

## Die Kristallstruktur der Verbindung $\text{Cd}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$

Von

Edmund Plattner und Horst Völlenklee

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturechemie,  
Technische Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

*(Eingegangen am 28. September 1976)*

### *The Crystal Structure of the Compound $\text{Cd}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$*

The crystal structure of  $\text{Cd}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$  has been determined by means of three-dimensional single-crystal data. A final  $R$ -value of 6.3% was obtained by least squares refinement based on 230 observed reflexions. The tetragonal unit cell ( $P\bar{4}b2-D_{72d}$ ) with the lattice parameters  $a = 11.31$  and  $c = 4.63 \text{ \AA}$  contains two formula units  $\text{Cd}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ . The compound is built up by  $[\text{GeO}_4]$ -tetrahedra and  $[\text{GeO}_6]$ -octahedra forming a three-dimensional framework with the Cd atoms located in the cavities. The average interatomic distances are found to be: Ge—O = 1.74 (tetrahedra), 1.89 (octahedra) and Cd—O = 2.36  $\text{Å}$ .

Im Rahmen von kristallchemischen Untersuchungen an den wasserfreien Erdalkalitetragermanaten  $\text{CaGe}_4\text{O}_9$  ( $t$ ),  $\text{SrGe}_4\text{O}_9$  und  $\text{BaGe}_4\text{O}_9$  wurden enge strukturelle Beziehungen zu dem Mineral Benitoit,  $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ , einem Cyclosilicat, festgestellt<sup>1</sup>. Die Strukturaufklärung der Verbindung  $\text{Cd}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ <sup>2</sup>, die bisher in der Literatur<sup>1, 3</sup> als „ $\text{CdGe}_4\text{O}_9$ “ beschrieben wurde, ist unter dem Gesichtspunkt einer möglichen Strukturverwandtschaft mit diesen Germanaten von besonderem Interesse.

### Experimenteller Teil

Als Ausgangssubstanzen zur Herstellung der Verbindung  $\text{Cd}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$  dienten  $\text{CdCO}_3$  (reinst, Merck) und  $\text{GeO}_2$  (99,999%, Quarzform, Loba-Chemie), die im molaren Verhältnis 1 : 4 bei 1000 °C durch Festkörperreaktion die gewünschte Verbindung liefern. Einkristalle konnten aus einem bei 1200 °C erschmolzenen und bei 800 °C getemperten Ansatz, der zusätzlich etwas  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (reinst, Merck) enthielt, gewonnen werden. Ein Kristall mit den Abmessungen  $0,05 \times 0,05 \times 0,18 \text{ mm}$  wurde für die Aufnahmen

isoliert und auf einer Präzessions-Kamera um [001] justiert. Die Auswertung der Aufnahmen ergab folgende Gitterparameter für die tetragonale Elementarzelle:

$$a = 11,31 \text{ und } c = 4,63 \text{ \AA}.$$

Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten  $\text{Cd}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$  ( $\rho_{\text{pykn}} = 5,60$  und  $\rho_{\text{rö}} = 5,54 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

Zur Messung der Intensitäten wurden integrierte *Weissenberg*-Aufnahmen der nullten bis 4. Schichtlinie (CuK $\alpha$ -Strahlung, [001]-Achse) angefertigt. Die einzige gefundene Auslöschung,  $0kl$  nur mit  $k = 2n$ , ist mit der beobachteten *Laue*-Symmetrie  $4/mmm$  für die Raumgruppen  $P\bar{4}b2$ ,  $P4bm$  und  $P4/mbm$  charakteristisch. Insgesamt konnten 230 unabhängige Reflexe der asymmetrischen Einheit des reziproken Gitters erfaßt werden; das sind 72% der in diesem Bereich möglichen Reflexe. Die photometrisch bestimmten Intensitätswerte der Reflexe wurden nach einer für den verwendeten Röntgenfilm ermittelten Schwärzungskurve umgerechnet und mit *Lorentz*- und *Polarisations*- sowie *Absorptionsfaktoren* für zylindrische Kristalle korrigiert. Zur Charakterisierung der Verbindung  $\text{Cd}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$  ist in Tab. 1 die Auswertung eines Debyeogramms wiedergegeben.

### Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur

Ausgangspunkt der strukturellen Überlegungen zur Erstellung eines Strukturmodells waren die von *Wittmann*<sup>1</sup> auf Grund von kristallchemischen Untersuchungen festgestellten strukturellen Beziehungen zwischen den Erdalkalitetragermanaten  $\text{CaGe}_4\text{O}_9$  (*t*),  $\text{SrGe}_4\text{O}_9$  und  $\text{BaGe}_4\text{O}_9$  und dem Mineral *Benitoit*,  $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ .

Danach weisen die im *Benitoit* in Symmetrieebenen mit  $z = 1/4$  und  $3/4$  liegenden  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ -Baugruppen eine Verdrehung von etwa  $35^\circ$  gegeneinander auf, die in den Erdalkalitetragermanaten aufgehoben ist und die Halbierung der *c*-Achse zur Folge hat. Zugleich führt die niedrigere Eigensymmetrie der  $[\text{Ge}_3\text{O}_9]$ -Ringe in den Erdalkalitetragermanaten zu einer Vergrößerung der Zelle in der *a*-Richtung. Im *Benitoit* verläuft die Verknüpfung der  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ -Ringe über die oktaedrisch koordinierten Ti-Atome; in den Erdalkalitetragermanaten werden die analogen  $[\text{Ge}_3\text{O}_9]$ -Baugruppen über die Ecken von  $[\text{GeO}_6]$ -Oktaedern verbunden. Die dabei auftretende eindimensionale unendliche Verknüpfung von isolierten  $[\text{GeO}_6]$ -Oktaedern über jeweils drei  $[\text{GeO}_4]$ -Tetraeder besitzt eine charakteristische Periodizität von etwa  $4,7 \text{ \AA}$ , die mit dem Wert der *c*-Achse von  $\text{Cd}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$  auffallend gut übereinstimmt ( $4,63 \text{ \AA}$ ).

Es wurden daher Strukturmodelle mit der genannten Gruppierung erstellt, von denen das richtige Modell in der Raumgruppe  $P\bar{4}b2$  mit rein geometrisch abgeleiteten Parametern bereits einen *R*-Wert von 20% erreichte.

Eine dreidimensionale *Fourier*-Synthese führte zu einer genaueren Lokalisierung der einzelnen Atomlagen und die anschließende Rechnung

mit den neuen Strukturfaktoren zu einem verbesserten  $R$ -Wert von 12,5%. Die Verfeinerung der Struktur mit Hilfe der Methode der klein-

Tabelle 1. *Auswertung einer Pulveraufnahme von Cd<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub> bis  $\sin^2 \Theta = 0,214$  (CuK $\alpha$ -Strahlung)*

$hkl$	$\sin^2 \Theta \cdot 10^3$ ber.	$\sin^2 \Theta \cdot 10^3$ beob.	Int. ber.	Int. beob.
110	9,3	9,3	26	mst
200	18,6	18,8	3	s
210	23,2	23,3	2	ss
111	37,0	37,1	26	mst
201	46,3	46,4	26	mst
211	51,0	51,0	13	m
320	60,4	60,6	3	s
221	64,9	65,2	4	s
311	74,2	74,2	100	sst
400	74,3		7	
410	79,0	79,3	25	mst
330	83,6	83,9	21	mst
321	88,1	88,4	21	mst
420	92,9	93,1	3	s
401	102,1	102,3	17	m
411	106,7	106,8	4	s
002	110,9	110,9	12	m
331	111,3		5	
421	120,6	120,9	5	ms
431	143,9	144,2	2	ss
511	148,5	148,7	2	ms
440	148,7		3	
521	162,5	162,8	5	ms
600	167,3	167,7	5	ms
441	176,4	177,0	2	ss
402	185,2	185,2	6	ms
412	189,9	189,9	15	m
332	194,5	194,8	19	mst
601	195,0		3	
422	203,8	204,0	5	ms
630	209,1	209,6	4	s
621	213,6	214,0	15	m

sten Quadrate unter Verwendung des Gewichtsschemas nach *Hughes*<sup>4</sup> und Berücksichtigung isotroper Temperaturkoeffizienten für jede Atomlage reduzierte den  $R$ -Wert auf 6,3%.

Tab. 2 enthält die Atomparameter und die Temperaturkoeffizienten für Cd<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub>. Tab. 3 gibt die beobachteten und die berechneten Strukturamplituden wieder.

## Diskussion der Kristallstruktur

Die Verbindung  $\text{Cd}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$  stellt ein Gerüstgermanat dar, das aus  $[\text{GeO}_4]$ -Tetraedern und  $[\text{GeO}_6]$ -Oktaedern aufgebaut ist und als

Tabelle 2. *Atomparameter und Temperaturkoeffizienten für  $\text{Cd}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ ; Werte in Klammern geben die Standardabweichungen der letzten Stellen an (Raumgruppe  $\text{P}\bar{4}\text{b}2-\text{D}_{2d}^7$ )*

Atom	Punktlage	$x$	$y$	$z$	$B$
Cd	4 (g)	0,1624 (4)	0,6624 (4)	0	1,7 (1)
Ge (1)	2 (d)	0	0,5	0,5	0,9 (1)
Ge (2)	4 (g)	0,3645 (4)	0,8645 (4)	0	0,6 (1)
Ge (3)	8 (i)	0,0707 (2)	0,1856 (2)	0,5100 (16)	0,6 (1)
O (1)	8 (i)	0,003 (2)	0,383 (2)	0,744 (6)	1,1 (3)
O (2)	8 (i)	0,034 (2)	0,277 (2)	0,288 (5)	0,8 (4)
O (3)	8 (i)	0,174 (2)	0,229 (2)	0,769 (5)	0,8 (3)
O (4)	8 (i)	0,138 (2)	0,062 (2)	0,343 (6)	0,7 (3)

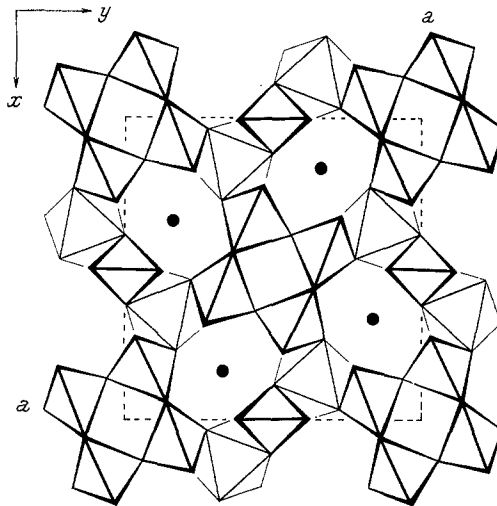


Abb. 1. Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Cd}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$  als Polyedergerüst mit eingezeichneten Cd-Atomlagen

$\text{Cd}_2[\text{Ge}_2^{[6]}(\text{Ge}_4^{[4]}\text{O}_{12})(\text{Ge}^{[4]}\text{O}_4)]$  formuliert werden kann. Die von sechs Sauerstoffatomen koordinierten Cd-Atome besetzen Lücken des Gerüsts (Abb. 1).

Aus dem dreidimensionalen  $[\text{Ge}_7\text{O}_{16}]$ -Bauverband kann in Richtung  $[001]$  ein kettenförmiges Strukturelement abgeleitet werden, das durch Wiederholung von einem  $[\text{GeO}_6]$ -Oktaeder und drei  $[\text{GeO}_4]$ -Tetraedern

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für  $Cd_2Ge_7O_{16}$ 

	$F_o$	$F_c$	$hkl$	$F_o$	$F_c$	$hkl$	$F_o$	$F_c$	$hkl$	$F_o$	$F_c$	$hkl$	$F_o$	$F_c$	$hkl$	$F_o$	$F_c$
2 0 0	32	42	13 4 0	39	46	10 2 1	38	33	1 1 2	33	35	7 7 2	54	59	6 5 3	78	73
4 0 0	130	142	5 5 0	133	132	13 2 1	104	109	4 1 2	186	185	8 7 2	69	68	7 5 3	78	79
6 0 0	192	200	7 5 0	79	76	3 3 1	97	106	6 1 2	42	35	9 7 2	47	47	8 5 3	33	30
8 0 0	60	56	8 5 0	47	52	4 3 1	64	57	7 1 2	160	157	10 7 2	31	31	9 5 3	58	65
10 0 0	53	50	11 5 0	54	58	6 3 1	43	42	8 1 2	104	94	11 7 2	26	22	10 5 3	110	116
12 0 0	87	76	13 5 0	31	39	7 3 1	95	93	10 1 2	48	46	8 8 2	150	159	11 5 3	26	17
14 0 0	51	61	7 6 0	55	51	9 3 1	88	82	11 1 2	55	54	9 8 2	36	39	6 6 3	118	122
2 1 0	49	28	8 6 0	51	47	10 3 1	47	43	12 1 2	80	81	9 9 2	23	23	8 6 3	44	44
4 1 0	184	207	9 6 0	44	40	13 3 1	104	105	13 1 2	52	61	10 9 2	42	44	9 6 3	54	53
6 1 0	39	34	10 6 0	69	69	4 4 1	77	84	3 2 2	47	40	2 0 3	77	80	10 6 3	32	31
7 1 0	198	190	11 6 0	40	41	5 4 1	102	106	4 2 2	123	114	4 0 3	167	167	7 7 3	86	91
8 1 0	47	51	12 6 0	64	64	6 4 1	116	133	5 2 2	98	86	6 0 3	99	95	8 7 3	35	26
9 1 0	83	77	7 7 0	101	110	8 4 1	103	99	6 2 2	98	88	8 0 3	121	114	10 7 3	52	55
10 1 0	47	51	6 7 0	91	92	9 4 1	112	105	10 2 2	76	76	10 0 3	119	121	8 8 3	67	71
11 1 0	54	49	11 7 0	45	41	10 4 1	43	39	11 2 2	100	99	12 0 3	38	40	4 0 4	78	68
12 1 0	54	56	8 8 0	165	173	13 4 1	31	31	13 2 2	35	35	1 1 3	59	65	6 0 4	126	112
13 1 0	60	62	11 8 0	42	38	5 5 1	97	92	3 3 2	272	300	2 1 3	52	60	1 1 4	64	60
14 1 0	51	48	9 9 0	70	65	6 5 1	117	108	4 3 2	63	58	3 1 3	175	183	2 1 4	34	35
2 2 0	31	23	10 9 0	67	65	7 5 1	96	96	5 3 2	31	32	4 1 3	70	65	4 1 4	124	123
3 2 0	65	63	2 0 1	134	153	9 5 1	78	77	6 3 2	91	85	6 1 3	63	57	7 1 4	126	118
4 2 0	75	77	4 0 1	183	192	10 5 1	135	141	7 3 2	118	117	9 1 3	87	85	8 1 4	41	34
6 2 0	72	63	6 0 1	113	123	12 5 1	38	40	9 3 2	50	47	10 1 3	100	99	9 1 4	40	43
7 2 0	37	43	8 0 1	154	144	13 5 1	45	48	10 3 2	80	77	12 1 3	33	38	10 1 4	33	29
8 2 0	74	73	10 0 1	142	137	6 6 1	158	163	11 3 2	61	61	2 2 3	52	52	3 2 4	51	42
9 2 0	42	38	12 0 1	40	47	8 6 1	38	40	12 3 2	39	42	3 2 3	126	118	4 2 4	65	58
10 2 0	111	105	1 1 1	128	137	9 6 1	55	52	4 4 2	175	173	4 2 3	45	37	5 2 4	51	45
11 2 0	114	113	2 1 1	66	81	10 6 1	49	42	6 4 2	53	54	5 2 3	80	85	6 2 4	48	40
13 2 0	46	44	3 1 1	251	276	11 6 1	46	51	7 4 2	116	121	6 2 3	136	134	8 2 4	43	39
3 3 0	239	270	4 1 1	89	69	7 7 1	81	88	9 4 2	81	84	7 2 3	111	107	10 2 4	63	70
4 3 0	37	36	5 1 1	52	50	8 7 1	44	44	10 4 2	81	80	9 2 3	41	40	3 3 4	144	142
5 3 0	49	48	9 1 1	124	119	10 7 1	63	64	11 4 2	81	80	10 2 3	37	34	4 3 4	47	38
6 3 0	145	137	6 1 1	50	46	11 7 1	46	51	12 4 2	31	32	3 3 3	88	91	6 3 4	69	65
7 3 0	196	200	10 1 1	117	111	12 7 1	54	59	5 5 2	169	164	4 3 3	65	64	7 3 4	105	101
9 3 0	74	80	12 1 1	50	49	8 8 1	76	74	7 5 2	73	73	7 3 3	85	78	9 3 4	53	52
10 3 0	121	119	14 1 1	70	67	11 8 1	46	47	8 5 2	49	45	9 3 3	45	42	10 3 4	59	67
12 3 0	69	65	2 2 1	74	75	9 9 1	60	60	10 5 2	37	31	10 3 3	31	30	4 4 4	95	92
4 4 0	140	151	3 2 1	146	138	10 9 1	40	32	11 5 2	75	81	4 4 3	62	55	7 4 4	85	85
5 4 0	41	47	4 2 1	87	78	2 0 2	45	50	6 6 2	54	56	5 4 3	64	59	8 4 4	64	72
6 4 0	57	58	5 2 1	82	95	4 0 2	160	163	7 6 2	36	29	6 4 3	91	89	5 5 4	84	88
7 4 0	136	144	6 2 1	135	197	6 0 2	148	155	8 6 2	56	58	8 4 3	68	66	7 5 4	49	48
9 4 0	128	126	7 2 1	155	157	8 0 2	85	81	9 6 2	53	50	9 4 3	80	77	7 6 4	37	36
10 4 0	82	86	8 2 1	41	35	10 0 2	44	38	10 6 2	70	67	10 4 3	42	39	8 6 4	36	45
11 4 0	92	89	9 2 1	67	64	12 0 2	81	77	12 6 2	67	69	5 5 3	84	78	7 7 4	43	51

entsteht und die Formel  $[\text{Ge}^{61}(\text{Ge}^{41}\text{O}_4)_3]$  aufweist. Die Verknüpfung von zwei derartigen kettenförmigen Strukturelementen über ein gemeinsames  $[\text{GeO}_4]$ -Tetraeder pro Periode führt zu einem umfassenderen

Tabelle 4. *Interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in Grad) für  $\text{Cd}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ ; die Standardabweichung für die Abstände beträgt 0,02 Å, für die Winkel etwa 0,9°*

[Ge (1)—O <sub>4</sub> ]-Tetraeder					
Ge (1)—O (1)	1,74	(4 ×)	O (1)—Ge (1)—O (1)	117,0	(2 ×)
				112,7	(2 ×)
				99,2	(2 ×)
[Ge (2)—O <sub>6</sub> ]-Oktaeder					
Ge (2)—O (1)	1,92	(2 ×)	O (1)—Ge (2)—O (1)	102,4	
—O (2)	1,85	(2 ×)	—O (2)	85,9	(2 ×)
—O (3)	1,92	(2 ×)	—O (2)	89,7	(2 ×)
			—O (3)	85,4	(2 ×)
Mittelwert	1,89		—O (3)	172,2	(2 ×)
			O (2)—Ge (2)—O (2)	173,0	
			—O (3)	91,9	(2 ×)
			—O (3)	93,2	(2 ×)
			O (3)—Ge (2)—O (3)	86,9	
[Ge (3)—O <sub>4</sub> ]-Tetraeder					
Ge (3)—O (2)	1,72		O (2)—Ge (3)—O (3)	121,0	
—O (3)	1,75		—O (4)	104,4	
—O (4)	1,77		—O (4)	106,2	
—O (4)	1,73		O (3)—Ge (3)—O (4)	103,5	
Mittelwert	1,74		—O (4)	113,5	
			O (4)—Ge (3)—O (4)	107,1	
[CdO <sub>6</sub> ]-Polyeder					
Cd—O (1)	2,28	(2 ×)	O (1)—Cd—O (1)	84,3	
—O (2)	2,55	(2 ×)	—O (2)	63,8	(2 ×)
—O (3)	2,26	(2 ×)	—O (2)	79,0	(2 ×)
			—O (3)	120,0	(2 ×)
Mittelwert	2,36		—O (3)	134,7	(2 ×)
			O (2)—Cd—O (2)	129,5	
			—O (3)	82,8	(2 ×)
			—O (3)	144,8	(2 ×)
			O (3)—Cd—O (3)	71,4	

Bauverband einer Art Doppelkette, die durch die vierzähligen Drehinversionsachsen wiederholt wird und unter Ausbildung von  $[\text{Ge}_4^{41}\text{O}_{12}]$ -Ringen ein dreidimensionales Netzwerk bildet.

Die Beschreibung der Kristallstruktur der Verbindung  $\text{Cd}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$  mit diesem kettenförmigen Strukturelement ermöglicht den einfachen Nachweis der strukturellen Beziehungen zu den Erdalkalitetragern und dem Benitoit.

In den Erdalkalitetragermanaten wird das kettenförmige Strukturelement  $[\text{Ge}^{[6]}(\text{Ge}^{[4]}\text{O}_4)_3]$  mit der Eigensymmetrie 32 direkt unter Ausbildung von tetraedrischen  $[\text{Ge}_3^{[4]}\text{O}_9]$ -Ringern vernetzt. Der Benitoit hingegen ist aus  $[\text{Ti}^{[6]}(\text{Si}^{[4]}\text{O}_4)_3]$ -Bauelementen mit der doppelten Periodizität (9,71 Å) und der Eigensymmetrie  $\bar{6}$  aufgebaut.

Die berechneten interatomaren Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Die Mittelwerte der Bindungslängen (Tab. 4) stimmen mit den aus anderen Strukturen bekannten Werten gut überein, z. B.  $\text{Ge}^{[6]}-\text{O} = 1,887^5$ ,  $\text{Ge}^{[4]}-\text{O} = 1,746^5$  und  $\text{Cd}-\text{O} = 2,346^6$ .

Die Rechenarbeiten wurden am EDV-Zentrum der Technischen Universität Wien durchgeführt, wofür wir bestens danken.

Der Oesterreichischen Nationalbank und der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien sind wir für die finanzielle Unterstützung bei der Anschaffung wissenschaftlicher Geräte zu Dank verpflichtet.

### Literatur

- <sup>1</sup> A. Wittmann, Fortschr. Miner. **43**, 230 (1966).
- <sup>2</sup> E. Plattner, Dissertation, Technische Hochschule Wien, 1974.
- <sup>3</sup> H. Lange, Techn.-wiss. Abh. Osram Ges. **8**, 33 (1963).
- <sup>4</sup> International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 2. Birmingham: The Kynoch Press. 1962.
- <sup>5</sup> H. Völlenkne, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **102**, 361 (1971).
- <sup>6</sup> International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 3. Birmingham: The Kynoch Press. 1962.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. E. Plattner*  
*Institut für Mineralogie,*  
*Kristallographie und Strukturchemie*  
*Technische Universität Wien*  
*Getreidemarkt 9*  
*A-1060 Wien*  
*Österreich*