

Die Kristallstruktur und Fehlordnung von $\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$

Von H. MAYER und H. VÖLLENKLE

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie
der Technischen Hochschule Wien *

(Eingegangen am 12. Juni 1972)

Abstract

The compound $\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$ has been prepared by hydrothermal synthesis. The crystal structure is determined by means of three-dimensional single-crystal data (147 independent reflections, $R = 0.122$). The structure is built up by octahedral chains of composition $[\text{GeO}_4(\text{OH})]$, which are connected by $[\text{PO}_4]$ tetrahedra forming a three-dimensional network, which exhibits one-dimensional disorder phenomena (OD structure). The determined crystal structure with the orthorhombic unit cell: $a = 12.25_3$, $b = 7.01_4$ and $c = 7.16_1 \text{ \AA}$, space group $Bm\bar{a}m-D_{2h}^{21}$ and $Z = 8$ is a result of superimposed twinned regions, which can be described by a monoclinic unit cell: $a = 7.09_6$, $b = 7.01_4$ and $c = 7.16_1 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ 18'$, space group $C2/c-C_{2h}^6$ and $Z = 4$. A structural relationship between $\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$ and the minerals kieserite, titanite (sphene), lazulite and amblygonite is discussed.

Auszug

Die Verbindung $\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$ wurde durch Hydrothermalsynthese hergestellt und die Kristallstruktur an Hand dreidimensionaler Einkristalldaten ermittelt (147 unabhängige Reflexe, $R = 0,122$). Die Kristallstruktur ist aus $[\text{GeO}_4(\text{OH})]$ -Oktaederketten aufgebaut, die über $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder zu einem dreidimensionalen Strukturverband verbunden sind, und zeigt eine eindimensionale Lagefehlordnung (OD-Struktur). Die röntgenographisch gefundene Struktur mit der orthorhombischen Elementarzelle: $a = 12,25_3$, $b = 7,01_4$ und $c = 7,16_1 \text{ \AA}$, Raumgruppe $Bm\bar{a}m-D_{2h}^{21}$ und $Z = 8$ resultiert aus einer Überlagerung verzwilligter Bereiche, für die sich eine monokline Elementarzelle: $a = 7,09_6$, $b = 7,01_4$ und $c = 7,16_1 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ 18'$; Raumgruppe $C2/c-C_{2h}^6$ und $Z = 4$ angeben läßt. Eine strukturechemische Verwandtschaft der Verbindung $\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$ mit den Mineralen Kieserit, Titanit, Lazulith und Amblygonit wird diskutiert.

* Getreidemarkt 9, A-1060 Wien.

Einleitung

Über die Existenz von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁻⁶, $\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²⁻⁶ und $2\text{GeO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^{4,6} im System $\text{GeO}_2\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ wurde wiederholt berichtet. Im GeO_2 -reichen Bereich dieses Systems konnte durch Hydrothermalsynthese erstmals auch die Verbindung der Zusammensetzung $2\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [$\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$] hergestellt werden, deren strukturechemische Untersuchung Gegenstand vorliegender Arbeit ist.

Experimentelles

Für die Synthese wurden GeO_2 (99,999% Fluka; Quarzmodifikation) und Orthophosphorsäure (mind. 85% H_3PO_4 ; Merck) entsprechend einem molaren Verhältnis $\text{GeO}_2:\text{P}_2\text{O}_5 = 2:1$ verwendet. Die Reaktion wurde in einem vollständig mit Teflon ausgekleideten Autoklaven durchgeführt. Die Komponenten der Einwaage wurden mit einem Platinspatel vermengt und im Autoklaven 65 Stunden bei 180°C zur Reaktion gebracht. Das mit Feuchtigkeit behaftete, kristalline Reaktionsprodukt wurde mit Aceton gewaschen und danach getrocknet. Zur röntgenographischen Charakterisierung des erhaltenen Produktes ist in Tab. 1 die Auswertung einer Pulveraufnahme wiedergegeben. Die Reaktion von Germaniumdioxid mit konzentrierter Phosphorsäure unter hydrothermalen Bedingungen wurde bis zu einem H_3PO_4 -Überschuß entsprechend einem molaren Verhältnis $\text{GeO}_2:\text{P}_2\text{O}_5 \leq 3:2$ verfolgt. Die quantitative Bestimmung der nicht umgesetzten Phosphorsäure zeigt jedoch, daß die Umsetzung immer im molaren Verhältnis 2:1 erfolgt.

¹ D. A. EVEREST, The chemistry of bivalent germanium compounds. Part IV. Formation of germanous salts by reduction by hypophosphorous acid. *J. Chem. Soc. [London]* **1953**, 4117—4120.

² I. W. TANANAJEW und K. A. AWDUJEWSKAJA, Über eine Reaktion der Orthophosphorsäure mit GeO_2 . *Ž. neorg. Chim. [UdSSR]* **8** (1963) 1020—1021 [russ.].

K. A. AWDUJEWSKAJA und I. W. TANANAJEW, Über Germaniumphosphate. *Ž. neorg. Chim. [UdSSR]* **10** (1965) 366 [russ.].

³ A. WINKLER und E. THILO, Über eine Reihe saurer Verbindungen $\text{HX}^{\text{V}}\text{P}_2\text{O}_8$ und $\text{HX}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_8$ mit Schichtstruktur, $\text{X}^{\text{V}} = \text{As}$ und Sb ; $\text{X}^{\text{IV}} = \text{Si}$, Ge , Sn , Pb , Ti und Zr . *Z. anorg. allg. Chem.* **346** (1966) 92—112.

⁴ B. LELONG, Dissertation. Universität Paris, 1964.

⁵ H. VÖLLENKLE, Dissertation. Universität Wien, 1964.

⁶ J. LECOMTE, A. BOULLÉ, C. DORÉMIEUX-MORIN et B. LELONG, Etude, par spectroscopie infrarouge, des composés des systèmes $\text{P}_2\text{O}_5\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ et $\text{P}_2\text{O}_5\text{—GeO}_2\text{—H}_2\text{O}$. *C. R. Acad. Sci. [Paris]* **258** (1964) 1447—1451.

Tabelle 1. *Auswertung einer Pulveraufnahme von Ge(OH)PO₄*
 ($a = 12,25_3$, $b = 7,01_4$, $c = 7,16_1$ Å; CrK α -Strahlung; $\sin^2\theta \leq 0,60$)

<i>hkl</i>	$\sin^2\theta$		Intensität	
	ber.	beob.	ber.	beob.
111	0,0610}	0,0620	87}	st
210	0616}		463}	
020	1067	1080	310	mst
012	1290	1302	1000	sst
202	1373}	1414	53}	st
400	1398}		568}	
121	1410}		80}	
222	2440	2450	95	s
412	2688	2700	170	m
230	2750	2761	140	m
610	3413}	3441	130}	mst
032	3424}		139}	
004	4094	4110	99	ms
602	4170	4182	57	s
040	4267	4290	45	s
214	4710	4740	58	s
432	4822	4850	38	ss
024	5161	5190	132	ms
622	5236	5260	118	ms
404	5492	5530	57	s
630	5546	5580	111	ms
800	5593	5620	84	s
242	5640	5680	222	m

Die thermochemische Analyse der Verbindung zeigt im Verlauf der DTA-Kurve (bei 1 at) zwischen 660 und 760 °C (Max. 710 °C) eine ausgeprägte endotherme Reaktion an. Die TG-Kurve (bei 10⁻⁵ Torr) ergibt im selben Temperaturbereich einen Gewichtsverlust von 5,5⁰/₀, was der Abgabe von etwa einem Mol H₂O pro Formeleinheit 2GeO₂ · P₂O₅ · H₂O (theor. 4,9⁰/₀) entspricht. Diese endotherme Reaktion wurde auch mit Hilfe einer kontinuierlich registrierenden Röntgen-Hochtemperatur-Kamera nach GUINIER und LENNÉ bei Atmosphärendruck bis 1050 °C verfolgt. Dabei zeigte sich, daß die Verbindung bei ca. 700 °C in eine bisher bezüglich ihrer Zusammensetzung nicht identifizierte Phase übergeht, die sich bei ca. 1000 °C in die Verbindung Ge₅O(PO₄)₆⁷ umwandelt. Die bei der thermischen Umwandlung gebil-

⁷ H. MAYER und H. VÖLLENKLE, Die Kristallstruktur von Ge₅O(PO₄)₆. Monatsh. Chem. [im Druck].

deten Produkte können unter Zusatz von H_2O durch Hydrothermalsynthese wieder in die Ausgangsverbindung rückverwandelt werden, der somit die Summenformel $2\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zukommt.

Die idiomorphen Kristalle hatten rhombisch-kurzprismatisches Aussehen, wobei als Flächenform durchwegs die Kombination zweier vierflächiger Prismen zu beobachten war. Die Vermessung am optischen Zweikreisgoniometer ergab morphologisch die Kristallklasse mmm und das Achsenabschnittsverhältnis von $a:b:c = 0,87:1:0,51$.

Die Kristalle erwiesen sich als optisch zweiachsig mit einem geringen Achsenwinkel und negativem Charakter der Doppelbrechung. Es konnte ausschließlich gerade bzw. symmetrische Auslöschung beobachtet werden.

Für die Strukturanalyse wurde ein vollkommen klarer und idiomorpher Kristall mit den Abmessungen $0,07 \times 0,08 \times 0,07$ mm ausgewählt. Die Gitterparameter wurden aus Buerger-Präzessionsaufnahmen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) bestimmt und ergeben eine rhombische Elementarzelle (Tab. 2). Das röntgenographische Achsenverhältnis $1,74_7:1:1,02_1$ stimmt mit dem morphologischen Achsenabschnittsverhältnis $0,87 (\times 2):1:0,51 (\times 2)$ ausgezeichnet überein. Die am Kristall auftretenden Prismenflächen sind unter Berücksichtigung der röntgenographischen Ergebnisse mit $\{210\}$ und $\{012\}$ zu indizieren. Auf Grund der pyknometrisch bestimmten Dichte (Tab. 2) ergeben sich 8 Formeleinheiten $\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$ pro Elementarzelle.

Auf sehr stark belichteten Drehkristallaufnahmen um $[100]$ und $[001]$ erscheinen die Schichtlinien mit dem Index $h = 2n + 1$ bzw. $l = 2n + 1$ nur sehr schwach und weisen damit deutlich auf eine Unterzelle mit den Abmessungen $a/2$, b und $c/2$ hin. Die Weissenberg-Aufnahmen um $[001]$ ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung; nullte bis 6. Schichtebene)

Tabelle 2. Kristalldaten für $\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$

$$a = 12,25_3, b = 7,01_4, c = 7,16_1 \text{ \AA}$$

$$a:b:c = 1,74_7:1:1,02_1; \text{ Raumgruppe } Bmam-D_{2h}^{21};$$

$$V = 615,4 \text{ \AA}^3, D_x = 3,98 \text{ g/cm}^3, D_{\text{pyk}} = 3,85 \text{ g/cm}^3; Z = 8.$$

Elementarzelle für die MOG_1 -Schichtfolge:

$$a = 7,09_6, b = 7,01_4, c = 7,16_1 \text{ \AA}, \beta = 120^\circ 18';$$

$$a:b:c = 0,98_8:1:1,02_1; \text{ Raumgruppe } C2/c-C_{2h}^6;$$

$$V = 307,7 \text{ \AA}^3, Z = 4.$$

zeigen außerdem eine charakteristische Verteilung von scharfen und diffusen Reflexen; während auf den Schichtebenen mit $l = 2n$ nur scharfe Reflexe beobachtet werden, treten auf den schwachen Zwischenschichtebenen mit $l = 2n + 1$ nur diffuse stabförmige Reflexe auf. Diese Reflexe zeigen ein Schwärzungsmaximum mit einem diffusen Verlauf parallel der a^* -Achse des reziproken Gitters und sind ein charakteristischer Hinweis für das Auftreten einer eindimensionalen Lagefehlordnung in Richtung $[100]$ ⁸⁻⁹. Sowohl für die scharfen, als auch für die diffusen Reflexe wurde rhombische Symmetrie beobachtet. Die beobachteten Reflexe hkl nur mit $h + l = 2n$ und $h0l$ nur mit $h = 2n$ und $l = 2n$ führen auf die Raumgruppen $Bma2$ und $Bmam$, wobei für die Reflexe $h00$ mit $h = 4n$ und $00l$ mit $l = 4n$ zusätzlich auch nicht raumgruppenbedingte Auslöschungen auftreten.

Bestimmung der Kristallstruktur

Für die Kristallstrukturanalyse wurden die Intensitäten durch visuellen Vergleich mit einer vom selben Kristall hergestellten Schwärzungsskala ermittelt. Die diffusen Reflexe hkl mit $l = 2n + 1$ wurden hierbei wie die scharfen Reflexe behandelt und jeweils die Intensität im Schwärzungsmaximum berücksichtigt. Es wurden insgesamt 147 voneinander unabhängige Intensitäten der asymmetrischen Einheit des reziproken Gitters erfaßt. Das sind 95% der durch die Aufnahmen erfaßbaren Intensitäten für die scharfen Reflexe mit $l = 2n$ und 42% für die diffusen Reflexe mit $l = 2n + 1$. Die Intensitäten wurden unter Berücksichtigung der Lorentz- und Polarisationsfaktoren in Strukturamplituden $|F_0|$ umgerechnet. Nach der statistischen Methode von WILSON wurde für die beobachteten Strukturamplituden ein mittlerer Temperaturkoeffizient $B = 0,77 \text{ \AA}^2$ graphisch ermittelt.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde eine dreidimensionale Patterson-Synthese gerechnet. Daraus konnten die Positionen der Germaniumatome direkt entnommen werden. Die 8 Ge-Atome besetzen in der Raumgruppe $Bmam$ die speziellen Punktlagen $4c:0,0,0$ und $4f:\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$. Für die Germaniumatome führt dies auf eine innenzentrierte Unterzelle mit den Abmessungen $a/2$, b und $c/2$. Die mit Hilfe der (Ge—P)- und (Ge—O)-Vektoren abgeleiteten Phosphor- und Sauerstoffpositionen führen in den Raumgruppen $Bmam$ oder auch $Bma2$ nur

⁸ K. DORNBERGER-SCHIFF, Grundzüge einer Theorie der OD-Struktur aus Schichten. Akademie-Verlag, Berlin 1964.

⁹ K. DORNBERGER-SCHIFF, Lehrgang über OD-Strukturen. Akademie-Verlag, Berlin 1964.

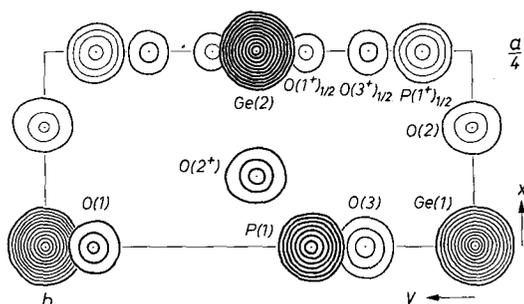


Fig. 1. Dreidimensionale Fourier-Synthese für $\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$; Lage der Maxima durch entsprechende Schnitte parallel (xy) ($z = 0$ bis $1/4$) dargestellt; die Linien der Elektronendichte sind in Intervallen von $5e/\text{\AA}^3$ gezeichnet, beginnend mit $5e/\text{\AA}^3$; für die Ge-Atome ist nur jede zweite Dichtelinie eingezeichnet

dann zu einem sinnvollen Strukturmodell, wenn für die P- und O-Atome in den Ebenen $(\frac{1}{4}, y, z)$ und $(\frac{3}{4}, y, z)$ eine statistische Besetzung (Besetzungswahrscheinlichkeit $w = 1/2$) angenommen wird. Diese Annahme wird auch durch die beobachteten diffusen Interferenzen gerechtfertigt, die das typische Merkmal einer eindimensionalen Fehlordnung sind⁸⁻⁹. Dreidimensionale Fourier- (Fig. 1) und Differenz-Fourier-Synthesen mit sämtlichen beobachteten Reflexen bestätigen diesen Strukturvorschlag. Die Atomparameter der Struktur sind in Tab. 3 angeführt. Die Strukturfaktorrechnung ergibt für alle beob-

Tabelle 3. Atomparameter für $\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$; Raumgruppe $Bm\bar{3}m-D_{2h}^{21}$
(mittlerer Temperaturkoeffizient $B = 0,77 \text{ \AA}^2$)

Atom*	Punktlage	Besetzung	x	y	z
Ge(1)	4c	1	0	0	0
Ge(2)	4f	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
P(1)	4g	1	$\frac{1}{4}$	0,3826	$\frac{1}{4}$
P(1+)	8l	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,1174	0
O(1)**	4g	1	0	0,9089	$\frac{1}{4}$
O(2)	8h	1	0,1511	0	$\frac{1}{2}$
O(1+)	8l	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,4089	0
O(3)	8m	1	0	0,2540	0,0694
O(2+)	8n	1	0,0989	0,5000	$\frac{1}{4}$
O(3+)	16o	$\frac{1}{2}$	0,2500	0,7540	0,3194

* Die Atome P(1), P(1+); O(1), O(1+); O(2), O(2+) und O(3), O(3+) sind bezüglich ihrer freien Parameter korreliert.

** (OH)-Gruppe.

Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für Ge(OH)PO₄

h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c
4 0 0	312	369	2 7 0	66	72	5 7 1	18	19	6 6 2	137	136	4 0 4	175	193
8	314	315	6	82	94	1 8 1	16	14	10	59	65	8	165	199
12	185	215	0 8 0	185	173	2 0 2	97	105	0 7 2	132	162	12	138	148
2 1 0	192	164	4	142	120	6	204	168	4	115	104	2 1 4	125	124
6	228	216	1 1 1	24	43	10	35	42	8	114	111	6	130	158
10	71	68	3	38	38	14	52	71	2 8 2	44	60	10	56	57
14	76	89	5	42	31	0 1 2	286	337	1 1 3	18	24	0 2 4	290	247
0 2 0	254	250	7	28	26	4	204	146	3	22	21	4	130	134
4	59	69	9	22	22	8	195	180	1 2 3	40	49	8	167	147
8	132	127	13	21	16	12	136	133	3	46	46	12	95	109
12	99	96	1 2 1	41	67	2 2 2	87	88	5	40	42	2 3 4	177	161
2 3 0	212	207	3	58	61	6	175	153	7	35	37	6	180	186
6	271	241	5	54	52	14	73	76	9	33	32	10	80	91
10	141	111	7	46	44	0 3 2	221	218	1 3 3	31	40	0 4 4	96	104
14	94	119	9	36	37	4	86	86	3	37	38	8	45	54
0 4 0	188	212	11	29	31	8	97	115	5	37	34	2 5 4	151	131
4	88	90	13	23	26	12	78	84	7	32	30	6	150	150
8	114	111	1 6 1	33	26	2 4 2	275	252	1 5 3	46	36	10	61	77
12	73	80	3	29	25	6	271	264	3	38	34	0 6 4	127	113
2 5 0	135	149	5	23	23	10	182	143	5	28	32	4	68	55
6	191	177	7	27	21	0 5 2	108	156	7	27	28	8	77	71
10	103	87	9	25	19	4	77	70	9	24	25	2 7 4	102	55
0 6 0	85	94	11	17	17	8	97	89	11	18	22	6	51	75
4	33	25	1 7 1	28	20	12	52	68	1 6 3	39	27	1 1 5	23	33
8	66	52	3	19	20	2 6 2	109	115	3	33	26	3	27	31

aachten Reflexe einen R -Wert¹⁰ von 0,122. Für die schwachen diffusen Reflexe allein beträgt der R -Wert 0,137. Die beobachteten und berechneten Strukturamplituden sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

Auf Grund der chemischen und thermischen Analyse sowie der Kristallstrukturanalyse besitzt die Verbindung die chemische Formel Ge(OH)PO₄. Die P-Atome sind tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben; sie bilden isolierte [PO₄]-Gruppen. Die P—O-Abstände betragen 1,46₅ und 1,57₇ Å (Tab. 5) und liegen damit innerhalb der für Orthophosphate gefundenen Werte¹¹. Der Mittelwert von 1,52₁ Å stimmt z. B. mit dem für Pentagermaniumoxid-hexaphosphat Ge₅O(PO₄)₆⁷ erhaltenen Wert von 1,52₅ Å ausgezeichnet überein. Die Ge-Atome sind oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben, wobei vier planar angeordnete Sauerstoffatome vier verschiedenen [PO₄]-Tetraedern angehören, während die restlichen, diametral angeordneten Sauerstoffatome jeweils zwei Ge-Atome miteinander verbinden. Der Mittelwert der Ge—O(→P)-Abstände beträgt 1,85₁ Å und stimmt mit dem entsprechenden Wert von 1,86₃ Å für Ge₅O(PO₄)₆⁷ gut überein, liegt jedoch etwas unter dem für Germanate angegebenen mittleren Ge^[6]—O-Abstand von 1,88₇ Å¹². Die beiden Ge—O(→Ge)-Abstände betragen 1,90₁ Å; die Größe dieser Abstände legt es nahe,

¹⁰ $R = \frac{\sum |F_o| - |\sum F_c|}{\sum |F_o|}$.

¹¹ F. LIEBAU, Phosphorus. Handbook of Geochemistry, Vol. II/2. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1970, 15-A, 1—6.

¹² A. WITTMANN, Germanium. Handbook of Geochemistry, Vol. II/2. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1970, 32-A, 1—4.

Tabelle 5. *Interatomare Abstände und Winkel in Ge(OH)PO₄*

[Ge(OH) ₂ O ₄]-Oktaeder		
Ge—O(1)*	(2 ×)	1,90 ₁ Å
Ge—O(2)	(2 ×)	1,85 ₂
Ge—O(3)	(2 ×)	1,84 ₉
Mittelwert		1,85 ₁
O(1)*—Ge—O(1')*	(1 ×)	180°
O(1)*—Ge—O(3)	(2 ×)	94,0
O(1)*—Ge—O(3')	(2 ×)	86,0
O(2)—Ge—O(2')	(1 ×)	180
O(2)—Ge—O(3)	(8 ×)	90
O(3)—Ge—O(3')	(1 ×)	180
Ge—O(1)*—Ge		140,7
[PO ₄]-Tetraeder		
P—O(2)	(2 ×)	1,46 ₅ Å
P—O(3)	(2 ×)	1,57 ₇
Mittelwert		1,52 ₁
O(2)—P—O(2')	(1 ×)	111,6°
O(2')—P—O(3)	(4 ×)	108,8
O(3)—P—O(3')	(1 ×)	110,2
Mittelwert		109,5

* (OH)-Gruppe.

daß die beiden diametralen O-Atome [OH]-Gruppen angehören, was auch im Einklang mit den für die einzelnen Sauerstoffatome ermittelten elektrostatischen Bindungsstärken steht. Tabelle 6 zeigt eine Gegenüberstellung der Summe der elektrostatischen Bindungsstärken der einzelnen Sauerstoffatome und der Ge—O-Abstände. Die beobachteten Unterschiede in den Ge—O-Abständen stehen in Übereinstimmung mit der allgemeinen Erfahrung, wonach eine Bindungsstärke des Sauerstoffatoms < 2 durch eine Verkürzung, eine solche > 2 hingegen durch eine Vergrößerung der beteiligten Bindungsabstände ausgeglichen wird. Wie weiters aus Tab. 6 hervorgeht, erhält man diese Übereinstimmung jedoch nur dann, wenn man das H-Atom dem Sauerstoffatom O(1) zuordnet.

Die [GeO₄(OH)₂]-Oktaeder sind über die beiden diametralen [OH]-Gruppen miteinander verbunden und bilden somit über Ecken ver-

Tabelle 6. Ge^[6]—O-Abstände und elektrostatische Bindungsstärken in Ge(OH)PO₄

Ge ^[6] —O	Sauerstoffatom	Koordinierte Kationen	Summe der elektrostatischen Bindungsstärken
1,85 ₂ Å	O(2,2')	Ge, P	1,92
1,84 ₀	O(3,3')	Ge, P	1,92
1,90 ₁	O(1,1')*	Ge, Ge, (H)	2,34 (1,34)

* (OH)-Gruppe.

knüpfte Ketten parallel [001]. Je zwei in der Kette benachbarte Oktaeder sind zusätzlich über ein [PO₄]-Tetraeder verbunden, was zu einer starken Winkelung der Oktaederkette führt (Fig. 2). Diese Oktaederkette kann formelmäßig als $\frac{1}{\infty}$ [GeO₄(OH)] beschrieben werden und ist das charakteristische Strukturelement dieser Verbindung. Die Kette wiederholt sich zusammen mit den [PO₄]-Tetraedern in der Richtung [010] mit der Translationsperiode b , so daß sich eine zwei-dimensional periodische Anordnung dieser Ketten parallel der (100)-Ebene ergibt. Zur Beschreibung der Kristallstruktur im Sinne einer OD(order-disorder)-Struktur ist diese Anordnung als „Schicht“ mit der Ebenensymmetrie $P\left(\frac{2}{m}\right) \frac{2}{c} \frac{2_1}{m}$ zu interpretieren⁸⁻⁹. Aus derartigen, geometrisch äquivalenten Schichten, die sich in Richtung [100] wiederholen, läßt sich die gesamte Kristallstruktur aufbauen. Ausgehend von einer Schicht gibt es für jede nächstfolgende zwei verschiedene, jedoch geometrisch gleichwertige Anordnungen. Die Ausgangsschicht muß dabei um den Vektor $t_1 = \frac{b}{2} + \frac{c}{4}$ bzw. $t_2 = \frac{b}{2} - \frac{c}{4}$ verschoben werden, um mit der nächstfolgenden Schicht zur Deckung gebracht werden zu können (Fig. 2). In dieser Zweideutigkeit der Fortsetzung der Struktur liegt auch die Möglichkeit für das Auftreten einer ein-dimensionalen Lagefehlordnung in Richtung [100] begründet.

Vergleicht man jedoch nicht nur zwei benachbarte Schichten, sondern die verschiedenen möglichen Tripel von drei aufeinanderfolgenden Schichten, so geht nunmehr die geometrische Äquivalenz dieser Anordnungen verloren. Dementsprechend stellen Strukturen, die ausschließlich *eine* Art von Schichttripeln enthalten, die höchstsymmetrischen Anordnungen derartiger Schichtfolgen dar und werden als Strukturen mit maximalem Ordnungsgrad (MOG) bezeichnet¹³. Im vorliegenden

¹³ Für den allgemeinen Fall ist diese Bedingung allein nicht ausreichend, vgl. z.B. ⁸⁻⁹.

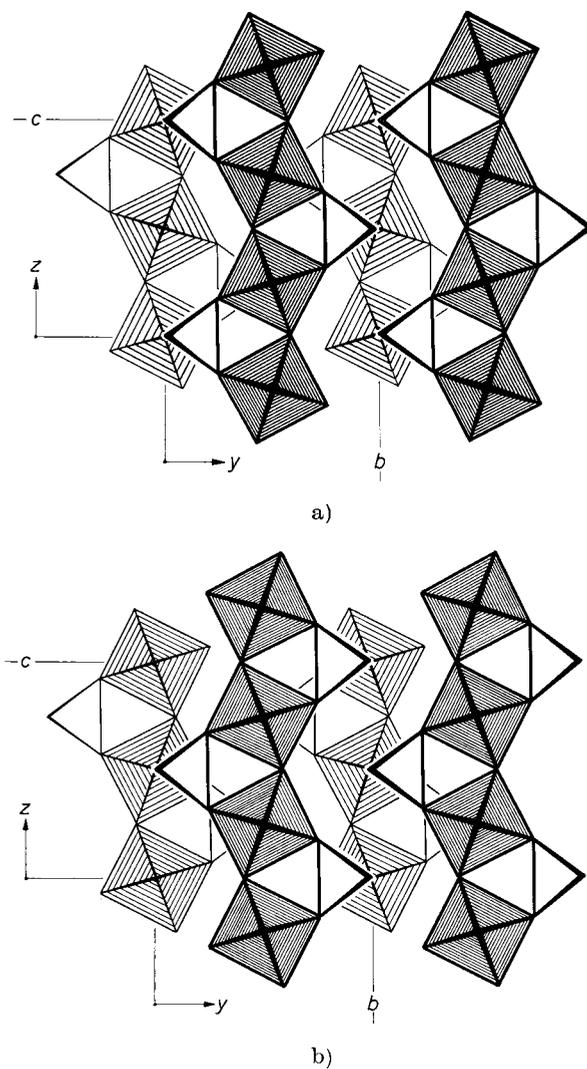


Fig. 2. $\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$, Projektion in Richtung der x -Achse; a) Schichtfolge mit dem Stapelvektor $s_1 = \frac{a}{4} + \frac{b}{2} + \frac{c}{4}$; b) Schichtfolge mit dem Stapelvektor

$$s_2 = \frac{a}{4} + \frac{b}{2} - \frac{c}{4}$$

Fall ergeben sich vier verschiedene Arten von Tripeln, von denen je zwei geometrisch äquivalent sind und als MOG_1 und MOG_1' bzw. MOG_2 und MOG_2' bezeichnet werden (Fig. 3). Die beiden verschiedenen

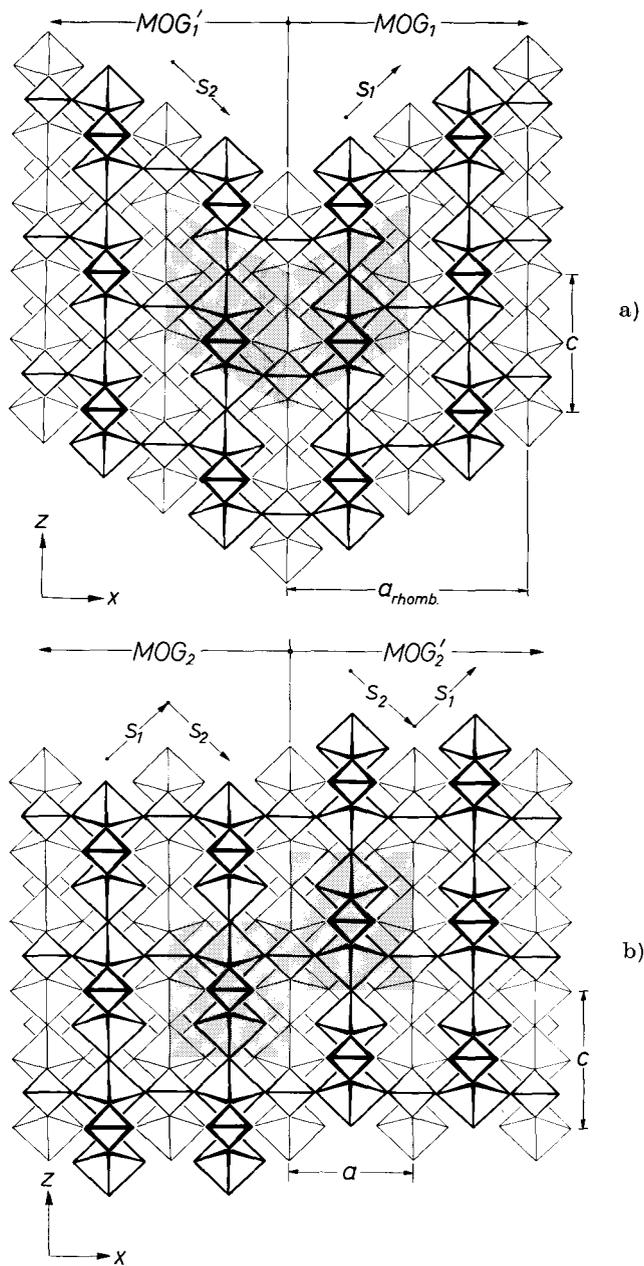


Fig.3. Strukturen von maximalem Ordnungsgrad; Projektion in Richtung der y -Achse. a) MOG_1 -Struktur, Raumgruppe $C2/c$. Die geometrisch äquivalenten Schichtfolgen MOG_1 und MOG'_1 bilden einen Zwilling mit der Zwillingsebene (100). b) MOG_2 -Struktur, Raumgruppe $Pbnm$. Die geometrisch äquivalenten Schichtfolgen MOG_2 und MOG'_2 zeigen eine Parallelverwachsung

Anordnungen MOG_1 und MOG_2 sind an der unterschiedlichen Translationsperiode senkrecht zum schichtförmigen Bauelement zu erkennen, die für MOG_1 vier Schichten, für MOG_2 hingegen nur zwei Schichten umfaßt.

In der Kristallstruktur von $\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$ ist demnach auf Grund der Gitterkonstante a die Anordnung MOG_1 realisiert. Diese Anordnung kann durch die wiederholte Anwendung des Stapelvektors $s_1 = \frac{a}{2} + \frac{b}{4} + \frac{c}{2}$ beschrieben werden und weist eine monokline Elementarzelle mit den in Tab. 2 angeführten Daten auf. Alternieren in einer Anordnung Sequenzen mit den Stapelvektor s_1 (MOG_1) und solche mit dem Stapelvektor $s_2 = \frac{a}{4} + \frac{b}{2} - \frac{c}{4}$ (MOG_1'), so führt dies zu einem polysynthetischen Zwillings oder, wie im vorliegenden Fall, wo die Bereiche klein genug sind, um diffuse Reflexe parallel a^* auf den Röntgendiagrammen zu ergeben, zu einer fehlgeordneten Struktur, in der Sequenzen mit MOG_1 - bzw. MOG_1' -Anordnung vorherrschen. Die bei dem untersuchten Kristall beobachtete rhombische Reflexsymmetrie sowie die statistische Besetzung der Phosphor- und Sauerstoffpositionen in den Ebenen $(\frac{1}{4}, y, z)$ und $(\frac{3}{4}, y, z)$ mit der Besetzungswahrscheinlichkeit $w = 1/2$ ergibt sich nun dadurch, daß die Streuvolumenanteile der monoklinen Gitterbereiche MOG_1 und MOG_1' im Mittel gleich groß sind, so daß durch deren Überlagerung die experimentell ermittelte rhombische Zelle mit der Raumgruppensymmetrie $Bmam$ ($Bma2$) resultiert.

In den Schichtfolgen MOG_2 und MOG_2' wechseln die Stapelvektoren s_1 und s_2 periodisch und erzeugen dadurch eine orthorhombische Anordnung mit der Raumgruppensymmetrie $Pbnm$ (Fig. 3). Ein Fehler in der Stapelfolge führt hier nicht zu einer Verzwilligung wie bei MOG_1 , sondern zu einer Parallelverwachsung von zwei rhombischen Kristallen, die um $c/2$ gegeneinander versetzt sind. Diese strukturelle Anordnung wurde bei der Verbindung $\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$ bisher nicht aufgefunden, sie ist jedoch bei den Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ ¹⁴, $\text{In}(\text{OH})\text{SO}_4$ ¹⁴ und VOSO_4 ¹⁵ verwirklicht. Weiters wären noch prinzipiell Strukturen denkbar, in denen die Stapelvektoren s_1 und s_2 in weitgehend statistischer Abfolge auftreten. Verbindungen dieser Anordnungen wurden jedoch bisher noch nicht beobachtet.

¹⁴ G. JOHANSSON, On the crystal structures of $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ and $\text{In}(\text{OH})\text{SO}_4$. Acta Chem. Scand. **16** (1962) 1234–1244.

¹⁵ P. KIERKEGAARD and J. M. LONGO, The crystal structure of vanadium(IV) oxide sulphate, VOSO_4 . Acta Chem. Scand. **19** (1965) 1906–1914.

Die Beziehung der Kristallstruktur von $\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$ zu den Mineralen Kieserit, Titanit, Lazulith und Amblygonit

Die Strukturen der Minerale Kieserit¹⁶ $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4$, Titanit¹⁷ $\text{Ca}[\text{TiOSiO}_4]$, Lazulith¹⁸ $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OH})\text{PO}_4]_2$ und Amblygonit¹⁹ $\text{Li}[\text{Al}(\text{OH},\text{F})\text{PO}_4]$ können als Abkömmlinge der Struktur von $\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$ aufgefaßt werden, die von allen genannten Strukturen die höchstsymmetrische Anordnung zeigt. In Fig. 4 sind die Strukturen dieser Verbindungen in Projektionen in Richtung der Oktaederkette wiedergegeben, wobei deutlich die analoge Vernetzung der tetraedrischen und oktaedrischen Baugruppen zu erkennen ist. Für das Germaniumhydroxidphosphat ist die in dieser Verbindung auftretende MOG_1 -Anordnung dargestellt, die dieselbe Raumgruppensymmetrie $C2/c$ wie die Strukturen von Kieserit und Titanit besitzt (Tab. 7).

Im Kieserit $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4$ sind gegenüber $\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$ die tetraedrischen Gruppen auf den zweizähligen Achsen verdreht, was zu einer Aufhebung der Pseudosymmetrie — und damit des OD-Charakters — der erstgenannten Verbindung führt. Einer der energetischen Gründe für diese Symmetrierniedrigung dürfte in der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im Kieserit zu suchen sein: während die OH-Gruppe im Germaniumhydroxidphosphat nur vier nächste Sauerstoffnachbarn mit 3,11 bzw. 3,29 Å (je zweimal) aufweist, bietet die Struktur des Kieserits dem Wassermolekül mit zwei Sauerstoffatomen in 2,70 Å Entfernung ideale Voraussetzungen zur Wasserstoffbrückenbildung.

Die Struktur des Titanits $\text{Ca}[\text{TiOSiO}_4]$ zeigt eine ähnliche Deformation wie die des Kieserits, enthält jedoch zusätzlich vier Ca-Ionen pro Elementarzelle in Hohlräumen des $[\text{TiOSiO}_4]$ -Gerüsts eingelagert (Fig. 4). Im Lazulith $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OH})\text{PO}_4]_2$ besetzen zwei Mg-Ionen pro Elementarzelle oktaedrisch koordinierte Positionen zwischen je zwei $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ -Oktaedern, was die neue Raumgruppensymmetrie $P2_1/c$ zur Folge hat (Tab. 7). Die Li-Ionen im Amblygonit besetzen im Prinzip die gleichen Lückenpositionen wie die Ca-Ionen im Titanit, liegen jedoch gegenüber den Titanit-Positionen etwas neben den zwei-

¹⁶ J. LEONHARDT und R. WEISS, Das Kristallgitter des Kieserits $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Naturwiss. **44** (1957) 338—339.

¹⁷ W. H. ZACHARIASEN, The crystal structure of titanite. Z. Kristallogr. **73** (1930) 7—16.

¹⁸ M. L. LINDBERG and C. L. CHRIST, Crystal structures of the isostructural minerals lazulite, scorzalite and barbosalite. Acta Crystallogr. **12** (1959) 695—697.

¹⁹ W. H. BAUR, Die Kristallstruktur des Edelamblygonits $\text{LiAlPO}_4(\text{OH},\text{F})$. Acta Crystallogr. **12** (1959) 988—994.

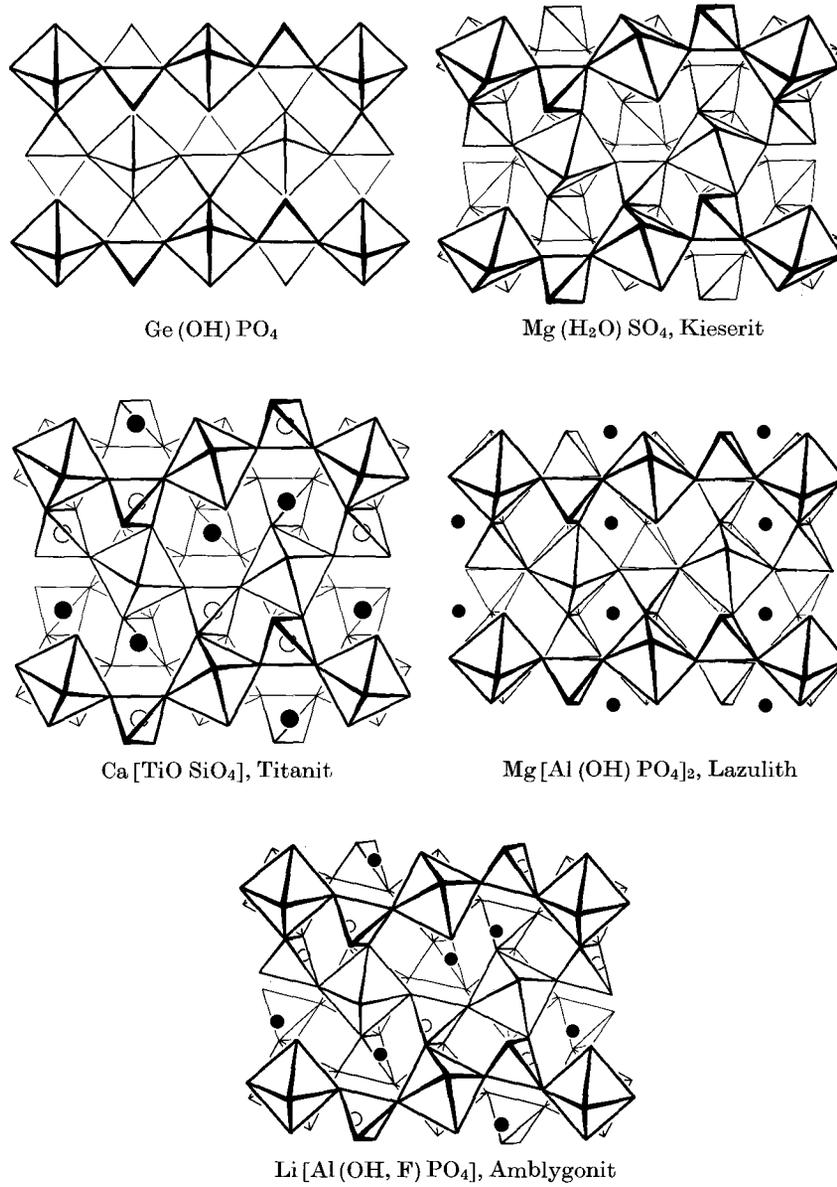


Fig.4. Projektion der Kristallstruktur des Germanium-hydroxidphosphats Ge(OH)PO_4 , sowie der Minerale Kieserit $\text{Mg(H}_2\text{O)SO}_4$, Titanit $\text{Ca[TiO SiO}_4]$, Lazulith $\text{Mg[Al(OH)PO}_4]_2$ und Amblygonit $\text{Li[Al(OH, F)PO}_4]$ in Richtung der Oktaederkette

Tabelle 7. Beispiele für Minerale, die zu Ge(OH)PO₄ homöotyp sind

Ge(OH)PO ₄	Germanium- hydroxidphosphat	monoklin $C2/c-C_{2h}^6$ (MOG ₁ -Anordnung)
Kieserit-Reihe ²⁰ Mg(H ₂ O)SO ₄ auch bekannt mit den Kationen Fe, Co, Mn, Cu, Zn.	Kieserit	monoklin $C2/c-C_{2h}^6$
Titanit-Tilasit-Reihe ²⁰ Ca[TiOSiO ₄] Ca[SnOSiO ₄] Ca[MgFPO ₄] Ca[MgFAsO ₄] Na[AlFAsO ₄]	Titanit Malayait Isokit Tilasit Durangit	monoklin $C2/c-C_{2h}^6$
Lazulith-Reihe ²⁰ Mg[Al(OH)PO ₄] ₂ Fe[Al(OH)PO ₄] ₂ Fe[Fe(OH)PO ₄] ₂	Lazulith Scorzalith Barbosalith	monoklin $P2_1/c-C_{2h}^5$
Amblygonit-Reihe ²⁰ Li[Al(OH,F)PO ₄] Li[Fe(OH)PO ₄]	Amblygonit Tavorit	triklin $P\bar{1}-C_1^1$

zähligen Achsen, wodurch die Symmetrie der Struktur auf $P\bar{1}$ erniedrigt wird. Die Koordinationszahl des eingelagerten Ions verringert sich dabei von [7] im Titanit auf [5] im Amblygonit.

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

Die Rechenarbeiten wurden an der Rechenanlage IBM 7040 des Institutes für numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien durchgeführt. Für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit danken wir dem Vorstand dieses Institutes Herrn Prof. Dr. H. STETTER.

Der Österreichischen Nationalbank sind wir für die finanzielle Unterstützung bei der Anschaffung wissenschaftlicher Geräte sehr zu Dank verpflichtet.

²⁰ H. STRUNZ, Mineralogische Tabellen. 5. Auflage. Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1970.