

Röntgenographische Untersuchungen in den Systemen $\text{GeO}_2\text{—}\{\text{K}_2\text{O}, \text{Rb}_2\text{O}, \text{Cs}_2\text{O}\}$

Von

Elisabeth Modern und A. Wittmann

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

(Eingegangen am 26. Mai 1966)

Folgende GeO_2 -reiche Alkaligermanate wurden aufgefunden und röntgenographisch hinsichtlich der Gitterparameter charakterisiert: $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ und $\text{Rb}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ (isotyp), $\text{Rb}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ und $\text{Cs}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$. Die Existenz der seinerzeit als Pentagermanate beschriebenen isotypen Verbindungen von K, Rb, Cs und Tl sowie deren Gitterparameter werden bestätigt, doch ergab eine ausführliche Prüfung an gut kristallisierten Produkten zusammen mit den genau bestimmten Dichtewerten eine geringfügige Verschiebung im Verhältnis $\text{Me}_2\text{O}/\text{GeO}_2$, entsprechend einer Formel $\text{Me}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$.

The GeO_2 -rich regions of alkaline germanate systems have been examined by X-rays. The compounds $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ and $\text{Rb}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ (isostructural), $\text{Rb}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ and $\text{Cs}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ have been detected and characterized by their lattice parameters. The existence as well as the cell dimensions of the isotypic compounds previously described as pentagermanates have been corroborated; a detailed investigation of completely crystallized material gives strong evidence for a lower $\text{Me}_2\text{O}/\text{GeO}_2$ -ratio, in accordance with precise density measurements. Thus a formula $\text{Me}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) has to be assumed.

Das System $\text{K}_2\text{O—GeO}_2$ wurde erstmals von Schwarz und Lewinsohn¹ bzw. Schwarz und Heinrich² mittels der thermischen Analyse untersucht, wobei die Verbindungen K_2GeO_3 , $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ und $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ aufgefunden wurden. Durch Entwässerung des zeolithischen Kaliumgermanats

¹ R. Schwarz und M. Lewinsohn, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 783 (1930).

² R. Schwarz und F. Heinrich, Z. anorg. allgem. Chem. **205**, 43 (1932).

$K_3HGe_7O_{16} \cdot 4 H_2O$ wurde später ein Kaliumenneagermanat erhalten, welches bei $620^\circ C$ nach der Bruttogleichung



irreversibel in das oben erwähnte Tetragermanat übergeht³. Weiters wurde die Existenz eines dazu isotypen $Rb_2Ge_4O_9$ nachgewiesen³.

Wie ferner beschrieben, entsteht beim Tempern glasig erstarrter Schmelzen $K_2O:GeO_2 = 1:5$ oberhalb $500^\circ C$ ein Gemenge von $K_4Ge_9O_{20}$ und einer seinerzeit als Kaliumpentagermanat bezeichneten Verbindung⁴. Mit letztgenannter Verbindung isotype Germanate existieren auch in den Systemen mit Rb_2O , Cs_2O und Tl_2O ⁴.

Die Formulierung dieser Verbindungen als Pentagermanate erfolgte auf Grund der aus Einkristallaufnahmen ermittelten Elementarzelle und der pyknometrisch bestimmten Dichte für das Cäsiumgermanat ($Z = 8$). Die Existenz von Pentagermanaten war zudem durch eine Reihe von Arbeiten über die Pentagermaniumsäure^{5, 6} und ihre Salze^{7, 8} nahegelegt worden.

Die Dichtebestimmung war seinerzeit wegen unvollständiger Kristallisation der erschmolzenen Proben, d. h. durch das Auftreten glasiger Anteile, erschwert; deshalb wurden erneut Schmelzproben der Zusammensetzung $Me_2O:GeO_2 = 1:5$ ($Me = K, Rb, Cs, Tl$) hergestellt und langzeitig (rd. 100 Stdn.) getempert. Bei der Bestimmung der Dichte im Pyknometer (Xylol) stellte sich heraus, daß die nunmehr gut reproduzierbaren Werte einheitlich über den für Pentagermanate berechneten lagen. Dies war ein Hinweis auf eine Verschiebung im Verhältnis Me_2O/GeO_2 , deren Richtung sich auch aus weiteren Versuchen im System K_2O-GeO_2 ergab. Während nämlich ein Ansatz $K_2O:GeO_2 = 1:5$ nach Tempern bei $550^\circ C$ neben dem genannten Germanat noch geringe Anteile von $K_4Ge_9O_{20}$ enthielt, erwies sich ein in gleicher Weise behandelter Ansatz mit dem molaren Verhältnis $1:6$ als röntgenographisch homogen. Auf Grund dieses Befundes und der Tatsache, daß die experimentell ermittelte Dichte bei $Z = 8$ mit der für ein Kaliumhexagermanat $K_2Ge_6O_{13}$ berechneten Röntgendichte vorzüglich übereinstimmt, ist daher dieser Formulierung der Vorzug zu geben.

Wie Tab. 1 zu entnehmen ist, erhält man mit dieser Zusammensetzung und einem $Z = 8$ auch für die übrigen Vertreter dieser isotypen Reihe eine

³ A. Wittmann und P. Papamantellos, Mh. Chem. **91**, 855 (1960).

⁴ P. Papamantellos und A. Wittmann, Mh. Chem. **92**, 805 (1961).

⁵ G. Carpéni, J. Chim. Physique **45**, 128 (1948).

⁶ A. Piétri, J. Haladjian, G. Perinét und G. Carpéni, Bull. Soc. Chim. France **27**, 1909 (1960).

⁷ A. Tchakirian und G. Carpéni, C. r. hebdomad. Sé. acad. Sci. Paris **226**, 1094 (1948).

⁸ A. Tchakirian und W. Wallace, Bull. Soc. Chim. France **21**, 1067 (1960).

ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen pyknometrischer Dichte und Röntgendichte; die früher ermittelten Gitterparameter wurden bestätigt.

Durch die Verschiebung des Me_2O/GeO_2 -Verhältnisses von 1:5 auf 1:6 ändert sich der GeO_2 -Gehalt übrigens nur um 2,4 Mol%.

Tabelle 1. Gitterparameter [Å], theoretische und experimentelle Dichte [g/cm³] der isotypen Verbindungen $Me_2Ge_6O_{13}$

	a	$D_{R\delta}$	$D_{pykn.}$
$K_2Ge_6O_{13}$	13,48	3,92	3,93
$Rb_2Ge_6O_{13}$	13,63	4,27	4,27
$Cs_2Ge_6O_{13}$	13,78	4,62	4,61
$Tl_2Ge_6O_{13}$	13,66	5,49	5,56

Zu bemerken ist, daß demnach zwei Formen des Thalliumhexagermanats bestehen: die kubische Form, als $Tl_2Ge_6O_{13}$ (I) bezeichnet, geht beim Erhitzen auf 650° C irreversibel in die rhombische Form, $Tl_2Ge_6O_{13}$ (II), über.

Die Untersuchungen, welche sich seinerzeit auf die kristalchemische Erfassung der Dehydratationsprodukte der zeolithischen Germanate beschränkt hatten^{3, 4}, wurden nun auf der GeO_2 -reichen Seite der Zweistoffe fortgesetzt. Einige der zu besprechenden Verbindungen konnten lediglich durch Temperung von glasig erstarrten Schmelzen erhalten werden; eine Darstellung unmittelbar aus der Schmelze gelang bisher nicht.

Die Verbindungen $K_2Ge_8O_{17}$ und $Rb_2Ge_8O_{17}$

In glasig erstarrten, bei 700° C getemperten Schmelzen der Zusammensetzung $K_2O:GeO_2 = 1:6$ wurden neben $K_2Ge_4O_9$ und $K_4Ge_9O_{20}$ Anzeichen für die Existenz einer weiteren Kaliumverbindung festgestellt, die mit dem vorhin beschriebenen $K_2Ge_6O_{13}$ jedoch nicht identisch ist, da dieses Hexagermanat bereits oberhalb 600° C zerfällt. Das neue Germanat lag in getemperten Proben der Zusammensetzung $K_2O \cdot 8 GeO_2$ röntgenographisch homogen vor.

Analoge Verhältnisse bestehen auch bei Rubidiumgermanatgläsern im Bereiche $Rb_2O:GeO_2 = 1:6-8$. Nach Glühen von Gläsern der Zusammensetzung $Rb_2O \cdot 8 GeO_2$ bei 700° C findet man ein zur Kaliumverbindung isotypes Rubidiumgermanat. Während es sich aber beim Kaliumgermanat um eine kongruent schmelzende Verbindung handelt, schmilzt die Rubidiumverbindung inkongruent: läßt man eine Schmelze $Rb_2O \cdot 8 GeO_2$ langsam erstarren, so bildet sich ein Gemenge von kubischem Hexagermanat $Rb_2Ge_6O_{13}$ und GeO_2 (Quarzform).

Tabelle 2. Auswertung von Pulveraufnahmen der isotypen Verbindungen $K_2Ge_8O_{17}$ und $Rb_2Ge_8O_{17}$ (CrK_{α} -Strahlung)

(hkl)	$K_2Ge_8O_{17}$			$Rb_2Ge_8O_{17}$		
	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ beob.	Intensität beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \phi$ beob.	Intensität beob.
(101)	23,3	23,4	ss	23,9	23,9	s
(200)	29,5	29,3	ss	28,4	28,4	ss
(201)	46,5	46,5	s	45,2	45,4	s
(211)	53,8	53,7	ss	52,3	52,5	s
(002)	68,1	67,9	ms	67,2	67,4	ms
(310)	73,9	74,1	ms	71,1	71,4	m
(221)	76,0	76,0	ms	73,6	74,1	mst
(311)	90,8	90,4	s	87,9	87,9	m
(202)	97,5	97,6	s	95,6	96,0	mst
(321)	113,0	113,0	st	109,2	109,7	sst
(400)	118,2	118,6	mst	113,8	113,6	st
(410)	125,6	126,1	s	120,9	—	—
(222)	127,1			124,0	123,2	ms
(312)	141,8	142,1	s	138,3	138,5	m
(331)	150,0	149,5	s	144,8	144,6	ms
(103)	160,4	160,3	ss	158,3	158,3	s
(113)	167,9	168,0	ss	165,4	—	—
(203)	182,6	182,6	ms	179,6	179,2	mst
(510)	192,0	192,2	ms	184,8	185,3	st
(520)	214,1	213,9	ms	206,1	206,8	s
(303)	219,6	219,7	ms	215,2	214,2	ms
(313)	226,9	226,2	ss	222,3	—	—
(323)	249,1	250,0	m	243,6	243,2	s
(530)	251,1			241,7		
(601)	282,9	283,2	ms	272,8	—	—
(620)	295,4	295,0	ss	284,4	284,7	s
(423)	300,8	—	—	293,4	294,2	ss
(532)	319,2	319,2	ms	308,9	308,7	ms
(630)	332,4	332,3	ss	320,0	—	—
(513)	345,1	345,5	ss	336,0	335,6	ss
(523)	367,2	367,5—	ms, d	357,4	356,3	m
(710)	369,3			368,9		
(640)	384,1	384,1	s	369,7	369,7	m
(414)	397,8	—	—	389,7	390,0	m
(533)	404,2	403,7	ms	392,9	—	—
(603)	419,0	418,3	ss	407,2	407,1	s
(623)	448,0	447,7	s	435,6	—	—
(633)	485,5	484,3	m	471,2	471,2	ms

Aus kristallin erstarrten Schmelzen $K_2O:GeO_2 = 1:8$ gelang die Isolierung von Einkristallen. Die Auswertung der DK - und $Weissenberg$ -Aufnahmen um $[100]$ und $[001]$ führt auf eine rhombische, pseudotetragonale, Elementarzelle mit der wahrscheinlichen Raumgruppe D_2^4 — $P 2_12_12_1$; mit einer pyknometrisch bestimmten Dichte von $3,16 \text{ g/cm}^3$ ergeben sich pro Elementarzelle 4 Formeleinheiten $K_2Ge_8O_{17}$. Auf Grund

der Isotypie des Kalium- und Rubidiumoktagermanats konnte die Pulveraufnahme von $\text{Rb}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ vollständig indiziert werden (Tab. 2). Kristallographische Daten und Dichtewerte sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Gitterparameter [\AA], theoretische und experimentelle Dichte [g/cm^3] von $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ und $\text{Rb}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$D_{R\ddot{o}}$	$D_{\text{pykn.}}$
$\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$	13,37	13,37	8,85 ₅	3,94	3,96
$\text{Rb}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$	13,58	13,58	8,84	4,17	4,16

Die Verbindung $\text{Rb}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$

Bei der Glühbehandlung von Rubidiumgermanatgläsern im Bereich $\text{Rb}_2\text{O} : \text{GeO}_2 = 1 : 7-8$ (40 Stdn. bei 750°C) wurde eine neue, gut kristallisierte Verbindung aufgefunden. Einkristalle dieses Germanats konnten durch Tempern eines Rubidiumgermanatglases $\text{Rb}_2\text{O} : \text{GeO}_2 = 1 : 7$ gewonnen werden. Eine vollständige Auswertung der *DK*- und *Weissenberg*-Aufnahmen gelingt, wenn eine triklinische Zelle mit folgenden Gitterparametern [\AA] zugrunde gelegt wird:

$$\begin{aligned} a &= 7,54 & \alpha &= 90,5^\circ \\ b &= 14,13 & \beta &= 121,0^\circ \\ c &= 7,52 & \gamma &= 90,0^\circ \end{aligned}$$

Mit dieser Zelle ergibt sich bei Annahme von 2 Formeleinheiten $\text{Rb}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ eine gute Übereinstimmung zwischen Röntgengichte ($4,44 \text{ g/cm}^3$) und pyknometrisch bestimmter Dichte ($4,40 \text{ g/cm}^3$).

Ein Vergleich der Pulveraufnahmen von $\text{Rb}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ und dem kürzlich beschriebenen $\text{Tl}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ⁹ gibt keinen Anhaltspunkt für strukturelle Verwandtschaft.

Die Verbindung $\text{Cs}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$

Durch Wärmebehandlung eines Glases der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{O} : \text{GeO}_2 = 1 : 4-5$ konnte ein neues Cäsiumgermanat erhalten werden. Die in der *DTA*-Kurve eines derartigen Glases bei 560°C auftretende Reaktionsspitze zeigt die Kristallisation an. Die Züchtung von Einkristallen gelang nach Tempern eines Glases (65 Stdn. bei 750°), welches in Platinblech gehüllt und wegen der Flüchtigkeit von Cs_2O in eine Quarzampulle eingeschlossen worden war. *DK*- und *Weissenberg*-

⁹ P. Papamantellos, Mh. Chem. **95**, 863 (1964).

Aufnahmen ergeben eine monokline (pseudorhombische) Zelle mit den Gitterparametern [\AA]¹⁰:

$$a = 11,89$$

$$b = 14,36$$

$$c = 7,02$$

$$\beta = 90^\circ.$$

Mit der experimentellen Dichte von $4,47 \text{ g/cm}^3$ steht eine Formel $\text{Cs}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ ($Z = 4$) in Einklang. Die Röntgendichte beträgt $4,45 \text{ g/cm}^3$, wahrscheinliche Raumgruppe ist $C_{2h}^3 - P 2_1/a$.

Wird das Cäsiumpentagermanat auf 850° C erhitzt, so bildet sich irreversibel kubisches Cäsiumhexagermanat. Ebenso wie bei $\text{Cs}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ kann auch für das oben besprochene Rubidiumheptagermanat eine endgültige Festlegung der Zusammensetzung erst auf Grund der vollständigen Strukturbestimmung erfolgen.

Herrn Professor Dr. *H. Nowotny*, Wien, danken wir bestens für die Förderung dieser Arbeit. Dem Bundeskanzleramt, Sektion IV — Verstaatlichte Unternehmungen, sind wir für die finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

¹⁰ Einige sehr schwache Reflexe deuten auf das Bestehen einer Überstruktur.