

Über wasserfreie Germanate mit zweiwertigen Metallionen*

Von

G. Eulenberger, A. Wittmann und H. Nowotny

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

(Eingegangen am 23. November 1961)

Beim Entwässern zeolithischer Barium- und Bleigermanate entstehen, wie bereits berichtet, isotype Germanate, die als BaGe_4O_9 bzw. PbGe_4O_9 identifiziert werden. Die entsprechenden Calcium- und Strontiumgermanate lassen sich durch Fällung wie auch auf hydrothermale Wege darstellen. BaGe_4O_9 bildet sich hydrothermal, aber nicht durch Fällung, während PbGe_4O_9 , allerdings nicht rein, auf diesem Wege erhalten werden kann. Aus der Schmelze gelingt nur die Darstellung von SrGe_4O_9 und BaGe_4O_9 . Mit Hilfe von Einkristallaufnahmen der Strontium- und Bariumverbindung wird die Elementarzelle einwandfrei festgelegt und die Indizierung der beiden anderen isotypen Germanate gesichert. Damit werden die kürzlich von *C. R. Robbins* und *E. M. Levin* aus Pulveraufnahmen ermittelten Daten voll bestätigt. Strukturelle Zusammenhänge zwischen den sogenannten Alkali- und Erdalkali-Tetragermanaten mit den Silikaten Wadeit und Benitoit werden erörtert. Eine Formulierung von MeGe_4O_9 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) gemäß $\text{MeGe}[\text{Ge}_3\text{O}_9]$ mit $[\text{Ge}_3\text{O}_9]$ -Baugruppen ist sehr wahrscheinlich. In diesem Sinne können die Verbindungen als Trigermanate aufgefaßt werden.

Im Anschluß an eine Arbeit über zeolithische Germanate mit zweiwertigen Metallionen¹ untersuchten wir eingehend die bei Dehydratation entstehenden Verbindungen. Dabei wurde die Bildung zweier isotyper Barium- und Bleigermanate festgestellt. Analoge wasserfreie Calcium- und Strontiumgermanate erhielten wir durch Fällung. Als die Isotypie dieser vier Verbindungen feststand, studierten wir ihre Darstellung durch folgende Methoden: direkte Vereinigung von GeO_2 und Metalloxyd bzw. -carbonat durch Schmelzen, ferner Fällung, hydrothermale Synthese und die erwähnte Entwässerung des Zeoliths (Tab. 1).

* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 60. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

¹ G. Eulenberger, H. Nowotny und A. Wittmann, *Mh. Chem.* **92**, 949 (1961).

Da offensichtlich kein Calcium-Zeolith existiert und der entsprechende Strontium-Zeolith sehr instabil sein dürfte¹, variierten wir bei Fällungsversuchen das molare Verhältnis $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Sr}(\text{OH})_2$ und GeO_2 von 3:1 bis 1:6. Im Bereich 1:3 bis 1:6 bildete sich die zum Barium- und Bleigerminat isotype Calcium- und Strontium-Verbindung. Das Fällungsprodukt aus einer Bleiacetatlösung enthält in der Hauptsache, aber nicht ausschließlich, das isotype Bleigerminat.

Tabelle 1. Darstellungsmethoden für MeGe_4O_9

Metallion	Aus dem Zeolith	Durch Fällung	Hydrotherm. Synthese	Aus der Schmelze
Ca	—	+	+	—
Sr	—	+	+	+
Ba	+	—*	+	+
Pb	+	+**	—	—

* Zeolith-Bildung. ** Nicht homogen.

In hydrothermalen Ansätzen der Hydroxyde von Ca, Sr und Ba mit GeO_2 und Wasser in einem 10 ccm-Autoklaven (200° C; 24 Stdn.) gelingt die Bildung der genannten Germanate ebenfalls glatt. Bisher war es aber nicht möglich, die Bleiverbindung auf diesem Wege herzustellen. Allerdings enthielt das Endprodukt einer hydrothermalen Synthese neben einer unbekanntenen Kristallart noch erhebliche Mengen an freiem GeO_2 (Quarzform).

Schließlich wurde die Synthese der genannten Verbindungen unmittelbar aus der Schmelze versucht. Derartige Versuche verliefen im Falle von Strontium- und Bariumgerminat glatt, blieben aber im Hinblick auf Calcium- und Bleigerminat erfolglos. In einer inzwischen veröffentlichten Arbeit von *C. R. Robbins* und *E. M. Levin*² werden Tetragermanate von Sr, Ba und Pb bei 1000° C auf dem Sinterwege hergestellt, doch wird dabei die Bildung eines analogen $\text{CaO} \cdot 4 \text{GeO}_2$ nicht beschrieben.

Beim Zusammenschmelzen von PbO und GeO_2 ermittelten wir neben GeO_2 eine andere Phase. Auch von *E. I. Speranskaya*³ wird über ein Bleigerminat berichtet; allerdings wird diese Phase einem Trigerminat zugeordnet. *Robbins* und *Levin* beobachteten ferner, daß PbGe_4O_9 bei 700° C unter Bildung von GeO_2 (Rutilform) sowie einer nicht identifizierten Verbindung zerfällt.

Eine auf dem Schmelzwege hergestellte, weitgehend homogene Strontiumverbindung weist ebenfalls auf eine Zusammensetzung von

² *C. R. Robbins* und *E. M. Levin*, J. Res. Nation. Bur. Standards **65 A**, 127 (1961).

³ *E. I. Speranskaya*, Izvest. Akad. Nauk USSR **1959**, 162.

$\text{SrO}:\text{GeO}_2 = 1:4$. Zudem zeigte sich, daß die Pulveraufnahmen der Sr-, Ba- und Pb-Verbindung auf Daten führen, welche mit jenen obiger Autoren völlig identisch sind.

Tabelle 2. Auswertung einer DK-Aufnahme um $[0001]$ von SrGe_4O_9 (Cr-K α -Strahlung)

$(hki0)$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	Intensität beobachtet
(11 $\bar{2}$ 0)	40,5	41,1	4
(30 $\bar{3}$ 0)	121,5	121,0	3
(22 $\bar{4}$ 0)	162,0	162,3	10
(41 $\bar{5}$ 0)	283,5	283,5	5
(33 $\bar{6}$ 0)	364,5	364,1	4
(51 $\bar{6}$ 0)	418,5	419,4	2
(60 $\bar{6}$ 0)	486,0	485,4	10
(52 $\bar{7}$ 0)	526,5	525,5	4
(61 $\bar{7}$ 0)	580,5	580,2	1
(44 $\bar{8}$ 0)	648,0	648,9	9
(53 $\bar{8}$ 0)	661,5	661,3	2
(62 $\bar{8}$ 0)	702,0	702,8	1
(71 $\bar{8}$ 0)	769,5	768,9	6
(63 $\bar{9}$ 0)	850,5	851,8	10
(80 $\bar{8}$ 0)	864,0	864,0	1
(72 $\bar{9}$ 0)	904,5	905,1	2

Tabelle 3. Auswertung einer DK-Äquatoraufnahme um $[0001]$ von BaGe_4O_9 (Cr-K α -Strahlung)

$(hki0)$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	Intensität beobachtet
(11 $\bar{2}$ 0)	38,5	38,4	3
(30 $\bar{3}$ 0)	115,9	115,9	4
(22 $\bar{4}$ 0)	154,6	155,2	10
(41 $\bar{5}$ 0)	270,5	269,9	6
(33 $\bar{6}$ 0)	347,8	347,2	4
(60 $\bar{6}$ 0)	463,4	463,4	9
(52 $\bar{7}$ 0)	502,3	501,7	5
(44 $\bar{8}$ 0)	618,2	617,6	9
(62 $\bar{8}$ 0)	669,8	669,4	2
(71 $\bar{8}$ 0)	734,2	734,7	7
(63 $\bar{9}$ 0)	811,4	811,3	10
(81 $\bar{9}$ 0)	940,2	940,7	1
(55 $\bar{1}$ 00)	966,0	967,4	10

Röntgenographische Untersuchungen: Aus Schmelzen gemäß Ansatz $\text{SrO}:\text{GeO}_2 = 1:3$ bis 4 gelang die Isolierung von nadelförmigen, bis zu 1 mm langen Einkristallen. DK-Aufnahmen um die Nadelachse ergaben eine hexagonale Zelle mit den Gitterparametern: $a = 11,36$, $c = 4,78 \text{ kX} \cdot \text{E}$.

und $c/a = 0,42_1$. Eine analoge Einkristallaufnahme des Bariumtetragermanats, welches ebenfalls aus der Schmelze erhalten wurde, führt auf die Gitterkonstanten: $a = 11,63$, $c = 4,74 \text{ kX} \cdot \text{E}$. und $c/a = 0,40_8$. Tab. 2 und 3 bringen die Auswertung der Äquatoraufnahmen von SrGe_4O_9 und BaGe_4O_9 . Ferner wurden *Weissenberg*-Aufnahmen des Äquators, der 1. und 2. Schichtlinie am Strontiumgermanat gemacht, wodurch die hexagonale Symmetrie bestätigt wird. Mit der experimentell bestimmten Dichte der Sr-Verbindung von $4,70 \text{ g/ccm}$ findet man drei Formeleinheiten SrGe_4O_9 in der Elementarzelle.

Tabelle 4. Gitterparameter der wasserfreien Germanate MeGe_4O_9 (Me = Ca, Sr, Ba, Pb) in $\text{kX} \cdot \text{E}$ -Werte in Klammern nach *Robbins* und *Levin*²

Metallion	a	c	c/a
Ca	11,12	4,73	0,42 ₅
Sr	11,36 (11,41)	4,75 (4,74)	0,41 ₉ (0,41 ₅)
Ba	11,61 (11,59)	4,74 (4,73)	0,40 ₈ (0,40 ₈)
Pb	11,38 (11,39)	4,75 (4,74)	0,41 ₇ (0,41 ₆)

Diese Resultate stehen mit den Angaben von *Robbins* und *Levin* völlig im Einklang, welche eine Indizierung auf Grund von Pulveraufnahmen durchgeführt hatten. Ein *Debye*ogramm der entsprechenden Bleiverbindung ließ sich unschwer indizieren und bestätigt die Daten der zitierten Autoren.

Ferner gelang auch die Erfassung der isotypen Calciumverbindung, deren Pulveraufnahme zwar auf einen relativ schlecht kristallisierten Zustand hinweist, aber eindeutig mit einer isotypen Zelle indiziert werden kann. In Tab. 4 sind die Gitterparameter der Tetragermanate wiedergegeben, Tab. 5 enthält die Auswertung einer Pulveraufnahme von CaGe_4O_9 .

Es zeigt sich, daß die Reflexe mit $(h-k) \equiv \text{mod } 3$ auf der Äquatoraufnahme des Strontiumgermanat-Einkristalles besonders stark sind; bei Diffraktometeraufnahmen fehlen die $(hk0)$ -Reflexe, welche $(h-k) \not\equiv \text{mod } 3$ entsprechen, überhaupt. Auf der 1. Schichtlinie ist dagegen dieser Unterschied nicht mehr ausgeprägt. Man wird dadurch auf das Bestehen einer Unterzelle mit $a' = a/\sqrt{3}$ aufmerksam gemacht und die Ähnlichkeit mit dem zu Benitoit $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ isotypen Trigermanat $\text{BaTi}[\text{Ge}_3\text{O}_9]$ springt besonders ins Auge. Auf einen derartigen Zusammenhang, zwischen $\text{BaTi}[\text{Ge}_3\text{O}_9]$ einerseits und $\text{BaGe}[\text{Ge}_3\text{O}_9]$ andererseits weisen auch *Robbins* und *Levin* hin: es ist lediglich die c -Achse des Tetragermanats — nach obiger Formulierung besser als Trigermanat anzusprechen — zu verdoppeln.

Von Interesse ist die bemerkenswerte kristallechemische Verwandtschaft zwischen den Erdalkali- und Alkalitetragermanaten⁴. Die ebenfalls hexagonal kristallisierenden Alkalitetragermanate $\text{Me}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ bzw. Tl)^{5,6} haben Elementarzellen mit ganz ähnlichen Abmessungen

Tabelle 5. Auswertung einer Pulveraufnahme von CaGe_4O_9 ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung).

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beobachtet	Intensität beobachtet	(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beobachtet	Intensität beobachtet
(10 $\bar{1}$ 0)	6,4	—	—	(33 $\bar{6}$ 0)	171,7	—	—
(11 $\bar{2}$ 0)	19,1	19,4	3	(42 $\bar{6}$ 0)	178,1	—	—
(20 $\bar{2}$ 0)	25,4	—	—	(22 $\bar{4}$ 2)	182,3	182,6	4
(10 $\bar{1}$ 1)	32,9	33,2	3	(50 $\bar{5}$ 1)	185,5	—	—
(21 $\bar{3}$ 0)	44,5	—	—	(31 $\bar{4}$ 2)	188,7	—	—
(11 $\bar{2}$ 1)	45,6	45,4	10	(54 $\bar{6}$ 0)	197,2	—	—
(20 $\bar{2}$ 1)	51,9	—	—	(33 $\bar{6}$ 1)	198,2	197,7	5
(30 $\bar{3}$ 0)	57,2	—	—	(42 $\bar{6}$ 1)	204,6	—	—
(21 $\bar{3}$ 1)	71,0	71,4	9	(40 $\bar{4}$ 2)	207,8	207,5	3d
(22 $\bar{4}$ 0)	76,3	77,8	2	(51 $\bar{6}$ 1)	223,7	—	—
(31 $\bar{4}$ 0)	82,7	—	—	(32 $\bar{5}$ 2)	226,8	—	—
(30 $\bar{3}$ 1)	83,7	84,5	9	(60 $\bar{6}$ 0)	229,0	229,0	2
(40 $\bar{4}$ 0)	101,8	—	—	(43 $\bar{7}$ 0)	235,3	—	—
(22 $\bar{4}$ 1)	102,8	103,9	6	(41 $\bar{5}$ 2)	239,6	—	—
(31 $\bar{4}$ 1)	109,2	—	—	(10 $\bar{1}$ 3)	244,9	244,0	4d
(10 $\bar{1}$ 2)	112,4	112,5	3	(52 $\bar{7}$ 0)	248,0	—	—
(32 $\bar{5}$ 0)	120,8	—	—	(60 $\bar{6}$ 1)	255,5	—	—
(11 $\bar{2}$ 2)	125,1	127,3	1d	(11 $\bar{2}$ 3)	257,6	—	—
(40 $\bar{4}$ 1)	128,6	—	—	(43 $\bar{7}$ 1)	261,8	260,7	3
(20 $\bar{2}$ 2)	131,4	—	—	(20 $\bar{2}$ 3)	263,9	—	—
(41 $\bar{5}$ 0)	133,6	134,3	2	(50 $\bar{5}$ 2)	265,0	—	—
(32 $\bar{5}$ 1)	147,3	—	—	(61 $\bar{7}$ 0)	273,5	—	—
(21 $\bar{3}$ 2)	150,5	151,4	2	(52 $\bar{7}$ 1)	274,5	273,8	3
(50 $\bar{5}$ 0)	159,0	—	—	(33 $\bar{6}$ 2)	277,7	—	—
(41 $\bar{5}$ 1)	160,1	—	—	(61 $\bar{7}$ 1)	280,0	—	—
(30 $\bar{3}$ 2)	163,2	164,1	2	(21 $\bar{3}$ 3)	283,0	284,0	5

wie die Erdalkalitetragermanate. Auf diese Weise läßt sich hier ein Strukturvergleich mit dem Mineral Wadeit $\text{K}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ anstellen. Tatsächlich entsprechen die Gitterparameter, und zwar: $a' = a/\sqrt{3}$ und c , vollkommen jenen der Alkalitetra- bzw. -trigermanate $\text{Me}_2\text{Ge}[\text{Ge}_3\text{O}_9]$. Auch hier sind im Äquator die $(h-k) \equiv \text{mod } 3$ -Interferenzen besonders stark gegenüber den anderen $(hk0)$ -Reflexen.

Ein besonderer Punkt, der sich bei dieser Gegenüberstellung herauschälen läßt, betrifft die Sauerstoff-Koordination des Germaniums. Wie

⁴ Darüber wird später berichtet.

⁵ A. Wittmann und P. Papamantellos, *Mh. Chem.* **91**, 855 (1960).

⁶ P. Papamantellos und A. Wittmann, *Mh. Chem.* **93**, im Druck.

bei den Zeolithen sieht es auch hier so aus, als ob beide Koordinationen, nämlich 4,2 (tetraedrisch), und 6,3 (oktaedrisch), nebeneinander in Erscheinung treten würden. So schließen bei $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ die in aufeinanderfolgenden Schichten bestehenden Dreier-Ringe ein $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder ein. Zudem sind in dieser Struktur die Dreier-Ringe in den beiden Schichten gegeneinander um 30° verdreht. Wird diese Verdrehung aufgehoben, so muß automatisch die halbe c -Achse resultieren. Dies ist auch tatsächlich der Fall beim MeGe_4O_9 - bzw. $\text{MeGe}[\text{Ge}_3\text{O}_9]$ -Typ.

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