

Über zeolithische Germanate mit einwertigen Kationen

Von

A. Wittmann und H. Nowotny

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingelangt am 24. Juli 1956)

Die den Alkaligermanaten der Formel $M_3HGe_7O_{16} \cdot 4 H_2O$ entsprechenden Verbindungen des Silbers und des Thalliums werden hergestellt. Sie besitzen wie jene gleiche Struktur mit fast denselben Gitterkonstanten: $a_w = 7,65$ bzw. $7,68 \text{ kX E}$. Die Thalliumverbindung zeigt Austauschereigenschaften. Es wird nachgewiesen, daß es sich bei dem in der Literatur beschriebenen Tl- bzw. K-Pentagermanat um obige zeolithische Verbindungen handelt. Mittels Differential-Thermoanalysen erhält man einen Einblick in die Art der verschiedenen Wasserbindungen. Die Frage der Germaniumsäure wird auf Grund der hier nachgewiesenen Verbindungen sowie an Hand schon bekannter Befunde erörtert.

Wie vor einiger Zeit berichtet, bilden sich in GeO_2 -haltigen Lösungen bzw. Suspensionen¹ bei Gegenwart von Alkaliionen sehr leicht kristalline Phasen mit Zeolithcharakter. Diesen Verbindungen konnte die Formel $M_3HGe_7O_{16} \cdot 4 H_2O$ zugeordnet werden. In wäßrigem Milieu sind die Alkaliionen austauschbar^{2, 3}.

Im folgenden wird über Versuche berichtet, die sich einerseits mit der Darstellung weiterer analoger Verbindungen sowie andererseits mit strukturellen und thermischen Fragen dieser Zeolithe beschäftigen.

¹ Über den Lösungszustand von GeO_2 in Wasser ist man noch immer nicht genügend unterrichtet. Siehe z. B. *E. Gastinger* in Fortschritte der chemischen Forschung, Bd. III, S. 623. Springer-Verlag. 1955.

² *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. 84, 701 (1953).

³ *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. 85, 558 (1954).

Isotype Verbindungen des Thalliums und Silbers

Es war naheliegend, das Alkaliion durch andere einwertige Ionen zu ersetzen. Auf Grund der Alkaliähnlichkeit des Tl^+ -Ions wurde zunächst die Darstellung der Thalliumverbindung versucht. Mit Hilfe des hohen Streuvermögens dieses Ions sollte außerdem eine weitere Schärfung für die Lage der einwertigen Ionen im Zeolithgerüst angestrebt werden. Wie bei der Darstellung der genannten Alkaliverbindungen gingen wir von einer kristallin erstarrten Schmelze ($1 \text{ Tl}_2\text{O} : 1 \text{ GeO}_2$) aus. Wegen der geringen Wasserlöslichkeit der Tl -Germanatschmelze extrahierten

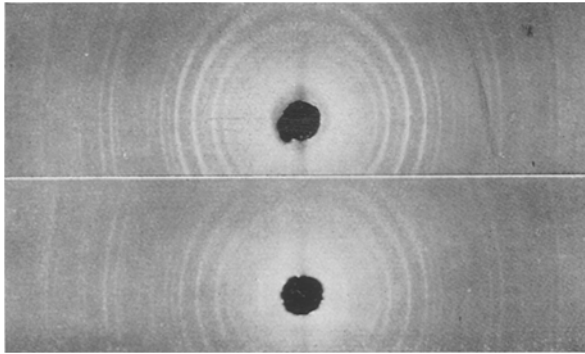


Abb. 1. Pulveraufnahmen des $\text{Cs}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Tl}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung)

wir rund 3 g im Soxhlet. Das im Kolben anfallende Hydrolysenprodukt ist nach Trocknung bei 60°C ein weißes, feinkristallines Pulver.

Das Röntgenogramm des so gewonnenen Pulvers zeigt vollkommene Isotypie mit der bereits beschriebenen Alkaligermanatstruktur. Insbesondere stimmt das Diagramm bezüglich der Intensitäten mit demjenigen des $\text{Cs}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ weitgehend überein. In Abb. 1 sind Pulveraufnahmen der Cs- und Tl -Verbindung wiedergegeben. Die beste Übereinstimmung zwischen geschätzten und berechneten Intensitäten wird bei der Tl -Verbindung erreicht, wenn man für den freien Parameter der Tl^+ -Ionen 0,400 wählt (Tabelle 1). Die Verteilung der Tl^+ -Ionen über einen großen Bereich längs der Würfelkante steht im Einklang mit der Tendenz der größeren Ionen, sich vorzugsweise gegen die Wassermolekeln in den tetraedrigen Lücken des Zeolithgerüsts zu verlagern. Wie schon betont, ist die Verteilung der Metallionen in den zeolithischen Kanälen als eine statistische aufzufassen. Eine statistische Verteilung scheint auch dem Wasserstoff zuzukommen, dessen Lage zunächst fest in $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ angenommen wurde. Dabei dürften aber die in der Nähe dieses Platzes liegenden Sauerstoffanionen für den Aufenthalt des Wasserstoffs besonders bevorzugt sein.

Tabelle 1. Intensitätsberechnung für $Tl_3HGe_7O_{16} \cdot 4H_2O$ (CrK α -Strahlung).Gitterkonstante $a_w = 7,68 kX E$, Röntgen- und pykometrische Dichte = 5,29

Index	Int. ber.	Int. beob.	Index	Int. ber.	Int. beob.
(100)	14,3	ss	(430)	5,8	ss
(110)	8,4	sss	(500)		
(111)	33,8	m	(431)	4,6	sss
(200)	65,5	mst	(510)		
(210)	6,7	ss	(333)	2,4	sss
(211)	65,7	mst	(511)		
(220)	64,8	mst	(432)	3,4	sss
(221)	15,2	ms	(520)		
(300)			(521)	5,3	ss
(310)	15,5	ms	(440)	18,2	m
(311)	8,9	ss	(441)	11,2	ms
(222)	15,7	ms	(522)		
(320)	3,8	sss	(433)	7,1	s
(321)	7,1	ss	(530)		
(400)	0,6	—	(531)	4,1	sss
(322)	4,6	ss	(442)	15,9	ms
(410)			(600)		
(330)	22,6	m	(610)	0,9	—
(411)			(532)	8,2	s
(331)	3,1	sss	(611)	18,7	m
(420)	22,2	m	(620)		
(421)	2,5	—	(443)	9,1	s
(332)	2,2	—	(540)		
(422)	14,7	ms	(621)	7,1	s
			(541)		
			(533)	2,9	—

Auch die Tl-Verbindung läßt sich in ammoniakalischer Lösung (25%) in das entsprechende Ammoniumhydrogengermanat-Hydrat überführen, was man am Stärkerwerden der (100)-Interferenz unmittelbar erkennen kann.

In einer kürzlich referierten Arbeit von A. Tchakirian und W. Wallace⁴ wird ein $Tl_2Ge_5O_{11}$ beschrieben, das entsprechend früher geäußerten Ansichten ein Salz der Pentagermaniumsäure sein soll. Fügt man, den Angaben dieser Autoren folgend, zu einer etwa 0,5%igen GeO_2 -Lösung in der Kälte gesättigte Lösungen von Thallium(I)-chlorid oder Thallium(I)-nitrat und stellt mit wenigen Tropfen einer NH_3 -Lösung auf einen pH-Wert von ungefähr 9,2 ein, so bildet sich nach kurzer Zeit ein feiner, weißer Niederschlag, der röntgenamorph ist. Nach mehrtägigem Stehen des Niederschlages zeigt das Röntgenogramm des im Exsikkator über Silikagel getrockneten Pulvers bereits einige diffuse Beugungsringe,

⁴ A. Tchakirian und W. Wallace, Bull. soc. chim. France **21**, 1067 (1954).

die gerade den stärksten Interferenzen des $\text{Tl}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Bereits kurzes Erhitzen der Lösung (Wasserbad) unmittelbar nach der Fällung liefert ein gut kristallines Produkt, dessen Debyeogramm nunmehr vollständig mit dem in Tabelle 1 ausgewerteten übereinstimmt.

Im übrigen wird erwähnt⁴, daß für die Zusammensetzung der Tl-Verbindung die Formulierung $\text{Tl}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ nur angenähert gültig ist; deshalb wurde die Analyse an einem Produkt wiederholt, das aus einer Tl-Germanatschmelze mit nachfolgender Hydrolyse gewonnen wurde. Das Ge wurde als Germano-Dodekawolframsäure-Oxychinolin-Komplex⁵, das Tl als Tl(I)-jodid bestimmt. Die gefundenen Analysenwerte sind mit der Formel $\text{Tl}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ gut verträglich.

Ber. GeO_2 50,5, Tl_2O 43,9, H_2O 5,6.

Gef. GeO_2 50,0, Tl_2O 45,0, H_2O 4,9.

Aber auch die von *A. Tchakirian* und *W. Wallace* analytisch ermittelten Werte führen sehr genau auf ein Verhältnis: $\text{Ge}/\text{Tl} = 2,33$; passen demnach zu der von uns aufgestellten Formel besser als zu einem Pentagermanat⁶.

In analoger Weise muß das von *A. Tchakirian* und *G. Carpéni*⁷ beschriebene $\text{K}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ als $\text{K}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ formuliert werden. Es wird dargestellt durch Vereinigen einer GeO_2 -Lösung mit einer 2 m KCl- oder KNO_3 -Lösung bei einem pH-Wert von 9,2. Nach kurzem Erwärmen der Lösung erhält man einen kristallinen, weißen Niederschlag; seine Pulveraufnahme ist identisch mit jener von $\text{K}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Es braucht nicht weiter ausgeführt werden, daß in gleicher Art die Li-, Na- und Rb-Verbindung hergestellt und in obiger Weise identifiziert werden konnten.

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß nach *G. Carpéni* in einer wäßrigen Suspension des „ $\text{K}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ “ sich ein pH von 9,2 einstellt. Dieser Wert fällt gleichzeitig mit dem Löslichkeitsminimum des K-Germanats in einer 2 m KCl-Lösung zusammen. Aus der Abhängigkeit der Löslichkeit vom pH entnimmt man ein Minimum im Bereich von $8,0 < \text{pH} < 10,2$. Dies steht im Einklang mit Versuchen ganz anderer Art, die von *D. A. Everest* und *J. F. Salmon*⁸ durchgeführt wurden. Die Adsorption von wäßrigen GeO_2 -Lösungen (31 bis 33 mmol/l) an Austauschern (Amberlite IRA 400) zeigt nämlich das Maximum bei einem $\text{pH} \sim 9$.

⁵ *F. Hecht* und *G. Bartelmus*, Mikrochem. 36/37, 466 (1950).

⁶ Der nach der Trocknung noch verbleibende Wassergehalt wurde dabei offensichtlich nicht berücksichtigt.

⁷ *A. Tchakirian* und *G. Carpéni*, C. r. acad. sci., Paris 226, 1094 (1948).

⁸ *D. A. Everest* und *J. F. Salmon*, J. Chem. Soc. London 1954, 2440.

Unter Berücksichtigung aller dieser Befunde können auch die Neutralisationskurven (wäßrige GeO_2 -Lösung mit KOH) einen Hinweis auf die neue Formel geben. Wählt man an Stelle des isohydrischen Punktes bei $\text{pH} = 8,85$ den Wert von 9,1, so gelangt man auf Grund eines Mittelwertes für die verschiedenen konzentrierten GeO_2 -Lösungen (in 2 m KCl) auf der Neutralisationskurve (KOH) ebenfalls zu einem Verhältnis $\text{Ge/Tl} = 2,3$ bis $2,4^9$. In anderen Arbeiten über die „Pentagermanate“, die einen Nachweis des $\text{Ge}_5\text{O}_{11}^{2-}$ -Ions mittels Löslichkeits- und kryoskopischer Messungen zum Ziele haben, wird der Kondensationsgrad auf 2 Mole Alkali immer nur angenähert mit 5 angegeben¹⁰.

Das Silberhydrogengermanat-Hydrat. Zur Herstellung der analogen Silberverbindung wurde der Weg des Austausches der NH_4^+ -Ionen durch Ag^+ -Ionen aus einer 1 n AgNO_3 -Lösung gewählt, da die Bildung des Silbergermanats durch Zusammenschmelzen der Oxyde bei Normaldruck infolge der Dissoziation des Sauerstoffs aus Ag_2O gestört wird. Die Bildung des $\text{Ag}_3\text{HGe}_5\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ läßt sich wieder röntgenographisch aus der Isotypie eindeutig nachweisen. Wie bereits ausgeführt, sind die verschiedenen Zeolithe hinsichtlich ihrer Gitterkonstanten praktisch gleich, was aus der Natur der Gerüststruktur unmittelbar folgen muß. Die Gitterkonstante der Silberverbindung beträgt $7,65 k X E$.

Thermochemische Messungen

Wegen der verschiedenartigen Wasserbindung in diesen Verbindungen war eine Untersuchung mittels Differential-Thermoanalyse (DTA) von Interesse¹¹. Es wurden rund 0,4 g in einem Ni-Tiegel eingesetzt; die Aufheizgeschwindigkeit betrug $10^\circ/\text{min}$. Abb. 2 gibt den Verlauf der DTA für die Li-, Na-, K- und NH_4 -Verbindung wieder, Abb. 3 jene der Tl-Verbindung. Man erkennt in Abb. 2 während einer ersten Periode (bis etwa 200°C) eine endotherme Reaktion, die mit dem Austreiben des Adsorptionswassers, vor allem aber des Hydratwassers (festes Zeolithwasser) verknüpft ist. Nach dem breiten Minimum, das besonders beim Kalium- und Ammoniumgermanat zu Tage tritt, schließt sich oberhalb 300°C ein relativ scharfes Minimum an (stark endotherme Reaktion), das bei den einzelnen Alkaligermanaten bemerkenswert wenig um diese Temperatur streut. In diesem Bereich beginnt das Zeolithgerüst unter Austritt des Hydrogenwassers zusammenzubrechen. Abhängig vom jeweiligen Alkaliion findet zwischen 550 und 660°C eine exotherme Reaktion statt,

⁹ G. Carpeni, Bull. soc. chim. France **15**, 631 (1948).

¹⁰ M. Louwrijsen-Teyssedre, Bull. soc. chim. France **22**, 1120 (1955).

¹¹ Für die Aufnahme der DTA-Kurven sei hier Frau Dr. M. Fendrich und Herrn Dr. P. Wieden vom Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule Wien bestens gedankt.

welche im Falle der Na- bzw. K-Verbindung der Bildung des Tetra-germanats $M_2Ge_4O_9$ zukommt. Die schon früher beobachtete, allmäh-

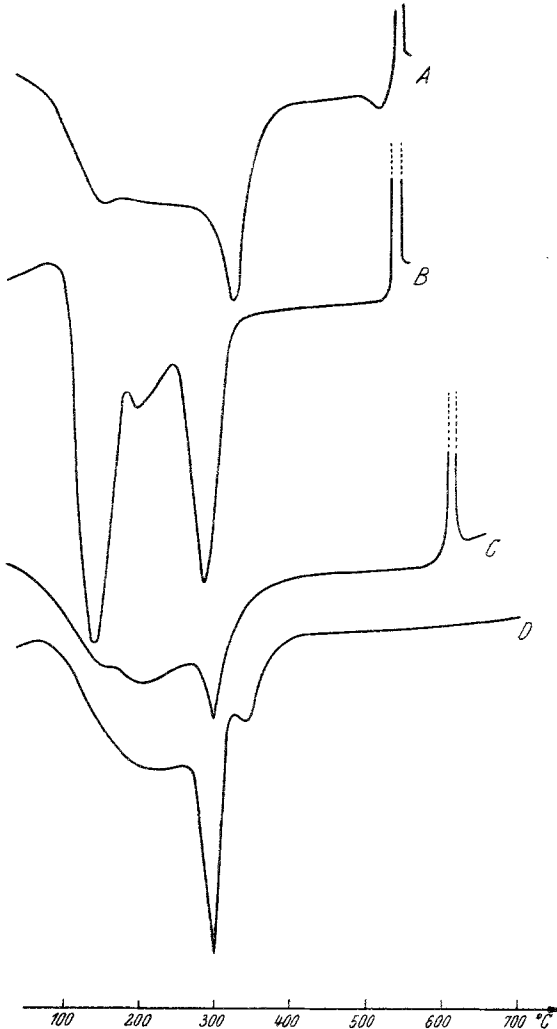


Abb. 2. DTA-Kurven: $M_3HGe_7O_{16} \cdot 4 H_2O$; A Lithiumgermanat, B Natriumgermanat, C Kaliumgermanat, D Ammoniumgermanat. Auf der Ordinatenrichtung wird eine der Temperaturdifferenz proportionale Größe registriert. Die Nulllinie der DTA-Kurven der verschiedenen Germanate ist willkürlich in der Ordinatenrichtung verschoben

lich erfolgende Wasserabgabe beim K-Germanat spiegelt sich in dem flachen Minimum der DTA-Kurve wider. Dagegen vollzieht sich die Wasserabgabe am Na-Germanat oberhalb $140^\circ C$ in Übereinstimmung

mit dem seinerzeitigen Befund sehr viel rascher. Hier tritt noch ein Nebenminimum zwischen 140 und etwa 220° C auf. Ein viel weniger ausgeprägtes zusätzliches Minimum liegt ferner beim Li-Germanat (150°) vor. Wie bereits im Falle der Li- und Na-Verbindung bemerkt, deutet die Analyse auf einen Wasserüberschuß hin, so daß man hier neben Adsorptionswasser eine Aufteilung in bewegliches und festes Zeolithwasser annehmen muß. Das scharfe Minimum beim Ammoniumhydrogermanat, dem noch ein kleines bei rund 350° C folgt, findet sich bemerkenswerterweise wieder bei rund 300° C vor. Die Zuordnung ist aber hier infolge der Abspaltung von Ammoniak schwieriger. Ein 4 Stdn. auf 230° C an Luft erhitztes Präparat zeigt im wesentlichen noch

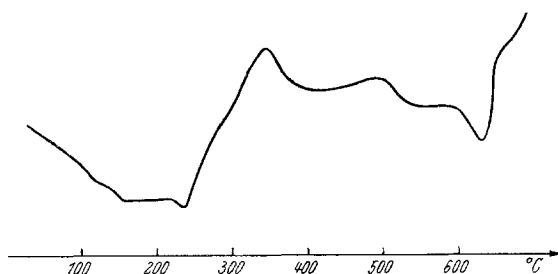


Abb. 3. Thalliumgermanat: DTA-Kurve

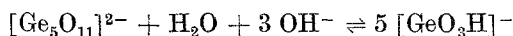
das unzersetzte Ammoniumgermanat; allerdings sieht man röntgenographisch bereits geringe Mengen an GeO_2 (SiO_2 -Form). Selbst nach 24stündigem Erhitzen auf 300° C sind noch immer Reste des Zeolithgerüsts vorhanden. Beim Tl-Germanat zeichnet sich die allmähliche Abgabe des Kristallwassers wieder in dem breiten Minimum der DTA-Kurve bei rund 150° C ab, während ein zweites Minimum bei rund 240° C der Hydrogenwasserabspaltung zugeordnet werden kann.

In der Frage der Existenz einer Pentagermaniumsäure gibt es verschiedene Auffassungen. Da dieses Problem in ganz engem Zusammenhang mit den oben beschriebenen zeolithischen Germanaten steht, sei kurz darauf eingegangen. Dem bereits von *R. Schwarz* und *E. Huf*¹² gefundenen $\text{Ge}_5\text{O}_{11}^{2-}$ -Ion, das nach diesen Autoren nur im pH-Bereich von 5,5 bis 8,4 beständig ist, wird von anderer Seite¹³ die wichtigste Rolle im Lösungszustand des GeO_2 in wäßrigem Milieu beigemessen. So wird sogar behauptet, daß das im festen GeO_2 auftretende Restwasser von rund 3,3% nicht seine Erklärung durch Adsorption findet, sondern ein definiertes Hydrat, eben die Pentagermaniumsäure, darstellt. Demnach wäre nur die Rutilform des GeO_2 das echte Oxyd, während die lösliche

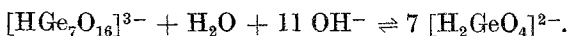
¹² *R. Schwarz* und *E. Huf*, Z. anorg. Chem. **203**, 188 (1931).

¹³ *G. Carpeni*, J. chim. phys. **45**, 130 (1948).

Quarzform ein definiertes Hydrat sein sollte. Demgegenüber weisen *G. Brauer* und *H. Renner*¹⁴ mittels tensiometrischer Analysen nach, daß ein solches Hydrat (also feste Pentagermaniumsäure) nicht existiert. *Carpéni* bringt diese von ihm postulierte Säure mit den entsprechenden Pentagermanaten in Verbindung, was nunmehr heißen würde, daß die dort angestellten Überlegungen — das gleiche gilt auch für den Lösungszustand von Germanaten in wäßrigem Milieu — nicht auf das $[\text{Ge}_5\text{O}_{11}]^{2-}$ -Ion, sondern vielmehr auf den Komplex $[\text{HGe}_7\text{O}_{16}]^{3-}$ zu beziehen sind. An die Stelle des Gleichgewichtes¹⁵:



tritt die von uns früher angegebene, an sich ganz ähnliche Reaktion:



Die Existenz der Ionen $[\text{H}_2\text{GeO}_4]^{2-}$ geht aus den Verbindungen SrH_2GeO_4 und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ hervor¹⁶. Eine DTA-Kurve der letztgenannten Verbindung ist aus Abb. 4 ersichtlich. Man erkennt zwei stark endotherme Reaktionen bei 115°C — Abgabe des Hydratwassers — und bei 140°C — Abgabe des Hydrogenwassers.

Nach diesem Sachverhalt, nämlich daß der Komplex $[\text{HGe}_7\text{O}_{16}]^{3-}$ zur Stabilisierung genügend großer Kationen bedarf, ist es nicht sehr wahrscheinlich, diese Säure selbst in freiem Zustand fassen zu können. Bei der Stabilisierung durch die Kationen (Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , Ag, Tl) kommt es dann zwangsläufig zur Freisetzung der OH^- -Ionen.

Die Möglichkeit eines Einbaues von H_3O^+ -Ionen gemäß dem kürzlich von *F. Halla*¹⁷ angeführten Beispiel des K-Jarosits, in welchem ein Austausch von K^+ - durch H_3O^+ -Ionen angenommen wird, läßt jedoch eine endgültige Entscheidung noch offen. Allerdings liegen im Falle des Jarosits noch andere Kationen mit vor.

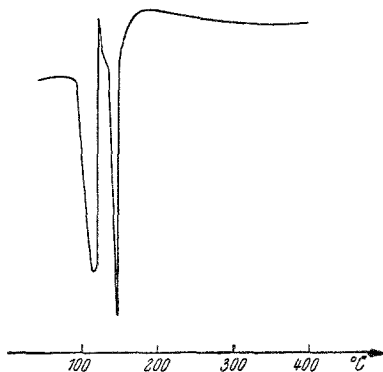


Abb. 4. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: DTA-Kurve

¹⁴ *G. Brauer* und *H. Renner*, *Z. anorg. Chem.* **278**, 108 (1955).

¹⁵ *P. Souchay*, *Bull. soc. chim. France* **20**, 397 (1953).

¹⁶ *H. Nowotny* und *G. Székely*, *Mh. Chem.* **83**, 568 (1952).

¹⁷ *F. Halla*, *Naturwiss.* **43**, 80 (1956).