

Die Kristallstruktur von $\text{Ge}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$

Von

Helmut Mayer und H. Völlenkne

Aus dem Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie
der Technischen Hochschule Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Dezember 1971)

The Crystal Structure of $\text{Ge}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$

The crystal structure of $\text{Ge}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$ has been determined and refined by least-squares, using three-dimensional x-ray data from *Weissenberg*-photographs: space group $R\bar{3}$; $a = 7.994 \pm 0.004$ and $c = 24.87 \pm 0.01$ Å; $Z = 3$; 467 independent reflections; $R = 0.086$.

The crystal structure consists of isolated $[\text{GeO}_6]$ octahedra and $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$ double tetrahedra which are linked by $[\text{PO}_4]$ groups forming a three-dimensional network. The average interatomic distances are: $\text{Ge}^{[6]}\text{—O} = 1.863$, $\text{Ge}^{[4]}\text{—O} = 1.704$ and $\text{P—O} = 1.525$ Å.

Die Kristallstruktur der Verbindung $\text{Ge}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$ wurde auf Grund dreidimensionaler Einkristalldaten aus *Weissenberg*-Aufnahmen ermittelt und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert: Raumgruppe $R\bar{3}$; $a = 7,994 \pm 0,004$ und $c = 24,87 \pm 0,01$ Å; $Z = 3$; 467 unabhängige Reflexe; $R = 0,086$.

Die Kristallstruktur wird aus singulären $[\text{GeO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$ -Doppeltetraedern aufgebaut, die über $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder zu einem dreidimensionalen Strukturverband vernetzt sind. Die mittleren Abstände betragen: $\text{Ge}^{[6]}\text{—O} = 1,863$, $\text{Ge}^{[4]}\text{—O} = 1,704$ und $\text{P—O} = 1,525$ Å.

Einleitung

Bei kristallchemischen Untersuchungen im System $\text{GeO}_2\text{—P}_2\text{O}_5$ fanden *Völlenkne*, *Wittmann* und *Nowotny*¹ eine hexagonale Phase, die sie röntgenographisch an Hand von Pulver- und Einkristallaufnahmen charakterisierten und für die sie Isotypie mit einer analogen Siliciumverbindung feststellten. Für diese Verbindung wurde eine Zusammen-

setzung von $2 \text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ angenommen, wie sie später auch von *Awdujewskaja* und *Tananajew*² angegeben wurde. *Lecomte*, *Boullé*, *Dorémieux-Morin* und *Lelong*³ hingegen schrieben der gleichen Verbindung die Zusammensetzung $3 \text{GeO}_2 \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_5$ zu.

Die isotype Siliciumverbindung scheint in der Literatur ebenfalls immer unter einer dieser beiden Formeln auf, nur *Liebau*, *Bissert* und *Köppen*⁴ nehmen einen Zusammensetzungsbereich an, der die beiden angegebenen Formeln einschließt.

Die Strukturaufklärung des oben genannten Germaniumphosphats ist besonders im Hinblick auf die Isotypie mit der Siliciumverbindung von strukturemchemischem Interesse, da im System $\text{SiO}_2\text{—P}_2\text{O}_5$ bereits drei kristalline Phasen bekannt sind^{5, 6, 7}, in denen Silicium mit oktaedrischer Sauerstoffkoordination auftritt. Während diese Koordination für Germaniumatome nicht ungewöhnlich ist, wird sie für Siliciumatome unter Normaldruck nur selten beobachtet, wie z. B. im Thaumazit, $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6](\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ⁸ oder im Pyridinium-tris-(o-phenylen-dioxy)siliconat⁹.

Experimenteller Teil

Einkristalle der Verbindung wurden in einem geschlossenen System durch Transportreaktion hergestellt. Als Ausgangssubstanzen für die Synthese dienten Germanium(IV)-oxid (99,99% Fluka, Quarzmodifikation) und Orthophosphorsäure (min. 85% Merck) im molaren Verhältnis $\text{GeO}_2/\text{P}_2\text{O}_5 = 2/1$. Die Komponenten der Einwaage wurden mit einer Platinspatel gut vermengt und bei etwa 20 °C an der Luft getrocknet. Etwa 0,5 g dieses Produktes wurden in einem Platinröhrchen (60 mm Länge, 5 mm Durchmesser) verschlossen und bei Atmosphärendruck in ein Quarzrohr eingeschmolzen. In einem Röhrenofen wurde die Substanz, die sich in der heißesten Zone befand, in einer Stunde von 600 auf 1100 °C erhitzt, 2 Stdn. bei dieser Temp. belassen und danach innerhalb 20 Min. auf Raumtemp. abgekühlt. Der Temperaturgradient entlang des Röhrchens betrug etwa 30°/cm. Im Platinröhrchen schieden sich in der ganzen Länge gut ausgebildete Kristalle der gewünschten Verbindung ab. Daneben wurden noch geringe Mengen von nicht umgesetztem GeO_2 (Quarzmodifikation) röntgenographisch nachgewiesen.

Die bisher im Temperaturbereich von 1000 bis 1100 °C hergestellten Proben zeigen auf den Pulveraufnahmen alle das gleiche Linienmuster und lassen keinen Schluß auf einen Zusammensetzungsbereich zu, wie er von *Liebau* et al.⁴ für das analoge Siliciumphosphat beschrieben wurde.

Die farblosen, durchsichtigen und plättchenförmigen Kristalle hatten pseudohexagonalen Habitus und zeigten durchwegs die Flächenkombination Pinakoid/Rhomboeder. Die Kristalle erwiesen sich als optisch einachsigt mit negativem Charakter der Doppelbrechung.

Die Bestimmung der Kristalldaten und der Kristallstruktur erfolgte an einem solchen pseudohexagonalen Plättchen mit der Seitenlänge 0,06 mm und der Höhe 0,025 mm.

Die Gitterkonstanten der hexagonalen Elementarzelle der Verbindung

wurden aus *Buerger*-Präzessionsaufnahmen (MoK α -Strahlung) bestimmt und bestätigen die früher gefundenen Werte¹:

$$\begin{aligned} a &= 7,994 \pm 0,004 \text{ und} \\ c &= 24,87 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c/a &= 3,11. \end{aligned}$$

Die exper. Dichte (Mittelwert aus 5 pyknometr. Messungen) beträgt $3,432 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Dieser Wert stimmt ausgezeichnet mit der röntgenographischen Dichte ($3,433 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) überein, die mit der aus der Strukturbestimmung erhaltenen Zusammensetzung von $5 \text{ GeO}_2 \cdot 3 \text{ P}_2\text{O}_5$ und $Z = 3$ berechnet wurde. *Weissenberg*-Aufnahmen um [001] (CuK α -Strahlung; 0. bis 24. Schichtebene) zeigen nur Reflexe, die der Bedingung $-h + k + l = 3n$ genügen. Dies führt zum Beugungssymbol $R\dots$ und stellt die wahrscheinlichen Raumgruppen $R\bar{3}-C_{3i}^4$, $R\bar{3}-C_{3i}^2$, $R32-D_3^7$, $R3m-C_{4v}^5$ und $R\bar{3}m-D_{3d}^5$ zur Diskussion. Die Intensitäten wurden durch visuellen Vergleich mit einer vom selben Kristall hergestellten Schwärzungsskala ermittelt. Für die Strukturanalyse wurden insgesamt 467 voneinander unabhängige Reflexintensitäten der asymmetrischen Einheit des reziproken Gitters erfaßt; das sind 72% der durch die Aufnahmen prinzipiell erfaßbaren Reflexe. Bei der Umrechnung der Intensitäten in Strukturformfaktoren F_0 (Datenreduktion) erfolgte eine Korrektur der Intensitätswerte mit *Lorentz*- und *Polarisations*faktoren.

Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur

Die Positionen der Germanium- und Phosphoratome in der Kristallstruktur wurden aus einer dreidimensionalen zugespitzten *Patterson*-Synthese abgeleitet. Alle starken Maxima der *Patterson*-Synthese lassen sich durch eine entsprechende Anordnung von 15 Germanium- und 18 Phosphoratomen in der Elementarzelle (Raumgruppe $R\bar{3}$) eindeutig interpretieren. Das daraus resultierende Verhältnis $\text{GeO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ von 5 : 3 liegt zwischen den beiden in der Literatur angegebenen Werten von 2 : 1 und 3 : 2.

Tabelle 1. Verfeinerte Atomparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten für $\text{Ge}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$; Raumgruppe $R\bar{3}-C_{3i}^2$; Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern

Atom	Punktlage	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$
Ge (1)	3 (a)	0	0	0	0,815 (73)
Ge (2)	6 (c)	0	0	0,1767 (1)	0,674 (60)
Ge (3)	6 (c)	0	0	0,4327 (1)	0,757 (61)
P	18 (f)	0,2892 (6)	0,2668 (6)	0,0915 (2)	0,738 (75)
O (1)	3 (b)	0	0	$\frac{1}{2}$	0,417 (372)
O (2)	18 (f)	0,1347 (17)	0,2222 (17)	0,1334 (5)	1,459 (203)
O (3)	18 (f)	0,2185 (17)	0,1439 (16)	0,0412 (5)	1,224 (186)
O (4)	18 (f)	0,3616 (17)	0,4832 (18)	0,0738 (5)	1,459 (190)
O (5)	18 (f)	0,4513 (15)	0,2462 (15)	0,1128 (5)	0,814 (171)

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für $\text{Ge}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$

h	k	l	$ F_0 $	$ F_c $	h	k	l	$ F_0 $	$ F_c $	h	k	l	$ F_0 $	$ F_c $
1	1	0	241	356	3	4	2	119	113	4	3	4	38	46
4	1	0	318	347	6	4	2	64	66	2	4	4	165	173
2	5	0	218	178	—2	5	2	113	116	5	4	4	94	87
5	5	0	141	128	1	5	2	149	141	—3	5	4	102	103
0	6	0	231	211	—1	6	2	53	54	—6	8	4	74	64
3	6	0	146	132	—6	7	2	98	99	—2	9	4	81	84
7	1	0	173	142	—3	7	2	69	60	2	0	5	344	409
2	2	0	197	252	—5	8	2	90	79	5	0	5	228	216
5	2	0	312	266	—2	8	2	159	132	8	0	5	100	98
0	3	0	253	338	—6	10	2	60	66	0	1	5	335	310
3	3	0	356	391	3	0	3	160	193	3	1	5	278	276
6	3	0	95	118	1	1	3	108	108	6	1	5	152	144
1	4	0	318	322	4	1	3	142	118	1	2	5	129	135
4	4	0	278	230	7	1	3	125	114	4	2	5	198	179
1	7	0	260	239	—1	2	3	275	383	7	2	5	140	134
1	0	1	97	116	2	2	3	61	78	—1	3	5	112	113
4	0	1	55	56	5	2	3	124	120	2	3	5	187	206
5	1	1	42	51	0	3	3	45	45	5	3	5	115	103
0	2	1	100	120	3	3	3	197	181	—3	4	5	176	173
3	2	1	83	84	—2	4	3	146	155	3	4	5	135	120
6	2	1	78	68	4	4	3	69	57	6	4	5	100	130
—2	3	1	118	123	—4	5	3	102	94	—2	5	5	265	294
1	3	1	69	70	—1	5	3	163	147	1	5	5	244	277
4	3	1	124	110	5	5	3	28	22	4	5	5	136	127
—1	4	1	51	47	—3	6	3	86	78	—4	6	5	198	184
—3	5	1	63	60	0	6	3	150	129	—1	6	5	279	270
0	5	1	102	99	3	6	3	94	85	2	6	5	111	103
3	5	1	85	84	—2	7	3	105	100	—3	7	5	74	64
—5	6	1	80	80	1	7	3	114	95	0	7	5	70	63
—4	7	1	88	69	—7	8	3	88	86	—5	8	5	215	190
—4	10	1	52	52	—4	8	3	117	101	—2	8	5	157	151
2	0	2	104	121	—5	10	3	109	116	1	8	5	93	106
5	0	2	137	137	4	0	4	52	55	—7	9	5	142	135
8	0	2	72	73	2	1	4	152	167	—4	9	5	119	111
0	1	2	143	143	5	1	4	74	70	—1	9	5	104	106
1	2	2	122	130	3	2	4	34	27	—6	10	5	79	88
—3	4	2	165	183	—2	3	4	42	37	3	0	6	209	195
0	4	2	132	137	1	3	4	48	44	1	1	6	153	162

Tabelle 2 (Fortsetzung)

h	k	l	$ F_0 $	$ F_c $	h	k	l	$ F_0 $	$ F_c $	h	k	l	$ F_0 $	$ F_c $			
4	1	6	55	59	—	5	6	7	192	202	1	1	9	97	100		
7	1	6	112	109	—	2	6	7	196	173	7	1	9	24	25		
—	1	2	6	214	229	1	6	7	59	66	—	1	2	9	128	140	
2	2	6	193	193	—	4	7	7	74	77	2	2	9	83	87		
0	3	6	160	146	—	1	7	7	162	162	0	3	9	94	82		
3	3	6	66	59	2	7	7	68	69	3	3	9	109	109			
6	3	6	128	118	—	6	8	7	115	102	6	3	9	24	20		
—	2	4	6	134	135	—	3	8	7	98	91	—	2	4	9	22	25
1	4	6	51	51	0	8	7	75	71	—	1	4	9	41	40		
—	4	5	6	77	82	—	8	9	7	99	126	4	4	9	78	78	
—	1	5	6	58	66	—	5	9	7	106	99	—	4	5	9	38	42
2	5	6	115	118	—	2	9	7	68	75	—	1	5	9	58	63	
5	5	6	28	26	2	0	8	237	256	2	5	9	42	40			
—	3	6	6	66	68	5	0	8	180	173	—	3	6	9	50	40	
0	6	6	162	140	8	0	8	103	105	3	6	9	54	55			
3	6	6	52	57	0	1	8	136	145	—	2	7	9	102	95		
—	5	7	6	85	101	3	1	8	78	76	—	7	8	9	95	104	
—	2	7	6	58	52	6	1	8	112	117	—	6	9	9	63	63	
—	1	8	6	40	43	1	2	8	117	117	—	3	9	9	24	23	
—	6	9	6	70	76	4	2	8	121	114	1	0	10	48	55		
—	3	9	6	47	47	7	2	8	68	72	4	0	10	167	155		
—	5	10	6	67	69	—	1	3	8	150	154	7	0	10	68	62	
1	0	7	193	223	2	3	8	85	77	5	1	10	47	51			
4	0	7	150	157	5	3	8	64	80	—	2	3	10	29	32		
7	0	7	85	85	—	3	4	8	279	284	1	3	10	103	93		
2	1	7	214	188	0	4	8	139	137	4	3	10	90	90			
5	1	7	89	93	3	4	8	156	153	2	4	10	109	120			
8	1	7	57	78	—	2	5	8	239	212	—	3	5	10	67	70	
0	2	7	211	199	1	5	8	264	256	0	5	10	61	58			
3	2	7	283	298	2	6	8	56	68	—	2	6	10	56	54		
6	2	7	168	161	—	6	7	8	61	71	1	6	10	55	55		
—	2	3	7	323	314	—	3	7	8	96	90	0	8	10	30	34	
1	3	7	68	75	0	7	8	115	107	2	0	11	247	213			
—	1	4	7	136	124	—	5	8	8	183	169	5	0	11	96	93	
2	4	7	133	117	—	2	8	8	158	148	8	0	11	97	106		
5	4	7	77	83	1	8	8	62	76	0	1	11	24	42			
—	3	5	7	126	134	—	7	9	8	32	37	3	1	11	219	209	
0	5	7	269	250	—	4	9	8	61	63	6	1	11	96	97		
3	5	7	195	194	3	0	9	67	60	1	2	11	281	273			

Tabelle 2 (Fortsetzung)

$h k l$	$ F_0 $	$ F_c $	$h k l$	$ F_0 $	$ F_c $	$h k l$	$ F_0 $	$ F_c $
4 2 11	52	53	3 6 12	76	74	6 0 15	78	65
7 2 11	67	85	—5 7 12	70	69	1 1 15	28	28
—1 3 11	197	203	—2 7 12	139	142	4 1 15	25	28
2 3 11	62	73	1 7 12	132	139	7 1 15	60	85
5 3 11	154	150	—7 8 12	142	168	—1 2 15	188	177
—3 4 11	304	311	—4 8 12	162	147	2 2 15	148	148
0 4 11	303	257	—1 8 12	94	119	5 2 15	58	56
3 4 11	126	126	—6 9 12	56	123	0 3 15	147	202
1 5 11	105	105	—3 9 12	96	98	3 3 15	141	136
4 5 11	70	79	1 0 13	71	86	—2 4 15	60	60
—4 6 11	52	54	4 0 13	40	39	1 4 15	127	109
—1 6 11	53	52	2 1 13	29	22	4 4 15	125	126
2 6 11	104	110	5 1 13	28	32	—4 5 15	178	159
—6 7 11	192	182	0 2 13	92	93	—1 5 15	68	67
—3 7 11	186	184	3 2 13	150	154	2 5 15	58	57
0 7 11	208	203	—2 3 13	176	154	—3 6 15	91	92
—5 8 11	89	92	2 4 13	44	45	0 6 15	110	88
—2 8 11	79	85	—3 5 13	54	51	—5 7 15	130	117
—7 9 11	47	61	0 5 13	116	114	—2 7 15	121	103
—4 9 11	71	80	3 5 13	111	119	1 7 15	79	76
3 0 12	298	332	—5 6 13	133	142	—7 8 15	141	136
6 0 12	200	194	—2 6 13	40	34	—1 8 15	50	56
1 1 12	238	212	—4 7 13	29	29	—4 8 15	78	81
4 1 12	169	170	2 0 14	131	132	1 0 16	124	129
7 1 12	58	71	5 0 14	50	59	4 0 16	64	64
—1 2 12	129	114	0 1 14	51	61	7 0 16	81	84
2 2 12	110	100	6 1 14	37	48	2 1 16	256	258
5 2 12	139	137	4 2 14	109	110	5 1 16	240	218
0 3 12	298	319	—1 3 14	27	28	0 2 16	287	314
3 3 12	104	90	—3 4 14	90	83	3 2 16	186	186
6 3 12	54	68	3 4 14	63	67	6 2 16	128	139
—2 4 12	252	204	—2 5 14	207	193	—2 3 16	220	215
1 4 12	197	197	1 5 14	109	106	1 3 16	154	163
4 4 12	162	152	—4 6 14	82	76	—1 4 16	231	238
—4 5 12	143	139	—6 7 14	26	21	2 4 16	208	196
—1 5 12	179	154	—3 7 14	46	46	—3 5 16	208	206
2 5 12	120	118	—5 8 14	88	87	0 5 16	150	136
—3 6 12	104	86	—2 8 14	83	84	3 5 16	140	146
0 6 12	142	129	3 0 15	147	179	—5 6 16	187	189

Tabelle 2 (Fortsetzung)

$h k l$	$ F_0 $	$ F_c $	$h k l$	$ F_0 $	$ F_c $	$h k l$	$ F_0 $	$ F_c $
—2 6 16	127	113	—3 6 18	98	99	1 4 21	84	83
1 6 16	94	93	0 6 18	89	88	—4 5 21	97	103
—4 7 16	121	108	—5 7 18	129	142	—1 5 21	35	34
—1 7 16	151	143	—2 7 18	58	66	2 5 21	47	45
—6 8 16	128	134	—4 8 18	55	65	—3 6 21	73	70
—3 8 16	99	113	1 0 19	18	21	0 6 21	61	55
2 0 17	37	42	2 1 19	94	97	—5 7 21	60	62
5 0 17	133	125	5 1 19	65	69	—2 7 21	54	46
0 1 17	69	91	0 2 19	26	10	1 0 22	128	122
3 1 17	25	30	3 2 19	56	60	4 0 22	88	80
6 1 17	88	93	—2 3 19	119	116	2 1 22	56	60
1 2 17	99	104	1 3 19	34	35	—2 3 22	33	28
4 2 17	86	82	2 4 19	34	31	1 3 22	87	77
—1 3 17	226	194	0 5 19	45	40	4 3 22	89	115
2 3 17	107	104	3 5 19	36	46	—1 4 22	50	48
—3 4 17	58	57	—5 6 19	28	31	—2 6 22	61	59
0 4 17	55	57	2 0 20	125	121	—4 7 22	47	48
—2 5 17	107	96	5 0 20	99	99	2 0 23	178	158
—4 6 17	107	115	0 1 20	92	90	5 0 23	135	136
—1 6 17	122	119	3 1 20	45	50	0 1 23	226	260
2 6 17	55	65	6 1 20	47	50	3 1 23	157	145
—6 7 17	49	49	1 2 20	162	141	1 2 23	196	199
—3 7 17	40	39	4 2 20	86	94	4 2 23	192	182
0 7 17	30	27	—1 3 20	51	51	—1 3 23	99	99
—5 8 17	48	44	2 3 20	83	79	2 3 23	157	153
—2 8 17	74	81	—3 4 20	36	35	3 4 23	165	169
6 0 18	85	76	3 4 20	85	88	0 4 23	226	198
1 1 18	99	104	—2 5 20	183	188	3 4 23	202	169
4 1 18	100	94	1 5 20	83	85	—2 5 23	222	200
—1 2 18	206	231	—1 6 20	34	37	1 5 23	119	132
2 2 18	219	194	—6 7 20	52	55	—4 6 23	130	126
5 2 18	91	96	—3 7 20	47	48	—1 6 23	44	57
0 3 18	170	149	3 0 21	143	133	—3 7 23	156	219
3 3 18	98	102	6 0 21	38	45	1 1 24	33	35
—2 4 18	93	89	—1 2 21	92	105	—1 2 24	80	84
1 4 18	63	64	2 2 21	76	68	2 2 24	85	77
4 4 18	53	58	5 2 21	47	64	—2 4 24	27	33
—4 5 18	134	122	0 3 21	173	167	1 4 24	35	34
—1 5 18	125	118	3 3 21	92	96	—1 5 24	35	34
2 5 18	54	63	—2 4 21	65	62			

Die Einbeziehung der 75 Sauerstoffatome gelang unter der Annahme von tetraedrischer und oktaedrischer Sauerstoffkoordination für die Germaniumatome sowie tetraedrischer Sauerstoffkoordination für das Phosphoratom in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Mit den Atomparametern dieses geometrisch abgeleiteten Strukturmodells ergab die Strukturfaktor-Rechnung unter Berücksichtigung individueller Skalierungsfaktoren für die einzelnen reziproken Schichtebenen einen R-Wert von 0,20.

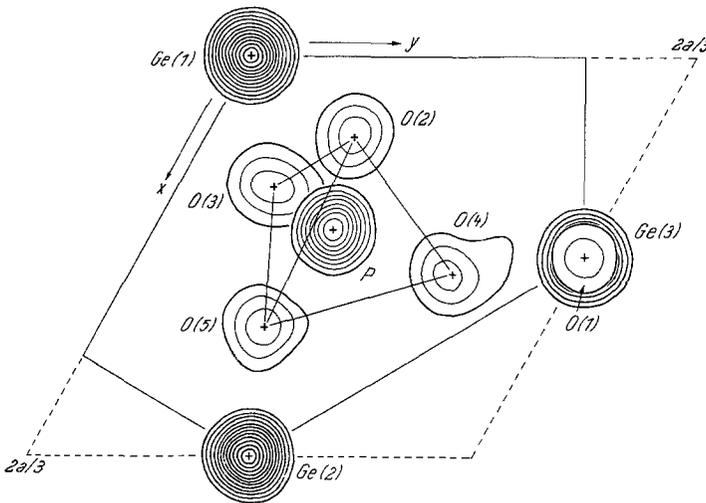


Abb. 1. Dreidimensionale *Fourier*-Synthese für $\text{Ge}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$; Lage der Maxima in der asymmetrischen Einheit durch entsprechende Schnitte parallel (xy) dargestellt; die Linien der Elektronendichte sind in Intervallen von $5e/\text{\AA}^3$ gezeichnet, beginnend mit $5e/\text{\AA}^3$; für die Ge-Atome ist nur jede zweite Dichtelinie eingezeichnet

Eine Verfeinerung der freien Parameter der Struktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Berücksichtigung isotroper Temperaturfaktoren für jede Atomlage und getrennter Skalierungsfaktoren* für die einzelnen Schichtlinien. Die Rechnung wurde mit dem Gewichtsschema¹⁰ $w = 1/(40 |F_0| + 0,005 |F_0|^2)$ und den Atomformfaktoren für neutrale Atome¹¹ durchgeführt. Nach 6 Verfeinerungszyklen waren die neu errechneten Parameterkorrekturen gegenüber den Standardabweichungen zu vernachlässigen und der R-Wert** betrug 0,086.

Die verfeinerten Atomparameter und die isotropen Temperaturkoeffizienten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Tab. 2 bringt einen Ver-

* $K = \sum |F_c| / \sum |F_0|$.

** $R = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$.

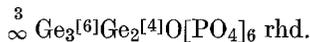
gleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden nach dem letzten Verfeinerungszyklus.

Eine mit den Phasen der verfeinerten Atomparameter berechnete dreidimensionale *Fourier*-Synthese ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Diskussion der Kristallstruktur

Auf Grund der Strukturbestimmung besitzt das untersuchte Germaniumphosphat die Zusammensetzung $5 \text{GeO}_2 \cdot 3 \text{P}_2\text{O}_5$ und ist als Pentagermanium-oxidhexaphosphat, $\text{Ge}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$, zu formulieren.

In dieser Struktur hat das Germaniumatom gegenüber Sauerstoff die Koordinationszahlen 4 und 6. Das Verhältnis von tetraedrisch zu oktaedrisch koordinierten Germaniumatomen beträgt 2:3. Die oktaedrisch koordinierten Germaniumatome (Punktsymmetrie $\bar{3}$ und 3) bilden singuläre Oktaeder, während die tetraedrisch koordinierten Germaniumatome (Punktsymmetrie 3) über ein gemeinsames Sauerstoffatom zu einer Doppeltetraedergruppe verbunden sind (schraffierte Polyeder in Abb. 2). Da die Ge-Atome ausschließlich spezielle Punktlagen auf den dreizähligen Inversionsachsen besetzen, ergibt sich in dieser Richtung eine sich wiederholende Abfolge von jeweils drei singulären $[\text{GeO}_6]$ -Gruppen und einer $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$ -Gruppe. Diese Anordnung wird durch Orthophosphat-Gruppen, die sich entlang $[001]$ nach einer dreizähligen Schraubenachse wiederholen, zu einem dreidimensionalen Strukturverband verknüpft. Die $[\text{PO}_4]$ -Gruppen verbinden jeweils zwei in einer dreizähligen Inversionsachse übereinanderliegende $[\text{GeO}_6]$ -Oktaeder mit je einem $[\text{GeO}_6]$ -Oktaeder und einem $[\text{GeO}_4]$ -Tetraeder auf benachbarten dreizähligen Inversionsachsen. In der Schreibweise nach *Machatschki*¹² kann die Verbindung demnach wie folgt charakterisiert werden:



Wie aus den interatomaren Abständen und Winkeln in Tab. 3 ersichtlich ist, sind die Ge-Atome mit 6er-Koordination von den Sauerstoffatomen in Form von nahezu regulären Oktaedern umgeben. Der mittlere oktaedrische Ge—O-Abstand von 1,863 Å stimmt mit einem aus 5 Strukturen gebildeten Mittelwert von 1,887 Å gut überein. Der mittlere tetraedrische Ge—O-Abstand hingegen liegt mit 1,704 Å etwas unter einem aus 10 Strukturen erhaltenen Mittelwert von 1,746 Å. Ebenso ist der mittlere P—O-Abstand mit 1,525 Å etwas kleiner im Vergleich mit einem für 14 Strukturen mit Orthophosphat-Gruppen angegebenen Mittelwert von 1,55 Å¹³.

Bemerkenswert ist der Bindungswinkel von 180° am Brückensauerstoffatom O(1) zwischen den beiden $[\text{GeO}_4]$ -Tetraedern, der sich in dieser

Punktlage zwangsläufig aus der Punktsymmetrie $\bar{3}$ dieses Atoms ergibt. Dies ist besonders im Hinblick auf die isotype Siliciumverbindung von Interesse. Wie *Liebau*¹⁴ in einer eingehenden Diskussion über die Möglichkeit des Auftretens von „gestreckten Si—O—Si-Bindungen“ zeigte, sollten in kristallinen Silicaten zumindest unter normalen energetischen

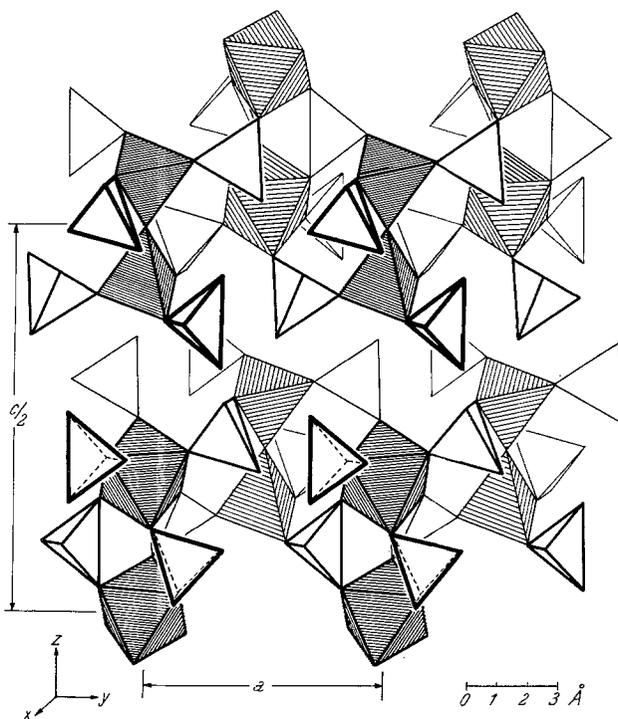


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ge}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$; Verknüpfung der Koordinationspolyeder in dreidimensionaler Darstellung ($[\text{GeO}_n]$ -Polyeder schraffiert)

Bedingungen keine derartigen Bindungen möglich sein. Tatsächlich konnten bisher weder in Silicaten noch in Germanaten „gestreckte“ Si—O—Si- bzw. Ge—O—Ge-Bindungen mit Sicherheit nachgewiesen werden. Auch in dieser Kristallstruktur ist ein etwaiges Abweichen des Brückensauerstoffatoms O(1) aus der speziellen Punktlage 3(b) nicht ganz auszuschließen, obwohl mit den vorliegenden Daten auch aus Differenz-*Fourier*-Synthesen keine derartige Abweichung zu erkennen ist. Der Mittelwert für den $\text{Ge}^{6i}\text{—O—P}$ -Bindungswinkel weist mit $140,4^\circ$ einen niedrigeren Wert auf als die entsprechenden Mittelwerte

Tabelle 3. Interatomare Abstände (Å) und Winkel (Grad) für $\text{Ge}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$; Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern

[Ge(1)O ₆]-Oktaeder:					
Ge(1)—O(3 ^I)	1,848 (13)	(6 ×)	O(3 ^I)—Ge(1)—O(3 ^{II})	180,0 (6)	(3 ×)
			O(3 ^I)—Ge(1)—O(3 ^V)	92,2 (6)	(6 ×)
			O(3 ^I)—Ge(1)—O(3 ^{IV})	87,8 (6)	(6 ×)
[Ge(2)O ₆]-Oktaeder:					
Ge(2)—O(2 ^I)	1,886 (14)	(3 ×)	O(2 ^I)—Ge(2)—O(2 ^{II})	90,7 (6)	(3 ×)
Ge(2)—O(5 ^I)	1,855 (12)	(3 ×)	O(2 ^I)—Ge(2)—O(5 ^I)	89,8 (6)	(3 ×)
Mittelwert	1,871		O(2 ^I)—Ge(2)—O(5 ^{II})	90,6 (6)	(3 ×)
			O(2 ^I)—Ge(2)—O(5 ^{III})	178,6 (6)	(3 ×)
			O(5 ^I)—Ge(2)—O(5 ^{II})	88,9 (5)	(3 ×)
[Ge(3)O ₄]-Tetraeder:					
Ge(3)—O(1)	1,673 (3)	(1 ×)	O(4 ^I)—Ge(3)—O(4 ^{II})	111,8 (6)	(3 ×)
Ge(3)—O(4 ^I)	1,714 (14)	(3 ×)	O(1)—Ge(3)—O(4 ^I)	107,0 (5)	(3 ×)
Mittelwert	1,704		Mittelwert	109,3	
[PO ₄]-Tetraeder:					
P—O(2)	1,517 (14)	(1 ×)	O(2 ^I)—P—O(3 ^I)	114,8 (8)	(1 ×)
P—O(3 ^I)	1,514 (14)	(1 ×)	O(2 ^I)—P—O(4 ^I)	104,9 (7)	(1 ×)
P—O(4 ^I)	1,587 (14)	(1 ×)	O(2 ^I)—P—O(5 ^I)	112,4 (7)	(1 ×)
P—O(5)	1,483 (13)	(1 ×)	O(3 ^I)—P—O(4 ^I)	107,0 (7)	(1 ×)
Mittelwert	1,525		O(3 ^I)—P—O(5 ^I)	106,6 (7)	(1 ×)
			O(4 ^I)—P—O(5 ^I)	110,9 (7)	(1 ×)
			Mittelwert	109,4	

für die $\text{Si}^{61}\text{—O—P}$ -Winkel in den Siliciumdiphosphaten $\text{Si}[\text{P}_2\text{O}_7]\text{AIII}$ mit $144,3^\circ$ ⁶ und $\text{Si}[\text{P}_2\text{O}_7]\text{AIV}$ mit $143,1^\circ$ ⁷.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. A. Wittmann, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Die Rechenarbeiten konnten mit der Rechenanlage IBM 7040 des Institutes für numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien durchgeführt werden, wofür wir dem Vorstand dieses Institutes, Herrn Prof. Dr. H. Stetter danken. Der Österreichischen Nationalbank danken wir für die finanzielle Unterstützung bei der Anschaffung wissenschaftlicher Geräte.

Literatur

- ¹ H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **94**, 819 (1963).
- ² K. A. Awdujewskaja und I. W. Tananajew, J. neorgan. Chim. **10**, 366 (1965).

- ³ *J. Lecomte, A. Boullé, C. Dorémieux-Morin und B. Lelong*, C. r. hebdomad. Sé. acad. Sci. Paris **258**, 1447 (1964).
- ⁴ *F. Liebau, G. Bissert und N. Köppen*, Z. anorg. allgem. Chem. **359**, 113 (1968).
- ⁵ *G. R. Levi und G. Peyronel*, Z. Kristallogr. **92**, 190 (1935).
- ⁶ *G. Bissert und F. Liebau*, Acta Cryst. [Kopenhagen] **B 26**, 233 (1970).
- ⁷ *F. Liebau und K.-F. Hesse*, Z. Kristallogr. **133**, 213 (1971).
- ⁸ *R. A. Edge und H. F. W. Taylor*, Acta Cryst. [Kopenhagen] **B 27**, 594 (1971).
- ⁹ *J. J. Flynn und F. P. Boer*, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5756 (1969).
- ¹⁰ *D. W. J. Cruickshank*, in: Computing methods in crystallography, S. 112. (Rollett, J. S., Hrsg.). Oxford: Pergamon Press. 1965.
- ¹¹ International tables for x-ray crystallography, Vol. **3**. Birmingham: The Kynoch Press. 1962.
- ¹² *F. Machatschki*, Grundlagen der allgemeinen Mineralogie und Kristallchemie. Wien: Springer. 1946.
- ¹³ *F. Liebau*, Fortschr. Miner. **42**, 266 (1966).
- ¹⁴ *F. Liebau*, Acta Cryst. [Kopenhagen] **14**, 1103 (1961).