

Röntgenographische Untersuchungen an Germanaten mit Melilith-Struktur*

Von

H. Mayer und A. Wittmann

Aus dem Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 13. Mai 1971)

X-Ray Studies on Germanates of the Melilite-Type

Germanates of composition $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlGeO}_7]$ and $\text{Ca}_2\text{Ga}[\text{GaGeO}_7]$ have been synthesized and studied by means of single-crystal photographs. The compounds crystallize with melilite structure and form a continuous solid solution. The intensity calculation for the first-named phase indicates a statistical Al/Ge-distribution, analogous to the Al/Si-distribution in gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$.

Es wurden Germanate der Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlGeO}_7]$ und $\text{Ca}_2\text{Ga}[\text{GaGeO}_7]$ dargestellt und mittels Einkristallaufnahmen untersucht. Die beiden Verbindungen haben Melilith-Struktur und bilden eine lückenlose Mischkristallreihe. Für erstgenannte Verbindung ergibt die Intensitätsrechnung eine statistische Al/Ge-Verteilung, analog der Al/Si-Verteilung im Gehlenit, $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$.

Vor einiger Zeit wurde die Kristallstruktur eines synthetischen Gehlenits, $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, und der isotypen Galliumverbindung, $2 \text{CaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, verfeinert¹. Dreidimensionale *Fourier*- und Differenz-*Fourier*-Synthesen führten zu dem kristalchemisch bemerkenswerten Ergebnis, wonach in den Doppeltetraedergruppen eine statistische Al/Si- bzw. Ga/Si-Verteilung vorliegt. Die beiden Verbindungen können somit kristalchemisch durch die Formel $\text{Ca}_2^{[8]}\text{Al}^{[4]}[(\text{AlSi})^{[4]}\text{O}_7]$ und $\text{Ca}_2^{[8]}\text{Ga}^{[4]}[(\text{GaSi})^{[4]}\text{O}_7]$ charakterisiert werden.

Im Rahmen systematischer strukturchemischer Arbeiten über Germanate wurden nunmehr durch eine Sinterreaktion die den genannten Kristallarten analogen Germaniumverbindungen mit der Bruttoszusammensetzung $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ bzw. $2 \text{CaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ erstmals dargestellt. Zu diesem Zweck wurden feinteilige Pulvergemenge

* Herrn Prof. Dr. M. Pailer zum 60. Geburtstag gewidmet.

stöchiometrischer Zusammensetzung, bestehend aus CaCO_3 (p. a., Merck), GeO_2 (99,999%, Quarzform; Fluka) und Al_2O_3 (für chromatographische Adsorptionsanalyse; Merck) bzw. Ga_2O_3 (99,99%, monokline Modifikation; Fluka), im Platintiegel bei 1400 bzw. 1200 °C zur Reaktion gebracht². Die Pulveraufnahmen der beiden Sinterprodukte weisen ein dem Gehlenit vollständig analoges Linienmuster auf und legen Isotypie mit diesem Strukturtyp nahe.

Von beiden Verbindungen konnten aus langsam erstarrten Schmelzen entsprechender Zusammensetzung gut ausgebildete Einkristalle gewonnen werden, welche eine ausgeprägte Spaltbarkeit zur Basisfläche (001) zeigen. Die Auswertung der *Weissenberg*-Aufnahmen um die [001]-Achse ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) ergab in beiden Fällen eine dem Gehlenit analoge tetragonale Elementarzelle und bestätigte die Annahme über die Isotypie der Germaniumverbindungen mit diesem Silicatmineral.

In Tab. 1 sind die aus *Buerger*-Präzessions-Aufnahmen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) berechneten Gitterkonstanten sowie die röntgenographisch und pyknometrisch ermittelten Dichtewerte zusammengestellt.

Tabelle 1. Gitterkonstanten [Å], Dichte [g/cm^3] und Schmelzpunkt [°C] von Verbindungen mit Melilith-Struktur; Raumgruppe $\text{P}\bar{4}2_1\text{m}-\text{D}_{2d}^3$

Zusammensetzung	<i>a</i>	<i>c</i>	$D_{\text{Rö.}}$	$D_{\text{pykn.}}$	Schmp.
2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (Gehlenit) ¹	7,69 ₂	5,07 ₁	3,06	3,03	1595
2 CaO · Ga ₂ O ₃ · SiO ₂	7,79 ₆	5,13 ₃	3,86	3,83	1485
2 CaO · Al ₂ O ₃ · GeO ₂	7,76 ₃	5,11 ₅	3,43	3,39	1565
2 CaO · (Al _{0,8} Ga _{0,2}) ₂ O ₃ · GeO ₂	7,78 ₃	5,12 ₇	3,60	3,56	1545
2 CaO · (Al _{0,5} Ga _{0,5}) ₂ O ₃ · GeO ₂	7,81 ₅	5,14 ₃	3,82	3,75	1515
2 CaO · (Al _{0,2} Ga _{0,8}) ₂ O ₃ · GeO ₂	7,85 ₁	5,16 ₉	4,02	3,99	1495
2 CaO · Ga ₂ O ₃ · GeO ₂	7,87 ₃	5,18 ₄	4,18	4,12	1475

An Hand von Pulveraufnahmen wird nachgewiesen, daß die beiden Germaniumverbindungen, $\text{Ca}_2\text{Al}[(\text{AlGe})\text{O}_7]$ und $\text{Ca}_2\text{Ga}[(\text{GaGe})\text{O}_7]$, eine lückenlose Mischkristallreihe bilden. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, nehmen mit steigender Substitution des Aluminiums durch Gallium die Gitterparameter der aus Schmelzen hergestellten Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x[(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ge})\text{O}_7]$ bei konstantem *c/a*-Verhältnis linear zu. In gleicher Richtung steigt auch die Dichte an, während der Schmelzpunkt mit wachsendem Ga-Gehalt linear sinkt.

Die vom kristallchemischen Standpunkt wichtige Frage nach der Verteilung der Atome mit tetraedrischer Sauerstoffkoordination auf den Punktlagen 2 (a) und 4 (e) der Gehlenit-Zelle (Raumgruppe $\text{P}\bar{4}2_1\text{m}-\text{D}_{2d}^3$) konnte für die Verbindung 2 CaO · Al₂O₃ · GeO₂ auf Grund des stark unterschiedlichen Streuvermögens der Al- und Ge-Atome an Hand einer

Intensitätsrechnung geklärt werden. Für die Berechnung wurden die Atomparameter der Verbindung $2 \text{CaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ herangezogen. Da die Zählrohr-Diffraktometer-Aufnahmen wegen der ausgeprägten Spaltbarkeit nach (001) starke Orientierungseffekte aufweisen, wurden die Intensitäten aus Pulveraufnahmen ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) unter Verwendung eines Mikrodensitometers (Modell II, Enraf-Nonius, Delft) ermittelt.

Eine befriedigende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten wird erreicht, wenn man in Analogie zum Gehlenit und Gallium-Gehlenit¹ die Positionen 2 (a) mit Aluminium-Atomen und 4 (e) statistisch mit Aluminium- und Germanium-

Tabelle 2. Intensitätsrechnung für eine Pulveraufnahme von $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlGeO}_7]$ ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung)

(hkl)	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{berechnet}}$	
		$\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlGeO}_7]$ 2 (a): Al 4 (e): Al, Ge (statistische Verteilung)	$\text{Ca}_2\text{Ge}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ 2 (a): Ge 4 (e): Al
(110)	79	82	101
(001)	130	124	230
(101)	29	18	10
(200)	13	11	71
(111)	90	59	630
(210)	104	108	16
(201)	101	89	676
(211)	1000	1000	1000
(220)	55	34	203
(002)	74	44	87
(310)	} 247	164	427
(102)		55	57
(221)		54	240
(112)	} 89	35	37
(301)		42	106
(311)		29	107
(320)	0	10	1
(202)	14	12	11
(212)	14	12	110
(321)	32	42	30
(400)	90	113	41
(410)	} 22	15	49
(222)		16	108
(330)		90	36
(302)	0	9	3
(401)	0	2	64
(312)	} 308	231	556
(411)		73	91

Atomen im Verhältnis 1 : 1 besetzt (Tab. 2). Der strukturelle Aufbau des Germanium-Gehlenits kann daher durch eine analoge Formel $\text{Ca}_2^{[8]}\text{Al}^{[4]}[(\text{AlGe})^{[4]}\text{O}_7]$ zum Ausdruck gebracht werden.

Beobachtete und berechnete Intensitäten weichen jedoch deutlich voneinander ab, falls man nach dem ursprünglichen Strukturvorschlag für den Gehlenit³ die Ge-Atome in 2 (a) und die Al-Atome geordnet in 4 (e) einsetzt, wobei letztere $[\text{Al}_2\text{O}_7]$ -Doppeltetraeder bilden würden, entsprechend einer Formulierung als $\text{Ca}_2^{[8]}\text{Ge}^{[4]}[\text{Al}_2^{[4]}\text{O}_7]$.

Das verwendete Mikrodensitometer konnte aus Förderungsmitteln der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien angeschafft werden, wofür wir bestens danken.

Literatur

¹ *P. Korczak* und *F. Raaz*, Anzeig. Österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., **1967**, Nr. 13, 383.

² *H. Mayer*, Diplomarbeit, Technische Hochschule Wien 1967. Versuche anderer Autoren waren ohne Erfolg; vgl. etwa *C. Brisi* und *F. Abbattista*, Ann. Chim. [Rom] **50**, 1786 (1960); *O. H. J. Christie*, Norsk Geol. Tidsskr. **42**, 1 (1962).

³ *F. Raaz*, Sitz.-Ber. Österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., **139**, 645 (1930).