

Die Kristallstruktur des Tetragermanats $K_2Ba[Ge_4O_9]_2$

Oswald Baumgartner* und Horst Völlenkle

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

(Eingegangen 9. November 1977. Angenommen 5. Januar 1978)

The Crystal Structure of the Tetragermanate $K_2Ba[Ge_4O_9]_2$

The crystal structure of the compound $K_2Ba[Ge_4O_9]_2$ has been determined by means of three-dimensional X-ray data resulting a final R -value of 0.034. The lattice constants of the trigonal unit cell ($P\bar{3}c1-D_{3d}^4$) are: $a = 11.729(1)$ and $c = 19.278(3)$ Å. There is a close structural relationship to the tetragermanates $K_2Ge_4O_9$ and $BaGe_4O_9$. The new compound also consists of three-membered rings built up by $[GeO_4]$ tetrahedra, which are linked by $[GeO_6]$ octahedra forming a three-dimensional network.

According to their powder diagrams the following compounds are isostructural to $K_2Ba[Ge_4O_9]_2$: $Na_2Ba[Ge_4O_9]_2$, $Rb_2Ba[Ge_4O_9]_2$, $Na_2Sr[Ge_4O_9]_2$ and $K_2Sr[Ge_4O_9]_2$.

Einleitung

Die Struktur des Bariumtetragermanates $BaGe_4O_9$ ^{1,2} leitet sich vom Benitoit $BaTi[Si_3O_9]$ ³ ab, was durch die Schreibweise $BaGe[Ge_3O_9]$ leichter zu erkennen ist. Das Germanium besetzt darin gleichzeitig Plätze mit oktaedrischer und tetraedrischer Koordination. Eine analoge Beziehung besteht zwischen dem Kaliumtetragermanat $K_2Ge[Ge_3O_9]$ ⁴ und dem Wadeit $K_2Zr[Si_3O_9]$ ⁵. Auf Grund der strukturellen Verwandtschaft der beiden Tetragermanate $BaGe_4O_9$ und $K_2Ge_4O_9$ war für eine Reihe isotypen Alkali-Erdalkali-Tetragermanate der Formel $A_2^+B^{2+}[Ge_4O_9]_2$ ⁶ ebenfalls eine enge Beziehung zu den genannten Verbindungen zu erwarten.

Experimenteller Teil

Pulvermischungen aus K_2CO_3 , $BaCO_3$ (beide p. a. Fa. Merck) und GeO_2 (99,999 %, Fa. Fluka) im Molverhältnis $K_2CO_3:BaCO_3:GeO_2 = 0,5:0,5:4$ wurden im Platintiegel bei 1200 °C (10 min) aufgeschmolzen, 5 Stunden bei 900 °C getempert und anschließend an Luft rasch abgekühlt. Die Untersuchung unter dem Polarisationsmikroskop ergab eine große Anzahl von optisch

Tabelle 1. Auswertung einer Guinier-Aufnahme von $K_2Ba[Ge_4O_9]_2$ (CuK α_1 -Strahlung)

hkl	$\sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$\sin^2 \Theta_{\text{beob.}}$	$d_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}^a$
002	0,00638	0,00634	9,672	116	s
110	0,01725	0,01721	5,871	288	m
200	0,02300	0,02312	5,066	4	sss
004	0,02554	0,02554	4,820	63	ss
113	0,03162	0,03160	4,333	551	mst
114	0,04279	0,04272	3,727	32	sss
204	0,04854	0,04852	3,497	60	ss
300	0,05175	0,05169	3,388	116	s
213	0,05462	0,05456	3,298	57	ss
115	0,05716	0,05716	3,222	649	st
214	0,06579	0,06578	3,003	153	ms
220	0,06900	0,06900	2,932	77	s
221	0,07060	0,07055	2,900	862	st
222	0,07539	0,07542	2,805	5	sss
304	0,07729	0,07728	2,771	1000	sst
215	0,08016	0,08016	2,720	79	ss
223	0,08337	0,08335	2,668	149	ms
224	0,09454	0,09451	2,506	139	ms
314	0,10029	0,10020	2,433	18	sss
008	0,10216	0,10217	2,410	79	s
108	0,10791	0,10800	2,344	73	s
306	0,10922	0,10915	2,331	62	ss
404	0,11754	0,11752	2,247	54	ss
217	0,11847	0,11846	2,238	42	ss
410	0,12075	0,12060	2,218	30	ss
324	0,13479	0,13490	2,097	57	s
414	0,14629	0,14642	2,013	33	ss
227	0,14722	0,14730	2,007	102	s
308	0,15391	0,15392	1,963	27	ss
330	0,15526	0,15512	1,956	23	ss
415	0,16066	0,16066	1,922	139	ms
504	0,16930	0,16951	1,871	40	ss
318	0,17691	0,17701	1,831	15	sss
416	0,17822	0,17835	1,824	21	sss

^a sst = sehr stark, st = stark, mst = mittelstark, m = mittel, ms = mittelschwach, s = schwach, ss = sehr schwach, sss = sehr sehr schwach.

einwandfreien, vollständig auslöschenden Einkristallen. Mehrere davon wurden in einem Gerät der Firma Nonius zu Kugeln geschliffen, was eine genaue Absorptionskorrektur erlaubt. Eine dieser Kugeln mit einem Durchmesser von 0,16 mm wurde für die Einkristalluntersuchungen herangezogen. Präzessions- und Weissenberg-Aufnahmen der nullten bis vierten Schichtebene zeigten trigonale Symmetrie mit Symmetrieebenen in den Nebenachsen. Die weiteren röntgenographischen Untersuchungen des Einkristalls erfolgten auf einem

Tabelle 2. Atomparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten für $K_2Ba[Ge_4O_9]_2$ ($P3c\bar{1}$ - D_{3d}^4); Werte in Klammer geben die Standardabweichung in den letzten Dezimalen an

Atom	Punktlage	X	Y	Z	B
Ba	6f	0,6649 (1)	0	3/4	anisotr. (Tab. 3)
K	12g	0,6644 (2)	0,0016 (3)	0,9606 (1)	anisotr. (Tab. 3)
Ge (1)	2b	0	0	0	$0,54(5) \text{ \AA}^2$
Ge (2)	2a	0	0	1/4	0,49 (5)
Ge (3)	4d	1/3	2/3	0,7721 (1)	0,51 (3)
Ge (4)	4d	1/3	2/3	0,0225 (1)	0,52 (3)
Ge (5)	12g	0,4828 (1)	0,3380 (1)	0,3505 (1)	0,55 (2)
Ge (6)	12g	0,4881 (1)	0,3333 (1)	0,1087 (1)	0,61 (2)
Ge (7)	12g	0,1780 (1)	0,0038 (1)	0,8726 (1)	0,58 (2)
O (1)	12g	0,8156 (8)	0,4064 (8)	0,2825 (4)	1,1 (2)
O (2)	12g	0,7263 (8)	0,4815 (8)	0,1709 (4)	1,3 (2)
O (3)	12g	0,8173 (8)	0,3941 (8)	0,5328 (4)	0,9 (2)
O (4)	12g	0,7591 (8)	0,4853 (7)	0,4237 (4)	0,9 (2)
O (5)	12g	0,0869 (8)	0,9366 (8)	0,3082 (4)	1,0 (2)
O (6)	12g	0,0675 (8)	0,9174 (8)	0,5587 (3)	1,0 (2)
O (7)	12g	0,6741 (8)	0,7944 (8)	0,6720 (4)	1,2 (2)
O (8)	12g	0,7827 (8)	0,6755 (8)	0,5849 (4)	1,1 (2)
O (9)	12g	0,9914 (8)	0,4752 (8)	0,6358 (4)	1,1 (2)

Tabelle 3. Anisotrope Temperaturkoeffizienten für die Barium- und Kaliumlage in Å^2 ; Werte in Klammer geben die Standardabweichung in den letzten Dezimalen an

Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Ba	1,15 (3)	1,22	1,53 (4)	0,61 (2)	-0,10 (2)	-0,20
K	0,62 (9)	1,01 (9)	1,06 (9)	0,43 (8)	-0,15 (8)	-0,44 (8)

Philips-Vierkreis-Einkristalldiffraktometer PW 1100 mit $MoK\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator). Die für die trigonale Elementarzelle ermittelten Gitterparameter stimmen innerhalb der Standardabweichungen mit den aus den Guinier-Aufnahmen (Tab. 1) berechneten Werten überein:

$$a = 11,729 (1) \text{ \AA}$$

$$b = 19,278 (3) \text{ \AA}$$

Die Anzahl der Formeleinheiten $K_2Ba[Ge_4O_9]_2$ in der Elementarzelle wurde auf Grund pyknometrischer Dichtemessungen ($D_x = 4,70 \text{ g cm}^{-3}$) zu 6 bestimmt.

Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte durch $\Theta/2\Theta$ -Scans in einem Winkelbereich bis $\Theta = 25^\circ$. Der asymmetrische Datensatz (der gesamte positive

Ausschnitt), der durch Mittelung des doppelten Satzes entstand, enthielt 1350 Reflexe, von denen 927 mit einer 3σ -Grenze ($I_{\text{scan}} - I_{\text{backgr.}} \geq 3\sigma$) als beobachtet klassifiziert wurden. Die Intensitäten wurden unter Berücksichtigung des Lorentz- und Polarisationsfaktors, sowie von Absorptionskorrekturfaktoren für kugelförmige Kristalle⁷ ($\mu R = 1,6$), in Strukturamplituden umgerechnet. Die Auslöschungsbedingung für $h\bar{h}Ol$ -Reflexe, die nur mit $l = 2n$ auftreten, ließ zwei Raumgruppen, nämlich $P3c1$ und $P\bar{3}c1$ zu.

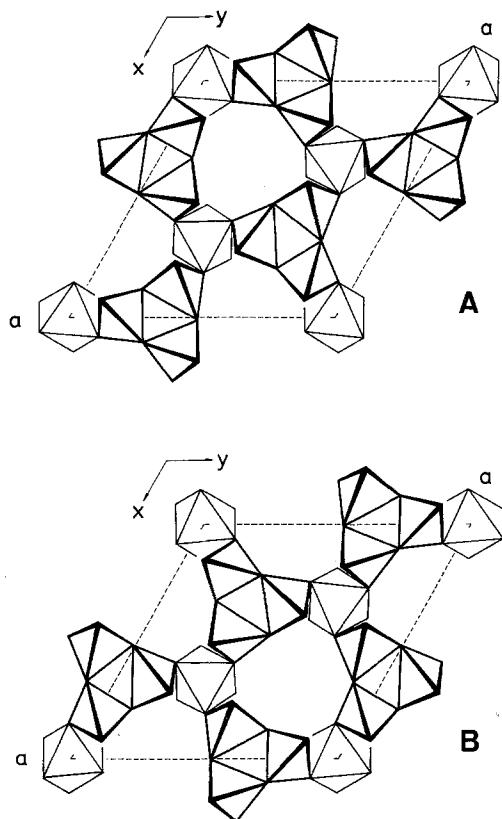


Abb. 1. Projektion der Schichtelemente A und B auf (001) in Form von $[\text{GeO}_4]$ -Tetraedern und $[\text{GeO}_6]$ -Oktaedern

Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe von direkten Methoden gelöst, und zwar unter Verwendung des Programm pakets „MULTAN 74“⁸. Alle übrigen Rechnungen wurden mit der Programm bibliothek „The X-Ray System“⁹ durchgeführt. Die mittels der normalisierten Strukturfaktoren erstellten statistischen Tests wiesen auf das Vorliegen

einer zentrosymmetrischen Struktur ($P\bar{3}c1$) hin. Die Lösung der Struktur mit dem Programm MULTAN gelang auf Grund von 1200 Phasenbeziehungen zwischen den 150 stärksten E-Werten und lieferte in einer E-Synthese alle Lagen der drei stark streuenden Elemente Barium, Germanium und Kalium. Aus einer Differenz-Fourier-Synthese wurden die Sauerstofflagen ermittelt und nach der „Trial and Error“-Methode verbessert. Die Atomparameter und Temperaturkoeffizienten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, wobei die als nicht beobachtet eingestuften Reflexe, deren $|F_c|$ größer als $|F_o|$ war, in die Verfeinerung miteinbezogen wurden, so daß sich die Zahl der zur Verfeinerung beitragenden Reflexe von 927 auf 1087 erhöhte. Die Atomformfaktoren für neutrale Atome wurden den „International Tables for X-Ray Crystallography“¹⁰ entnommen. Einige abschließende Verfeinerungszyklen der Atomparameter, der anisotropen Temperaturkoeffizienten für die Kalium- und Bariumlagen und eines isotropen Extinktionskoeffizienten ergaben einen endgültigen R -Wert von 3,4 %, wobei als Gewicht für die Fehlerquadrate der jeweils kleinere Wert von $1/\sigma(F_o)^2$ bzw. $1/(0,045 F_o)^2$ eingesetzt wurde. Tab. 2 und Tab. 3 enthalten die verfeinerten Atomparameter und Temperaturkoeffizienten.

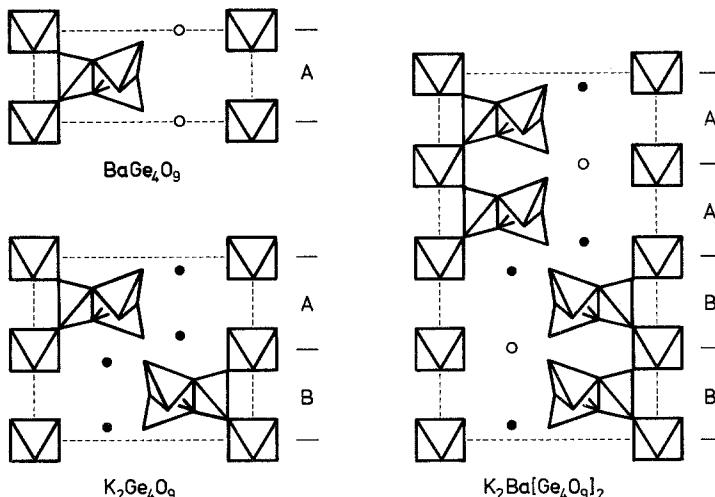


Abb. 2. Schnitte parallel (100) durch die Strukturen von $BaGe_4O_9$, $K_2Ge_4O_9$ und $K_2Ba[Ge_4O_9]_2$ mit eingezeichneten Positionen der Kalium- und Bariumatome

fizienten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, wobei die als nicht beobachtet eingestuften Reflexe, deren $|F_c|$ größer als $|F_o|$ war, in die Verfeinerung miteinbezogen wurden, so daß sich die Zahl der zur Verfeinerung beitragenden Reflexe von 927 auf 1087 erhöhte. Die Atomformfaktoren für neutrale Atome wurden den „International Tables for X-Ray Crystallography“¹⁰ entnommen. Einige abschließende Verfeinerungszyklen der Atomparameter, der anisotropen Temperaturkoeffizienten für die Kalium- und Bariumlagen und eines isotropen Extinktionskoeffizienten ergaben einen endgültigen R -Wert von 3,4 %, wobei als Gewicht für die Fehlerquadrate der jeweils kleinere Wert von $1/\sigma(F_o)^2$ bzw. $1/(0,045 F_o)^2$ eingesetzt wurde. Tab. 2 und Tab. 3 enthalten die verfeinerten Atomparameter und Temperaturkoeffizienten.

Tabelle 4. *Interatomare Abstände und Winkel für $K_2Ba[Ge_4O_9]_2$; die Standardabweichung für die Winkel beträgt etwa $0,4^\circ$, für die Abstände ist sie in Klammern angegeben*

Ba—O (1)	2,753 (7) Å	2 ×	Ge (5)—O (1)	1,738 (7) Å
Ba—O (2)	3,003 (5)	2 ×	Ge (5)—O (4)	1,727 (7)
Ba—O (5)	2,850 (8)	2 ×	Ge (5)—O (7)	1,768 (7)
Ba—O (7)	2,890 (8)	2 ×	Ge (5)—O (9)	1,776 (5)
Ba—O (9)	3,096 (8)	2 ×	Mittelwert	1,752
Mittelwert	2,918			
K—O (3)	2,808 (7) Å		O (1)—Ge (5)—O (4)	123,6°
K—O (3)	2,894 (10)		O (1)—Ge (5)—O (9)	92,0
K—O (4)	2,895 (4)		O (4)—Ge (5)—O (9)	115,1
K—O (6)	2,693 (10)		O (7)—Ge (5)—O (1)	115,9
K—O (8)	2,736 (7)		O (7)—Ge (5)—O (4)	100,1
K—O (8)	2,777 (11)		O (7)—Ge (5)—O (9)	110,5
K—O (9)	2,850 (10)		Mittelwert	109,5
Mittelwert	2,808			
Ge (1)—O (6)	1,901 (4) Å	6 ×	Ge (6)—O (2)	1,736 (7) Å
Ge (2)—O (5)	1,900 (4)	6 ×	Ge (6)—O (3)	1,729 (6)
Ge (3)—O (1)	1,842 (8)	3 ×	Ge (6)—O (8)	1,770 (7)
Ge (3)—O (2)	1,871 (8)	3 ×	Ge (6)—O (9)	1,769 (9)
Ge (4)—O (3)	1,872 (7)	3 ×	Mittelwert	1,751
Ge (4)—O (4)	1,870 (8)	3 ×		
Mittelwert	1,882			
O (6)—Ge (1)—O (6)	88,2°	6 ×	O (2)—Ge (6)—O (3)	124,8°
O (6)—Ge (1)—O (6)	91,8	6 ×	O (2)—Ge (6)—O (9)	118,0
O (6)—Ge (1)—O (6)	180,0	3 ×	O (3)—Ge (6)—O (9)	99,0
O (5)—Ge (2)—O (5)	88,7	6 ×	O (8)—Ge (6)—O (2)	100,7
O (5)—Ge (2)—O (5)	85,9	3 ×	O (8)—Ge (6)—O (3)	107,2
O (5)—Ge (2)—O (5)	97,4	3 ×	O (8)—Ge (6)—O (9)	105,6
O (5)—Ge (2)—O (5)	171,7	3 ×	Mittelwert	109,2
O (1)—Ge (3)—O (1)	90,6	3 ×		
O (1)—Ge (3)—O (2)	86,3	3 ×		
O (1)—Ge (3)—O (2)	94,4	3 ×		
O (1)—Ge (3)—O (2)	174,1	3 ×		
O (2)—Ge (3)—O (2)	89,0	3 ×		
O (3)—Ge (4)—O (3)	90,9	3 ×	O (5)—Ge (7)—O (6)	125,0°
O (3)—Ge (4)—O (4)	88,0	3 ×	O (5)—Ge (7)—O (7)	106,2
O (3)—Ge (4)—O (4)	88,9	3 ×	O (5)—Ge (7)—O (8)	106,4
O (3)—Ge (4)—O (4)	178,8	3 ×	O (7)—Ge (7)—O (6)	109,0
O (4)—Ge (4)—O (4)	92,2	3 ×	O (7)—Ge (7)—O (8)	105,7
			O (8)—Ge (7)—O (6)	103,0
			Mittelwert	109,2
			Ge (1)—O (6)—Ge (7)	123,8°
			Ge (2)—O (5)—Ge (7)	118,8
			Ge (3)—O (1)—Ge (5)	128,0
			Ge (3)—O (2)—Ge (6)	131,6
			Ge (4)—O (4)—Ge (5)	131,6
			Ge (4)—O (3)—Ge (6)	131,4
			Ge (5)—O (7)—Ge (7)	122,4
			Ge (5)—O (9)—Ge (6)	124,9
			Ge (6)—O (8)—Ge (7)	129,2

Tabelle 5. Guinier-Diagramme der mit $K_2Ba[Ge_4O_9]_2$ isotypen Verbindungen
 $A_2^+ B^{2+} [Ge_4O_9]_2$

<i>hkl</i>	$Na_2Ba[Ge_4O_9]_2$	d	I^a	$Rb_2Ba[Ge_4O_9]_2$	d	I	$Na_2Sr[Ge_4O_9]_2$	d	I	$K_2Sr[Ge_4O_9]_2$	d	I
002	9,610	s	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
110	5,762	ms	—	5,936	ss	—	5,677	m	—	5,814	m	—
111	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,572	s	—
112	4,940	sss	—	—	—	—	4,895	s	—	—	—	—
004	4,800	sss	—	—	—	—	4,806	ss	—	4,820	s	—
113	4,278	mst	—	4,365	s	—	4,250	s	—	4,310	ms	—
114	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,712	s	—
204	3,459	ss	—	—	—	—	3,437	ss	—	3,478	s	—
300	3,325	ss	—	3,430	s	—	3,279	sss	—	3,355	s	—
213	3,250	ss	—	—	—	—	3,215	sss	—	3,274	s	—
115	3,195	mst	—	3,235	m	—	3,182	s	—	3,211	mst	—
302	3,140	ss	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
214	2,964	ms	—	3,025	ss	—	2,940	s	—	2,985	ms	—
220	2,879	ss	—	2,967	ss	—	2,839	s	—	2,906	ss	—
221	2,848	st	—	2,933	m	—	2,809	ms	—	2,873	sst	—
310	—	—	—	2,851	s	—	—	—	—	—	—	—
222	—	—	—	—	—	—	2,719	ss	—	—	—	—
304	2,732	sst	—	2,794	m	—	2,709	m	—	2,752	sst	—
311	—	—	—	—	—	—	2,699	ms	—	—	—	—
215	2,690	s	—	2,737	ms	—	2,670	sss	—	2,707	s	—
223	2,625	s	—	2,694	s	—	2,594	ss	—	2,647	m	—
224	2,468	s	—	2,528	ss	—	2,443	s	—	2,488	ms	—
402	—	—	—	—	—	—	2,383	s	—	2,436	ss	—
314	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,415	ss	—
008	2,400	sss	—	2,416	ss	—	2,400	s	—	2,408	ss	—
108	2,333	ss	—	—	—	—	—	—	—	2,342	s	—
306	2,305	ss	—	—	—	—	—	—	—	2,320	s	—
217	2,216	ss	—	—	—	—	—	—	—	2,229	s	—
404	2,211	sss	—	2,269	ss	—	—	—	—	—	—	—
410	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,196	ss	—
411	2,163	sss	—	2,228	ss	—	—	—	—	2,181	ss	—
208	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,171	ss	—
324	2,065	sss	—	—	—	—	—	—	—	2,082	s	—
413	2,060	sss	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
500	1,992	ss	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
227	1,985	s	—	—	—	—	—	—	—	1,998	s	—
308	1,946	sss	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
330	1,920	sss	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
415	1,892	s	—	1,939	s	—	—	—	—	1,908	s	—
219	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,865	s	—
504	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,858	s	—
334	1,781	ms	—	1,830	s	—	1,760	ms	—	1,797	m	—
408	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,740	ss	—
229	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,724	s	—
319	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,699	s	—
600	1,661	ms	—	1,713	ms	—	1,639	ms	—	1,678	m	—

^a sst = sehr stark, st = stark, mst = mittelstark, m = mittel, ms = mittelschwach, s = schwach, ss = sehr schwach, sss = sehr sehr schwach.

Diskussion der Kristallstruktur von $K_2Ba[Ge_4O_9]_2$

$K_2Ba[Ge_4O_9]_2$ ist ein Gerüstgermanat, das mit dem Kaliumtetragermanat⁴ und dem Bariumtetragermanat² und damit auch dem Wadeit bzw. Benitoit strukturell eng verwandt ist. Alle drei Germanate lassen sich aus zwei Arten von schichtartigen Bauelementen aufbauen, die aus über $[GeO_6]$ -Oktaeder vernetzten $[Ge_3O_9]$ -Ringen bestehen (Abb. 1). $BaGe_4O_9$ besteht nur aus Schichten vom Typ A, $K_2Ge_4O_9$ abwechselnd aus Schichten A und B, woraus sich eine Verdoppelung der c-Achse

Tabelle 6. Gitterparameter, c/a-Achsenverhältnisse und Volumina der Alkal-Erdalkali-Tetragermanate

Verbindung	a_0 (Å)	c_0 (Å)	c/a	V (Å ³)	Lit.
$Na_2Ba[Ge_4O_9]_2$	11,512	19,197	0,417 ^a	550,81 ^a	6
$K_2Ba[Ge_4O_9]_2$	11,729	19,278	0,411 ^a	574,19 ^a	6
$Rb_2Ba[Ge_4O_9]_2$	11,867	19,312	0,407 ^a	588,82 ^a	6
$Na_2Sr[Ge_4O_9]_2$	11,354	19,208	0,423 ^a	536,11 ^a	6
$K_2Sr[Ge_4O_9]_2$	11,622	19,263	0,414 ^a	563,32 ^a	6
$Na_2Ge_4O_9$	11,335	9,697	0,428 ^b	539,49 ^b	14
$K_2Ge_4O_9$	11,84	9,80	0,414 ^b	594,88 ^b	4
$Rb_2Ge_4O_9$	12,087	9,865	0,408 ^b	624,07 ^b	15
$SrGe_4O_9$	11,34	4,75	0,419	528,99	16
$BaGe_4O_9$	11,61	4,74	0,408	553,32	2

^a $c/4a$ bzw. $V/4$.

^b $c/2a$ bzw. $V/2$.

gegenüber dem Bariumtetragermanat ergibt (Abb. 2). Die Struktur von $K_2Ba[Ge_4O_9]_2$ läßt sich durch eine Schichtfolge A-A-B-B beschreiben, was eine Vervierfachung der c-Achse gegenüber $BaGe_4O_9$ zur Folge hat. Die Projektion der Struktur von $K_2Ba[Ge_4O_9]_2$ auf (0001) erhält man durch Kombination der beiden Schichtelemente A und B, wenn man davon absieht, daß die übereinander liegenden Oktaeder und Tetraeder nicht ideal zur Deckung kommen. Die Barium- und Kaliumatome liegen in den Hohlräumen entlang der c-Achse übereinander (Abb. 2).

Die Ba—O-Abstände liegen mit dem Mittelwert von 2,918 Å innerhalb der für die Koordinationszahl 10 angegebenen Grenzen¹¹ (Tab. 4). Die Kaliumatome sind siebenfach koordiniert und weisen mit 2,808 Å den gleichen mittleren Sauerstoffabstand auf wie in $K_2Ge_4O_9$ ⁴. Die Germanium-Sauerstoff-Abstände in der tetraedrischen Koordination stimmen im Mittel mit 1,757 Å mit jenen anderer Germanatstrukturen überein¹². Das gleiche gilt für die Ge—O-Abstände in den Oktaedern mit 1,882 Å. In den Tetraedern liegen die Ge—O-Abstände

zu den Nachbartetraedern ($1,788\text{ \AA}$) etwas über jenen zu den Oktaedern hin ($1,735\text{ \AA}$). Dies lässt sich durch die geringere Summe der elektrostatischen Bindungsstärke der Brückensauerstoffatome zu den Oktaedern, die im Mittel bei 1,86 liegt, gegenüber jener der Brückensauerstoffatome zwischen den Tetraedern von 2,28 erklären¹³.

Die gemischten Tetragermanate $Na_2Ba[Ge_4O_9]_2$, $Rb_2Ba[Ge_4O_9]_2$, $Na_2Sr[Ge_4O_9]_2$ und $K_2Sr[Ge_4O_9]_2$ sind auf Grund indizierter *Guinier*-Aufnahmen (Tab. 5) isotyp mit $K_2Ba[Ge_4O_9]_2$. Die Aufnahme von „ $Rb_2Sr[Ge_4O_9]_2$ “ zeigte zwar eine gewisse Ähnlichkeit mit dieser Reihe, konnte jedoch wie jene von „ $K_2Ca[Ge_4O_9]_2$ “ nicht indiziert werden. Tab. 6 zeigt einen Vergleich der Gitterkonstanten dieser isotypen Reihe und der reinen Alkali- bzw. Erdalkaligermanate.

Dank

Die Rechenarbeiten wurden am EDV-Zentrum der Technischen Universität Wien durchgeführt, wofür wir bestens danken. Der Österreichischen Nationalbank (Projekt-Nr. 655) und dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich (Projekt-Nr. 2178) sind wir für die finanzielle Unterstützung bei der Anschaffung wissenschaftlicher Geräte zu Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ *C. Robbins, A. Perloff und S. Block*, J. Res. Nat. Bur. Std. **70 A**, 385 (1966).
- ² *I. Smolin*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Kristallographia **181**, 595 (1968).
- ³ *W. H. Zachariasen*, Z. Kristallogr. **74**, 129 (1930).
- ⁴ *H. Völlenkle und A. Wittmann*, Mh. Chem. **102**, 1245 (1971).
- ⁵ *D. E. Henshaw*, Mineral. Mag. **30**, 585 (1955).
- ⁶ *O. Baumgartner*, Dissertation, Techn. Univ. Wien, 1977.
- ⁷ International tables for X-ray crystallography, Vol. 2. Birmingham: The Kynoch Press. 1972.
- ⁸ *P. Main, M. M. Woolfson, L. Lessinger, G. Germain und J.-P. Declercq*, A system of computer programmes for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data (1974).
- ⁹ *J. M. Stewart, G. H. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson und S. R. Hall*, The X-ray System-Version of June 1972, Technical Report TR-192, Computer Science Center, University of Maryland (1972).
- ¹⁰ International tables for X-ray crystallography, Vol. 4. Birmingham: The Kynoch Press. 1974.
- ¹¹ International tables for X-ray crystallography, Vol. 3. Birmingham: The Kynoch Press. 1968.
- ¹² *A. Wittmann*, Germanium, Handbook of Geochemistry, Vol. 2/2, 32-A-1. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1970.
- ¹³ *W. H. Baur*, Amer. Mineral. **56**, 1573 (1971).
- ¹⁴ *J. H. Jolly und R. L. Myklebust*, Acta Cryst. **B24**, 460 (1968).
- ¹⁵ *M. Goreaud und B. Raveau*, Acta Cryst. **B32**, 1536 (1976).
- ¹⁶ *G. Eulenberger, A. Wittmann und H. Nowotny*, Mh. Chem. **93**, 123 (1962).