

Die Kristallstruktur des Hexakaliumdigermanats, $K_6Ge_2O_7$

Erich Halwax* und Horst Völlenk

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Received 5 September 1985. Accepted 29 October 1985)

The Crystal Structure of Hexapotassium Digermanate, $K_6Ge_2O_7$

The title compound is monoclinic, space group Pc (No. 7), $a = 6.549(1)$, $b = 9.094(1)$, $c = 11.426(2)$ Å, $\beta = 126.78(1)^\circ$ and $Z = 2$. Its crystal structure has been refined from 1323 single crystal X-ray reflections to $R = 0.131$. The structure of $K_6Ge_2O_7$ is very similar to that of $K_6Co_2O_7$ and $K_6Si_2O_7$ both of which have been reported to be centrosymmetric, space group $P2_1/c$. While the angle at the bridging oxygen atom is 180° in the latter compounds, it is 157° in $K_6Ge_2O_7$.

(Keywords: Crystal structure; Digermanate; Germanate; Potassium germanate)

Einleitung

Die Phase $K_6Ge_2O_7$ wurde seinerzeit auf Grund von Einkristallaufnahmen [1] dem Strukturtyp des analogen Cobaltats, $K_6Co_2O_7$ [2, 3], zugeordnet. Nach einer neueren Untersuchung gehört auch das Silicat, $K_6Si_2O_7$, demselben Strukturtyp an [4]. Die Doppeltetraedergruppen $[Co_2O_7]$ bzw. $[Si_2O_7]$ weisen entsprechend ihrer Eigensymmetrie $\bar{1}$ (Raumgruppentyp $P2_1/c$) einen Winkel von 180° am Brückensauerstoff auf. Während die Existenz linearer SiOSi-Gruppen [5] auf Grund zahlreicher zuverlässig belegter Kristallstrukturen heute als gesichert gilt [6], ist aus der Kristallchemie des Germaniums bislang nur eine einzige Verbindung mit gestreckten $[Ge_2O_7]$ -Gruppen bekannt, das Orthophosphat $Ge_5O[PO_4]_6$ [7].

Mit der vorliegenden Strukturuntersuchung an $K_6Ge_2O_7$ sollte vor allem die Frage des GeOGe-Winkels geklärt werden.

Experimentelles

$K_6Ge_2O_7$ wurde aus K_2GeO_3 und KOH (p.A., Fa. Merck) dargestellt, wobei die Synthese des Kaliummetagermanats aus GeO_2 (Quarzform, 99.999%, Fa. Fluka) und K_2CO_3 (p.A., Fa. Merck) erfolgte [8]. Ein feingepulvertes Gemenge

aus K_2GeO_3 und KOH in molaren Anteilen von 1 : 2 wurde im Thoriumdioxid-Tiegel (Fa. Micropure, Driebergen, Niederlande) bei $450^\circ C$ zur Reaktion gebracht (Haltezeit 10 min), bis $940^\circ C$ aufgeheizt und bei $750^\circ C$ während 15 Stunden getempert. Wegen des hygroskopischen Charakters der Ausgangsstoffe und von $K_6Ge_2O_7$ mußten die präparativen Arbeiten in einer glove-box unter trockenem Stickstoff durchgeführt werden. Für die Einkristalluntersuchungen wurde ein Kristall in einer Kapillare aus *Lindemann*-Glas eingeschlossen; er hatte die Form eines dünnen rautenförmigen Plättchens mit den Abmessungen $0.13 \times 0.13 \times 0.03$ mm.

Tabelle 1. Kristalldaten für $K_6Ge_2O_7$

| | |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| Raumgruppentyp | Pc (Nr. 7) |
| Kristallabmessungen [mm] | $0.13 \times 0.13 \times 0.03$ |
| a [Å] | 6.549 (1) ^a |
| b | 9.094 (1) |
| c | 11.426 (2) |
| β [°] | 126.78 (1) |
| V [Å ³] | 545.0 (2) |
| Z ; D_x [g cm ⁻³] | 2; 2.997 |
| Vierkreisdiffraktometer | Philips PW 1 100 (MoK α) |
| ω -Bereich [°] | 2–28 ($\omega/2\theta$ -scans) |
| insgesamt gemessene Reflexe | 1 520 |
| davon systematisch ausgelöscht | 82 |
| symmetrieunabhängige Reflexe | 1 324 |
| davon mit $F_0 \geq 6\sigma(F_0)$ | 678 |

^a Verfeinert mit dem Programm PARAM aus X-ray 76 [9]. Zum Vergleich die von *Schartau* und *Hoppe* [1] angegebenen Gitterparameter: $a = 6.53$, $b = 9.11$, $c = 11.42$ Å, $\beta = 126.6^\circ$.

Die Meßbedingungen der Datenkollektion auf dem Vierkreisdiffraktometer sowie die ermittelten Gitterparameter sind aus Tab. 1 zu entnehmen. Die angeführte Elementarzelle ist nicht reduziert: es wurde die von *Schartau* und *Hoppe* [1] vorgeschlagene Aufstellung $P2_1/c$ übernommen, zumal auch das analoge Cobaltat im selben Raumgruppentyp beschrieben worden ist [3]. Die reduzierte Basis (Typ II [10]) erhielt man durch Transformation nach $P2_1/n$ ($c' = 9.156$ Å, $\beta' = 91.83^\circ$).

Der Kristall zersetzte sich im Lauf der Messung beträchtlich und besaß am Ende der Messung nur mehr 66% seines anfänglichen Streuvermögens. Zum Ausgleich dieses Verlustes wurden die Meßwerte mit dem Intensitätsverlauf von drei halbstündlich gemessenen Referenzreflexen korrigiert. Reflexe $h0l$ mit $l \neq 2n$ und $0k0$ mit $k \neq 2n$ konnten nicht beobachtet werden, was den systematischen Auslöschungen des Raumgruppentyps $P2_1/c$ entspricht.

Die Auswertung einer *Guinier*-Aufnahme von $K_6Ge_2O_7$ ergab Gitterparameter, die mit jenen aus der Einkristalluntersuchung (Tab. 1) gut übereinstimmen: $a = 6.554$ (2), $b = 9.098$ (3), $c = 11.432$ (4) Å, $\beta = 126.77$ (2)°.

Verfeinerung der Struktur

Die Kristallstruktur der Verbindung $K_6Ge_2O_7$ wurde ausgehend von den Atomparametern für $K_6Co_2O_7$ [3] in der Raumgruppe $P2_1/c$ unter Verwendung von 678 Reflexen mit $F_0 \geq 6\sigma(F_0)$ bis $R = 0.086$ verfeinert. Der relativ hohe isotrope Temperaturkoeffizient für den Brückensauerstoff, der mehr als doppelt so hoch war wie für die terminalen Sauerstoffatome, sowie ein aufgespaltener Peak am Ort der maximalen Elektronendichte (Abb. 1) zwangen jedoch zu einer

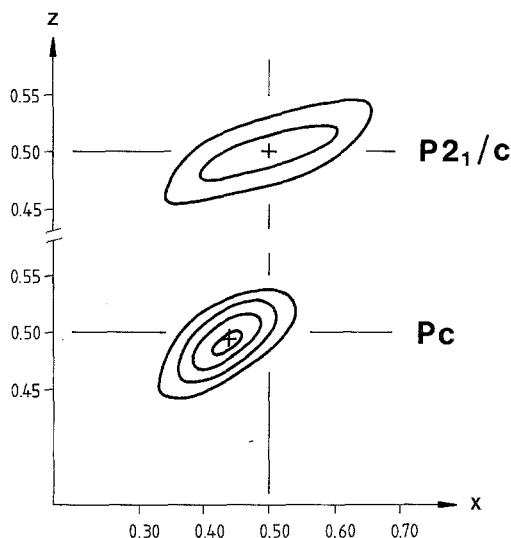


Abb. 1. Elektronendichte am Ort des Brückensauerstoffs O(4) in der Struktur von $K_6Ge_2O_7$, berechnet für die beiden Raumgruppen $P2_1/c$ und Pc . Die Sauerstoffposition aus der jeweiligen least squares-Verfeinerung ist mit „+“ markiert

Erniedrigung der Raumgruppensymmetrie. Da die beobachteten Auslöschungsbedingungen keine Entscheidung zwischen den nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen $P2_1$ und Pc zulassen, wurde die weitere Verfeinerung in beiden Raumgruppen und mit allen Reflexen gerechnet. Der kleinere R -Wert spricht deutlich für das in der Raumgruppe Pc verfeinerte Modell (Maxima der Differenzelektronendichte $4.2 e\text{\AA}^{-3}$, in der Nähe der beiden Ge-Atome). Auf Grund der relativ ungenauen experimentellen Daten ist jedoch eine endgültige Aussage über die korrekte Raumgruppe der Struktur nicht möglich. Bezüglich weiterer Einzelheiten zur Verfeinerung siehe Tab. 2.

Die Koeffizienten für die analytische Darstellung der Streukurven (neutrale Atome) wurden den International Tables for X-ray Crystallography [12] entnommen (keine Korrektur für anomale Dispersion).

Die Atomparameter der verfeinerten Struktur sind in Tab. 3 zusammengestellt, Tab. 4 enthält wichtige Abstände und Winkel.

Tabelle 2. Vergleich der Verfeinerungen der Struktur von $K_6Ge_2O_7$ in den Raumgruppen $P2_1/c$, $P2_1$ und Pc : full-matrix least squares (SHELX 76 [11]), alle Atome isotrop, Wichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F_0) + 0.005 F_0^2]$. In den Raumgruppen $P2_1$ und Pc wurden die U -Werte korrelierter Atome jeweils gemeinsam verfeinert

| Raumgruppentyp | $P2_1/c$ | $P2_1$ | Pc |
|--|----------|--------|----------------------------|
| In die Verfeinerung einbezogene Reflexe | 1 317 | 1 399 | 1 323 |
| Zahl der verfeinerten Parameter | 30 | 53 | 52 |
| Isotroper Temperaturkoeffizient [\AA^2] für den Brückensauerstoff | 0.082 | 0.031 | 0.032 |
| R | 0.144 | 0.138 | 0.131 (0.077) ^a |
| R_w | 0.136 | 0.129 | 0.125 (0.097) ^a |

^a Die in Klammern angeführten R -Werte wurden für 678 Reflexe mit $F_0 \geq 6\sigma(F_0)$ berechnet.

Tabelle 3. Atomparameter der Struktur von $K_6Ge_2O_7$. Raumgruppentyp: Pc (Nr. 7). Standardabweichungen der letzten Dezimalen in Klammern

| Atom | x | y | z | $U/\text{\AA}^2$ |
|-------|---------------------|-------------|---------------------|------------------|
| K(1) | 0.849 (2) | 0.0383 (9) | 0.7219 (10) | 0.0213 (8) |
| K(2) | 0.817 (2) | 0.3988 (12) | 0.4196 (12) | 0.0304 (9) |
| K(3) | 0.715 (2) | 0.2224 (9) | 0.9646 (9) | 0.0185 (8) |
| K(4) | 0.309 (2) | 0.2717 (9) | 0.0527 (9) | 0.0185 (8) |
| K(5) | 0.198 (2) | 0.0969 (12) | 0.5844 (12) | 0.0304 (9) |
| K(6) | 0.166 (2) | 0.4742 (9) | 0.2752 (10) | 0.0213 (8) |
| Ge(1) | 0.4212 ^a | 0.1134 (4) | 0.3710 ^a | 0.0117 (4) |
| Ge(2) | 0.5788 (6) | 0.3901 (4) | 0.6290 (3) | 0.0117 (4) |
| O(1) | 0.164 (5) | 0.163 (3) | 0.198 (3) | 0.023 (3) |
| O(2) | 0.701 (6) | 0.103 (3) | 0.389 (3) | 0.035 (4) |
| O(3) | 0.379 (5) | —0.033 (3) | 0.448 (3) | 0.018 (3) |
| O(4) | 0.441 (4) | 0.250 (3) | 0.495 (3) | 0.032 (5) |
| O(5) | 0.654 (5) | 0.548 (3) | 0.575 (3) | 0.018 (3) |
| O(6) | 0.335 (6) | 0.421 (3) | 0.644 (3) | 0.035 (4) |
| O(7) | 0.854 (5) | 0.324 (3) | 0.789 (3) | 0.023 (3) |

^a Der Koordinatenursprung wurde so gewählt, daß der Schwerpunkt der beiden Ge-Atome in $x = z = 0.5$ liegt.

Diskussion

Die Kristallstruktur der Verbindung $K_6Ge_2O_7$ ist aus isolierten Doppeltetraedergruppen $[Ge_2O_7]$ aufgebaut, die in zwei zueinander senkrechten Orientierungen vorliegen, und stimmt im wesentlichen mit der Struktur von $K_6Si_2O_7$ [4] und $K_6Co_2O_7$ [3] überein.

Eine Projektion der Struktur zeigt Abb. 2. Wichtigster Unterschied zur Struktur des Silicats ist die niedrigere Symmetrie: Pc statt $P2_1/c$. Für den Vergleich mit $K_6Co_2O_7$ und $K_6Ge_2O_7$ muß die für $K_6Si_2O_7$ gewählte

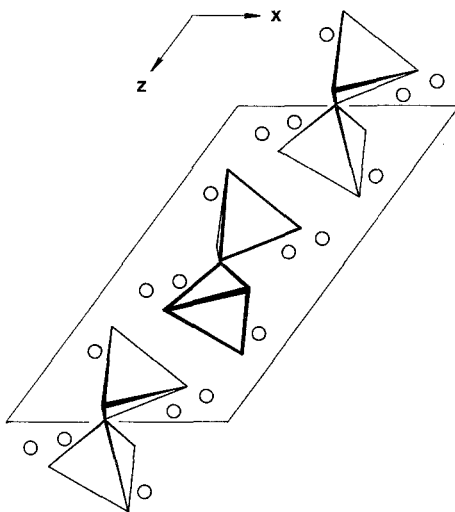


Abb. 2. Die Kristallstruktur der Verbindung $K_6Ge_2O_7$ in Projektion längs $[010]$

Basis in der Arbeit von *Jansen* [4] mit $-100/0-10/201$ transformiert werden (woraus eine Elementarzelle mit $a = 6.458$, $b = 8.887$, $c = 11.135 \text{ \AA}$ und $\beta = 126.8^\circ$ resultiert). Im Gegensatz zu $K_6Si_2O_7$ ist die Digruppe in $K_6Ge_2O_7$ entsprechend der niedrigeren Eigensymmetrie (1 statt $\bar{1}$) geknickt, wobei der $(GeOGe)$ -Winkel 157° beträgt.

Die Struktur zeigt eine ausgeprägte Pseudosymmetrie. Die Lage des Pseudozentrums ergibt sich durch Mitteln der Schwerpunkte der Paare korrelierter Atome (wobei die Fehler der Ortsparameter mit ihren reziproken Quadraten als Gewicht in die Mittelung eingehen) zu 0.5026 , 0.2523 , 0.5010 . Die Differenzen zwischen den azentrischen Koordinaten und den daraus berechneten zentrischen Koordinaten betragen maximal 0.162 \AA (Mittel 0.087 \AA); der Brückensauerstoff weist einen Abstand von 0.366 \AA vom Pseudosymmetriezentrum auf.

Tabelle 4. *Abstände* [\AA] *und Winkel* [$^\circ$] *in der Struktur von* $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$. Die Fehler der Abstände betragen ca. 0.03\AA , jene der Winkel ca. 1°

| <i>Symmetriecode:</i> | I | $1+x$ | $-y$ | $1/2+z$ |
|-----------------------|------|--------|-------|----------|
| | II | x | $-y$ | $1/2+z$ |
| | III | x | $1-y$ | $-1/2+z$ |
| | IV | $1+x$ | y | z |
| | V | $1+x$ | y | $1+z$ |
| | VI | x | $1-y$ | $1/2+z$ |
| | VII | x | $-y$ | $-1/2+z$ |
| | VIII | $-1+x$ | y | $-1+z$ |
| | IX | $-1+x$ | y | z |
| | X | $-1+x$ | $1-y$ | $-1/2+z$ |

Digruppe:

| | | | |
|------------------|------|-----------------|-----|
| Ge(1)—O(3) | 1.71 | O(3)—Ge(1)—O(1) | 117 |
| Ge(1)—O(1) | 1.72 | O(3)—Ge(1)—O(2) | 113 |
| Ge(1)—O(2) | 1.72 | O(3)—Ge(1)—O(4) | 95 |
| Ge(1)—O(4) | 1.83 | O(1)—Ge(1)—O(2) | 113 |
| | | O(1)—Ge(1)—O(4) | 106 |
| | | O(2)—Ge(1)—O(4) | 112 |
| Ge(2)—O(6) | 1.72 | O(6)—Ge(2)—O(7) | 113 |
| Ge(2)—O(7) | 1.74 | O(6)—Ge(2)—O(5) | 112 |
| Ge(2)—O(5) | 1.75 | O(6)—Ge(2)—O(4) | 100 |
| Ge(2)—O(4) | 1.77 | O(7)—Ge(2)—O(5) | 109 |
| | | O(7)—Ge(2)—O(4) | 110 |
| Ge(1)—O(4)—Ge(2) | 157 | O(5)—Ge(2)—O(4) | 113 |

Kalium-Sauerstoff-Abstände:

| | | | |
|-------------------------|--------|---------------------------|--------|
| K(1)—O(7) | 2.70 | K(2)—O(2) | 2.76 |
| K(1)—O(3) ^I | 2.82 | K(2)—O(6) ^{IV} | 2.78 |
| K(1)—O(3) | 2.86 | K(2)—O(5) | 2.90 |
| K(1)—O(1) ^I | 2.89 | K(2)—O(7) ^{III} | 3.01 |
| K(1)—O(2) ^{II} | 2.90 | K(2)—O(6) ^{III} | 3.27 |
| K(1)—O(4) | 3.05 | K(2)—O(4) | 3.34 |
| K(1)—O(2) | 3.37 | K(2)—O(5) ^{III} | 3.44 |
| Mittel | 2.94 | Mittel | 3.07 |
| alle übrigen | > 4.14 | alle übrigen | > 3.88 |
| K(3)—O(1) ^V | 2.58 | K(4)—O(1) | 2.56 |
| K(3)—O(5) ^{VI} | 2.59 | K(4)—O(3) ^{VII} | 2.65 |
| K(3)—O(3) ^{II} | 2.71 | K(4)—O(5) ^{III} | 2.68 |
| K(3)—O(7) | 2.81 | K(4)—O(7) ^{VIII} | 2.72 |
| K(3)—O(2) ^{II} | 3.07 | K(4)—O(6) ^{III} | 2.95 |
| Mittel | 2.75 | Mittel | 2.71 |
| alle übrigen | > 3.45 | alle übrigen | > 3.44 |
| K(5)—O(2) ^{IX} | 2.62 | K(6)—O(6) ^{III} | 2.53 |
| K(5)—O(3) | 2.73 | K(6)—O(5) ^X | 2.71 |
| K(5)—O(4) | 2.74 | K(6)—O(7) ^X | 2.82 |
| K(5)—O(1) ^{II} | 2.77 | K(6)—O(4) | 2.87 |
| K(5)—O(6) | 3.04 | K(6)—O(1) | 2.96 |
| Mittel | 2.78 | K(6)—O(5) | 3.05 |
| alle übrigen | > 3.53 | Mittel | 2.82 |
| | | alle übrigen | > 3.68 |

Kürzeste Kation—Kation-Kontakte:

| | |
|---------|------|
| Ge...Ge | 3.53 |
| K...K | 3.39 |
| Ge...K | 3.28 |

Einzelheiten der Geometrie der Digruppe entsprechen weitgehend der Erwartung. Die Ge—O-Bindungen zu den Brückensauerstoffatomen sind deutlich länger als jene zu den terminalen Sauerstoffatomen; ihre Mittelwerte sind mit 1.800 und 1.727 Å allerdings etwas kleiner als die entsprechenden Werte in anderen genau bestimmten Kristallstrukturen mit $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$ -Gruppen: 1.823 und 1.742 Å in $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ [13], 1.817 und 1.754 Å in $\beta\text{-Mn}_2\text{GeO}_4$ [14], 1.817 und 1.756 Å in $\text{Fe}_3\text{Ge}_2\text{O}_8$ [15]. Der Winkel am Brückensauerstoff ist mit 157° größer als in $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ (125.7°) [13], wobei die Winkel in den beiden Germanaten jeweils kleiner sind als jene in den analogen Silicaten: 180° in $\text{K}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ [4], 136.4° in $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ [16]. Bezüglich der Stellung der terminalen Sauerstoffatome nimmt die $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$ -Gruppe in $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ wie in der zentrosymmetrischen Anordnung erwartungsgemäß die gestaffelte Konformation ein.

Die Kaliumatome in $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ sind gegenüber Sauerstoff 5-, 6- und 7-fach koordiniert. Ähnlich wie bei den analogen Kaliumlagen in $\text{K}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ist die Abgrenzung ihrer Koordinationen allerdings nicht frei von Willkür (vgl. Tab. 4). Die K-Atome K(3), K(4) und K(5) sind 5-koordiniert, wobei der mittlere K—O-Abstand von 2.75 Å gut mit den Werten in anderen Strukturen wie K_2GeO_3 (2.76 Å) [8] und K_2SiO_3 (2.75 Å) [17] übereinstimmt. Für die sechs K—O-Abstände um K(6) ist das Abstandsmittel sowohl mit dem Wert für die entsprechende Kaliumlage in $\text{K}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (2.793 Å) als auch mit den Werten für die 6-koordinierten K-Atome in K_2GeO_3 (2.80 Å) [8] und K_2SiO_3 (2.83 Å) [17] vergleichbar. Der mittlere K—O-Abstand der 7-koordinierten K-Atome K(1) und K(2) liegt bei 3.01 Å; für die dem Atom K(2) entsprechende Kaliumlage in $\text{K}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ beträgt er 2.973 Å, für das 7-fach koordinierte K-Atom in $\text{K}_4\text{BaGe}_3\text{O}_9$ [18] 3.03 Å.

Die Sauerstoffatome sind gegenüber den Ge- und K-Atomen 6-fach koordiniert (1 Ge + 5 K, Brückensauerstoff: 2 Ge + 4 K), nur O(5) ist von sieben Kationen umgeben (1 Ge + 6 K). Die nach *Brown* und *Wu* [19] berechneten Valenzsummen liegen zwischen 1.74 für O(2) und 2.14 für O(1), der Mittelwert von 1.94 stimmt gut mit der formalen Ladung 2 überein.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für finanzielle Zuwendungen im Rahmen des Projekts Nr. 2178. Die Rechnungen wurden am Interfakultären Rechenzentrum der Universität und der Technischen Universität Wien durchgeführt.

Literatur

- [1] *Schartau W, Hoppe R* (1973) *Naturwissenschaften* 60: 105
 [2] *Jansen M, Hoppe R* (1973) *Naturwissenschaften* 60: 104

- [3] *Jansen M, Hoppe R* (1974) *Z anorg allg Chem* 409: 152
- [4] *Jansen M* (1982) *Z Kristallogr* 160: 127
- [5] *Liebau F* (1961) *Acta Cryst* 14: 1103
- [6] *Baur WH* (1980) *Acta Cryst B* 36: 2198
- [7] *Mayer H, Völlenkle H* (1972) *Monatsh Chem* 103: 1560
- [8] *Halwax E, Völlenkle H* (1984) *Z Kristallogr* 169: 63
- [9] *Stewart JM* (1976) The X-ray system of crystallographic programs. Technical report TR-445, University of Maryland
- [10] *International Tables for Crystallography* (1983) Spacegroup symmetry, vol A. *Hahn Th* (ed). Reidel, Dordrecht
- [11] *Sheldrick GM* (1976) SHELX-76. Program for crystal structure determination. University of Cambridge, Cambridge
- [12] *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) Vol IV. Revised and supplementary tables to volumes II and III. *Ibers JA, Hamilton WC* (ed). The Kynoch Press, Birmingham
- [13] *Völlenkle H* (1980) *Z Kristallogr* 153: 131
- [14] *Morimoto N, Tokonami M, Koto K, Nakajima S* (1972) *Am Mineral* 57: 62
- [15] *Kato K, Takayama E, Kimizuka N* (1979) *Naturwiss* 66: 616
- [16] *Völlenkle H, Wittmann H, Nowotny H* (1969) *Monatsh Chem* 100: 295
- [17] *Werthmann R, Hoppe R* (1981) *Rev Chim Minér* 18: 593
- [18] *Baumgartner O, Völlenkle H* (1977) *Z Kristallogr* 146: 293
- [19] *Brown ID, Wu KK* (1976) *Acta Cryst B* 32: 1957