

Roman Frydrych

Notiz über Darstellung und Eigenschaften der Alkali-germanium(IV)-hexaoxojodate(VII), $MGeJO_6$

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 16. März 1972)

Hexaoxojod(VII)-säure bildet Koordinationspolymere des Typs $M^I M^{IV} JO_6$ mit dem polymeren Anion $[M^{IV} JO_6]_n^{n-}$. Dargestellt wurden bisher die Verbindungen $NaNiJO_6 \cdot H_2O$ und $KNiJO_6 \cdot 1/2 H_2O$ ²⁾, $NaMnJO_6 \cdot 1/2 H_2O$ und $KMnJO_6 \cdot 1/2 H_2O$ ³⁾ sowie die wasserfreien Verbindungen $MPbJO_6$ ($M = NH_4, K, Rb, Cs$)⁴⁾ und $MSnJO_6$ ($M = NH_4, K, Rb, Cs$)⁵⁾. Germanium bildet eine Verbindung der Zusammensetzung $Ge(OH)H_2JO_6 \cdot 2 H_2O$ ^{6,7)}. Bei Untersuchungen über Alkali-metall(IV)-hexaoxojodate(VII) mit Elementen der vierten Hauptgruppe gelang nunmehr die Darstellung der Alkali-germanium-hexaoxojodate(VII) $MGeJO_6$ ($M = NH_4, K, Rb, Cs$), die aus essigsaurer Lösung gemäß



Analog zu den Alkali-zinn(IV)-hexaoxojodaten(VII) sind die schwerlöslichen Germaniumverbindungen bei Raumtemperatur gegen Säuren und Basen sehr beständig. Lediglich in der Hitze werden Halogenwasserstoffsäuren zu den freien Halogenen oxydiert. Heiße konz. Schwefelsäure löst die Produkte auf, beim Abkühlen erfolgt jedoch keine Abscheidung mehr. Heiße Laugen verdrängen lediglich aus dem Ammoniumsalz Ammoniak, bei den anderen Verbindungen ist keine Reaktion zu beobachten. Die Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze sind bis 300° beständig. Der beim Aufheizen zu beobachtende Gewichtsverlust beträgt bis zu 1.7% und entspricht einem Wassergehalt von 0.25–0.3 H_2O pro Mol. Das Ammoniumsalz beginnt sich bereits ab 150° merklich zu zersetzen.

Röntgenographische Untersuchungen beschränkten sich auf Pulveraufnahmen, da von der gesamten Verbindungsgruppe der Metall(I)-metall(IV)-hexaoxojodate(VII) keine genügend großen Einkristalle zur Verfügung standen. Aufgrund solcher Pulveraufnahmen schlugen *Vannerberg* und *Blockhammer*⁸⁾ sowie *Eddy* und *Vannerberg*⁹⁾ als mögliche Raumgruppen P 3, Nr. 143, bzw. P 312, Nr. 149, vor. Die Diffraktogramme der Germaniumverbindungen (Abbild.) lassen sich zwanglos im hexagonalen System indizieren.

Die Gitterkonstanten der Elementarzellen sind der Tab. 1 zu entnehmen.

Tab. 1. Gitterkonstanten der Alkali-germanium(IV)-hexaoxojodate(VII)

	Gitterkonstanten in Å	
	a_0	c_0
$KGeJO_6$	5.02	6.01
NH_4GeJO_6	5.02	6.35
$RbGeJO_6$	5.02	6.38
$CsGeJO_6$	5.02	6.83

¹⁾ H. Siebert, Fortschr. chem. Forsch. 8/3, 470 (1967).

²⁾ P. Ray und B. Sarma, J. Indian chem. Soc. 25, 205 (1948).

³⁾ I. Reimer und M. W. Lister, Canad. J. Chem. 39, 2431 (1961).

⁴⁾ R. Frydrych, Chem. Ber. 100, 3588 (1967).

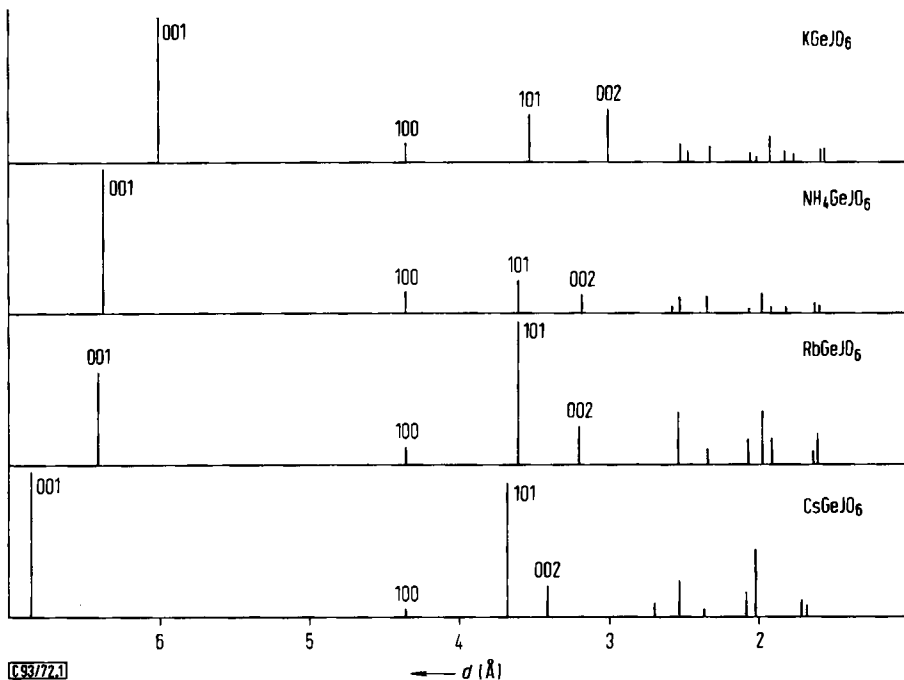
⁵⁾ R. Frydrych, Chem. Ber. 103, 327 (1970).

⁶⁾ N. J. Lobanov, Russ. J. Inorg. Chem. 11, 129 (1966).

⁷⁾ K. S. Vajandar und M. A. Nabar, Z. Naturforsch. 23a, 950 (1968).

⁸⁾ N. G. Vannerberg und I. Blockhammer, Acta chem. scand. 19, 875 (1965).

⁹⁾ L. P. Eddy und N. G. Vannerberg, Acta chem. scand. 20, 2886 (1966).



[93/72.1]

Abbild. Strichdiagramme der Pulveraufnahmen der Alkali-germanium(IV)-hexaoxojodate(VII) (Diffraktometeraufnahmen, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter, Proportionalzählrohr)

Tab. 2 enthält die d -Werte, die beobachteten Intensitäten und die Millerschen Indices.

Tab. 2. d -Werte, beobachtete Intensitäten und Millersche Indices der Alkali-germanium(IV)-hexaoxojodate(VII)

KGeJO ₆			NH ₄ GeJO ₆			RbGeJO ₆			CsGeJO ₆		
d (Å)	I/I_0	hkl	d (Å)	I/I_0	hkl	d (Å)	I/I_0	hkl	d (Å)	I/I_0	hkl
6.00	100	001	6.38	100	001	6.41	60	001	6.84	100	001
4.34	10	100	4.34	15	100	4.33	10	100	4.33	3	100
3.52	31	101	3.59	20	101	3.60	100	101	3.67	95	101
3.00	35	002	3.18	12	002	3.19	25	002	3.41	96	002
2.51	11	110	2.51	10	110	2.51	35	110	2.68	6	102
2.47	4	102	2.33	12	111	2.33	10	111	2.51	21	110
2.31	10	111	2.06	2	201	2.06	17	201	2.35	2	111
2.04	5	201	1.97	12	112	1.97	40	112	2.07	15	201
2.00	2	003	1.91	2	103	1.90	15	103	2.02	45	112/103
1.92	16	112	1.80	2	202	1.62	10	113	1.70	10	004
1.82	6	103	1.62	4	113	1.59	18	211	1.68	5	113
1.76	2	202	1.59	4	211						
1.58	7	211									
1.57	6	113									

Die Alkali-germanium(IV)-hexaoxojodate(VII) sind untereinander unbegrenzt isomorph mischbar.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danke ich für die finanzielle Förderung der Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Alkali-germanium(IV)-hexaoxojodate(VII): 2.14 g $GeCl_4$ (0.01 Mol) in 30 ccm Eisessig werden mit einer Lösung von 1.01 g KNO_3 , 0.80 g NH_4NO_3 , 1.47 g $RbNO_3$ oder 1.95 g $CsNO_3$ (jeweils 0.01 Mol) in 50 ccm Wasser vereinigt. Dieses Gemisch trägt man in eine Lösung von 2.28 g H_5JO_6 (0.01 Mol) in 120 ccm Wasser ein und läßt es 12 Stdn. stehen. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und nacheinander mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen. Die Ausbeuten betragen 80–95%.

Tab. 3. Analysen der bei 100° getrockneten Verbindungen

$MGeJO_6$		% M	% Ge	% JO_6	% Trockenverlust bei 200°
NH_4GeJO_6 (313.49)	Ber.	5.74	23.16	71.12	
	Gef.	5.7	22.8	70.2	26.4% (Zersetzung)
$KGeJO_6$ (334.59)	Ber.	11.69	21.70	66.64	
	Gef.	11.5	21.4	65.6	1.7
$RbGeJO_6$ (380.96)	Ber.	22.44	19.05	58.51	
	Gef.	22.2	18.8	57.8	1.2
$CsGeJO_6$ (428.40)	Ber.	31.02	16.95	52.04	
	Gef.	30.7	16.7	51.5	1.1

[93/72]