-\text{GeO}_2$ : Nach Literaturangaben bestehen  $\text{Ba}_2\text{GeO}_4$  mit Olivintyp<sup>7</sup>,  $\text{BaGeO}_3$  (Hoch-<sup>8,9,23</sup> und Tieftemperaturform<sup>8,9,19</sup>) und  $\text{BaGe}_4\text{O}_9$ <sup>1,21</sup>.  $\text{BaGeO}_3$  mit  $\alpha$ -Wollastonit-Typ bzw.  $\text{Ba}_2\text{GeO}_4$  mit Olivintyp wurden auch im Laufe dieser Arbeit ermittelt. Das Röntgenogramm eines aus  $\text{BaGeO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{BaH}_2\text{GeO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ )<sup>18</sup> durch Erhitzen auf 1000° C hergestellten Monogermanats läßt sich hexagonal indizieren mit:  $a = 7,61$  und  $c = 10,82$  kX · E. Zusammen mit der ausgeprägten Ähnlichkeit zum hexagonalen  $\text{SrGeO}_3$  rechtfertigt dies die Zurechnung der Verbindung zum  $\alpha$ -Wollastonit-Typ. Damit identisch ist auch ein aus  $\text{BaCO}_3$

<sup>21</sup> C. R. Robbins und E. M. Levin, J. Res. Nation. Bur. Standards **65A**, 127 (1961).

<sup>22</sup> G. P. Stawitzkaja und J. I. Rysskin, Optika i Spektroskopija **10**, 343 (1961).

<sup>23</sup> W. Hilmer, Naturwissensch. **48**, 476 (1961).

und  $\text{GeO}_2$  erschmolzenes Bariummonogermanat. Zu einem übereinstimmenden Resultat gelangt auch *Liebau*<sup>9</sup>; allerdings ließen sich an dem von uns erhaltenen Röntgenogramm lediglich Linien mit  $h-k = 3n$  beobachten. Offensichtlich liegt hier die rhomboedrische Zelle mit  $c' = 3c$  vor, entsprechend dem von *Hilmer*<sup>19</sup> beschriebenen  $\text{SrGeO}_3$ .

*Koelmans* und *Verhagen*<sup>10</sup> glauben auch hier ein Digermanat gefunden zu haben. Auf Grund der wiedergegebenen Röntgendaten ist diese Verbindung aber mit dem oben beschriebenen  $\text{BaGe}_4\text{O}_9$  identisch. Es scheint jedoch noch eine weitere BaO-reiche Phase zu existieren.

Relativ wenig ist über das entsprechende wasserhaltige System bekannt. Auf hydrothermale Wege fällt auf der  $\text{GeO}_2$ -reichen Seite das Tetragermanat an, während bei einem Verhältnis  $\text{BaO}/\text{GeO}_2 = 1$  ein Hydrat gebildet wird, dessen DTA-Kurve einen endothermen Effekt bei  $270^\circ\text{C}$  anzeigt. Im Hinblick auf das Verhalten von  $\text{BaGeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{BaH}_2\text{GeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) mit einer endothermen Reaktion bei etwa  $170^\circ\text{C}$  sowie in Anbetracht der Existenz von  $\text{SrH}_2\text{GeO}_4$  ist eine Formulierung als  $\text{BaH}_2\text{GeO}_4$  wahrscheinlich. Glühen des Hydrothermalproduktes führt zu reinem  $\text{BaGeO}_3$  vom  $\alpha$ -Wollastonit-Typ.

Während Fällungen bei Siedetemperatur, gemäß einem Verhältnis  $\text{BaO}/\text{GeO}_2 = 1:2$  zum zeolithischen Bariumheptagermanat führen<sup>24</sup>, entsteht bei 1:1 und 2:1 ein von  $\text{BaGeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{BaH}_2\text{GeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) verschiedenes Germanat; dagegen wurde selbst bei großem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Überschuß bis  $70^\circ\text{C}$  immer nur die Verbindung  $\text{BaGeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Es hat demnach den Anschein, als bestünde neben  $\text{BaH}_2\text{GeO}_4$  und  $\text{BaGeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  noch ein weiteres Hydrogengermanat-Hydrat.

An Hand von Einkristallen, die sich als vollkommener gegenüber den seinerzeit hergestellten erwiesen<sup>18</sup>, wurde die Elementarzelle von  $\text{BaGeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{BaH}_2\text{GeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) überprüft, was zu einer Verdopplung der  $a$ - und der  $c$ -Achse führt. Die Gitterparameter lauten demnach:

$$\begin{aligned} a &= 15,70 \quad (2 \times 7,85) \\ b &= 8,45 \\ c &= 11,14 \quad (2 \times 5,57) \text{ kX} \cdot \text{E. und} \\ \beta &= 80^\circ 51'. \end{aligned}$$

Das Endprodukt einer bei  $750^\circ\text{C}$  abgebrochenen DTA zeigt ein neues Linienmuster, so daß auch hier bei der Entwässerung vor der  $\alpha$ -Wollastonitbildung mindestens noch eine Modifikation von  $\text{BaGeO}_3$  entsteht (Ba-Monogermanat A); diese weist jedoch mit den übrigen Metagermanaten keine Ähnlichkeit auf.

Im System  $\text{PbO}-\text{GeO}_2$  hat *E. I. Speranskaja*<sup>25</sup> die Existenz der Verbindungen  $\text{Pb}_6\text{GeO}_8$ ,  $\text{Pb}_3\text{GeO}_5$ ,  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{PbGeO}_3$  und  $\text{PbGe}_3\text{O}_7$

<sup>24</sup> G. Eulenberger, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **92**, 949 (1961).

<sup>25</sup> E. I. Speranskaja, Izvest. Akad. Nauk SSSR **1959**, 162.

festgestellt. Die röntgenographische Untersuchung der langsam abgekühlten Schmelzproben ergibt folgenden Befund: Die Proben im Bereiche  $\text{PbO}/\text{GeO}_2$  von 6:1 bis 3:1 lassen auf das Bestehen eines Germanats der Formel  $\text{Pb}_4\text{GeO}_6$  schließen. Das Linienmuster dieser Kristallart weist eine große Ähnlichkeit mit jenem der gelben Modifikation des  $\text{PbO}$  auf. In Ansätzen 2:1 und 3:2 tritt röntgenographisch ein neues Muster in den Vordergrund, woraus auf die Existenz eines Germanats der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Pb}_2\text{GeO}_4$  zu schließen ist; diese Phase dürfte der Verbindung  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  nach *Speranskaja* entsprechen. Schmelzen mit größerem  $\text{GeO}_2$ -Gehalt neigen stark zur Glasbildung, insbesondere konnten solche beim Verhältnis 1:1 auch nach Tempern bei  $700^\circ\text{C}$  nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Ein Sinteransatz 1:1 ( $750^\circ$ , 15 Tage) führte aber zu einem gut kristallisierten Metagermanat, das sich an keine der beschriebenen Metagermanatformen anschließt. Sinterproben wie auch Schmelzen der Zusammensetzung  $\text{PbO}/\text{GeO}_2 = 1:2$  (je 36 Stdn. bei  $750^\circ\text{C}$  getempert) geben übereinstimmende, von Nachbarphasen freie Röntgenogramme, so daß die Annahme eines  $\text{PbGe}_2\text{O}_5$  gut begründet erscheint. Das Diagramm des Bleidigermanats weist zudem bemerkenswerte Ähnlichkeit mit jenem von  $\text{CaGe}_2\text{O}_5$  auf. Sinteransätze 1:3 ( $700^\circ\text{C}$ , 24 Stdn.) zeigen  $\text{PbGe}_2\text{O}_5$  und  $\text{GeO}_2$  in Rutilform; hingegen fällt beim Tempern des erschmolzenen Glases ( $700^\circ\text{C}$ , 14 Stdn.) eine neue Kristallart an, die bei gleichem Verhältnis auch hydrothermal hergestellt werden kann. Obwohl die Ansätze für ein Trigermanat sprechen, kann es sich auch um eine Phase ähnlicher Zusammensetzung, eventuell um eine zweite Modifikation von  $\text{PbGe}_4\text{O}_9$ <sup>1, 21</sup> handeln.

Sinteransätze der Zusammensetzung  $\text{PbO}/\text{GeO}_2 = 1:4$  ergeben bei  $700^\circ\text{C}$   $\text{PbGe}_4\text{O}_9$ ; doch sind darin infolge seines Zerfalls<sup>21</sup> schon nach 3 Stdn. nachweisbare Mengen an  $\text{GeO}_2$  (Rutilform) und  $\text{PbGe}_2\text{O}_5$  enthalten. Nach Tempern von  $\text{PbGe}_4\text{O}_9$  bei  $800^\circ\text{C}$  (24 Stdn.) ist nur mehr die Rutilform des  $\text{GeO}_2$  zu beobachten; die Gitterparameter sind mit:  $a = 4,39_2$  und  $c = 2,86_1 \text{ kX} \cdot \text{E.}$  gegenüber den Literaturwerten<sup>26, 27</sup>:  $a = 4,390$  bzw.  $4,395$  und  $c = 2,859$  bzw.  $2,852 \text{ kX} \cdot \text{E.}$  nicht wesentlich verschieden. Eine bei  $850^\circ\text{C}$  getemperte Sinterprobe 1:4 enthält nach 30 Min. wenig  $\text{GeO}_2$  (Rutilform) neben viel  $\text{GeO}_2$  in der Quarzform; nach 20 Stdn. liegt das umgekehrte Mengenverhältnis vor.

Im System  $\text{PbO}-\text{GeO}_2-\text{H}_2\text{O}$  liegt nach Fällung bei  $\text{GeO}_2$ -Überschuß (Verwendung von Bleiacetat- und  $\text{GeO}_2$ -Lösungen) neben dem Tetragermanat eine noch nicht identifizierte, mäßig kristalline Phase vor. Dagegen entsteht bei Überschuß von Bleiacetat eine gut kristallisierte Phase, die auch aus Lösungen von  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  und Bleiacetat erhalten

<sup>26</sup> V. M. Goldschmidt, Z. physik. Chem. **B** 17, 172 (1932).

<sup>27</sup> A. W. Laubengayer und D. S. Morton, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 2303 (1932).

wurde. Der gelartige Niederschlag wird beim Sieden nach einigen Minuten deutlich kristallin. Die Analysenresultate entsprechen der Zusammensetzung  $\text{PbGeO}_3$ . Der Vergleich der Röntgenogramme mit den Meta-germanaten des  $\alpha$ -Wollastonit-Typs beweist eindeutig die Existenz der für den genannten Typ charakteristischen Unterzelle. Die Linienmannigfaltigkeit des Röntgenogramms von  $\text{PbGeO}_3$  ist jedoch größer als bei  $\text{SrGeO}_3$  und  $\text{BaGeO}_3$ . Wie zu erwarten, schließen sich die Dimensionen dieser Unterzelle eng an jene des  $\text{SrGeO}_3$ , die Intensitäten mehr an jene des  $\text{BaGeO}_3$  an. Die Verbindung ist auch bei  $570^\circ\text{C}$  noch stabil, zeigt aber keine Verwandtschaft mit der durch Sintern erhaltenen Modifikation.

Tab. 2 und 3 bringen eine Zusammenstellung der in den Systemen  $\text{MeO}-\text{GeO}_2$  und  $\text{MeO}-\text{GeO}_2-\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) dargestellten Verbindungen.

Tabelle 2. Übersicht der Verbindungen in den Systemen  
 $\text{MeO}-\text{GeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ )

MeO/GeO <sub>2</sub>	Metallion			
	Ca	Sr	Ba	Pb
4:1	—	—	—	$\text{Pb}_4\text{GeO}_6$ (Schm.) 6—3:1
3:1	$\text{Ca}_3\text{GeO}_5$ (Sint.)	—	—	—
2:1	$\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ (Sint. 1250°C) Olivin-Typ	$\text{Sr}_2\text{GeO}_4$ Sint. 1250°C) Olivin-Typ	$\text{Ba}_2\text{GeO}_4$ (Sint. 1250°C) Olivin-Typ	$\text{Pb}_2\text{GeO}_4$ (Schm.), wahrscheinlich identisch mit „ $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ “
1:1	$\text{CaGeO}_3$ (Schm. + Sint. 1150°C) $\beta$ -Wollastonit- Typ	$\text{SrGeO}_3$ (Schm.) $\alpha$ -Wollastonit- Typ	$\text{BaGeO}_3$ [t] (Schm.) $\alpha$ -Wollastonit- Typ $\text{BaGeO}_3$ [h]	$\text{PbGeO}_3$ (Sint. 750°C)
1:2	$\text{CaGe}_2\text{O}_5$ (Schm. + Sint.) Titanit-ähnlich	—	—	$\text{PbGe}_2\text{O}_5$ (Schm. + Sint. 750°C) $\text{CaGe}_2\text{O}_5$ -ähnlich
1:3	—	—	—	$\text{PbGe}_3\text{O}_7$ (Schm.)
1:4	$\beta$ - $\text{CaGe}_4\text{O}_9$ (Schm. + Sint.)	$\text{SrGe}_4\text{O}_9$ (Schm. + Sint.)	$\text{BaGe}_4\text{O}_9$ (Schm. + Sint.)	$\text{PbGe}_4\text{O}_9$ (Sint.)

(Schm.) = Schmelzprobe.  
(Sint.) = Sinterprobe.

isotyp mit  $\alpha$ - $\text{CaGe}_4\text{O}_9$  (Benitoit-ähnlich)

Versuche im System  $\text{ZnO}-\text{GeO}_2-\text{H}_2\text{O}$  ergaben, daß durch Fällung  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  mit Phenakitstruktur<sup>7, 28</sup> gebildet wird. Dieser Befund ist unter Umständen für technische Probleme der Aufbereitung von einigem Interesse.

Diese Arbeit wurde durch das Bundeskanzleramt, Sektion IV — Verstaatlichte Betriebe, unterstützt, wofür wir unseren Dank sagen.

<sup>28</sup> W. Schütz, Z. physik. Chem. B 31, 292 (1936).



Tabelle 3. Übersicht der Verbindungen in den Systemen  
 $\text{MeO}-\text{GeO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (Me = Ca, Sr, Ba, Pb)

MeO/GeO <sub>2</sub>	Ca	Sr	Metallion	Ba	Pb
2:1	$\text{Ca}_2\text{GeO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ( $x = 1-1,5$ ) (F, H) ↓ 1000° C	—	—	—	—
1:1	$\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ Olivin-Typ Ca-Monogermanat A (H) ↓ 900° C, DTA	$\text{SrH}_2\text{GeO}_4$ (F, H) ↓ > 400° C	1. $\text{BaH}_2(\text{GeO}_4)_2$ (H) ↓ 1000° C	$\text{PbGeO}_3$ (F) α-Wollastonit-Typ	
	Ca-Monogermanat B ↓ 1000° C	Sr-Monogermanat A ↓ 1000° C	BaGeO <sub>3</sub> α-Wollastonit-Typ		
	$\text{CaGeO}_3$ β-Wollastonit-Typ	$\text{SrGeO}_3$ α-Wollastonit-Typ	2. Ba-Monogermanat-Hydrat (F) 3. $\text{BaGeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (F bei 70° C) ↓ 750° C, DTA		
1:2	—	Phase, verwandt mit $\text{CaGe}_2\text{O}_5$ (H)	Ba-Monogermanat A ↓ 1000° C		
1:3	—	—	BaGeO <sub>3</sub> α-Wollastonit-Typ		
1:3,5	—	—		$\text{PbGe}_3\text{O}_7$ (H), identisch mit Schmelzprodukt $\text{Pb}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ionen- austausch) ↓ 675° C	
1:4	$\alpha\text{-CaGe}_4\text{O}_9$ (F, H) ↓ > 740° C	$\text{SrGe}_4\text{O}_9$ (F, H)	$\text{Ba}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (F u. Ionen- austausch) ↓ 675° C	$\text{BaGe}_4\text{O}_9$ $\text{BaGe}_4\text{O}_9$ (H)	$\text{PbGe}_4\text{O}_9$ $\text{PbGe}_4\text{O}_9$ (F)
	β-CaGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	isotyp mit α-CaGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , Benitoit-ähnlich			

(F) Fällung und Kochen unter Rückfluß; (H) = Hydrothermale Synthese bei 200° C; DTA = Differential-Thermoanalyse.