

Zur Struktur von Cristobalit GeO_2

Kurze Mitteilung

Concerning the Structure of Cristobalite GeO_2

Von

K. J. Seifert, H. Nowotny und E. Hauser

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 8. März 1971)

Kürzlich haben wir mitgeteilt, daß eine neue GeO_2 -Form mit Cristobalit-Charakter aus dem NH_4 -Germanat-Zeolith erhalten werden kann¹, während ein ähnliches Produkt zusammen mit der GeO_2 -Quarzform von *Böhm*² aus einem GeO_2 -Glas gewonnen wurde. Da es bisher nicht gelang, Einkristalle von GeO_2 in dieser neuen Form herzustellen, konzentrierte sich die Untersuchung auf die Präparation möglichst reiner Produkte, die schließlich weitgehend frei von GeO_2 mit α -Quarz- oder Rutilform waren. Keine der Pulveraufnahmen von GeO_2 (Cristobalitform) ließ auf eine Aufspaltung der Reflexe gemäß einer nichtkubischen Zelle schließen. Die von *Böhm* angegebene Aufspaltung für (004) bzw. (220) — tetragonal als Tiefcristobalit indiziert — konnte nicht beobachtet werden. Dies sei besonders hervorgehoben, weil es nicht gelang, einen Strukturvorschlag mit einer kubischen Raumgruppe herzuleiten.

Für den ersten Versuch einer Strukturbestimmung wurden für die Ge-Positionen die Parameter des Hohercristobalits gewählt: 4 Ge in 4 a) ($x = 0.255$) und 4 Ge in 4 a) ($x = 0.992$) in $\text{P}2_13$, doch zeigt sich, daß die Intensitäten der gemischten Indizes, insbesondere (210) und (211) (kubisch indiziert) viel stärker sind als berechnet. Es wurde deshalb auch eine Intensitätsrechnung für den SiO_2 -Hohercristobalit durchgeführt, die überraschenderweise nur eine recht mäßige Übereinstimmung mit den Literaturangaben erkennen läßt. Man kann daraus schließen, daß entweder die von *Barth* und *Posnjak*³ geschätzten Intensitäten oder die angenommenen Atomparameter ungenau sind⁴. Auch im Tabellenwerk

¹ E. Hauser, H. Nowotny und K. J. Seifert, Mh. Chem. **101**, 715 (1970).

² H. Böhm, Naturwissensch. **55**, 648 (1968).

³ T. F. W. Barth und E. Posnjak, Z. Kristallogr. **81**, 376 (1932).

⁴ T. F. W. Barth, Amer. J. Sci. **23**, 350 (1932), s. auch E. S. Dana, The system of Mineralogy, Vol. III, New York: J. Wiley, Die Arbeit von W. Nieuwenkamp, Z. Kristallogr. **96**, 454 (1937) wurde nicht herangezogen, weil dort die Raumgruppe $\text{O}_h^7\text{-Fd}3\text{m}$ zugrunde gelegt ist.

von *Strunz* (1966) sind keine neuen Daten über den SiO_2 -Hohercristobalit zu finden⁵. Eine Variation der Parameter in obiger Raumgruppe bringt keine Verbesserung, ebensowenig eine Anordnung in der Raumgruppe $T_d^1\text{-P}43m$, welche für das Ge-Zeolithgerüst charakteristisch ist⁶.

Es wurde deshalb die kubische Symmetrie aufgegeben und eine tetragonale Raumgruppe entsprechend dem SiO_2 -Tiefercristobalit, Raumgruppe $D_4^4\text{-P}4_12_1$, zugrunde gelegt, mit den Auslöschungen ($h00$) nur mit $h = 2n$ und ($00l$) nur mit $l = 4n$. Dies bedeutet eine streng pseudokubische Symmetrie für die Zelle ($c/a = \sqrt{2}$) mit den Gitterparametern:

$$\begin{aligned} a &= 4.99 \text{ \AA}, \\ c &= 7.06 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Es sei noch bemerkt, daß *Barth*⁴ auch den Tiefercristobalit (SiO_2) streng pseudokubisch ($a = 7.00 \text{ kX.E.}$) beschrieb. Die Aufspaltung wurde jedoch später sowohl von *Nieuwenkamp*⁷ als auch von *Swanson* und *Tatge*⁸ beobachtet. Da die Gitterparameter von SiO_2 -Cristobalit und GeO_2 -Cristobalit nur wenig verschieden sind, war wegen der verschiedenen Abstände Si—O bzw. Ge—O mit einer merklichen Änderung der Atomparameter zu rechnen. Befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten von GeO_2 -Cristobalit ergeben sich mit folgenden Parametern.

$$\begin{aligned} 4 \text{ Ge in } 4 \text{ a) } & x = 0.328, \\ 8 \text{ O in } 8 \text{ b) } & x = 0.255; y = 0.166; z = 0.215. \end{aligned}$$

Tab. 1 zeigt die Auswertung einer Pulveraufnahme, wobei zu bemerken ist, daß die Intensitätsabfolge lediglich bei (111) und (102) sowie bei (004), (220) und (221), (203) etwas weniger gut wiedergegeben wird. Andererseits besteht hinsichtlich aller schwachen und nicht beobachtbaren Reflexe vollkommene Übereinstimmung.

Mit obigen Atomparametern ergeben sich die nächsten Abstände Ge—O = 1.75 Å (tetraedrische Umgebung des Germaniums) und O—O = 2.76 Å (Mittelwert). Die Winkel O—Ge—O im Tetraeder liegen zwischen 102 und 124°, der Winkel am Brückensauerstoffatom Ge—O—Ge ist 128°. Die berechnete Dichte beträgt $\rho_{\text{Röntg.}} = 3.93 \text{ g/cm}^3$ und ist damit kleiner als jene für GeO_2 -Quarzmodifikation (4.3 g/cm^3) und

⁵ *H. Strunz*, Mineralog. Tab. 4., Aufl. Leipzig: Akadem. Verlagsanstalt. 1966. Siehe auch *W. A. Dollase*, Z. Kristallograph. **121**, 369 (1965).

⁶ *P. Papamantellos* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **96**, 1014 (1965); *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **85**, 558 (1954).

⁷ *W. Nieuwenkamp*, Z. Kristallograph. **92**, 82 (1935).

⁸ *H. E. Swanson* und *E. Tatge*, Natl. Bur. Stand. Circ. 539/1, 39 (1953).

Tabelle 1. Pulveraufnahmen von Cristobalit GeO_2 mit Intensitätsberechnung, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

| $(hkl)_{\text{kub.}}$ | $(hkl)_{\text{tetr.}}$ | Int.-beob. | Int.-ber. |
|-----------------------|-------------------------|----------------|-----------|
| (111) | (101) | sst | 100 |
| (200) | (110) | ss | 3 |
| (210) | (111) | m ⁻ | 27 |
| (211) | (102) | m | 26 |
| (220) | (200) (112) | mst | 31 |
| (221) (300) | (201) | s | 8 |
| (310) | (210) | s ⁺ | 12 |
| (311) | (211) (103) | m | 20 |
| (222) | (202) | — | — |
| (320) | (113) | s ⁺ | 8 |
| (321) | (212) | s | 6 |
| (400) | (220) (004) | s | 9 |
| (410) (322) | (221) (203) | s ⁺ | 6 |
| (411) (330) | (104) | — | — |
| (331) | (301) (213) | ss | 4 |
| (420) | (310) (222) (114) | s | 10 |
| (421) | (311) | s ⁺ | 13 |
| (332) | (302) | ms | 14 |
| (422) | (312) (204) | s ⁻ | 5 |
| (500) (430) | (223) | s ⁻ | 2 |
| (510) (431) | (320) (214) | s | 7 |
| (511) (333) | (303) (105) (321) | s ⁺ | 11 |
| (520) (432) | (313) (115) | s ⁺ | 9 |
| (521) | (322) | s | 6 |
| (440) | (224) (400) | sss | 1 |
| (522) (441) | (401) (205) | ss | 3 |
| (530) (433) | (410) (304) | ss | 2 |
| (531) | (411) (323) (215) | s ⁺ | 9 |
| (600) (442) | (330) (314) (402) | s | 4 |
| (610) | (331) | — | — |
| (611) (532) | (412) (106) | sss | 1 |
| (620) | (420) (332) (116) | s ⁻ | 2 |
| (621) (540) (443) | (421) (403) (225) | s ⁻ | 3 |
| (541) | (324) | — | — |
| (533) | (413) (305) | ss | 2 |
| (622) | (422) (206) | s | 5 |
| (630) (542) | (333) (315) | s ⁻ | 3 |
| (631) | (216) | — | — |
| (444) | (404) | — | — |
| (700) (632) | (423) | ss | 1 |
| (710) (550) (543) | (430) (414) | s | 4 |
| (711) (551) | (501) (325) (107) (431) | s ⁺ | 6 |
| (640) | (510) (334) (226) | s | 5 |
| (641) (720) | (511) (117) | sss | 2 |
| (721) (552) (633) | (502) (432) (306) | s | 5 |
| (642) | (512) (424) (316) | ss, d | 3 |

Fortsetzung (Tabelle 1)

| $(hkl)_{\text{kub.}}$ | $(hkl)_{\text{tetr.}}$ | Int.beob. | Int.ber. |
|-----------------------|-------------------------------|-----------|----------|
| (722) (544) | (405) (207) | ss | 2 |
| (730) | (520) | sss | 2 |
| (731) (553) | (503) (433) (415) (521) (217) | s^- | 6 |
| (650) (643) | (513) (335) | sss $^-$ | 1 |
| (732) (651) | (522) (326) | ss | 2 |
| (800) | (440) (008) | sss $^-$ | 2 |
| (810) (740) (652) | (441) (425) (227) | ss | 2 |
| (811) (741) (554) | (504) (434) (108) | — | — |
| (733) | (307) (523) | — | 1 |
| (820) (644) | (530) (442) (514) (406) (118) | s^- | 5 |
| (821) (742) | (531) (317) | s^- | 6 |
| (653) | (416) | — | — |
| (822) (660) | (600) (532) (336) (208) | sss | 3 |
| (830) (661) | (601) (443) | — | — |
| (831) (750) (743) | (218) (524) (610) | s | 10 |
| (751) (555) | (611) (505) (435) (327) | s | 14 |
| (662) | (602) (426) | s^- | 6 |

erheblich niedriger als für GeO_2 -Rutilform (6.3 g/cm^3). Damit in Übereinstimmung steht der viel höhere Ausdehnungskoeffizient von GeO_2 Cristobalit⁹.

⁹ E. Hauser, H. Bittner und H. Nowotny, *Mh. Chem.* **101**, 1864 (1970).