

Über das Thalliumheptagermanat $\text{Tl}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$

Von

Penelope Papamantellos

Physical Division, Nuclear Research Center Democritos, Athen

(Eingegangen am 16. März 1964)

Im System Tl_2O — GeO_2 wird auf der GeO_2 -reichen Seite neben den schon beschriebenen Verbindungen $\text{Tl}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, $\text{Tl}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ und $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ ein weiteres Germanat, und zwar der Zusammensetzung $\text{Tl}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, aufgefunden. Aus *DK*- und *Weissenberg*-Aufnahmen ergibt sich eine hexagonale Elementarzelle; die Gitterparameter betragen: $a = 12,67_3$, $c = 7,46_0 \text{ \AA}$ und $c/a = 0,589$.

Untersuchungen auf der GeO_2 -reichen Seite des Systems Tl_2O — GeO_2 haben die Existenz der Kristallarten $\text{Tl}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, $\text{Tl}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ und $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ erwiesen¹.

Um nähere Kenntnis über Bildungsbedingungen und Stabilitätsbereich dieser Verbindungen zu erhalten, wurden die Untersuchungen an diesem System fortgesetzt. Gemische von wasserfreiem GeO_2 (Quarzmodifikation) und Tl_2CO_3 wurden, wie schon beschrieben, bei 1000°C kurzzeitig im Pt-Tiegel aufgeschmolzen und auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Das molare Verhältnis lag im Bereich zwischen 6:1 und 8:1. Die glasig erstarrten Schmelzen ließen sich durch kurzes Erhitzen auf 600°C zur Kristallisation bringen. Bei dieser Herstellungsmethode war kein Gewichtsverlust infolge Tl_2O -Verdampfung festzustellen.

Bei der Zusammensetzung $\text{GeO}_2:\text{Tl}_2\text{O} = 6:1$ tritt wieder die Verbindung $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ auf¹. Vorsichtiges Erhitzen führt das Thalliumhexagermanat in eine neue, gut kristallisierte, jedoch Tl_2O -ärmere Verbindung

¹ P. Papamantellos und A. Wittmann, *Mh. Chem.* **92**, 805 (1961) und **93**, 582 (1962).

Tabelle 1. Auswertung des Äquators einer *DK*-Aufnahme um $[000I]$; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

$(hki0)$	$10^3 \cdot \sin^2\theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2\theta_{\text{beob.}}$	Intensität _{beob.}
(11 $\bar{2}$ 0)	14,8	14,4	m
(21 $\bar{3}$ 0)	34,5	33,8	sss
(30 $\bar{3}$ 0)	44,4	44,2	st
(22 $\bar{4}$ 0)	59,2	59,0	sst
(3140)	64,1	63,0	ss
(4040)	78,9	78,8	s
(32 $\bar{5}$ 0)	93,8	93,4	ms
(41 $\bar{5}$ 0)	103,6	102,8	sst
(50 $\bar{5}$ 0)	123,4	122,6	sss
(33 $\bar{6}$ 0)	133,2	132,6	m
(42 $\bar{6}$ 0)	138,2	137,3	sss
(51 $\bar{6}$ 0)	153,0	152,9	ms
(60 $\bar{6}$ 0)	177,7	176,5	sst
(4370)	182,6	183,4	sss
(6170)	212,2	211,8	m
(4480)	236,9	238,0	mst
(7070)	241,9	241,0	mst
(5380)			
(6280)	256,7	257,0	m
(7180)	281,4	280,8	mst
(5490)	301,1	301,4	ms
(6390)	311,0	310,3	mst
(8080)	315,9	315,9	ss
(7290)	330,7	330,6	ms
(8190)	360,4	359,3	m
(55 $\bar{1}$ 0, 0)	370,2	369,7	st
(64 $\bar{1}$ 0, 0)	375,2	374,8	sss
(73 $\bar{1}$ 0, 0)	390,0	388,3	sss
(91 $\bar{1}$ 0, 0)	449,2	448,6	m
(65 $\bar{1}$ 1, 0)			
(74 $\bar{1}$ 1, 0)	459,1	459,0	mst
(83 $\bar{1}$ 1, 0)	478,8	478,2	m
(10, 0, $\bar{1}$ 0, 0)	493,7	493,0	sss
(92, $\bar{1}$ 1, 0)	508,5	508,7	s
(75, $\bar{1}$ 2, 0)	538,1	536,8	ms
(10, 1, $\bar{1}$ 1, 0)	548,0	547,1	mst
(93, $\bar{1}$ 2, 0)	577,6	577,0	ms
(11, 0, $\bar{1}$ 1, 0)	596,1	596,2	s
(10, 2, $\bar{1}$ 2, 0)	612,1	610,8	s
(76, $\bar{1}$ 3, 0)	626,9	626,0	sss
(85, $\bar{1}$ 3, 0)	636,8	636,1	ms
(11, 1, $\bar{1}$ 2, 0)	656,6	655,2	ms
(94, $\bar{1}$ 3, 0)			
(10, 3, $\bar{1}$ 3, 0)	686,2	684,1	sss
(12, 0, $\bar{1}$ 2, 0)	710,9	709,7	sss
(11, 2, $\bar{1}$ 3, 0)	725,7	723,9	m
(77, $\bar{1}$ 4, 0)			

Tabelle 1 (Fortsetzung)

$(hki0)$	$10^3 \cdot \sin^2\theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2\theta_{\text{beob.}}$	Intensität _{beob.}
(10, 4, $\overline{14}$, 0)	770,1	769,4	mst
(12, 1, $\overline{13}$, 0)	775,1	773,8	mst
(11, 3, $\overline{14}$, 0)	804,7	802,3	m
(96, $\overline{15}$, 0)	834,3	834,6	sss
(12, 2, $\overline{14}$, 0)	844,2	843,5	sss
(10, 5, $\overline{15}$, 0)	863,9	861,6	m
(13, 1, $\overline{14}$, 0)	893,0	893,8	ms

Tabelle 2. Auswertung der 1. Schichtlinie einer DK-Aufnahme um $[0001]$; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

$(hki1)$	$10^3 \cdot \sin^2\theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2\theta_{\text{beob.}}$	Intensität _{beob.}
(11 $\overline{2}$ 1)	25,5	25,8	ss
(20 $\overline{2}$ 1)	30,4	30,7	ss
(21 $\overline{3}$ 1)	45,2	45,9	sst
(30 $\overline{3}$ 1)	55,1	54,9	mst
(22 $\overline{4}$ 1)	69,9	69,7	sss
(31 $\overline{4}$ 1)	74,9	75,5	st
(40 $\overline{4}$ 1)	89,7	88,8	st
(32 $\overline{5}$ 1)	104,4	105,2	m
(41 $\overline{5}$ 1)	114,3	114,7	m
(50 $\overline{5}$ 1)	134,1	133,0	mst
(33 $\overline{6}$ 1)	143,9	144,1	sss
(42 $\overline{6}$ 1)	148,9	148,8	st
(51 $\overline{6}$ 1)	163,7	163,9	st
(60 $\overline{6}$ 1)	188,4	190,0	sss
(43 $\overline{7}$ 1)	193,3	192,8	sst
(52 $\overline{7}$ 1)	203,2	203,6	m
(61 $\overline{7}$ 1)	222,9	222,2	ms
(70 $\overline{7}$ 1)	252,5	252,5	mst
(53 $\overline{8}$ 1)			
(62 $\overline{8}$ 1)	267,4	266,6	ms
(71 $\overline{8}$ 1)	292,0	293,3	s
(54 $\overline{9}$ 1)	311,8	312,1	m
(63 $\overline{9}$ 1)	321,7	322,8	mst
(80 $\overline{8}$ 1)	326,6	326,2	sss
(72 $\overline{9}$ 1)	341,4	340,7	m
(81 $\overline{9}$ 1)	371,0	371,7	m
(55 $\overline{10}$, 1)	380,9	380,7	sss
(64 $\overline{10}$, 1)	385,8	387,5	m
(73 $\overline{10}$, 1)	400,7	401,4	m
(90 $\overline{9}$ 1)	410,5	411,4	sss
(82, $\overline{10}$, 1)	425,4	425,2	s
(91, $\overline{10}$, 1)	459,9	459,1	ms
(65, $\overline{11}$, 1)			
(74, $\overline{11}$, 1)			
	469,8	469,2	ms

Tabelle 2 (Fortsetzung)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2\theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2\theta_{\text{beob.}}$	Intensität _{beob.}
(83, $\overline{11}$, 1)	489,5	488,2	sss
(10, 0, $\overline{10}$, 1)	504,3	503,4	ss
(92, $\overline{11}$, 1)	519,1	518,0	s
(66, $\overline{12}$, 1)	543,8	544,5	sss
(10, 1, $\overline{11}$, 1)	558,6	559,5	ss
(84, $\overline{12}$, 1)	563,6	562,1	sss
(93, $\overline{12}$, 1)	588,3	587,4	ss
(10, 2, $\overline{12}$, 1)	622,8	620,8	sss
(76, $\overline{13}$, 1)	637,6	636,2	ss
(85, $\overline{13}$, 1)	647,5	646,2	st
(11, 1, $\overline{12}$, 1)	667,3	664,1	ss
(94, $\overline{13}$, 1)			
(10, 3, $\overline{13}$, 1)	696,9	694,2	ss
(12, 0, $\overline{12}$, 1)	721,6	719,7	sss

über. Diese wurde unmittelbar in einem Ansatz $\text{GeO}_2:\text{Ti}_2\text{O} = 7:1$ wiedergefunden. Aus einer derartigen Schmelzprobe, die im Mikroskop homogen aussah, konnten nadelförmige Einkristalle von etwa $0,3 \times 0,1 \times 0,1$ mm isoliert werden. Aktivierungsanalysen von ausgesuchten Einkristallen führen auf eine Zusammensetzung $\text{Ti}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, was mit dem Ansatz 7:1 übereinstimmt. Durchschnittsmuster dieser Probe sowie gepulverte Einkristalle liefern das gleiche Debyeogramm. Das so hergestellte Germanat kann daher als einheitliche Phase angesehen werden.

Aus *DK*- und *Weissenberg*-Aufnahmen um die $[0001]$ - sowie $[\overline{1120}]$ -Achse findet man eine hexagonale Elementarzelle. Die Gitterparameter stehen in Einklang mit den aus Pulveraufnahmen ermittelten und betragen:

$$\begin{aligned} a &= 12,67_3 \text{ \AA}, \\ c &= 7,46_0 \text{ \AA} \text{ und} \\ c/a &= 0,589. \end{aligned}$$

Tab. 1 und 2 zeigen die Auswertung des Äquators und der 1. Schichtlinie einer *DK*-Aufnahme um $[0001]$. Auf Grund der pyknometrisch bestimmten Dichte von $5,57 \text{ g/cm}^3$ errechnen sich drei Formeleinheiten $\text{Ti}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ in der Elementarzelle. Aus der Flächenstatistik ergibt sich als wahrscheinliche Raumgruppe D_{6h}^1 , allerdings sind $(000l)$ -Reflexe auf dem Aufnahmematerial nicht in genügender Anzahl vorhanden. Analog dem $\text{Ti}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ entsteht auch aus der Verbindung $\text{Ti}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ nach mehrstündigem Glühen über 900°C die Rutil-Modifikation von GeO_2 .

Im Hinblick auf die Strukturanalogie der Tetragermanate $\text{Me}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ bzw. $\text{Me}_2\text{Ge}[\text{Ge}_3\text{O}_9]$ — $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ und Tl — mit dem Wadait $\text{K}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ist die formelmäßige Übereinstimmung von $\text{Ti}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$

als $\text{Tl}_2\text{Ge}[\text{Ge}_6\text{O}_{15}]$ mit dem triklinen Mineral Dalyit $\text{K}_2\text{Zr}[\text{Ge}_6\text{O}_{15}]$ bemerkenswert². Obgleich die Pulveraufnahmen wegen der stark verschiedenen Kristallsymmetrie ein einheitliches Bauprinzip nicht ohne weiteres erkennen lassen, ist doch eine Kombination von $[\text{GeO}_6]$ - und $[\text{GeO}_4]$ -Baugruppen, entsprechend $[\text{ZrO}_6]$ und $[\text{SiO}_4]$, für das Thalliumheptagermanat in Betracht zu ziehen. Daß darin die oktaedrische Baugruppe unter Umständen bevorzugt auftritt, kann auf Grund der GeO_2 -Bildung (Rutilform) beim Erhitzen angenommen werden.

Für die Durchsicht des Manuskripts sei den Herren Prof. Dr. *H. Nowotny* und Dr. *A. Wittmann* bestens gedankt.

² *R. Van Tassel*, Mineralog. Magazine **29**, 850 (1952).