

## Alkaligermanate vom Typ $MH_3Ge_2O_6$ .

Von

H. Nowotny und A. Wittmann.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 8. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Sämtliche dem  $NH_4H_3Ge_2O_6$  analogen Alkaligermanate werden durch Hydrolyse der Metagermanate und zum Teil hydrothermal hergestellt. Die röntgenographische Untersuchung ergibt Isotypie aller Verbindungen. Die Gitterkonstanten werden ermittelt. Beim Erhitzen geht  $MH_3Ge_2O_6$  in das Tetra-germanat  $M_2Ge_4O_9$  über.

Bei unserer Arbeit über Germanate<sup>1</sup> stellten wir unter anderem eine Verbindung dar, welcher die Bruttoformel  $NH_4H_3Ge_2O_6$  zugeordnet werden konnte. Dieses Ammoniumgermanat fällt als feinkristallines Pulver an und zeigt ein gut durchgebildetes Röntgenogramm. Auf Grund von Pulveraufnahmen wurde eine einfach kubische Elementarzelle ermittelt. Die Verbindung weist eine beträchtliche Stabilität auf, was überraschend ist, da z. B. Ammoniumsilikate bisher gar nicht dargestellt werden konnten. Die obige Formulierung wurde gewählt, einerseits weil die vollkommene Strukturaufklärung von „ $SrGeO_3 \cdot H_2O$ “ den Beweis erbrachte, daß es sich dabei um ein saures Orthogermanat  $SrH_2GeO_4$  handelt und andererseits mit Rücksicht auf das analoge Verhalten solcher Germanate zu den Silikathydraten, bei denen *E. Thilo*<sup>2, 3</sup> das Auftreten saurer Verbindungen festgestellt hat. Allerdings besteht auch noch die Möglichkeit einer teilweisen Hydratbildung, wie etwa  $MHGe_2O_5 \cdot H_2O$ . Bei dem oben angeführten Ammoniumgermanat war im übrigen — ähnlich wie bei  $\beta-Al_2O_3$  — eine durch wechselnde Mengen an Alkali stabilisierte Modifikation des  $GeO_2$  nicht auszuschließen. Es

<sup>1</sup> *H. Nowotny* und *G. Szekely*, *Mh. Chem.* **83**, 568 (1952).

<sup>2</sup> Vgl. etwa *E. Thilo*, *H. Funk* und *E. M. Wichmann*, *Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, math. u. allg. naturwiss. Kl.*, Jg. 1950, Nr. 4.

<sup>3</sup> *E. Thilo*, *Z. anorg. Chem.* **267**, 76 (1951).

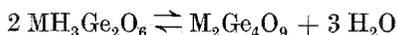
gelang nun tatsächlich sämtliche Alkaliverbindungen von diesem Typ darzustellen.

Das entsprechende  $\text{NaH}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$  erhielten wir auf verschiedene Weise. Geht man erstens von dem beschriebenen Natriumgermanat-Hydrat<sup>4</sup> ( $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) aus und behandelt seine wäßrige Lösung auf dem Wasserbade, so scheidet sich zunächst in Form sehr feiner Teilchen (milchige Suspension), sodann in feinkristalliner Form  $\text{NaH}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$  aus. Zweitens bekommt man diese Verbindung auch ausgehend von Natriummetagermanat, das unmittelbar durch Zusammenschmelzen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bzw.  $\text{NaOH}$  und  $\text{GeO}_2$  gewonnen wurde. Die Bildung des sauren Germanates geht gemäß einer Hydrolyse:



vor sich. Schließlich kommt man zu einem solchen Alkaligermanat auch mit Hilfe der hydrothermalen Synthese. Wir lehnten uns dabei an die seinerzeit von *P. Niggli* und *G. W. Morey*<sup>4, 5</sup> sowie *W. Pukall*<sup>6</sup> beim Studium von Alkalisilikaten benutzte Methodik an. Im Falle des Kaliumgermanates wurden 2 g erschmolzenes  $\text{K}_2\text{GeO}_3$  mit 0,5 ml Wasser auf zirka 200° C erhitzt und 6 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Nach Abschrecken erhält man eine glasharte Masse. Das Röntgenogramm des hydrothermalen Produktes ist vollkommen identisch mit den Aufnahmen des nach anderen Verfahren hergestellten  $\text{KH}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$ .

Eine weitere Stütze für die Zusammensetzung kann dadurch erbracht werden, daß das bei rund 800° C geglühte Alkaligermanat  $\text{MH}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$  gemäß:



in ein Tetragermanat übergeht. Es wurde deshalb durch Zusammenschmelzen von  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{GeO}_2$  im Verhältnis 1 : 4 das gut kristallisierte, stabile K-Tetragermanat hergestellt, dessen Existenz bereits von *R. Schwarz* und *M. Lewinsohn*<sup>7</sup> auf Grund der thermischen Analyse des Systems  $\text{K}_2\text{O}—\text{GeO}_2$  nachgewiesen wurde. Wir fanden in vollkommener Übereinstimmung mit den Daten der genannten Verfasser den Schmelzpunkt bei  $1025 \pm 5^\circ \text{C}$  und eine Dichte von 4,13 g/ccm. Die Röntgenogramme von diesem K-Tetragermanat und dem entwässerten  $\text{KH}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$  zeigen ein identisches Linienmuster, womit obige Reaktionsgleichung bewiesen ist<sup>8</sup>.

<sup>4</sup> *P. Niggli* und *G. W. Morey*, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 1086 (1913).

<sup>5</sup> *G. W. Morey* und *C. N. Fenner*, J. Amer. chem. Soc. **36**, 215 (1914).

<sup>6</sup> *W. Pukall*, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 397 (1916).

<sup>7</sup> *R. Schwarz* und *M. Lewinsohn*. Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 784 (1930).

<sup>8</sup> Das auf gleichem Wege hergestellte Na-Tetragermanat ist hygroskopisch. Auch hier läßt sich die Identität, allerdings nur in bezug auf ein hydratisiertes Produkt nachweisen; damit wird in diesem Falle die Richtigkeit für das Verhältnis Alkali : Germanium bestätigt.

$NH_4H_3Ge_2O_6$  geht beim Erhitzen (600 bis 800° C) in  $GeO_2$  der  $SiO_2$ -Form über.  $RbH_3Ge_2O_6$  liefert nach Glühen auf 800° C ein dem K-Tetra-germanat weitgehend ähnliches Diagramm, das eine Isotypie von  $K_2Ge_4O_9$  und  $Rb_2Ge_4O_9$  nahelegt.

Tabelle I gibt von den verschiedenen Alkaligermanaten ( $MH_3Ge_2O_6$ ) die Analysenwerte und Gitterkonstanten wieder. Für die Ausgangssubstanzen der Verbindungen mit Li, Na, K, Rb und Cs wurde das Karbonat, für diejenigen mit Na und K auch das Hydroxyd verwendet. Zu den Analysenwerten ist zu bemerken, daß infolge der starken Wasserabsorption bei Lithium- und Natriumgermanat die theoretischen Werte nicht erreicht werden.

Tabelle I.

Alkaliion	$M_2O$		$GeO_2$		$H_2O$		Dichte g/ccm	Gitterkonst. kX. E.
	theor.	gef.	theor.	gef.	theor.	gef.		
Li <sup>+</sup> . . . . .	5,95	6,4	83,29	80,8	10,76	13,9	3,10	7,66—7,67
Na <sup>+</sup> . . . . .	11,60	12,8	78,29	76,7	10,11	12,5	3,20	7,67 ± 0,01
K <sup>+</sup> . . . . .	16,62	17,4	73,84	74,2	9,54	9,6	3,40	7,68 ± 0,01
$NH_4^+$ . . . . .	6,49*	6,0	79,77	81,3	13,74	12,7	3,44	7,70 ± 0,005
Rb <sup>+</sup> . . . . .	28,35	28,2	63,45	62,6	8,20	8,3	3,90	7,71 ± 0,005
Cs <sup>+</sup> . . . . .	37,36	38,4	55,47	57,0	7,17	7,3	4,45	7,73 ± 0,01

\* Gehalt an  $NH_3$ .

Eine röntgenographische Untersuchung ergibt Isotypie aller sechs Verbindungen, wobei sich als überraschend herausstellt, daß die Gitterkonstanten nur ganz geringfügig voneinander abweichen. Mit der mühelosen Indizierung ist gleichzeitig die kubische Symmetrie — es wurde

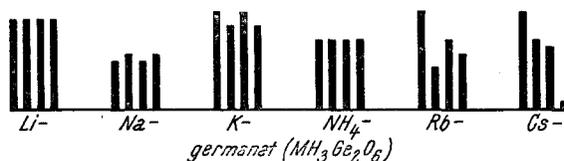


Abb. 1. Schema für die Intensitäten von  $\Sigma h^2 = 8, 9, 10, 11$ .

seinerzeit eine pseudokubische Zelle für möglich gehalten — ziemlich gesichert. Die Intensitäten der Interferenzen zeigen jedoch einen charakteristischen Gang, der durch das verschieden starke Streuvermögen der Alkaliionen zustande kommt. In Abb. 1 ist für 4 aufeinanderfolgende Interferenzen, die ein gut erkennbares Quartett bilden, eine schematische Wiedergabe der Intensitäten gegeben. Interessant ist die Tatsache, daß die (100)-Interferenz, die einen Hinweis für den Inselcharakter der

Bausteingruppen bietet, mit steigendem Atomgewicht der Alkaliionen in ihrer Intensität schwächer wird.

Nicht völlig geklärt ist die Zahl  $Z$  der Formeleinheiten in der Elementarzelle. Um  $Z = 4$  aufrecht zu erhalten<sup>1</sup>, wären beträchtliche systematische Abweichungen in den pyknometrisch bestimmten Dichten anzunehmen. Im Falle von  $Z = 3,5$  würden dagegen die dann noch bestehenden Unterschiede zwischen  $\rho_{\text{röntg.}}$  und  $\rho_{\text{pykn.}}$  geringfügig sein. Dies zwingt aber entweder zur Annahme einer Verdoppelung der Gitterkonstante<sup>9</sup> (achtfache Elementarzelle) oder einer Defektstruktur. An eine solche wäre im Hinblick auf die außergewöhnlich kleinen Unterschiede in den Gitterkonstanten der verschiedenen Alkaligermanate durchaus zu denken.

Über die Strukturuntersuchungen sowie über Ergebnisse der Abbaukurven wird später berichtet.

---

<sup>9</sup> Für eine Vergrößerung der Elementarzelle sprechen einige äußerst schwache Linien im Röntgenogramm von  $NH_4H_3Ge_2O_6$ .