

## Chemischer Transport fester Lösungen. 9 [1]

# Zum Chemischen Transport fester Lösungen in den Systemen Eisen(II)/Cobalt(II)- und Mangan(II)/Cobalt(II)-germanat

A. Pfeifer und M. Binnewies\*

Hannover, Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 2002.

*Professor Welf Bronger zum 70. Geburtstag gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Durch chemische Transportreaktionen mit Chlorwasserstoff als Transportmittel (900 → 700 °C) konnten FeGeO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> und MnGeO<sub>3</sub> kristallin und phasenrein hergestellt werden. Sowohl FeGeO<sub>3</sub> als auch Fe<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> bilden lückenlose Mischkristallreihen mit CoGeO<sub>3</sub> bzw. Co<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>, während im System MnO/CoO/GeO<sub>2</sub> die Bildung zweier unterschiedlicher Metagerma-

nate der allgemeinen Summenformel (Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>)GeO<sub>3</sub> gefunden werden. Der Transport erfolgt im wesentlichen kongruent. Chemische Transportreaktionen erwiesen sich auch hier als ausgezeichnetes Hilfsmittel, homogen zusammengesetzte feste Lösungen gezielt zu präparieren.

## Chemical Vapor Transport of Solid Solutions. 9.

# The Chemical Vapor Transport of Solid Solutions in the System Iron(II)/(Cobalt(II)- and Manganese(II)/Cobalt(II) Germanate

**Abstract.** By means of chemical vapor transport methods (900 → 700 °C) using HCl as transport agent FeGeO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> and MnGeO<sub>3</sub> have been prepared. Co<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> as well as CoGeO<sub>3</sub> and FeGeO<sub>3</sub> form continuous crystalline solid solutions, whereas in MnO/CoO/GeO<sub>2</sub> two different phases (Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>)GeO<sub>3</sub> are formed.

All of these systems show congruent transport behaviour. Chemical vapor transport has been proved a suitable method to prepare solid solutions.

**Keywords:** Iron; Manganese; Cobalt; Chemical vapor transport; Iron germanate; Manganese germanate

## 1 Einleitung, Literaturübersicht

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Präparation von oxidischen und sulfidischen Mischphasen durch chemische Transportreaktionen. Als Beispiele für den Transport quaternärer Mischphasen haben über den einiger Spinell-Phasen berichtet [2–5]. Unlängst konnten wir an Cobalt(II)-Nickel(II)-germanaten zeigen, dass auch quaternäre Germanate in wohl definierter Form auf diese Weise zugänglich sind. Wir berichten hier über zwei weitere Beispiele, den Chemischen Transport von Mischphasen im System FeO/CoO/GeO<sub>2</sub> sowie MnO/CoO/GeO<sub>2</sub>.

Literaturangaben zum Transport der binären Oxide von Cobalt und Germanium sowie zu einigen Germanaten von Mangan und Eisen sind in [1] zusammengestellt. Der Transport von Wüstit („FeO“) und Mangan(II)-oxid ist von Em-

menegger [6], Gerlach [7] und Roßberg [8] beschrieben. Beide Oxide lassen sich sowohl mit Chlor als auch mit Chlorwasserstoff endotherm transportieren, wobei Temperaturen um 900 °C bei einem Temperaturgradienten von etwa 100 °C als Transportbedingungen angegeben werden. Diese Temperaturen entsprechen weitgehend den für Cobalt(II)-germanate beschriebenen Transportbedingungen, so dass zu erwarten ist, dass auch Eisen- und Mangan-germanate sowie quaternäre Mischphasen in den Systemen FeO/CoO/GeO<sub>2</sub> bzw. MnO/CoO/GeO<sub>2</sub> unter diesen Bedingungen transportierbar sein sollten.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### *Eisen(II)-germanate*

Bevor Experimente zum Transportverhalten im quaternären System FeO/CoO/GeO<sub>2</sub> durchgeführt wurden, haben wir in orientierenden Experimenten das Transportverhalten von Eisen(II)-germanaten untersucht. Eisen(II)-*meta*-germanat (FeGeO<sub>3</sub>) konnte bereits von Royen [9] mit Chlorwasserstoff (950 → 650 °C) transportiert werden. Der Transport von Eisen(II)-*ortho*-germanat (Fe<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>) wurde

\* Prof. M. Binnewies  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover  
Callinstr. 9  
D-30167 Hannover  
Fax: +49-(0)511-76219032  
E-mail: binn@mbox.aca.uni-hannover.de

**Tabelle 1** Versuchsbedingungen und Ergebnisse zum Chemischen Transport im System FeO/CoO/GeO<sub>2</sub>

Exp.	ABK <i>n</i> (mmol)  mol% (Fe <sup>2+</sup> )	Transportbedingungen: Tr.-mittel, <i>n</i> (mmol) <i>T<sub>Q</sub>/T<sub>S</sub></i> /°C Tr.-dauer/h	SBK  Zusammensetzung/mol% Transportrate/mg · h <sup>-1</sup>	Gitterkonstanten pm	Kristallfarbe, Bemerkung
1	3/3 FeO/GeO <sub>2</sub>	HCl, 0,5 900/700 165	FeGeO <sub>3</sub> 2,6	<i>a</i> = 981,0(6) <i>b</i> = 910,6(7), <i>β</i> = 101,8° <i>c</i> = 520,0(5)	braune Kristalle, oktaedrisch, 1 mm, beigefarbener Belag
2	6/3 FeO/GeO <sub>2</sub>	HCl, 0,5 900/700 229,5	Fe <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> 0,7	<i>a</i> = 843,9(4)	Schwarze Kristalle, oktaedrisch, 1–2 mm, weißer Belag
3	6/0/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 100	HCl, 0,5 900/700 229,5	Fe <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> 0,7	<i>a</i> = 840,7(3)	Oktaedrische Kristalle, braun-schwarz, 1–2 mm, weißer Belag
4	5,4/0,2/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 90	HCl, 0,5 900/700 229,5	Fe <sub>1,84</sub> Co <sub>0,16</sub> GeO <sub>4</sub> 2,9	<i>a</i> = 840,1(3)	Oktaedrische Kristalle, braun-schwarz, 1–2 mm, weißer Belag
5	4,8/0,4/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 80	HCl, 0,5 900/700 229,5	Fe <sub>1,61</sub> Co <sub>0,39</sub> GeO <sub>4</sub> 2,7	<i>a</i> = 839,4(5)	Oktaedrische Kristalle, braun-schwarz, 1–2 mm, weißer Belag
6	4,2/0,6/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 70	HCl, 0,5 900/700 229,5	Fe <sub>1,40</sub> Co <sub>0,61</sub> GeO <sub>4</sub> 1,9	<i>a</i> = 837,5(5)	Oktaedrische Kristalle, braun-schwarz, 1–2 mm
7	3,6/0,8/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 60	HCl, 0,5 900/700 229,5	Fe <sub>1,25</sub> Co <sub>0,75</sub> GeO <sub>4</sub> 1,7	<i>a</i> = 838,0(6)	Oktaedrische Kristalle, braun-schwarz, 1–2 mm
8	3/1/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 50	HCl, 0,5 900/700 229,5	Fe <sub>1,16</sub> Co <sub>0,84</sub> GeO <sub>4</sub> 1,2	<i>a</i> = 836,7(4)	Oktaedrische Kristalle, braun-schwarz, 1–2 mm
9	2,4/1,2/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 40	HCl, 0,5 900/700 229,5	Fe <sub>0,73</sub> Co <sub>1,27</sub> GeO <sub>4</sub> 0,6	<i>a</i> = 837,8(4)	Oktaedrische Kristalle, braun-schwarz, 1–2 mm
10	1,8/1,4/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 30	HCl, 0,5 900/700 229,5	Fe <sub>0,36</sub> Co <sub>1,64</sub> GeO <sub>4</sub> 0,7	<i>a</i> = 836,3(24)	Oktaedrische Kristalle, schwarz, 1 mm, brauner Belag; braune Nadeln
11	1,2/1,6/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 20	HCl, 0,5 900/700 229,5	Fe <sub>0,21</sub> Co <sub>1,79</sub> GeO <sub>4</sub> 0,9	<i>a</i> = 833,7(5)	Oktaedrische Kristalle, braun-schwarz, 1–2 mm
12	0,6/1,8/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 10	HCl, 0,5 900/700 229,5	Fe <sub>0,24</sub> Co <sub>1,76</sub> GeO <sub>4</sub> 0,6	<i>a</i> = 832,2(4)	Oktaedrische Kristalle, braun-schwarz, 1–2 mm
13	0/2/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 0	HCl, 0,5 900/700 229,5	Co <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> 0,5	<i>a</i> = 830,7(4)	Oktaedrische Kristalle, braun-schwarz, 1–2 mm

jedoch nicht beschrieben. Von uns durchgeführte Modellrechnungen mit dem Programm CVTrans [10] unter Verwendung der für Fe<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> in der Literatur verfügbaren thermodynamischen Daten [11] lassen mit Chlorwasserstoff einen exothermen Transport erwarten. Entgegen dieser Erwartung beobachteten wir jedoch einen endothermen Transport im Temperaturgradienten 900 → 700 °C, was mit fehlerhaften thermodynamischen Daten im Zusammenhang stehen könnte. Die Experimente haben gezeigt, dass die Zusammensetzung des Ausgangsbodenkörpers die Zusammensetzung der in der Senke gebildeten Phase ganz wesentlich beeinflusst. Werden „FeO“ und GeO<sub>2</sub> im Stoffmengenverhältnis von 1:1 eingesetzt, wird in der Senke das Eisen(II)-*meta*-germanat gebildet, ein Verhältnis von 2:1 führt jedoch zur Abscheidung von kubischem *ortho*-Germanat Fe<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> (Reaktionsbedingungen und Ergebnisse siehe Zeilen 1 und 2 in Tabelle 1). Diese Ergebnisse entsprechen denen, die wir

für den Transport der isotypen Cobaltgermanate gefunden haben. Die Voraussetzungen, Mischkristalle sowohl in den Systemen Eisen(II)/Cobalt(II)-*meta*-germanat als auch Eisen(II)/Cobalt(II)-*ortho*-germanat durch Chemischen Transport zu erhalten, sind also günstig.

#### *Eisen/Cobalt-ortho-germanate* (Fe<sub>*x*</sub>Co<sub>1-*x*</sub>)<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>

Bei einer vorangegangenen Arbeit [1] zum Transport von quaternären Cobalt(II)/(Nickel(II)-germanaten haben wir in der Quelle Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> an Stelle von CoO eingesetzt. Bei allen Experimenten wurden Co(II)-Verbindungen in der Senke erhalten. Auch in dieser Arbeit sind wir entsprechend verfahren und machen die gleiche Beobachtung. Der höhere Sauerstoffgehalt führt offenkundig nicht zur Abscheidung von Verbindungen, die Cobalt oder Nickel in einer Oxidationsstufe höher als II enthalten.

**Tabelle 2** Versuchsbedingungen und Ergebnisse zum Chemischen Transport im System FeO/CoO/GeO<sub>2</sub>

Exp.	ABK <i>n</i> (mmol) mol% (Fe <sup>2+</sup> )	Transportbedingungen: Tr.-mittel, <i>n</i> (mmol) <i>T<sub>O</sub>/T<sub>S</sub></i> /°C Tr.-dauer/h	SBK Zusammensetzung/mol% Transportrate/mg · h <sup>-1</sup>	Gitterkonstanten pm	Kristallfarbe, Bemerkung
14	3/0/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 100	HCl, 0,5 900/700 170	FeGeO <sub>3</sub> 2,5	<i>a</i> =981,0(6) <i>b</i> =910,6(7), β=101,8° <i>c</i> =520,0(5)	Dunkle Nadeln, braun durchscheinend, 1 mm
15	2,7/0,1/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 90	HCl, 0,5 900/700 170	Fe <sub>1,82</sub> Co <sub>0,18</sub> GeO <sub>4</sub> , Fe <sub>0,89</sub> Co <sub>0,11</sub> GeO <sub>3</sub> 2,3	(Fe, Co)GeO <sub>3</sub> <i>a</i> =980,4(5) <i>b</i> =912,6(5), β=101,8° <i>c</i> =520,1(6) (Fe, Co) <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> <i>a</i> =840,2(2)	Oktaedrische Kristalle und Nadeln, dunkel, brauner Belag, 1 mm
16	2,4/0,2/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 80	HCl, 0,5 900/700 170	Fe <sub>0,77</sub> Co <sub>0,23</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>1,54</sub> Co <sub>0,46</sub> GeO <sub>4</sub> 1,6	(Fe, Co)GeO <sub>3</sub> <i>a</i> =978,4(6) <i>b</i> =913,7(9), β=101,9° <i>c</i> =519,9(6) (Fe, Co) <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> <i>a</i> =839,7(3)	oktaedrische Kristalle und Nadeln, dunkel, 1 mm
17	2,1/0,3/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 70	HCl, 0,5 900/700 170	Fe <sub>0,75</sub> Co <sub>0,25</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>1,41</sub> Co <sub>0,59</sub> GeO <sub>4</sub> 1,1	(Fe, Co)GeO <sub>3</sub> <i>a</i> =977,3(13) <i>b</i> =912,9(19), β=101,8° <i>c</i> =520,3(7) (Fe, Co) <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> <i>a</i> =838,9(1)	oktaedrische Kristalle und Nadeln, dunkel, 0,5 mm
18	1,8/0,4/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 60	HCl, 0,5 900/700 170	Fe <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> 0,3	<i>a</i> =836,8(2)	pulverförmiges schwarzes Produkt
19	1,5/0,5/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 50	HCl, 0,5 900/700 170	Fe <sub>0,95</sub> Co <sub>1,05</sub> GeO <sub>4</sub> 1,3	<i>a</i> =836,2(2)	oktaedrische Kristalle, dunkel, 1 mm
20	1,2/0,6/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 40	HCl, 0,5 900/700 170	(Fe, Co)GeO <sub>3</sub> , (Fe, Co) <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> 0,6 <sup>1)</sup>	(Fe, Co)GeO <sub>3</sub> <i>a</i> =978,4(6) <i>b</i> =913,7(9), β=101,9° <i>c</i> =519,9(6) (Fe, Co) <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> <i>a</i> =837,6(6)	Pulver, schwarz und metallisch glänzend, sehr inhomogen
21	0,9/0,7/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 30	HCl, 0,5 900/700 170	Fe <sub>0,50</sub> Co <sub>1,50</sub> GeO <sub>4</sub> 0,5	<i>a</i> =834,5(3)	unregelmäßig geformte Kristalle, schwarz und metallisch glänzend, < 0,5 mm
22	0,6/0,8/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 20	HCl, 0,5 900/700 170	1,0	Indizierung nicht möglich	unregelmäßig geformte Kristalle, schwarz, < 0,5 mm
23	0,3/0,9/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 10	HCl, 0,5 900/700 170	Fe <sub>0,10</sub> Co <sub>0,90</sub> GeO <sub>3</sub> 0,7	(Co, Fe)GeO <sub>3</sub> , orthorhombisch: <i>a</i> =1882,3(11) <i>b</i> =897,6(6) <i>c</i> =537,9(3) (Co, Fe)GeO <sub>3</sub> , monoklin: <i>a</i> =966,0 (50) <i>b</i> =900,0(70), β=101,6° <i>c</i> =520,0(40)	Nadeln, schwarz, < 0,5 mm
24	0/1/3 FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 0	HCl, 0,5 900/700 170	CoGeO <sub>3</sub> 0,8	<i>a</i> =967,1(3) <i>b</i> =900,3(3), β=101,4° <i>c</i> =517,0(1)	Nadeln, lila-schwarz, 1,5 mm

<sup>1)</sup> Aufgrund der sehr inhomogenen Abscheidung ist keine eindeutige Angabe zur Zusammensetzung möglich.

In einer ersten Versuchsreihe zur Bildung der *ortho*-Germanate entsprachen die eingesetzten Stoffmengen der Zusammensetzung (Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>, wobei *x* in Schritten von 0,1 zwischen den ternären Randphasen verändert wurde. Tabelle 1 (Zeilen 3 bis 13) gibt einen Überblick über die experimentellen Bedingungen und die gewonnenen Ergeb-

nisse. Bei allen Experimenten wurden tief dunkelbraune oktaedrische Kristalle erhalten, die sich röntgenographisch (wie auch die ternären Randphasen) als kubische Spinellphasen mit Germanium in den Tetraederlücken erwiesen. Bei Bodenkörpern mit hohem Eisenanteil beobachtet man im Einklang mit Literaturangaben zum Transport von rei-

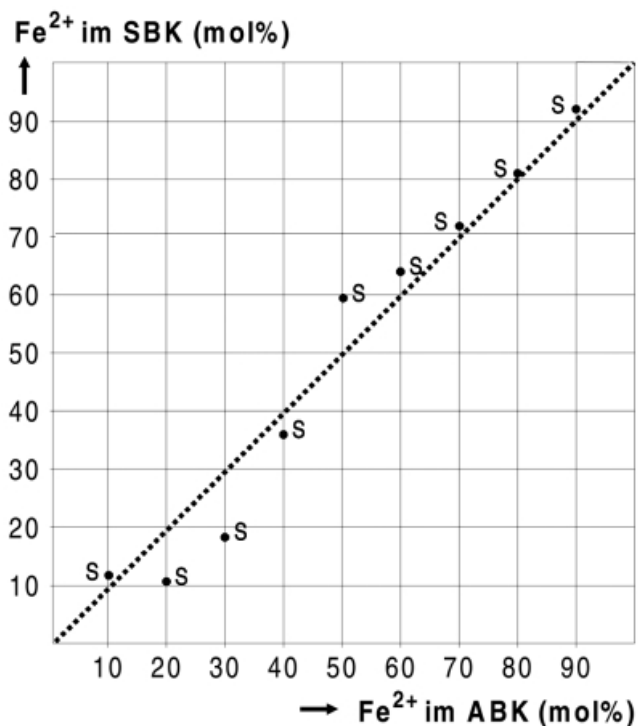
**Tabelle 3** Versuchsbedingungen und Ergebnisse zum Chemischen Transport im System MnO/CoO/GeO<sub>2</sub>.

Exp.	ABK <i>n</i> (mmol)  mol% (Mn <sup>2+</sup> )	Transportbedingungen: Tr.-mittel, <i>n</i> (mmol) <i>T<sub>Q</sub>/T<sub>S</sub></i> /°C Tr.-dauer/h	SBK Zusammensetzung/mol% Transportrate/mg · h <sup>-1</sup>	Gitterkonstanten pm	Kristallfarbe, Bemerkung
	3/0/3 MnO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 100	HCl, 0,5 900/700 160	MnGeO <sub>3</sub> ≥ 0,1	<i>a</i> =1924(5) <i>b</i> =936(25) <i>c</i> =539(10)	Unregelmäßig geformte Kristalle unterschiedlicher Farben, 0,5 mm
	2,7/0,1/3 MnO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO 90	HCl, 0,5 900/700 160	Mn <sub>0,88</sub> Co <sub>0,12</sub> GeO <sub>3</sub> 0,1	<i>a</i> =1925,0(5) <i>b</i> =925,0(5) <i>c</i> =565,2(4)	Unregelmäßig geformte Kristalle, rosa, < 1 mm
	2,4/0,2/3 MnO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO 80	HCl, 0,5 900/700 160	Mn <sub>0,76</sub> Co <sub>0,24</sub> GeO <sub>3</sub> >0,1	<i>a</i> =1931,9(20) <i>b</i> =952,4(13) <i>c</i> =513,3(7)	Tetragonale Nadeln, lila
	2,1/0,3/3 MnO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO 70	HCl, 0,5 900/700 160	Mn <sub>0,62</sub> Co <sub>0,19</sub> GeO <sub>3</sub> 0,1	<i>a</i> =1943,0(8) <i>b</i> =933,0(5) <i>c</i> =558,2(17)	Kristalle, lila < 0,5 mm
	1,8/0,4/3 MnO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO 60	HCl, 0,5 900/700 160	Mn <sub>0,54</sub> Co <sub>0,46</sub> GeO <sub>3</sub> >0,1	<i>a</i> =1938,0(6) <i>b</i> =927,9(21) <i>c</i> =552,7(14)	Hexagonale und tetragonale Nadeln, lila, < 1 mm
	1,5/0,5/3 MnO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO 50	HCl, 0,5 900/700 160	Mn <sub>0,44</sub> Co <sub>0,56</sub> GeO <sub>3</sub> 0,2	<i>a</i> =975(7) <i>b</i> =901(5), β=101,8° <i>c</i> =529(10)	Hexagonale Nadeln, blau und lila, < 1mm
	1,2/0,6/3 MnO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO 40	HCl, 0,5 900/700 160	Mn <sub>0,32</sub> Co <sub>0,68</sub> GeO <sub>3</sub> 0,4	<i>a</i> =973(3) <i>b</i> =900,1(19), β=101,2° <i>c</i> =520,4(16)	Nadeln, lila, < 1 mm
	0,9/0,7/3 MnO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO 30	HCl, 0,5 900/700 160	Mn <sub>0,26</sub> Co <sub>0,74</sub> GeO <sub>3</sub> 1,6	<i>a</i> =974,5(4) <i>b</i> =905,4(3), β=101,6° <i>c</i> =520,8(19)	Hexonale Nadeln, lila, < 1 mm
	0,6/0,8/3 MnO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO 20	HCl, 0,5 900/700 160	Mn <sub>0,18</sub> Co <sub>0,82</sub> GeO <sub>3</sub> 0,9	<i>a</i> =971,4(4) <i>b</i> =902,9(3), β=101,6° <i>c</i> =519,2(20)	Hexonale Nadeln, lila, 1 mm
	0,3/0,9/3 MnO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO 10	HCl, 0,5 900/700 160	Mn <sub>0,08</sub> Co <sub>0,92</sub> GeO <sub>3</sub> 0,9	<i>a</i> =968,9(5) <i>b</i> =901,5(5), β=101,4° <i>c</i> =518,8(3)	Hexonale Nadeln, lila, 1 mm
	0/1/3 MnO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GeO <sub>2</sub> 0	HCl, 0,5 900/700 160	CoGeO <sub>3</sub> 0,7	<i>a</i> =968,9(8) <i>b</i> =900,0(4), β=101,5° <i>c</i> =517,9(6)	Oktaedrische Kristalle, schwarz, 1 mm

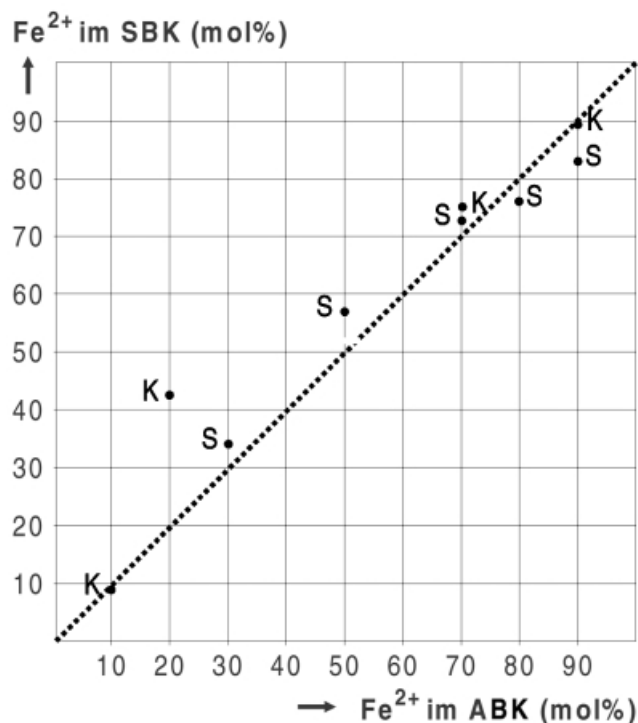
nem Wüstit [6] zusätzlich einen deutlichen Quarzangriff (weißer Belag). Wie erwartet, steuert das Stoffmengenverhältnis  $n(\text{Fe}):n(\text{Co})$  die Zusammensetzung der abgeschiedenen Verbindungen maßgeblich. Die Experimente zeigen, dass Fe<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> und Co<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> lückenlos miteinander mischbar sind und die Mischphasen durch chemischen Transport erhältlich sind. Rasterelektronenmikroskopische und EDX Untersuchungen gaben keine Hinweise auf Inhomogenitäten bezüglich der Zusammensetzung sowohl zwischen verschiedenen Kristallen als auch innerhalb einzelner Kristalle. Der Chemische Transport erweist sich also auch hier als ein brauchbares Verfahren, homogen zusammengesetzte Mischphasen aus der Gasphase abzuscheiden. Der Zusammenhang zwischen den Zusammensetzungen von Ausgangsbodenkörper und Senkenbodenkörper ist annähernd linear, wie Abbildung 1 zeigt, der Transport erfolgt also weitgehend kongruent. Die Gitterkonstanten zeigen im Bereich hoher Eisengehalte eine weitgehend lineare Abhängigkeit von der Zusammensetzung (Abb. 2). Für die Abweichungen von diesem linearen Verhalten bei Eisengehalten um 30 % (bezogen auf die Metalle Eisen und Cobalt) haben wir keine Erklärung.

#### Eisen/Cobalt-meta-germanate ( $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{GeO}_3$ )

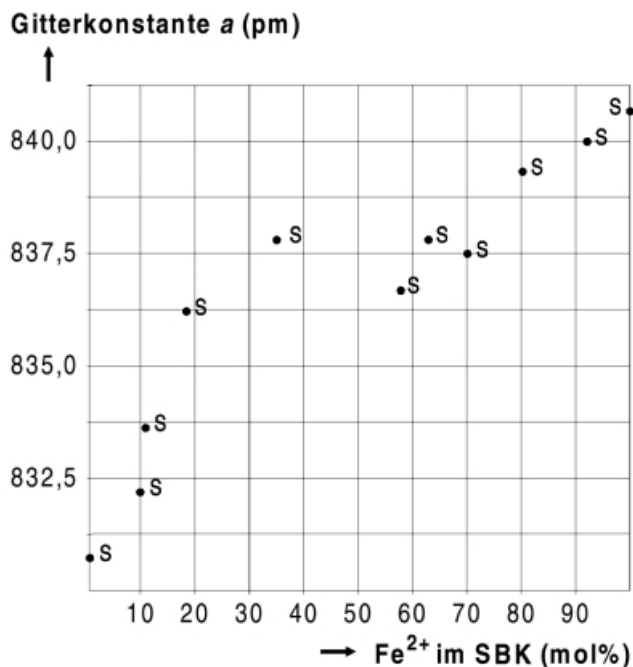
In einer zweiten Versuchsreihe zur Bildung der *meta*-Germanate entsprachen die eingesetzten Stoffmengen der Zusammensetzung (Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>)GeO<sub>3</sub>, wobei auch hier *x* in Schritten von 0,1 zwischen den ternären Randphasen verändert wurde. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die experimentellen Randbedingungen und die gewonnenen Ergebnisse. Bezogen auf die Kationen Eisen(II) und Cobalt(II) finden wir auch hier ein annähernd kongruentes Transportverhalten, weder Eisen noch Cobalt werden im Senkenbodenkörper angereichert. Bezogen auf das Stoffmengenverhältnis der zweiwertigen Metalle zu Germanium verhält sich dieses System beim Transport jedoch anders und etwas unübersichtlicher. Die *meta*-Germanate werden bevorzugt in der Nähe der ternären Randphasen CoGeO<sub>3</sub> und FeGeO<sub>3</sub> gebildet. Enthält der Ausgangsbodenkörper hingegen vergleichbar große Anteile an Cobalt und Eisen, kommt es auch zur Abscheidung von *ortho*-Germanaten. Teilweise werden beide Phasen nebeneinander abgeschieden. In Abbildung 3 ist der Zusammenhang zwischen den Stoffmengenanteilen an Eisen (bezogen auf die Metalle Eisen und



**Abb. 1** Graphische Darstellung der Abhängigkeit zwischen den Zusammensetzungen von Ausgangs- und Senkenbodenkörper (ABK/SBK) im System  $\text{FeO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GeO}_2$ ,  $T_Q/T_S = 900/700^\circ\text{C}$ ; S = Spinell.



**Abb. 3** Graphische Darstellung der Abhängigkeit zwischen den Zusammensetzungen von Ausgangs- und Senkenbodenkörper (ABK/SBK) im System  $\text{FeO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GeO}_2$ ,  $T_Q/T_S = 900/700^\circ\text{C}$ ; S = Spinell, K = *klino*-Pyroxen.



**Abb. 2** Abhängigkeit der Gitterkonstante  $a$  von der Zusammensetzung in den Mischkristallen  $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{GeO}_4$ ; S = Spinell.

Cobalt) in Quelle und Senke graphisch dargestellt. Die unterschiedlichen abgeschiedenen Phasen, das *ortho*-Germa-

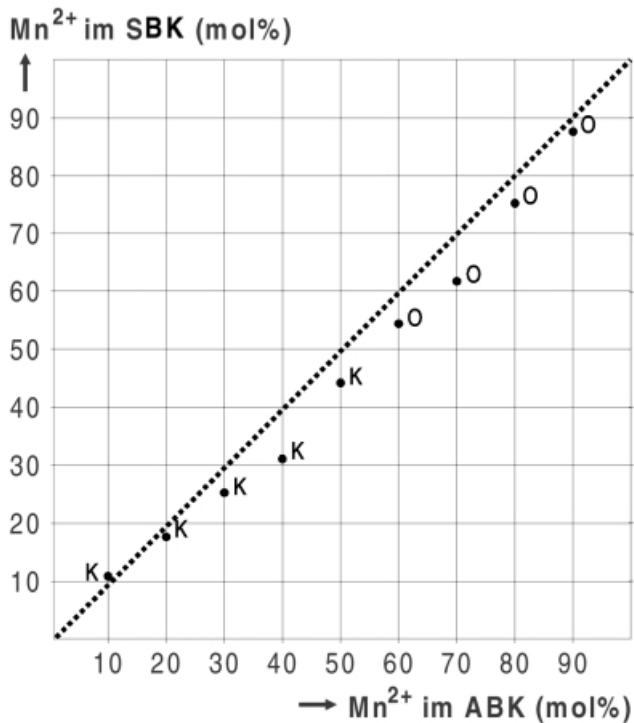
nat (Spinell-Struktur) und *meta*-Germanat (*klino*-Pyroxen-Struktur) sind durch die Buchstaben K und S gekennzeichnet. Unter den von uns gewählten Bedingungen sind Mischphasen zwischen  $\text{CoGeO}_3$  und  $\text{FeGeO}_3$  also nur bedingt in reiner Form abscheidbar.

Wir gehen davon aus, dass in dem untersuchten ternären System wie auch beim Transport der binären Oxide die monomeren und – in geringerem Umfang – dimeren Chloride der beteiligten Metalle Eisen und Cobalt sowie  $\text{GeCl}_4(\text{g})$  die transportwirksamen Spezies sind.

#### *Mangan(II)-germanate, Mangan/Cobalt-meta-germanate* ( $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x})\text{GeO}_3$

##### *Phasenbestand*

Sowohl Mangan als auch Cobalt bilden *meta*-Germanate ( $\text{MGeO}_3$ ) und *ortho*-Germanate ( $\text{M}_2\text{GeO}_4$ ). Mangan-*meta*-germanat kristallisiert in der *ortho*-Pyroxen-Struktur, Cobalt-*meta*-germanat in der *klino*-Pyroxen-Struktur. Eine lückenlose Mischkristallreihe ist also nicht zu erwarten. Auch die *ortho*-Germanate sind nicht isotyp: Während  $\text{Mn}_2\text{GeO}_4$  in der Olivin-Struktur kristallisiert, bildet  $\text{Co}_2\text{GeO}_4$  eine Spinell-Struktur aus, mit Germanium in den Tetraederlücken. Auch hier kann eine vollständige Mischbarkeit nicht erwartet werden.  $\text{MnO}$  und  $\text{CoO}$  sind hingegen in einem weiten Temperaturbereich vollständig miteinander mischbar [10]. Das System  $\text{MnO}/\text{CoO}/\text{GeO}_2$  unter-

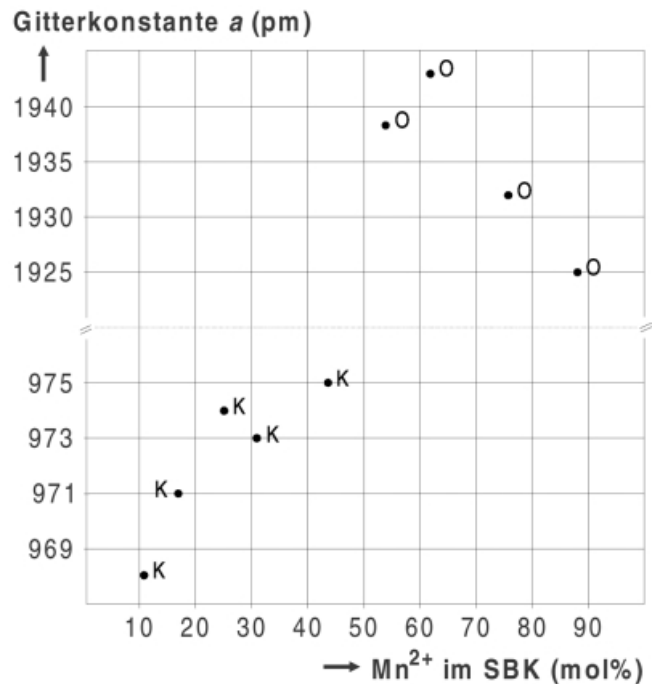


**Abb. 4** Graphische Darstellung der Abhängigkeit zwischen den Zusammensetzungen von Ausgangs- und Senkenbodenkörper (ABK/SBK) im System  $\text{MnO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GeO}_2$ ,  $T_Q/T_S = 900/700^\circ\text{C}$ ; K = *klino*-Pyroxen, O = *ortho*-Pyroxen.

scheidet sich also strukturell deutlich von den von uns untersuchten Systemen  $\text{NiO}/\text{CoO}/\text{GeO}_2$  und  $\text{FeO}/\text{CoO}/\text{GeO}_2$ .

### Versuchsergebnisse

Vorversuche zum Transport von Mangangermanen haben gezeigt, dass  $\text{MnGeO}_3$  nicht aber  $\text{Mn}_2\text{GeO}_4$  durch Chemischen Transport erhalten werden kann. Dies stimmt mit Modellrechnungen überein, die wir mit dem Programm CVTrans durchgeführt haben [10], über die hier jedoch nicht berichtet werden soll. Als Transportmittel eignet sich insbesondere Chlorwasserstoff, die Verwendung von Ammoniumchlorid führt zu starkem Quarzangriff. Als günstiger Temperaturgradient hat sich der Transport von 900 nach  $700^\circ\text{C}$  erwiesen. In diesem Temperaturgradienten verläuft auch der Transport der Cobaltgermanate erfolgreich. In einer Versuchsreihe zur Bildung der *meta*-Germanate entsprachen die eingesetzten Stoffmengen der Zusammensetzung  $(\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x})\text{GeO}_3$ , wobei x in Schritten von 0,1 zwischen den ternären Randphasen verändert wurde. Tabelle 3 (Zeilen 25 bis 36) gibt einen Überblick über die experimentellen Bedingungen und die gewonnenen Ergebnisse. Das transportierte Material schied sich in Form von Nadeln ab, deren Farbe mit zunehmendem Cobaltgehalt von rosa bis lila kontinuierlich dunkler wird. Der Transport verläuft kongruent, wie Abb. 4 zeigt, allerdings lassen sich in Abhängigkeit vom Mn:Co-Verhältnis im Senkenbodenkörper



**Abb. 5** Abhängigkeit der Gitterkonstante  $a$  von der Zusammensetzung in den Mischkristallen  $(\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x})\text{GeO}_3$ ; K = *klino*-Pyroxen, O = *ortho*-Pyroxen.

röntgenographisch zwei verschiedene Phasen finden: Überwiegt Mangan, so wird das *ortho*-Pyroxen, bei höheren Cobaltgehalten hingegen das *klino*-Pyroxen abgeschieden. Interessant ist das Verhalten der Gitterkonstanten: Steigt der Mangangehalt, nimmt die Größe der Gitterkonstante  $a$  im *klino*-Pyroxen zu, während sie im *ortho*-Pyroxen sinkt (Abb. 5).

Verändert man die Zusammensetzung der Stoffmengen und setzt die Oxide entsprechend  $(\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{GeO}_4$  ein, so erhält man anstelle der entsprechenden Germanate Mn-Co-Mischoxide der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ , das  $\text{GeO}_2$  verbleibt im Quellbodenkörper.

### 4 Experimentelles

Die mit einem Schliff versehenen Ampullen aus Quarzglas (Firma Heraeus, Innendurchmesser 16 mm, Wandstärke ca. 1,5 mm, Länge ca. 20 cm, Volumen ca. 40 ml) wurden vor Eingabe der Substanzen gereinigt und anschließend mindestens zwölf Stunden im Trockenschrank bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet. Die Ausgangsbodenkörper ( $\text{MnO}$ , ChemPur, 99,99%,  $\text{FeO}$ , ChemPur, 99,99%,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , E. Merck AG, chem. rein,  $\text{GeO}_2$ , E. Merck AG, chem. rein) wurden pulverisiert, über Nacht bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet und mit einem Trichter in die Ampullen eingefüllt. (In einer vorangegangenen Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich das Transportverhalten von Cobaltgermanaten bei Experimenten mit  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GeO}_2$ -Gemengen und  $\text{CoO}/\text{GeO}_2$ -Gemengen als Ausgangsbodenkörper praktisch nicht unterscheidet; aus

diesem Grunde haben wir auch in dieser Arbeit das für uns in guter Reinheit verfügbare  $\text{Co}_3\text{O}_4$  verwendet (siehe auch [1]). Anschließend folgte vorsichtiges Ausheizen mit einem Gebläsebrenner unter Vakuum ( $10^{-5}$  mbar), um an den Quarzwandungen anhaftendes Wasser zu entfernen. Nach dem Abkühlen wurde das Transportmittel Chlorwasserstoff einkondensiert. Die Transportmittelmenge wurde so gewählt, dass der Ampulleninnendruck bei Raumtemperatur 0,25 bar betrug (ca. 0,5 mmol), die Dosierung erfolgte dabei über eine Apparatur mit definiertem Volumen und Druckmeßgerät. Das Transportmittel Chlorwasserstoff wurde in einer Kippschen Apparatur aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Ventron, chem. rein) und konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (BASF, 96%) entwickelt. Nach Auskondensieren des Transportmittels in der Ampulle mit Hilfe von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel erfolgte das Abschmelzen der Transportampulle. Vor dem eigentlichen Transport wurde die Ampulle im umgekehrten Temperaturgradienten für ein bis zwei Tage erhitzt, um die Wandung der Quarzampulle von Kristallkeimen auf der Senkenbodenkörperseite zu befreien. Anschließend wurde der Chemische Transport sieben Tage lang durchgeführt. Zur Beendigung der Versuche wurde zuerst die Quellenseite auf eine Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  unter die Temperatur der Senke abgekühlt. Damit sollte erreicht werden, dass sich die in der Gasphase befindlichen Halogenide nicht auf dem transportierten Material niederschlagen. Nach dem Transport wurden die Ampullen geöffnet und der Senkenbodenkörper zunächst mit entmineralisiertem Wasser und danach mit Aceton gespült, getrocknet und anschließend gewogen. Die Analysenwerte wurden mittels EDX und ortsauflösender RFA ermittelt (typische Fehler:  $\pm 5$  abs.%). Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mehreren Messungen. Die

Analysen erfolgten an Flächen ausgewählter Kristalle und zeigten innerhalb der Fehlerbreite stets homogene Verteilungen von Cobalt, Eisen und Germanium (EDX: Oxford Instruments, ISIS 300, Modell-Nr. 7060. RFA: Röntgenanalytik Meßtechnik GmbH, EAGLE II m-Probe). Die Gitterkonstanten der Senkenbodenkörper wurden aus Pulverdiffraktometerdaten bestimmt (Stoe Pulverdiffraktometrie-System Stadi P mit PSD).

Diese Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, wofür an dieser Stelle gedankt sei.

## Literatur

- [1] Mitteilung 8: A. Pfeifer, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1091.
- [2] G. Patzke, S. Locmelis, R. Wartchow, M. Binnewies, *J. Cryst. Growth* **1999**, 203, 141.
- [3] G. Patzke, J. Koepke, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1482.
- [4] G. Patzke, M. Binnewies, U. Nigge, H.-D. Wiemhöfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2340.
- [5] G. Patzke, M. Binnewies, *Solid State Sci.* **2000**, 2, 689.
- [6] F. Emmenegger, A. Petermann, *J. Cryst. Growth*, **1968**, 2, 33.
- [7] U. Gerlach, G. Krabbes, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 436, 253.
- [8] A. Roßberg, H. Oppermann, R. Starke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 554, 151.
- [9] P. Royen, W. Forweg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 326, 113.
- [10] R. Glaum, R. Gruehn, O. Trappe, *Computerprogramm CVTrans*, Justus-Liebig-Universität Gießen (1997).
- [11] W. Köther, F. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 444, 77.
- [12] B. Bergmann, J. Aagren, *J. Am. Ceram. Soc.* **1986**, 69, 248.