

## KRISTALLCHEMIE DER GERMANATE

Germanium steht in der vierten Hauptgruppe des Periodensystems der chemischen Elemente zwischen Silizium und Zinn und lässt im vierwertigen Zustand auf Grund der Ionenradienquotienten enge Verwandtschaft zu den Silikaten und Stannaten erwarten. In der Tat gibt es vom  $\text{GeO}_2$  zwei Modifikationen, eine mit Quarzstruktur und Tetraedern  $[\text{GeO}_4]$  (W. H. Zachariasen 1928), sowie eine mit Cassiteritstruktur und Oktaedern  $[\text{GeO}_6]$  (V. M. Goldschmidt 1932). Diese Doppelrolle des Germaniums wiederholt sich bei den Germanaten, sodass wir Tetra- und Hexagermanate zu unterscheiden haben.

I. *Tetragermanate*

Von den Tetragermanaten sind bisher ca. 70 Verbindungen synthetisch hergestellt worden. Sie lassen sich analog der Silikatsystematik in Nesogermanate, Sorogermanate, Cyclogermanate, Ino-, Phyllo- und Tektogermanate unterteilen (H. Strunz, *Naturwissenschaften* 47, 1960, 154).

A. *Nesogermanate*. Zu diesen gehören die in Tabelle 1 bis 5 mitgeteilten synthetischen Verbindungen.

TABELLE 1. - *Germanate mit Phenakitstruktur*

	$a_0$	$c_0$	$c_0/a_0$	arh	$\alpha$	$D_x$	Zhex	Farbe	Synthese-Temp.	Lit.
$\text{Be}_2[\text{GeO}_4]$	12,77	8,41	0,659	7,89	108,1°	3,868	18	weiss	mehrere Tage	( <sup>1</sup> )
$\text{Zn}_2[\text{GeO}_4]$	14,19	9,46	0,666	8,78	107,83°	4,823	18	weiss	600—1200°	( <sup>1</sup> )
$\text{LiAl}[\text{GeO}_4]$	13,73	9,22	0,671	8,50	107,69°	3,39	18	weiss	1050°/1Std.	( <sup>2</sup> )
$\text{LiGa}[\text{GeO}_4]$	13,90	9,30	0,669	8,60	107,76°	4,10	18	weiss	1100°/1Std.	( <sup>2</sup> )

(<sup>1</sup>) SCHÜTZ W., *Z. Phys. Chem.*, 31 B, 1936, 292.

(<sup>2</sup>) STRUNZ H. e JACOB P., *N. Jahrb. Min. Mh.* 1960, 78.

TABELLE 2. - Germanate mit Olivin- und Monticellitstruktur

	a <sub>0</sub>	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	a <sub>0</sub> :b <sub>0</sub> :c <sub>0</sub>	D <sub>x</sub>	Z	Farbe	Synthese-Temp.	Lit.
Mg <sub>2</sub> [GeO <sub>4</sub> ]	6,02	4,915	10,295	1,225 : 1 : 2,095	4,016	4	weiss	1150°	( <sup>1</sup> )
CaMg[GeO <sub>4</sub> ]	6,58	4,93	11,18	1,334 : 1 : 2,268	3,68	4	weiss	1200°/ 4 Std.	( <sup>2</sup> )
Ca <sub>2</sub> [GeO <sub>4</sub> ]	6,82	5,25	11,4	1,299 : 1 : 2,171	3,50	4	weiss	1100°/12 Std.	( <sup>3</sup> )
	6,88	5,14	11,55	1,338 : 1 : 2,247	3,52	4	weiss	1300°/ 4 Std.	( <sup>2</sup> )
Sr <sub>2</sub> [GeO <sub>4</sub> ]	7,42	5,73	9,85	1,295 : 1 : 1,719	4,95	4	weiss	1300°/ 5 Std.	( <sup>2</sup> )
Ba <sub>2</sub> [GeO <sub>4</sub> ]	7,74	5,88	10,33	1,316 : 1 : 1,757	5,81	4	weiss	1200°/35 Std.	( <sup>2</sup> )
Mn <sub>2</sub> [GeO <sub>4</sub> ]	6,26	5,04	10,7	1,242 : 1 : 2,123	4,82	4	?	1100°/48 Std. im Vakuum	( <sup>2</sup> )

(<sup>1</sup>) ROBBINS C. R. e LEVIN E. M., Am. J. Sci. 257, 1959, 63.

(<sup>2</sup>) STRUNZ H. e JACOB P., N. Jahrb. Min. Mh. 1960, 78.

(<sup>3</sup>) DURIF-VARAMBON A., Bull. Soc. franc. Min. Crist., 82, 1959, 285.

TABELLE 3. - Germanate mit Granatstruktur

	a <sub>0</sub>	D <sub>x</sub>	Brechungsindex	Farbe	Lit.
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [GeO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	12,12	4,358	1,78 <sub>s</sub>	weiss	( <sup>1</sup> )
Ca <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> [GeO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	12,25	4,835	1,83	weiss	»
Ca <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> [GeO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	12,27 (12,275*)	4,568	1,90 <sub>s</sub>	grün	»
Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> [GeO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	12,30 (12,312*)	4,607	1,86 <sub>s</sub>	braun	»
Cd <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [GeO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	12,08	6,039	1,84	weiss	»
Cd <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> [GeO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	12,19	6,496	1,95 <sub>s</sub>	weiss	»
Cd <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> [GeO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	12,20 (12,213*)	6,222	2,00	grün	»
Cd <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> [GeO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	12,26	6,190	2,00	braun	»
Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [GeO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	11,88 (11,895*)	4,984	1,82 <sub>s</sub>	braun	»
Mn <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> [GeO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	12,00	5,492	—	braun	»
Mn <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> [GeO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	12,02 (12,027*)	5,197	—	oliv	»
Mn <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> [GeO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	12,06 (12,087*)	5,201	—	graubraun	»
Ca <sub>3</sub> V <sub>2</sub> + <sup>3</sup> [GeO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	12,324	4,49	—	olivbraun	( <sup>2</sup> -)

(<sup>1</sup>) STRUNZ H. e CONTAG B., N. Jahrb. Min. Mh. 1960, 47.

(\*) TAUBER A., BANKS E. e KEDESZY H., Acta Cryst. 11, 1958, 893.

(<sup>2</sup>) STRUNZ H. e JACOB P., N. Jahrb. Min., Mh. 1960, 78.

TABELLE 4. - Germanate mit Apatitstruktur

	$a_0$	$c_0$	$c_0/a_0$	$D_x$	Farbe	Lit.
$Ca_2Ce_3[Cl (GeO_4)_2]$	9,467	6,999	0,7392	5,77	schwarz	( <sup>1</sup> )
$Ca_2Ce_3[Cl (GeO_4)_2(SiO_4)]$	9,457	6,996	0,7400	5,52	schwarz	»
$Ca_2Ce_3[Cl (GeO_4)(SiO_4)_2]$	9,447	6,996	0,7407	5,26	schwarzbraun	»
$Ca_3Ce_2[Cl (GeO_4)_2(PO_4)]$	9,425	6,931	0,7349	5,00	umbrifarben	»
$Ca_2Ce_2[Cl (GeO_4)(SiO_4)(PO_4)]$	9,452	6,901	0,7301	4,74	grün	»
$Ca_4Ce[Cl (GeO_4)(PO_4)_2]$	9,404	6,855	0,7293	4,19	tiefgelb	»

(<sup>1</sup>) STRUNZ H. e FREIGANG H., N. Jahrb. Min. Mh. 1960, 79.

TABELLE 5. - Germanate mit Eulytin- und Spinellstruktur

	$a_0$	$D_x$	Z	Farbe	Synthese-Temp.	Lit.
$Bi_4[GeO_4]_2$	10,527	7,049	4	—	850°/24 Std.	( <sup>1</sup> )
»	10,520	7,11	4	gelblich	950°/ 2 Std.	( <sup>2</sup> )
$LiCrGeO_4$	8,197	4,72	8	braun	1100°/ 1 Std.	( <sup>2</sup> )

(<sup>1</sup>) DURIF-VARAMBON A., Bull. Soc. franc. Min. Crist. 82, 1959, 285.

(<sup>2</sup>) STRUNZ H. e JACOB P., N. Jahrb. Min. Mh. 1960, 78.

Zu den Nesogermanaten gehören ferner  $Th[GeO_4] > 1100^\circ C$  mit Zirkonstruktur (DURIF e BERTAUT 1954),  $Ce[GeO_4]$ ,  $Zr[GeO_4]$ ,  $Th[GeO_4] < 1100^\circ C$  und  $U[GeO_4]$  mit Scheelitstruktur (DURIF e BERTAUT 1954),  $SrH_2[GeO_4]$  mit zirkonähnlicher Struktur (NOWOTNY e SZEKELY 1952),  $Li_4[GeO_4]$  mit  $Li_4[SiO_4]$ -Struktur (BUDNIKOW e TRES-SWJATZKI 1956),  $Ga_2[O|GeO_4]$  mit Andalusitstruktur (GELSDORF, MÜLLER-HESSE e SCHWIETE 1958),  $Pb_5[GeO_4(PO_4)_2]$  mit apatitähnlicher Struktur (WONDRATSCHEK e MERKER 1958), sowie die spinellartig gebauten Germanate  $Mg_2GeO_4 < 1065^\circ C$ ,  $Fe_2GeO_4$ ,  $Co_2GeO_4$ ,  $Ni_2GeO_4$  und  $Mn_2GeO_4$  (ROMELJN 1953).

*B. Sorogermanate.*  $Sc_2[Ge_2O_7]$  ist isotyp mit Thortveitit und besitzt kondensierte Doppeltetraeder $[Ge_2O_7]$  (V. M. GOLDSCHMIDT 1931).

*C. Cyclogermanate.* Mit Dreieringen kennt man  $BaTi[Ge_3O_9]$  mit der Struktur von Benitoit (V. M. GOLDSCHMIDT 1931),  $Sr_3[Ge_3O_9]$  und  $Ba_3[Ge_3O_9]$  mit der Struktur von Pseudowollastonit (W. HILMER 1958).

*D. Inogermanate.*  $\text{CaMg}[\text{GeO}_3]_2$  ist isotyp mit Diopsid (V. M. GOLDSCHMIDT 1931),  $\text{Li}_2[\text{GeO}_3]$  und  $\text{Na}_2[\text{GeO}_3]$  sind isotyp mit  $\text{Li}_2[\text{SiO}_3]$  und  $\text{Na}_2[\text{SiO}_3]$  (H. HAHN und H. THEUNE 1957); ferner gehören vielleicht  $\text{K}_2[\text{GeO}_3]$ ,  $\text{Rb}_2[\text{GeO}_3]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{GeO}_3]$  und  $\text{Cu}[\text{GeO}_3]$  hierher.

*E. Phyllogermanate.*  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2\text{Ge}_4\text{O}_{10}]$  und  $\text{Ni}_3[(\text{OH})_2\text{Ge}_4\text{O}_{10}]$  besitzen Talkstruktur (D. M. ROY und R. ROY 1954),  $\text{KLiMg}_2[\text{F}_2\text{Ge}_4\text{O}_{10}]$  hat Glimmerstruktur (S. MULLERS und H. BRASSEUR 1956),  $\text{Mg}_6[(\text{OH})_8\text{Ge}_4\text{O}_{10}]$  und  $\text{Ni}_5[(\text{OH})_8\text{Ge}_4\text{O}_{10}]$  haben Serpentinstruktur (D. M. ROY und R. ROY 1954), ferner gehören vielleicht  $\text{Na}_2[\text{Ge}_2\text{O}_5]$  und  $\text{K}_2[\text{Ge}_2\text{O}_5]$  hierher.

*F. Tektogermanate.* Es sind folgende Verbindungen mit Feldspatstruktur bekannt:  $\text{Na}[\text{AlGe}_3\text{O}_8]$ ,  $\text{Na}[\text{GaGe}_3\text{O}_8]$ ,  $\text{K}[\text{GaGe}_3\text{O}_8]$ ,  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_8]$ ,  $\text{Ca}[\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_8]$  und  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{GeSiO}_8]$  (J. R. GOLDSMITH 1950, J. R. GOLDSMITH e F. LAVES 1955).

Wir erhielten, teils durch Schmelzsynthese, teils durch Hydrothermalsynthese, die in Tabelle 6 genannten Verbindungen.

TABELLE 6. - *Tektogermanate* (1)

	Isotyp	Symmetrie	$a_0$	$b_0$	$c_0$	$\beta$	Z
$\text{KNa}_3[\text{AlGeO}_4]_4$	Nephelin	hexagonal	10,26		8,63		2
$\text{Na}[\text{AlGe}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Analcim	kubisch	13,75				16
$\text{K}[\text{AlGe}_2\text{O}_6]$	Leucit	tetragonal	13,27		14,10		16
$\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_8]$	Celsian	monoklin	8,54	13,20	7,35	116°06'	4
$\text{Na}_8[\text{Cl}_2(\text{AlGeO}_4)_6]$	Sodalith	kubisch	9,04				1
$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Natrolith	rhombisch	18,95	19,27	6,83		8

(1) STRUNZ H. e RITTER E., N. Jahrb. Min. Mh. 1960, 22.

II. *Hexagermanate*

Die bisher bekannten Hexafluoro- und Hexachlorogermanate sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Die Umwandlung des trigonalen  $\alpha\text{-K}_2\text{GeF}_6$  in das hexagonale  $\beta\text{-K}_2\text{GeF}_6$  erfolgt oberhalb 240°C und ist bei 350°C nach 15-stündigem Erhitzen noch nicht vollständig; die Umwandlung der entsprechenden Rb-Verbindungen liegt tiefer, so dass die hexagonale Modifikation bereits aus wässriger Lösung rein gefasst werden kann (BODE e BROCKMANN 1952).

TABELLE 7. - Hexafluoro- und Hexachlorogermanate

Substanz	Raumgruppe	$a_0$	$c_0$	Isotyp mit	Autoren
$\text{Na}_2\text{GeF}_6$	$D_{3d}^3$ - $\overline{P3}1m$	8,99	5,12	$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	(CIPRIANI 1954, 1955)
$\alpha$ - $\text{K}_2\text{GeF}_6$	$D_{3d}^3$ - $\overline{P3}1m$	5,62	4,65	Isotyp	(HOARD & VINCENT 1939)
$\alpha$ -( $\text{NH}_4$ ) $_2\text{GeF}_6$	> >	5,85	4,775		(HOARD & VINCENT 1939, vgl. VAINSHTEIN & KURDYUMOVA 1958)
$\alpha$ - $\text{Rb}_2\text{GeF}_6$	> >	5,82	4,79		(VINCENT & HOARD 1942)
$\beta$ - $\text{K}_2\text{GeF}_6$	Hexagonal	5,71	9,27		(BODE & BROCKMANN 1952)
$\beta$ - $\text{Rb}_2\text{GeF}_6$		> >	5,77	9,38	$\beta$ - $\text{K}_2\text{SiF}_6$ (CIPRIANI 1954)
$\text{Cs}_2\text{GeF}_6$	$O_h^5$ - $\text{Fm}3m$	8,99	—	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$	(WYCKOFF & MÜLLER 1927)
$\text{Cs}_2\text{GeCl}_6$	> >	10,23	—		(LAUBENGAYER, BILLINGS & NEWKIRK 1940)
$\text{BaGeF}_6$	$D_{3d}^5$ - $\overline{R3}m$	4,84	$\alpha = 98^\circ 01'$		$\text{BaSiF}_6$

Das wohl bisher einzige kristallisierte Hexahydroxogermanat ist das Mineral Stottit,  $\text{FeGe}(\text{OH})_6$ , das in der Tsumeb-Mine in SW-Afrika in einer Tiefe von 1000 m in fast 1 cm grossen Kristallen bekannt geworden ist (STRUNZ, SÖHNGE e GEIER 1958). Es besitzt, wie die Strukturbestimmung zeigt (STRUNZ e GIGLIO 1959/60), pseudooktaedrische Baugruppen  $[\text{Ge}(\text{OH})_6]$  und ist homöotyp mit dem kubisch kristallisierenden  $\text{FeSn}(\text{OH})_6$  und weiteren Stannaten (STRUNZ e CONTAG), sowie isotyp mit  $\text{NaSb}(\text{OH})_6$  und  $\text{AgSb}(\text{OH})_6$  (ZEMANN 1959).

Als Hexaoxogermanat kann  $\text{La}_2\text{MgGeO}_6$ , isotyp mit Perowskit  $\text{CaTiO}_3$ , (ROY R. 1954), aufgefasst werden.

### III. Tetrahexagermanate

In der Verbindung  $\text{Li}_3\text{Ge}^{[6]}_4[\text{OH}[\text{O}_3](\text{Ge}^{[4]}\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ist Germanium mit der Koordinationszahl [6] und Germanium mit der Koordinationszahl [4] vorhanden. Diese Oktaeder und Tetraeder bilden ein dreidimensionales Gerüst mit hohlen Kanälen und zeolithartigen Eigen-

TABELLE 8. - Das Hexahydroxogermanat  $Fe[Ge(OH)_6]$   
und die damit homöotypen Hexahydroxostannate und die damit  
isotypen Hexahydroxoantimonate

Mg[Sn(OH) <sub>6</sub> ]	kubisch	a <sub>0</sub> = 7,77	} (1)
Co [Sn(OH) <sub>6</sub> ]	»	a <sub>0</sub> = 7,78	
Fe [Sn(OH) <sub>6</sub> ]	»	a <sub>0</sub> = 7,79	
Mn[Sn(OH) <sub>6</sub> ]	»	a <sub>0</sub> = 7,88	
Ca [Sn(OH) <sub>6</sub> ]	»	a <sub>0</sub> = 8,13	
Fe [Ge(OH) <sub>6</sub> ]	tetragonal	a <sub>0</sub> = 7,55	c <sub>0</sub> = 7,47 (2)
Na [Sb(OH) <sub>6</sub> ]	»	a <sub>0</sub> = 8,01	c <sub>0</sub> = 7,88
Ag [Sb(OH) <sub>6</sub> ]	»	a <sub>0</sub> = 8,12	c <sub>0</sub> = 7,91 Å } (3)

(1) STRUNZ H. e CONTAG B., Acta Cryst. 13, 1960, 601.

(2) STRUNZ H. e GIGLIO M., Acta Cryst. 14, 1961, in Druck.

(3) SCHREWELIUS N., Z. anorg. allg. Chem. 238, 1938, 241.

schaften (NOWOTNY H. e WITTMANN A., 1953, 1954). Nach J. ZEMANN (Acta Cryst. 12, 1959, 252) liegt Isotypie mit Pharmakosiderit vor,  $KFe^{[6]}_4[(OH)_4](AsO_4)_3 \cdot 6-8 H_2O$ . A. WITTMANN und H. NOWOTNY haben auf dem XVII. Internationalen Kongress für reine und angewandte Chemie (München 1959) berichtet, dass in diesen Germanaten  $Me_3HGe_7O_{16} \cdot 4H_2O$  (Me = Alkalimetall, Thallium, Silber) das Ge durch Si bis zum Verhältnis Si/Ge ungefähr 4/3 statistisch ersetzt werden kann. Sn wird in geringerer Masse, aber nur in die oktaedrischen Plätze eingebaut. Durch Glühen der entsprechenden Ammoniumsilicogermanate entstehen bis Si/Ge ungefähr 4/3 Mischkristalle (Si, Ge)O<sub>2</sub> vom Quarztyp; bei höheren Si-Gehalten wird der  $\alpha$ -Kristall stabilisiert.