

## Zeolithische Alkaligermanate\*.

Von

H. Nowotny und A. Wittmann.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 9 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. April 1954.)

Auf Grund von Abbaukurven wird der Nachweis erbracht, daß es sich beim Na-Metagermanat-Heptahydrat — wie schon vermutet — um  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , also um ein „saurer“ Orthogermanat handelt.

Abbauversuche an isotypen Alkaligermanaten der Bruttoformel  $\text{MH}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$  lassen eindeutig auf zeolithischen Charakter schließen. Die Verbindungen können durch Kationenaustausch ineinander übergeführt werden. Aus diesem Sachverhalt sowie den röntgenographisch gewonnenen Ergebnissen wird ein Strukturvorschlag entsprechend einer Idealformel  $\text{M}_{0,86}\text{H}_{2,58}\text{Ge}_2\text{O}_{5,72}$  abgeleitet.

Die Kristallchemie der Germanate bietet schon vom Standpunkt der nahen strukturellen Beziehungen zu den Silikaten, Phosphaten und Arsenaten ein anziehendes Thema<sup>1-3</sup>. Es kann aber auch erwartet werden, daß sich im Aufbau der Germanate das gegenüber Silikaten größere Radienverhältnis  $r_{\text{Ge}^{4+}} : r_{\text{O}^{2-}}$  gelegentlich bemerkbar macht.

So ist vom  $\text{GeO}_2$  selbst bekannt, daß in der Quarzform die Koordinationszahlen 4 und 2, im Rutiltyp jedoch 6 und 3 auftreten. Während im ersten Fall eine räumliche Vernetzung von Tetraedern besteht, verketten sich beim Rutiltyp  $[\text{GeO}_6]^{8-}$ -Oktaeder an Kanten und Ecken.

Es interessiert ferner die Frage, in welcher Form das Wasser bei den Germanaten gebunden ist, denn an einigen von diesen konnte bereits der Typus „saurer“ Verbindungen nachgewiesen bzw. wahrscheinlich gemacht werden.

\* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> V. M. Goldschmidt, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1931, 184.

<sup>2</sup> W. Schütz, Z. physik. Chem., Abt. B 31, 292 (1936).

<sup>3</sup> H. Nowotny und G. Szekely, Mh. Chem. 83, 568 (1952).

Die Verbindung  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Durch systematische Abwandlung der Kristallisationsbedingungen gelang es nunmehr, fehlerfreie, vermeßbare Kristalle bis zu 5 mm Kantenlänge herzustellen. Das optisch ermittelte Achsenverhältnis von 0,3735 : 1 : 0,4832 bestätigt vollkommen die röntgenographischen Daten<sup>3</sup>. Die Zusammensetzung wurde durch eine Halbmikroanalyse überprüft, wobei die Bestimmung des Germaniums nach der von F. Hecht und G. Bartelmus ausgearbeiteten Methode erfolgte<sup>4</sup>.

Mit diesen Kristallen war es möglich, Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen um die beiden noch fehlenden Achsen zu machen und so eine vollständige Flächenstatistik zu gewinnen. Gegenüber dem früheren Befund erhöht sich die Symmetrie zufolge der Auslöschung ( $h0l$ ) mit  $l = 2n$ . Vermessung wie Auslöschungen führen daher auf Holoedrie ( $D_{2h}^5$ ).

*Thermische Abbauversuche.* Über die Art der Wasserbindung gaben Abbaukurven Aufschluß. Für diese, wie auch zur Ermittlung der Dampfdrucke benützten wir das klassische Tensiediometer<sup>5</sup>. Die experimentellen Sättigungsdrucke zwischen 10 und 60°C (Abb. 1) sowie die daraus berechnete molare Dehydratationswärme  $L' = 11,9$  kcal sprechen in diesem Gebiete für das Vorliegen von echtem Hydratwasser.

Entwässerungsversuche (mehrstündiges Erhitzen der Proben bei verschiedenen Temperaturen) ergaben den in Abb. 2 dargestellten Verlauf. Der steile Anstieg oberhalb 45°C weist darauf hin, daß ein großer Teil des Wassers relativ leicht, der letzte Rest aber nur schwer abgegeben wird. Röntgenographisch stellt man gleichzeitig mit dem ersten Schritt

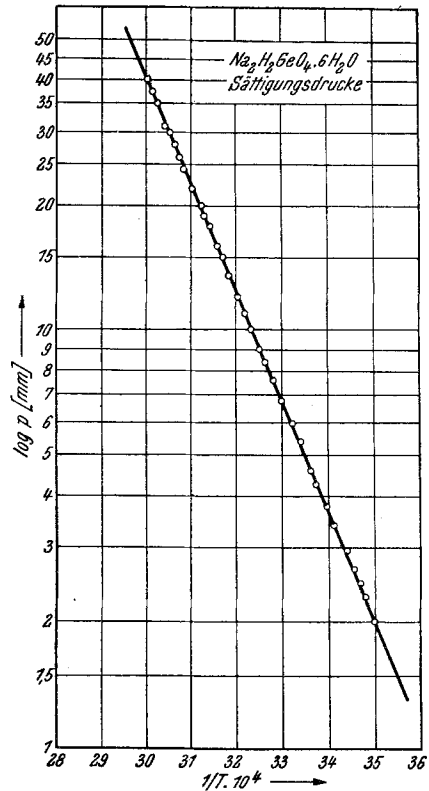


Abb. 1.

<sup>4</sup> F. Hecht und G. Bartelmus, Mikrochem. 36/37, 466 (1950).

<sup>5</sup> G. F. Hüttig, Z. analyt. Chem. 68, 241 (1925).

den Zusammenbruch des Kristallgitters fest. Eine quantitative Erfassung erlaubt die isotherme Entwässerung, bei welcher bereits *R. Schwarz* und *F. Heinrich*<sup>6</sup> einen Druckabfall beobachteten. Die von uns bei

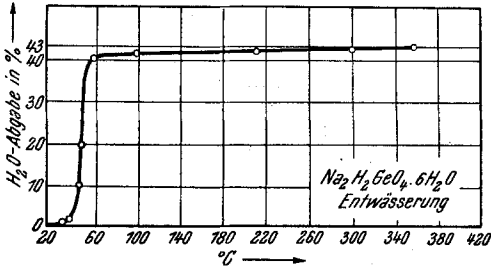


Abb. 2.

31° C aufgenommene Abbauisotherme geht aus Abb. 3 hervor. Nach Abgabe von 37,15% H<sub>2</sub>O, entsprechend genau 6 Molen, fällt der Dampfdruck praktisch auf Null ab.

Die Formulierung dieses Germanats als Na<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> · 6 H<sub>2</sub>O kann somit als gesichert gelten. Eine dazu analoge K-Verbindung ließ sich nicht darstellen, da konzentrierte K<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub>-Lösungen auch nach Animpfen mit K<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub>-kristallen den gelartigen Zustand nicht überwinden. In noch erhöhtem Maße gilt dies für die Rb- und Cs-, „Meta“-Germanate.

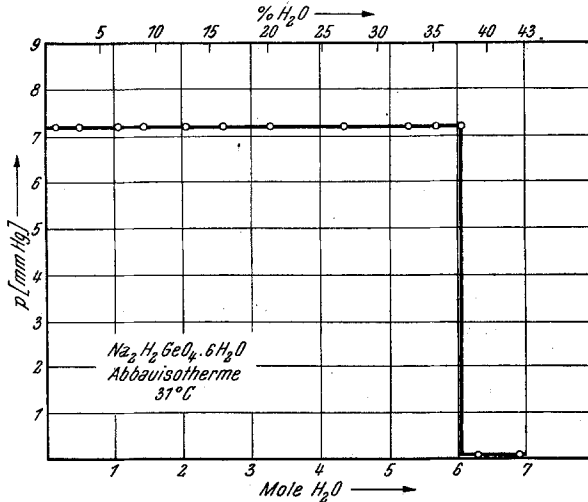


Abb. 3.

### Reaktionen und Aufbau der isotypen Alkaligermanate (MH<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>6</sub>).

Diese Klasse von Verbindungen zeichnet sich durch mehrere Besonderheiten aus. Schon die Bildung des NH<sub>4</sub>-Germanats als Re-

<sup>6</sup> *R. Schwarz* und *F. Heinrich*, Z. anorg. Chem. **205**, 43 (1932).

aktionstyp:  $A_{(\text{fest})} + B_{(\text{Gas})} = C_{(\text{fest})}$  durch Einwirkung von  $\text{NH}_3$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf auf  $\text{GeO}_2$ -Pulver (Quarzform) ist eigenartig. Man muß annehmen, daß hierbei die beträchtliche Löslichkeit von  $\text{GeO}_2$  für  $\text{H}_2\text{O}$ , die je nach Vorbehandlung bei  $25^\circ\text{C}$  rund 0,5% betragen kann, für diesen Vorgang wesentlich ist. Das deutet darauf hin, daß das absorbierte Wasser den  $\text{GeO}_2$ -Verband stellenweise aufsprengt und Zentren einer Germaniumsäure (Polysäure) bildet, die als aktive Stellen mit dem  $\text{NH}_3$  unter Neutralisation reagieren.

Die hohe Stabilität dieser Alkalihydrogengermanate, auf die schon früher hingewiesen wurde<sup>7</sup>, geht aus der außerordentlich leichten Bildung und der mannigfachen Art ihrer Darstellung hervor. Bereits durch Verwitterung von  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht das entsprechende Na-Hydrogengermanat. Es fällt auch aus wäßrigen Lösungen von  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nicht, wie *W. Pugh*<sup>8</sup> annimmt,  $\text{GeO}_2$ , sondern in der Hauptsache das stabile Germanat aus. Alle nachstehend angeführten Reaktionen sind glatt durchführbar; sie wurden in den einzelnen Stufen durch Röntgenaufnahmen verfolgt.

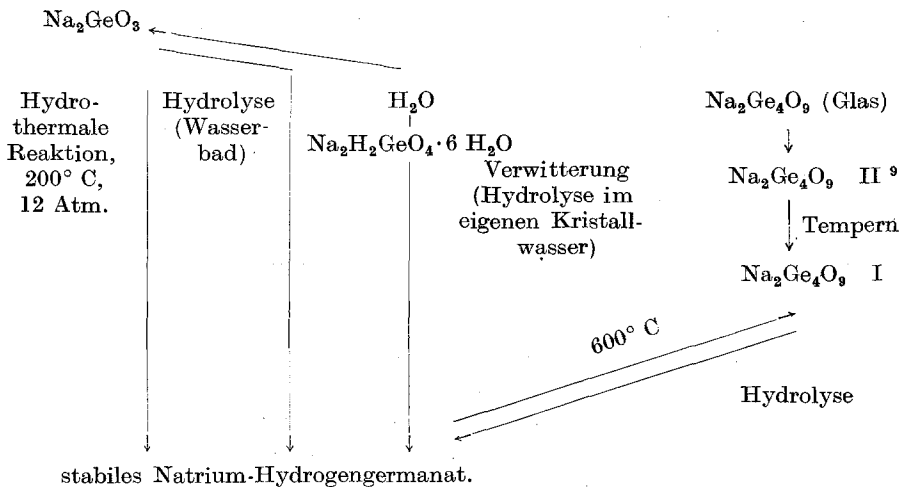


Tabelle 1 gibt die verschiedenen Methoden (X) zur Herstellung von Alkalihydrogengermanaten an.

Die Hydrolyse von K- und Rb-Tetragermanat zum Hydrogengermanat verläuft ohne Schwierigkeiten. Es genügt, diese Verbindungen 48 Stdn. am Rückflußkühler bei  $100^\circ\text{C}$  zu behandeln. Dagegen widersetzen sich

<sup>7</sup> *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, *Mh. Chem.* **84**, 701 (1953).

<sup>8</sup> *W. Pugh*, *J. Chem. Soc. London* **1926**, 2829.

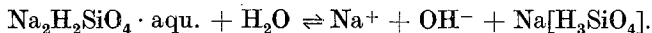
<sup>9</sup> Die Modifikation II ist mit  $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  und  $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  isotyp; sie entsteht durch Abschrecken der Schmelze.

Tabelle 1.

Alkalion	Hydrolyse des $M_2GeO_3$	Hydrotherm. Synthese 200° C, ~ 12 atm.	Hydrolyse des $M_2Ge_4O_9$	Aus anderen Verbindungen
Li <sup>+</sup>	X	X	X	—
Na <sup>+</sup>	X	X	X	$Na_2H_2GeO_4 \cdot 6 H_2O$
$NH_4^+$	—	X	—	$GeO_2 + 25\% NH_3$
K <sup>+</sup>	X	X	X	—
Rb <sup>+</sup>	X	X	X	—
Cs <sup>+</sup>	X	X	X	—

die beiden Modifikationen des  $Na_2Ge_4O_9$  energisch einer Aufspaltung und die Hydrolyse vollzieht sich selbst im Einschlußrohr bei 150° C nur stufenweise. Erst nach mehrmaligem Öffnen und neuerlichem Ansatz mit Wasser reagiert die Masse zu Hydrogengermanat. Der Fortschritt der Hydrolyse läßt sich röntgenographisch besonders gut am Stärkerwerden der (100)-Interferenz beobachten.

Bezüglich der Bildung der Na-Verbindung durch Hydrolyse von  $Na_2H_2GeO_4 \cdot 6 H_2O$  wird ein Vergleich mit den Reaktionen an Silikaten nahegelegt<sup>10</sup>, wie z. B.:



Ein Unterschied besteht darin, daß beim Germanat keine Monoverbindung, sondern ein höherkondensiertes System gebildet wird.

Umgekehrt findet auch die Depolymerisierung von  $Ca_2Na_2[Si_3O_9]$  nur in Gegenwart von NaOH (20%) statt und führt bei 180° C gemäß:  $Ca_2Na_2[Si_3O_9] + 2 NaOH + H_2O \rightarrow 2 CaNa[HSiO_4] + Na_2[H_2SiO_4]$  aus dem kettenförmigen Verband zu Monosilikaten; genauer gesprochen zu Monosilikaten, die über Wasserstoffbrücken vernetzt sind. Die Pektolithbildung, das heißt die Aufteilung von  $SiO_3$ -Ketten zu einzelnen  $[Si_3O_9]^{6-}$ -Ringern aus  $Ca_2Na_2[Si_3O_9]$  geht nur unter Druck bei 200° C und wenig  $H_2O$  vor sich. Hingegen hydrolysiert das Monosilikat  $Ca_2SiO_4$  wesentlich leichter nach



das heißt, die über H-Brücken vernetzten Anionen (Richtung zunehmender Kondensation) erhöhen die Stabilität.

Obzwar mit der Darstellung sämtlicher Alkalihydrogengermanate und dem Nachweis ihrer Isotypie die formelmäßige Zuordnung weitgehend gesichert war, fiel doch bei der Ermittlung des  $H_2O$ -Gehaltes auf, daß dieser besonders bei den Li- und Na-Hydrogengermanaten merklich oberhalb des theoretischen Wertes lag. Offensichtlich wird hier

<sup>10</sup> E. Thilo und W. Miedreich, Z. anorg. Chem. 267, 76 (1951).

zusätzlich Wasser absorptiv gebunden, trotz Anwendung von  $P_2O_5$  als Trockenmittel.

Um einen näheren Einblick zu erhalten, führten wir deshalb thermische Abbaubersuche durch. Dazu wurden die Proben im Vakuumexsikkator 8 Stdn. lang über Silikagel getrocknet. Der Wassergehalt betrug dann

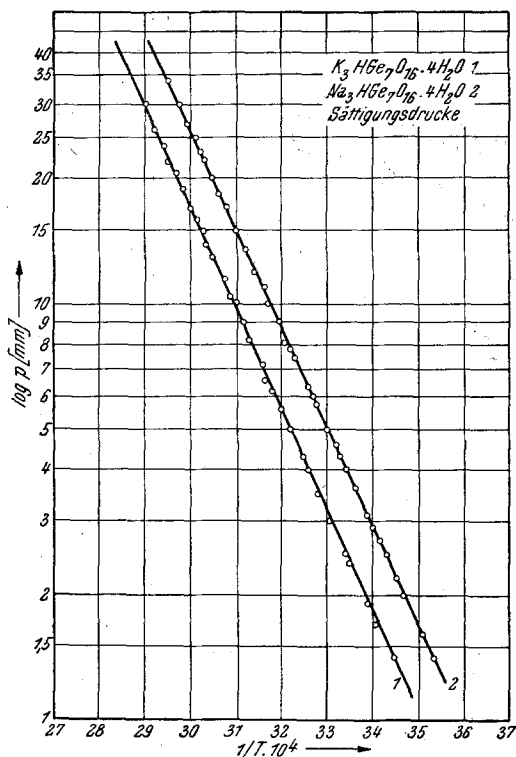


Abb. 4.

beim Na-Hydrogengermanat 12,5%, bei der entsprechenden K-Verbindung 9,3% (diese Werte waren auf  $\pm 0,2\%$  reproduzierbar). An der Luft nehmen sie 1 bis 2% Wasser auf.

Die Auswertung der zwischen 10 und 70° C gemessenen Sättigungsdrucke (Abb. 4) liefert eine Dehydratationswärme von  $L' = 11,1$  bzw. 10,9 kcal für die Na- bzw. K-Verbindung, die somit nur um wenig größer als die Verdampfungswärme des Wassers (10,75 kcal) ist. Dieser Befund sowie die Tatsache, daß die entwässerten Proben nach einiger Zeit wieder ihren ursprünglichen  $H_2O$ -Gehalt aufweisen, sprechen für locker gebundenes Kristallwasser (Zeolithwasser). Die Kinetik der

Wasseraufnahme für verschieden stark entwässerte Proben der K-Verbindung folgt aus Abb. 5.

Interessant ist dabei, daß durch die neuerliche Wasseraufnahme der Ausgangszustand zunächst nicht vollkommen wiederhergestellt wird; offensichtlich wird zu Beginn das Wasser nur absorbiert und erst nach längerer Zeit in das Gitter eingebaut. Durch Silikagel läßt sich im Vakuumexsikkator das Absorptionswasser allein entfernen.

Einen unmittelbaren Beweis für die verschiedenartige Wasserbindung in den Alkalihydrogengermanaten ergeben die Entwässerungskurven.

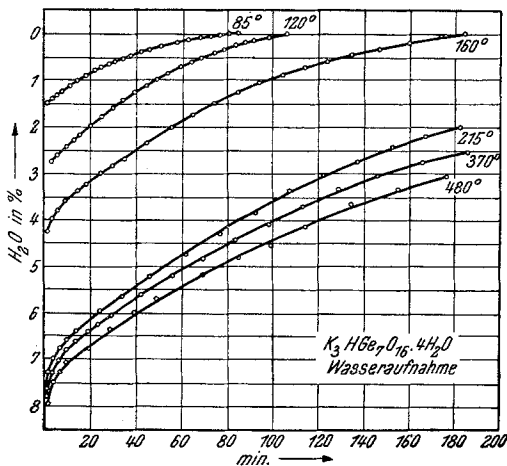


Abb. 5.

Bei der Entwässerung der Na-Verbindung (12stündiges Erhitzen der Proben) findet man 3 Stufen, die sich folgendermaßen erklären lassen (Abb. 6): Zunächst geht freibewegliches Wasser weg, oberhalb  $100^\circ C$  folgt festeingebautes Kristall- oder Zeolithwasser und schließlich das „saure“ (Hydrogen-) Wasser. Bei der K-Verbindung beobachten wir im wesentlichen 2 Stufen (Abb. 7). Eine genaue Aufteilung des Wassers auf die einzelnen Bindungsarten erlauben die

Kurven jedoch nicht, was in der zeolithischen Natur begründet ist.

Dieses Verhalten könnte z. B. gemäß  $KHGe_2O_5 \cdot H_2O$  bzw.  $NaHGe_2O_5 \cdot H_2O + 2 H_2O$  (leicht beweglich) gerade noch gedeutet werden. Allerdings scheint die tatsächliche Menge an stark gebundenem Wasser geringer zu sein.

Für den Abbau charakteristisch sind röntgenographische Untersuchungen. Dabei ändert sich das Röntgenogramm der K-Verbindung erst oberhalb  $480^\circ C$ , das heißt, das bis zu dieser Temperatur abgegebene Wasser ist kein Kristallwasser, sondern zeolithisch gebundenes. Dasselbe trifft auch für die Na-Verbindung zu. Um eine Änderung im Zustand infolge der raschen reversiblen Wasseraufnahme mit Sicherheit auszuschließen, wurden außerdem noch Hochtemperaturaufnahmen ( $350^\circ C$ ) gemacht. Derartige Proben, von welchen bereits mehr als die Hälfte des gesamten Wassers abgespalten war, weisen das gleiche Röntgenogramm auf wie die wasserhaltigen Ausgangssubstanzen. Man beobachtet jedoch bei  $350^\circ C$  eine Gitterschrumpfung von etwa 1,5% durch den Wasser-

austritt. Solche Kontraktionen an Zeolithen wurden auch von *W. D. Milligan* und *H. B. Weiser*<sup>11</sup> festgestellt.

Es ist somit gezeigt, daß bei diesen Germanaten, vom Konstitutionswasser abgesehen, die Wassermolekeln hinsichtlich ihres Bindungszustandes eine Mittelstellung zwischen koordinativ gebundenem Kristallwasser und freibeweglichem Zeolithwasser einnehmen. Der Wassermehrgelalt bei den beiden leichtesten Alkaliverbindungen kann in Einklang damit gebracht werden, daß die kleinen  $\text{Li}^+$ - und  $\text{Na}^+$ -Ionen noch genügend Raum für zusätzlichen Wassereinbau frei lassen.

Ganz allgemein kann man folgende Fälle von Wasserbindung unterscheiden:

Hydroxyd — Oxydhydrat — echtes Hydrat — Zeolith mit fest gebundenem Wasser — Zeolith mit teilweise fest gebundenem und teilweise beweglichem Wasser (Mischphase) — Absorptionswasser (Kapillarwasser) — Adsorptionswasser (Oberflächenwasser) — Wasser (Eis).

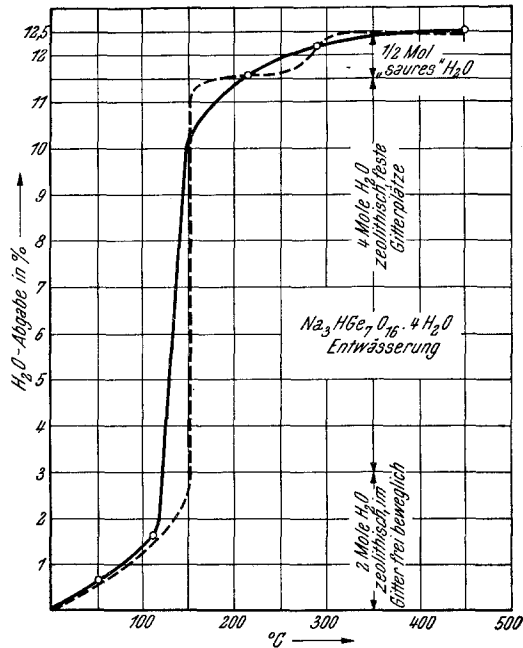


Abb. 6.

Im Grenzfall des Hydroxyds wird die  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel allerdings bereits zu einem (OH)-Baustein umgeformt. Von diesem ausgehend, ändert sich die Wasserbindung sukzessive in Richtung auf eine immer stärkere Wasseraggregation.

Auf Grund dieser Überlegungen prüften wir die Alkalihydrogengermanate auch auf die Fähigkeit zum Ionenaustausch. Zu diesem Zwecke wurde das K-Hydrogengermanat auf 350°C erhitzt, in einen mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  versehenen Vakuumexsikkator gebracht und darin einer  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre ausgesetzt. Untersucht man die Probe nach längerem Einwirken röntgenographisch, so findet man tatsächlich eine Verdrängung

<sup>11</sup> *W. D. Milligan* und *H. B. Weiser*, *J. Chem. Physics* **41**, 1029 (1937).



der  $K^+$ -Ionen durch  $NH_4^+$ -Ionen. An dieser Reaktion beteiligen sich entweder geringe Mengen von Absorptionswasser oder das Hydrogen-

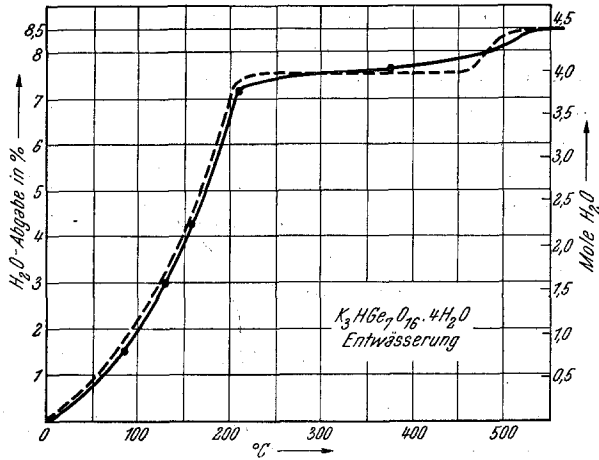


Abb. 7.

wasser selbst. Die  $NH_3$ -Aufnahme kommt zum Stillstand, wenn alle  $K^+$ -Ionen durch  $NH_4^+$ -Ionen ersetzt sind (Abb. 8).

Bringt man Pulver der K-Verbindung in eine 25%ige  $NH_3$ -Lösung und schüttelt die Aufschlämmung, so gelangt man nach Filtration und Trocknung zur  $NH_4$ -Verbindung. Glüht man diese bei zirka  $800^\circ C$ , dann entsteht, wie zu erwarten, die Quarzmodifikation des  $GeO_2$ , was durch Pulveraufnahmen bestätigt wird.

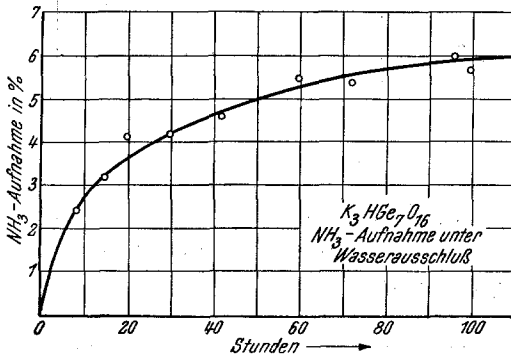


Abb. 8.

Umgekehrt kann das Ammonhydrogengermanat nach derselben Methode mit einer 1 n  $KCl$ -Lösung (gelindes Erwärmen, Aus-

waschen des überschüssigen  $KCl$  und Trocknen) in das K-Hydrogengermanat übergeführt werden, woraus sich nach Glühen auf  $800^\circ C$  erwartungsgemäß  $K_2Ge_4O_9$  bildet.

Eine Folge dieser ausgeprägten Zeolitheigenschaften sind die teilweise schwankenden Analysenwerte und die wechselnden  $H_2O$ -Gehalte. Auch

die geringen Unterschiede in den Gitterkonstanten<sup>7</sup> bei den verschiedenen Alkaligermanaten läßt sich mit der Annahme einer Zeolithstruktur am besten vereinbaren.

#### Die Struktur der stabilen Alkalihydrogengermanate.

Die Lösung des Problems gelang schließlich durch eine systematische Strukturdiskussion, in deren Verlauf schrittweise verschiedene Modelle durchgerechnet wurden.

Eine erste Entscheidung war zu fällen, ob die Elementarzelle der Verbindungsreihe, wie angegeben, tatsächlich einfach kubisch ist. Trotz großer Bemühungen scheiterte die Herstellung von Einkristallen, doch sprach auch eine Untersuchung der mikroskopisch kleinen Kristalle im polarisierten Licht für einen isotropen Aufbau. Eine Vergrößerung der Zelle gemäß einer Gitterkonstante  $a_w' = a \cdot \sqrt{2}$  scheidet aus, da sich in diesem Falle die Pulveraufnahmen nicht mehr vollkommen indizieren lassen.

Die Struktur sollte also das zeolithische Verhalten, den Kationenaustausch sowie Wasserein- und -ausbau bei Erhaltung des Gerüsts zwanglos deuten, somit dreidimensionale Verkettung (wegen der kubischen Symmetrie) ergeben, darüber hinaus aber auch die starke (100)-Interferenz (Inseltyp im Sinne eines dichteren Komplexes) erklären.

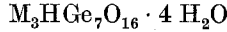
Naheliegender wäre es, an  $[\text{Ge}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ -Baugruppen zu denken, ähnlich wie beim  $\text{P}_2\text{O}_5$ , in welchem aus Tetraedern gebildete  $[\text{P}_4\text{O}_{10}]$ -Komplexe bestehen. Diese Bauelemente müßten dann über H-Brücken vernetzt sein. Das Innere einer solchen Gruppe bietet Platz für eine Wassermolekel.

Durch H-Brücken vernetzte Zeolithe sind insbesondere bei organischen Stoffen mehrfach bekannt. Dagegen hätte man hier wegen der elektrostatischen Kräfte zwischen den Alkaliionen und den zwei Komplexen  $[\text{Ge}_4\text{O}_{10}]^{4-}$  (je Elementarzelle) mit einer stärkeren Änderung in den Gitterabmessungen zu rechnen. Versuche, derartige Strukturen in den charakteristischen Raumsystemen  $T_1$  oder  $T_d^1$  (keine Auslöschungsgesetze) für das Gerüst zu rechnen, wozu sich wegen des geringen Streuvermögens der  $\text{Li}^+$ -Ionen das Li-Hydrogengermanat am besten eignet, schlugen fehl. Ebenso kann eine Anordnung mit einem einzigen  $[\text{Ge}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ -Komplex, ein aus 8 Tetraedern zusammengeschlossenes würfelförmiges Gebilde mit großem Hohlraum, mit der Intensitätsfolge auch nicht annähernd in Übereinstimmung gebracht werden.

Der Angelpunkt der weiteren strukturechemischen Betrachtung war demnach der von  $Z = 4$  abweichende Wert, da die Dichten besonders sorgfältig gemessen wurden.

Stellt man sich vor, daß die Quarzform des  $\text{GeO}_2$  bei der Aufnahme

von H<sub>2</sub>O- und NH<sub>3</sub>-Molekeln zuerst in eine hochsymmetrische β-Cristobalitm-Modifikation übergeht, so resultiert für diese fiktive, kubische Zelle eine bemerkenswert ähnliche Gitterkonstante (7,5 Å) wie die der Alkali-Hydrogengermanate. Bricht man, wegen Z ≠ 4, die Germaniumionen in (000) heraus, so kann sich das verbleibende Gerüst nach innen (1/2 1/2 1/2) verdichten. Wird ferner das beim K-Hydrogengermanat ziemlich gut bestimmbare Verhältnis von H<sub>2</sub>O<sub>Konstit.</sub> zu H<sub>2</sub>O<sub>Zeolith.</sub> berücksichtigt, so läßt sich folgende Formel aufbauen:



entsprechend *einem* Formelgewicht je Zelle oder einer Bruttoformel

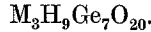
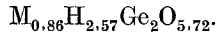


Tabelle 2. Berechnete Zahl der Formelgewichte.

Alkaliion	Wert für Z
Li <sup>+</sup>	0,99
Na <sup>+</sup>	0,97
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,98
K <sup>+</sup>	0,98
Rb <sup>+</sup>	0,99
Cs <sup>+</sup>	1,01

Zu einer nur wenig abweichenden Formel gelangt man, sofern bei MH<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>6</sub> die tatsächlich berechnete Zahl Z ~ 3,3 eingesetzt wird. Bezieht man obige Bruttoformel wieder auf 2 Ge-Atomionen, so lautet die Idealformel:



Der Z-Wert liegt nunmehr für M<sub>3</sub>HGe<sub>7</sub>O<sub>16</sub> · 4 H<sub>2</sub>O sehr genau bei 1 (Tabelle 2).

Wir treffen in Übereinstimmung mit der

Strukturgenetik in T<sub>d</sub><sup>1</sup> folgende Besetzung:

3 Ge in 3 c: 1/2 1/2 0,1/2 0 1/2, 0 1/2 1/2 wie beim β-Cristobalit.

Index	Alkaliion										
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>		Rb <sup>+</sup>						
	Int. ber.	Int. beob.	Int. ber.	Int. beob.	Int. ber.	Int. beob.					
(532) } (611) }	3,8	m	4,0	ms—s	4,8	ms—m					
(620)							ms	3,9	s	8,8	ms—m
(433) } (540) } (621) }	12,3	st	11,9	mst	11,3	m					
(541)							ss—sss	1,2	sss	4,0	sss
(533)							m—mst	7,9	m	5,8	s
(622)	12,8	mst	14,5	m	21,8	ms					

4 Ge in 4 c: xxx,  $\overline{xxx}$ ,  $\overline{xx\overline{x}}$ ,  $\overline{x\overline{xx}}$  wie vorher, aber mit x = 0,36 bis 0,365 anstatt x = 0,25.

12 O in 12: mit x = 0,39 und z = 0,14, etwa wie beim β-Cristobalit.

4 O in 4 c: mit  $x = 0,63$ ; gegenüber der Cristobalitstruktur stark verschoben, Verdichtung der Packung um  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ .

4 O ( $\text{H}_2\text{O}$ ) in 4 c: mit  $x = 0,815$ , festes Zeolithwasser.

1 H in 1 b:  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ .

Mit dieser Anordnung lassen sich die Interferenzen des Li-Hydrogengermanats (die  $\text{Li}^+$ -Ionen streuen praktisch nicht) vollkommen wiedergeben (siehe Tabelle 3). Dadurch ist die Struktur des Gerüsts bestimmt (Abb. 9). In dieser Abbildung sind nur die vorne liegenden Ge-Atomionen markiert.

Es verknüpfen sich überraschenderweise Oktaeder- und Tetraedergruppen, also gewissermaßen eine Kombination der Rutil- mit der Quarzkonfiguration. Für weitere bewegliche oder feste Wassermolekeln stehen aber noch tetraedrische Punktlagen mit  $x = 0,13$  bis  $0,20$  zur Verfügung.

Die systematische Zunahme der Intensitäten von  $(h + k + l) = 2n$  mit zunehmendem Atomgewicht der Alkaliionen weist auf deren einheitliche Anordnung hin. Die angenommene Struktur hat nun ausgeprägte Kanäle in den 3 Achsenrichtungen. Bereits mit den Alkali positionen:  $1/2 \ 00$ ,  $0 \ 1/2 \ 0$ ,  $00 \ 1/2$  gelingt eine grundsätzliche Wiedergabe des Intensitätsganges. Eine Schärfung der Parameterbestimmung führt interessanterweise zu der Annahme einer teilweise statistischen Verteilung der Alkaliionen in den Kanälen. Diese wird so vorgenommen: die Hälfte der Alkaliionen wie oben und die anderen auf den Plätzen  $x00$ ,  $\bar{x}00$ ,  $0x0$ ,  $0\bar{x}0$ ,  $00x$ ,  $00\bar{x}$  mit  $x = 1/3$ . Damit ergibt sich für die Pulveraufnahmen von  $\text{NH}_4$ -, K- und Rb-Hydrogengermanaten eine höchst befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment<sup>12</sup> (Tabelle 4;  $x_{\text{Ge}} = 0,36$ ). Desgleichen läßt sich die Cs-Aufnahme bezüglich der Intensitätsfolge erklären, nur streut das Cs-Hydrogengermanat bereits etwas schlechter. Ähnlich wie das Na-Hydrogengermanat war es nicht völlig rein zu erhalten; im übrigen stimmen die Intensitäten von Na- bzw.  $\text{NH}_4$ -Germanat wegen des praktisch gleichen Streuvermögens überein.

Mit den photometrisch bestimmten Intensitäten der Pulveraufnahme

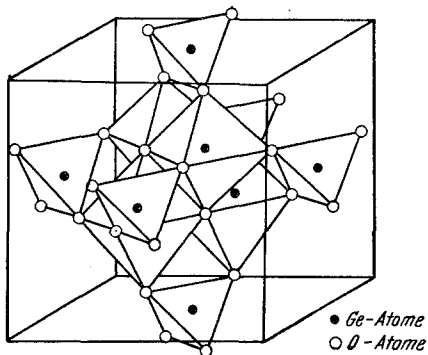


Abb. 9. Anionengerüst der zeolithischen Alkaligermanate (Elementarzelle).

<sup>12</sup> Es wäre unter Umständen möglich, mit der Raumgruppe  $T_1$ , das heißt bei Heranziehung einer 12zähligen 0-Punktlage mit drei freien Parametern die Übereinstimmung noch weiter zu treiben.

Tabelle 3. Intensitätsberechnung für das Li-Hydrogermanat (CuK-Strahlung).

Index	Int. ber.	Int. beob.	Index	Int. ber.	Int. beob.
(100)	252,0	st	(431)	3,7	s
(100)	5,3	ss	(510)		
(111)	32	m	(333)		
(200)	6,2	s	(511)	7,5	ms—s
(210)	1,2	s—ss K	(432)		
(211)	55	mst—st	(520)	2,4	ss—sss
(220)	21,6	m—mst	(521)		
(221) }	8,9	m	(440)	13,4	m—ms
(300) }					
(310)	25,6	mst	(522)	7,8	ms
(311)	30,0	mst	(433)		
(222)	7,2	s	(530)	3,8	s
(320)	2,1	ss	(531)		
(321)	4,5	ms—s	(442)	4,1	s
(400)	3,5	s	(600)		
(322) }	9,3	ms—s	(610)	1,4	sss
(410) }					
(330) }	10,7	ms	(611)	3,4	s
(411) }					
(331)	3,5	s—ss	(443)	7,5	s—ms
(420)	10,6	ms	(540)		
(421)	3,7	ss	(621)		
(332)	3,2	ss	(541)	2,4	ss
(422)	4,6	s—ss	(533)		
(430) }	10,8	ms	(622)	3,2	s
(500) }					

des Ammonium-Hydrogermanats wurde eine *Patterson*- sowie eine *Patterson-Harker*-Synthese versucht. Trotz merklicher Unsicherheiten infolge der Koinzidenzen liefert die Aufsummierung von etwa 20 Gliedern eine Elektronendichteverteilung, die sich zwanglos mit dem ermittelten Strukturvorschlag deuten läßt. Die wenigen charakteristischen Abstände in der Projektion auf die (001)-Ebene scheinen durchwegs als Entfernungen der Maxima im *Patterson*-Diagramm auf.

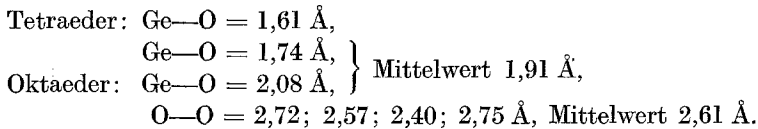
Besonders interessant ist die Lage des Konstitutionswasserstoffes. Er wird in  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$  tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben und tritt hier koordinativ vierwertig auf. In dieser zweigabeligen Bindung („bifurcated“) steht der Wasserstoff in Resonanz zwischen je zwei Paaren von Sauerstoffatomen. Ein analoger Fall ist z. B. bei der  $\alpha$ -Jodsäure gegeben<sup>13</sup>. Die Existenz der zu  $(\text{HO}_4)$  antitypen Gruppe  $(\text{H}_4\text{O})$  konnte ebenfalls vor einiger Zeit nachgewiesen werden. Diese zweigabelige

<sup>13</sup> M. T. Rogers und L. Helmholtz, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 278 (1941).

Tabelle 4. Intensitätsberechnung für Alkali-Hydrogen-germanate (CrK-Strahlung).

Index	Alkaliion							
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>		Rb <sup>+</sup>		Cs <sup>+</sup>	
	Int. ber.	Int. beob.	Int. ber.	Int. beob.	Int. ber.	Int. beob.	Int. ber.	Int. beob.
(100)	87,0	sst	75,0	st	50,0	st	31,0	m
(110)	1,3	< ss	0,8	sss	0,0	—	0,0	—
(111)	9,1	ms	6,2	s	1,9	s—ss	3,9	s
(200)	4,4	s	6,8	s	15,4	ms—m	26,3	m
(210)	0,1	K	0,1	ss, K	0,0	K	0,5	s, K
(211)	26,5	st	29,0	mst	39,0	mst	49,0	mst
(220)	9,2	ms	12,8	m	18,4	m	25,2	m—mst
(221)	4,1	s—ms	4,9	ms	7,8	ms—s	11,1	ms
(300)								
(310)	10,0	m	10,0	m	9,0	ms—m	8,0	m
(311)	10,0	m	8,7	m	5,5	s—ss	3,9	ss
(222)	3,0	s—ss	3,2	s—ss	3,9	s	4,6	ss
(320)	0,4	ss	0,2	sss	0,1	—	0,6	—
(321)	2,0	s	2,2	s	2,9	s	3,7	ss
(400)	1,0	s—ss	0,8	sss	0,1	sss	0,0	—
(322)	3,9	s	4,1	s	4,7	s	5,4	s
(410)								
(330)	5,2	ms—s	6,1	ms	9,8	ms—m	13,7	ms
(411)								
(331)	1,1	s—ss	1,0	sss	0,7	< sss	0,5	—
(420)	5,0	ms	5,8	ms	8,9	m	12,1	s—ms
(421)	1,6	s—ss	1,6	sss	2,2	ss	2,5	—
(332)	1,5	< ss, K	1,4	sss	1,3	< sss	1,2	—
(422)	2,6	s	3,0	s	3,8	s—ms	4,8	ss
(430)	4,9	m	4,5	ms	3,3	ms	2,2	ss
(500)								
(431)	2,0	s—ss	2,0	ss	2,1	ss	2,6	sss
(510)								
(333)	3,8	ms	3,4	s	3,1	s	3,9	sss
(511)								
(432)	1,3	sss	1,2	—	0,9	ss	0,6	—
(520)								
(521)	4,9	ms	5,1	ms—s	6,6	ms—s	8,4	ss
(440)	10,1	m—mst	10,6	m	13,4	mst	15,9	s
(441)	6,4	m—ms	6,4	ms	6,9	ms	7,2	ss
(522)								
(433)	3,0	ms	2,8	s	2,4	ms—s	—	—
(530)								
(531)	3,6	m	2,1	s	0,7	s—ss	—	—
(442)	4,0	ms	5,5	s	8,9	ms—s	—	—
(600)								
(610)	1,2	ss	1,0	sss	0,2	sss	—	—

H-Brücke trägt noch mehr zur Abschließung des Komplexes um (1/2 1/2 1/2) bei und es löst sich der anscheinende Widerspruch (einerseits Vernetzung—Zeolith, anderseits Inseltypus) auf, indem der Inselkomplex über  $\text{GeO}_4$ -Tetraeder nach 6 Seiten räumlich vernetzt wird. Dadurch entstehen besonders große Kanäle. Mit diesem Strukturmodell ist man in der Lage, das gesamte Verhalten dieser Verbindungen zu erklären. Die Abstände sind nachstehend angeführt:

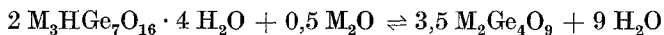


Der Abstand  $\text{O—H}_2\text{O}$  ist rund 2,5 Å. Bei der oktaedrischen Umgebung befinden sich drei Sauerstoffatome merklich näher dem Germanium als die anderen drei (2,08 Å), welche gleichzeitig das Proton tetraedrisch umgeben. Die Abstände der Alkaliionen von den O-Ionen bzw. vom Wasser sind durchwegs sehr groß, in Übereinstimmung mit der Tatsache ihrer leichten Beweglichkeit in den Kanälen. Die Entfernung vom Alkaliion in (1/2 00) usw. zum  $\text{H}_2\text{O}$  beträgt rund 2,6 Å und verringert sich für die Nebenlagen. Neben 4  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln, die das Alkaliion umgeben, liegen in wesentlich weiteren Abständen noch 12 Sauerstoffatomionen. Im übrigen könnten bei den verschiedenen Alkaliionen hinsichtlich der Verteilung individuelle Verschiedenheiten bestehen.

Entsprechend der Idealformel wäre bei den Reaktionsgleichungen entweder mit der Beteiligung einer geringen Menge an  $\text{GeO}_2$  gemäß:



oder Alkali nach der Gleichung:



zu rechnen. Selbst bei Bildung von  $\text{GeO}_2$  entgeht dieses einer Beobachtung nicht allein wegen der geringen Menge, sondern auch weil es vom stets vorhandenen Alkali sofort in ein Germanat übergeführt wird. Durch Entwässern wird der dreidimensionale Verband des Zeoliths aufgesprengt. Dabei tritt das Proton unter Wasserbildung aus und bricht den Oktaederkomplex auf. Das Tetragermanat dürfte aus weniger stark vernetzten Komplexen bestehen, in Übereinstimmung mit seinem Verhalten bei der hydrolytischen Spaltung.

Wie alle Germanate mit hohem  $\text{GeO}_2$ -Gehalt neigen auch die Schmelzen der Tetragermanate zur Glasbildung. Das Glas der K-Verbindung ist hellblau, das der Na-Verbindung grünlich gefärbt. Beide Gläser sind beständig, können aber durch Tempern zur Kristallisation gebracht werden.

Die Reaktionen bei den Germanaten: Hydrolyse von wenig kondensierten Formen (saure Monogermanate oder Tetragermanate) zu stark kondensierten Formen ( $\text{MH}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$ ) verlaufen demnach ganz analog wie bei den Silikaten, und zwar bei komplexen Anionen (Tetragermanat) schwerer als bei isolierten Monogermanaten.

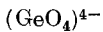
Ein Hinweis auf den polymeren Zustand von Germanatanionen in Lösungen findet sich bereits bei *A. Tchakirian*<sup>14\*</sup>, der die Existenz von  $[\text{Ge}_5\text{O}_{11}]^{2-}$ -Gruppen annimmt. In neuerer Zeit vertritt auch *G. Carpeni*<sup>15</sup> die Ansicht, daß in Germanatlösungen Kondensationsreaktionen stattfinden, die zu derartigen Anionen führen.

Die einer Metagermaniumsäure zugeschriebenen Dissoziationskonstanten, welche von *W. Pugh*<sup>16</sup> potentiometrisch ermittelt wurden, beziehen sich zweifellos auf die Reaktionen der Monogermaniumsäure ( $\text{H}_4\text{GeO}_4$ ). In jedem Falle ist die erste Dissoziationskonstante vergleichsweise mit dem Wert für die Monokieselsäure<sup>17</sup> merklich hoch. Das trifft noch mehr für den von *W. A. Roth* und *O. Schwartz*<sup>18</sup> gemessenen Wert von rund  $1,2 \cdot 10^{-7}$  zu. Die Germaniumsäure ist daher nicht allein wegen der möglichen geringen Dissoziation des Monomeren schwach, sondern auch infolge der leichten Neigung zur Kondensation, was offenbar ein allgemeiner Gesichtspunkt in der Frage der Säurestärke sein dürfte. Dabei bilden sich Assoziate über Wasserstoffbrücken oder das Proton ist im Komplex — vergleiche die Struktur von  $\text{M}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  — sehr fest eingebaut. Für die Hydrolyse z. B. des Hydrogenmonogermanats folgt dann:

$$K_{\text{Hydr.}} = \frac{(\text{Polymer.}) \cdot ([\text{OH}' ])^n}{([\text{H}_2\text{GeO}_4]^{2-})^m},$$

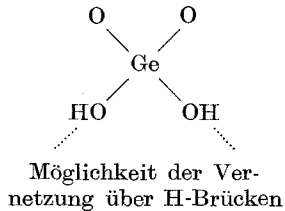
das heißt in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz bei

starker Alkalität

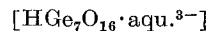


Bildung von  
monomeren  
Anionen

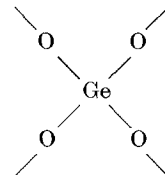
mittlerer Alkalität



neutraler Reaktion



oder ähnlicher Komplex



Polymerisierung, haupt-  
sächlich über O-Atom-  
ionen

\* Die Fußnoten 14 bis 18 befinden sich auf Seite 574.



So weiß man auch von den Silikaten, daß  $[\text{HSiO}_4]^{3-}$  nur in ganz verdünnten Lösungen als Monomeres vorliegt<sup>10</sup>. Umgekehrt erfolgt mit Zunahme der  $(\text{OH})'$ -Konzentration die Depolymerisierung.

---

<sup>14</sup> *A. Tchakirian*, C. r. acad. sci., Paris **187**, 229 (1928).

<sup>15</sup> *G. Carpeni*, Bull. soc. chim. France **1948**, 629.

<sup>16</sup> *W. Pugh*, J. Chem. Soc. London **1929**, 2000.

<sup>17</sup> *E. P. Flint*, *H. F. McMurdie* und *L. S. Wells*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **21**, 617 (1938).

<sup>18</sup> *W. A. Roth* und *O. Schwartz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 338 (1926).