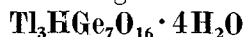


# Einkristalluntersuchungen am Zeolithgermanat



(Kurze Mitteilung)

Von

**Penelope Papamantellos und A. Wittmann**

Aus dem Nuclear Research Center Democritos, Athen, und dem Institut für  
Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. März 1965)

Vor einigen Jahren wurde über eine Gruppe isotyper Zeolithgermanate der Zusammensetzung  $Me_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $Me = \text{Li, Na, K, NH}_4, \text{Rb, Cs, Ag, Tl}$ ) berichtet<sup>1, 2</sup>. Analoge Zeolithe konnten auch durch Einbau zweiwertiger Ionen (Ba, Pb) hergestellt werden<sup>3</sup>. Der Strukturvorschlag für diese Verbindungen erfolgte auf Grund von Pulveraufnahmen. Kristallchemisch ist bemerkenswert, daß im Anionengerüst die für Germanium charakteristischen Koordinationspolyeder, Oktaeder und Tetraeder, nebeneinander vorliegen. Das dreidimensionale Netzwerk wird von Kanälen durchzogen, welche die Metallionen sowie zeolithisch gebundenes Wasser enthalten. Unter Annahme einer teilweise statistischen Verteilung der Metallionen längs der Würfelkanten ließ sich in allen Fällen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten erzielen. Etwas später zeigte *Zemann*<sup>4</sup>, daß die im Zeolithgerüst vorliegende Verknüpfung von Oktaedern und Tetraedern in der Natur beim Pharmakosiderit verwirklicht ist: in diesem Mineral wird das Gerüst aus  $[\text{FeO}_6]$ -Oktaedern und  $[\text{AsO}_4]$ -Tetraedern aufgebaut.

<sup>1</sup> *H. Nowotny und A. Wittmann*, Mh. Chem. **85**, 558 (1954).

<sup>2</sup> *A. Wittmann und H. Nowotny*, Mh. Chem. **87**, 654 (1956).

<sup>3</sup> *G. Eulenberg, H. Nowotny und A. Wittmann*, Mh. Chem. **92**, 949 (1961).

<sup>4</sup> *J. Zemann*, Acta crystallogr. [Kopenhagen] **12**, 252 (1959).

Im Zusammenhang mit der Darstellung von Thalliumgermanaten<sup>5, 6</sup> haben wir die Hydrothermalversuche wieder aufgenommen. Mischungen (ca. 5 g) von  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  und  $\text{GeO}_2$  im molaren Verhältnis 1:5—7 wurden mit 2 ml destill. Wasser in ca. 10 ml fassende Glasampullen eingeschlossen und 70—100 Stdn. auf  $270^\circ \text{C}$  gehalten. Wie Pulveraufnahmen ergeben, bestehen derartige Reaktionsprodukte stets aus zeolithischem Thalliumgermanat  $\text{Tl}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und freiem  $\text{GeO}_2$  (Quarzform). An den von Flüssigkeit nicht bedeckten Stellen schieden sich festverwachsene Kristalle von quadratischem, plättchenförmigem Habitus ab<sup>7</sup>. Von einem Einkristall ( $0,5 \times 0,5 \times 0,2 \text{ mm}$ ) konnten — erstmals an einem Vertreter dieser Verbindungsklasse — *DK*- und *Weißenberg*-Aufnahmen hergestellt werden (Abb. 1). Die Auswertung einer Äquatoraufnahme um  $[100]$  führt auf eine kubische Elementarzelle mit  $a = 7,69_5 \text{ \AA}$ . Damit werden sowohl der seinerzeit aus Pulveraufnahmen errechnete Gitterparameter wie auch die dem Strukturvorschlag zugrunde liegende Raumgruppe  $T_d^1 - P \bar{4}3m$  bestätigt.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* sei für die Förderung dieser Arbeit bestens gedankt.

<sup>5</sup> *P. Papamantellos* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **93**, 582 (1962).

<sup>6</sup> *P. Papamantellos*, Mh. Chem. **95**, 863 (1964).

<sup>7</sup> Derartige gepulverte Einkristalle zeigen das Linienmuster von  $\text{Tl}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .



Abb. 1.  $\text{Tl}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ : Ausschnitt einer *Weißenberg*-Äquatoraufnahme um  $[100]$ ;  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung