

Untersuchungen an zeolithischen Germanaten

Von

A. Wittmann, H. Nowotny und N. Münster

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen
Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 11. November 1958)

In die zeolithischen Hydrogengermanate $\text{Me}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Me = K, Tl) läßt sich Kieselsäure in beträchtlichem Ausmaße einbauen. Das Gesamtwasser ist im Falle der Hydrogensiliko-germanate schwächer gebunden.

In Fortsetzung der kristalchemischen Untersuchungen an Hydrogengermanaten^{1, 2} sollte der Austausch von Germanium durch benachbarte Elemente, vor allem Silizium, in zeolithischen Verbindungen vom Typus $\text{Me}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Me = einwertiges Kation) studiert werden. Diese Frage ist deshalb von Interesse, weil hier — wie schon mehrfach erwähnt — das Germaniumatomion sowohl in tetraedrischer als auch oktaedrischer Umgebung auftritt. In der Zwischenzeit machte *J. Zemann*³ auf die Isotypie zwischen dem Gerüst der Zeolithgermanate $[\text{HGe}_7\text{O}_{16}]^{3-}$ und jenem der Minerale Pharmakosiderit und Alumopharmakosiderit aufmerksam. Damit ist diese koordinative Aufteilung unmittelbar bewiesen und die zuletzt für die Minerale vorgeschlagene Formel bestätigt⁴. Bemerkenswert ist auch das gleichartige zeolithische Verhalten⁵; lediglich die Ladung des Gerüsts unterscheidet sich gemäß: $[\text{H}_{4-5}\text{Fe}_4\text{As}_3\text{O}_{16}]^{-1}$ bis 0 bzw. $[\text{H}_5\text{Al}_4\text{As}_3\text{O}_{16}]$. Die relativ hohe Anzahl von 6—7 Molen Hydratwasser im Pharmakosiderit wird beim Germanat nur im Falle der Natrium-

¹ *H. Nowotny und A. Wittmann*, Mh. Chem. **85**, 558 (1954).

² *A. Wittmann und H. Nowotny*, Mh. Chem. **87**, 654 (1956).

³ Acta cryst., im Druck.

⁴ *J. Zemann*, Tschermarks Mineralog. Petrograph. Mitt. [3] **1**, 1 (1948).

⁵ *F. Heide*, Z. Kristallogr. **67**, 60 (1928).

verbindung beobachtet. Dies ist aber verständlich, da gegenüber dem Pharmakosiderit die Kanäle mit wesentlich mehr Alkaliionen besetzt sind. Sofern Kalium im Pharmakosiderit anwesend ist — es gibt fast kaliumfreie Vorkommen —, hat man es in hydratisierter Form vorzugsweise statistisch in den Kanälen mit Schwerpunkt in $\frac{1}{2}00$, $0\frac{1}{2}0$, $00\frac{1}{2}$ anzunehmen. Diese Möglichkeit wurde bereits von *G. Hägele* und *F. Machatschki*⁶, welche auch den ersten grundsätzlichen Strukturvorschlag gemacht haben, beim Alumopharmakosiderit für überschüssige, hydratisierte Al^{3+} -Ionen ins Auge gefaßt. Vor kurzem erschien ein weiterer Beitrag zum Problem der Germanathydrate von *E. R. Shaw* und Mitarbeitern⁷. Im System: $Na_2O-GeO_2-H_2O$ wurde obiger Zeolith in großen Mengen dargestellt und optisch untersucht. Bemerkenswert ist die UR-Absorption bei den entsprechenden Natrium-, Ammonium- und Kaliumverbindungen. Die dem Hydrat- bzw. gebundenen oder beweglichen Wasser zuzuordnenden Absorptionsbanden bei $3,1\ \mu$ und $6,1\ \mu$ sind beim Natriumhydrogengermanathydrat stark, bei der Kaliumverbindung schwach; bei der Ammoniumverbindung werden diese Banden von jenen des NH_4^+ -Ions überdeckt. Damit im Einklang steht unsere Beobachtung, daß die Lithium- bzw. Natriumverbindung, von der stärkeren Hydratisierungstendenz dieser Alkaliionen abgesehen, wegen ihrer geringeren Raumbeanspruchung befähigt ist, mehr als 4 Molekeln H_2O je Gerüsteinheit einzubauen. Es wurde bereits seinerzeit auf den bevorzugten Einbau von vier Wassermolekeln in die großen tetraedrischen Lücken hingewiesen, so daß die Kanäle bei weitem nicht ausgefüllt sind¹.

Zeolithische Silikogermanate

Zur Klärung der Frage, ob Silizium überhaupt bzw. nur auf den tetraedrischen Plätzen des Gerüstes eingebaut wird, hydrolysierten wir, ähnlich wie bei der Darstellung zeolithischer Germanate, Schmelzen aus GeO_2 , SiO_2 mit KOH einerseits und Tl_2O andererseits. SiO_2 und GeO_2 (Quarzform) wurden im entsprechenden Verhältnis gemischt und in überschüssiges, geschmolzenes Ätzkali (Platintiegel) eingetragen, nach klarer Schmelze abgeschreckt und in kaltem destill. Wasser gelöst. Bei der darauf folgenden Hydrolyse (60 Stdn. Wasserbad) fällt $K_3HGe_{7-x}Si_xO_{16} \cdot 4 H_2O$ für $x \leq 4$ als feines, weißes Pulver aus, das wie üblich gewaschen und im Exsikkator über Silikagel getrocknet wurde (Tab. 1). Aus den Analysen der Hydrolysate ist ersichtlich, daß die gefundenen Werte mit den theoretischen nur bis zu einem Verhältnis Si/Ge von $4/3$ gut übereinstimmen. Dieser Befund läßt sich durch einen begrenzten Einbau von Silizium in das

⁶ *G. Hägele* und *F. Machatschki*, Fortschr. Mineral. **21**, 77 (1937).

⁷ *E. R. Shaw*, *J. F. Corwin* und *J. W. Edwards*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1536 (1958).

Zeolithgitter erklären; ein isotypes Hydrogensilikat besteht offensichtlich nicht. Bei der Darstellung der Thalliumhydrogensilikogermanate wurden wegen der Schwerlöslichkeit des Thalliumoxyds in Wasser molare Mischungen der Oxyde gemäß $3/2 \text{ Tl}_2\text{O} \cdot (7 - x) \text{ GeO}_2$, $x \text{ SiO}_2$ erschmolzen. Die Hydrolysate (60 Stdn. Wasserbad) sind auf Grund der Analyse bis

Tabelle 1.
Zusammensetzung und Analyse der Hydrolysate

Si/Ge	% GeO_2 ¹		% SiO_2 ¹		% K_2O ¹		% H_2O	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
0/7	83,8	83,3	—	—	16,2	16,7	8,5	10,0
1/6	75,7	74,7	7,3	7,0	17,0	18,3	8,9	11,0
2/5	66,6	66,4	15,4	15,3	18,0	18,3	9,4	11,7
3/4	56,6	60,0	24,3	23,8	19,1	16,2	9,9	12,3
4/3	45,2	45,1	34,6	33,9	20,3	20,8	10,4	10,9
5/2	32,2	57,1	46,2	22,1	21,7	20,8	11,1	8,5
6/1	17,2	31,4	59,5	50,1	23,3	18,4	11,8	7,5

¹ Bezogen auf wasserfreie Substanz.

etwa $x = 3$ mit der Formel $\text{Tl}_3\text{HGe}_{7-x}\text{Si}_x\text{O}_{16} \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ vereinbar, was ebenfalls für begrenzten Einbau von Silizium in den Germaniumzeolith spricht (Tab. 2).

Tabelle 2. Zusammensetzung und Analyse der Hydrolysate

Si/Ge	% GeO_2 ¹		% SiO_2 ¹		% Tl_2O ¹		% H_2O	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
0/7	53,5	53,1	—	—	46,4	46,7	5,6	4,9
1/6	47,4	47,2	4,4	3,9	48,1	48,9	5,8	3,7
2/5	40,9	41,8	9,4	11,0	49,7	47,2	6,0	3,0
3/4	33,9	34,1	14,6	15,5	51,5	50,4	6,2	4,1
4/3	26,3	26,6	20,2	24,5	53,5	48,9	6,4	4,0
5/2	18,2	15,4	26,2	35,2	55,6	49,4	6,6	4,2
6/1	9,5	—	32,7	54,9	57,8	45,9	6,9	—

¹ Bezogen auf wasserfreie Substanz.

Ähnlich wie beim Thalliumhydrogengermanathydrat findet man auch in den entsprechenden Silikogermanaten weniger als 4 Mole Kristallwasser. Allerdings hängt der Gehalt an Kristall- und beweglichem Zeolithwasser stark von den Trocknungsbedingungen ab. Der Wasserhaushalt der Verbindungen wurde mittels DTA untersucht (Abb. 1 u. 2). Daraus geht hervor, daß mit wachsendem Siliziumgehalt die endotherme Reaktion bei Abgabe des Konstitutionswassers schwächer wird und eine allmähliche Absenkung der Reaktionstemperatur erfolgt. Alle diese Ergebnisse sprechen für homogenen, jedoch begrenzten Einbau

von Silizium in das Gerüst. Ferner kann auf eine leichtere Abgabe des nicht konstitutiv gebundenen Wassers geschlossen werden, indem sich insbesondere beim Kaliumsilikogermanat ein deutliches Minimum

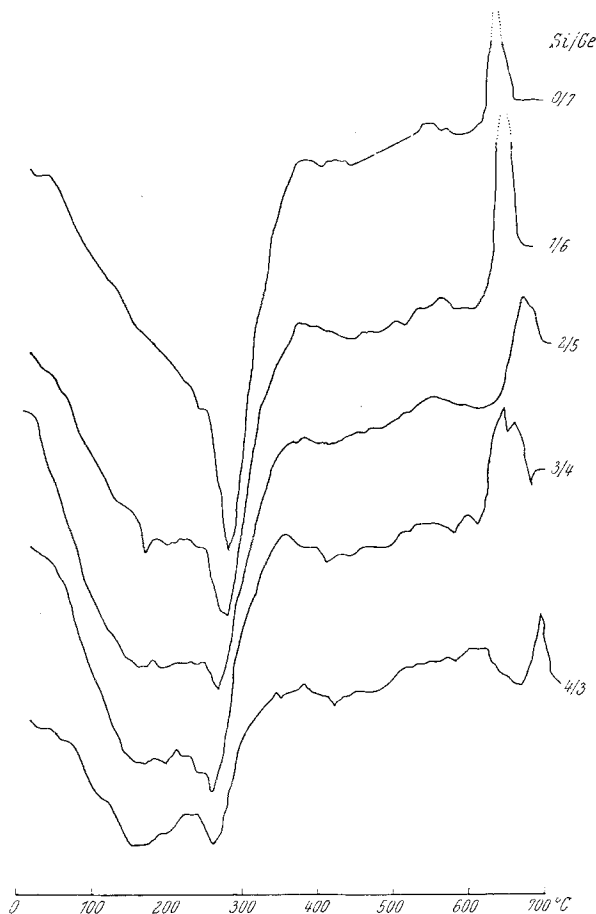


Abb. 1. DTA-Kurven: $K_3HGe_{7-x}Si_xO_{16} \cdot 4H_2O$.

Ordinatenabschnitte prop. Temperaturdifferenz. Die Nulllinie ist für die einzelnen Verbindungen in der Ordinatenrichtung verschoben

(endotherme Reaktion) im Bereich von rund $160^\circ C$ ausbildet. Die Verdampfungsenthalpie zeigt mit zunehmendem Siliziumeinbau (zeolithisches, Kristall- einschließlich Absorptionswasser) auf Grund von Dampfdruckmessungen ($10-80^\circ C$) abnehmende Tendenz. Einigermaßen einsinnig verschiebt sich schließlich auch die exotherme Reaktionstemperatur. Dies deutet auf den entsprechenden Ersatz von Germanium durch Silizium im Kaliumtetragermanat. Ein derartiger Austausch in wasser-

freien Germanaten wurde z. B. bei Mg_2SiO_4 (Olivin) mit Mg_2GeO_4 von *A. E. Ringwood*⁸ durch Bestehen einer lückenlosen Mischreihe nachgewiesen.

Röntgenographische Aufnahmen der Hydrolysate bzw. der entwässerten Proben bestätigen die analytischen und thermochemischen Daten. Bis zu einem Verhältnis $\text{Si}/\text{Ge} = 5/2$ ist bei der Kaliumverbindung das Zeolithdiagramm praktisch allein beobachtbar. Bei $\text{Si}/\text{Ge} = 6/1$ treten deutlich neben dem Zeolithmuster zwei sehr schwache Linien auf, welche bisher nicht identifiziert werden konnten. Bemerkenswert ist die ausgeprägte Abnahme der Gitterkonstante mit zunehmendem Siliziumgehalt (Abb. 3a) bis zu einem Wert bei Probe 6/1, der um 1,3% kleiner als jener des reinen Kaliumgermanates ist. Allerdings erfolgt der Einbau sicher nicht bis zu diesem Verhältnis. Bereits bei Ansätzen 4/3 lassen sich Andeutungen der noch unbekannt Phase feststellen. Vor allem nehmen im Röntgenogramm mit steigendem Siliziumgehalt die von amorphen SiO_2 -haltigen Bestandteilen herrührenden, stark diffusen Schwärzungsringe zu. Daß die siliziumreichen Ansätze trotz Heterogenität zu einem erhöhten Austausch von Germanium durch Silizium führen, weist lediglich darauf hin, daß die Gleichgewichtseinstellung nicht immer vollständig ist. Die beobachteten Schwankungen in der Gitterkonstante können sich teilweise durch variablen H_2O -Gehalt ergeben, denn eine Verringerung des nicht konstitutiv gebundenen Wassers durch Erhitzen führt ebenfalls zu einer Gitterschrumpfung¹.

Noch interessanter ist der Befund bezüglich der Intensitäten der

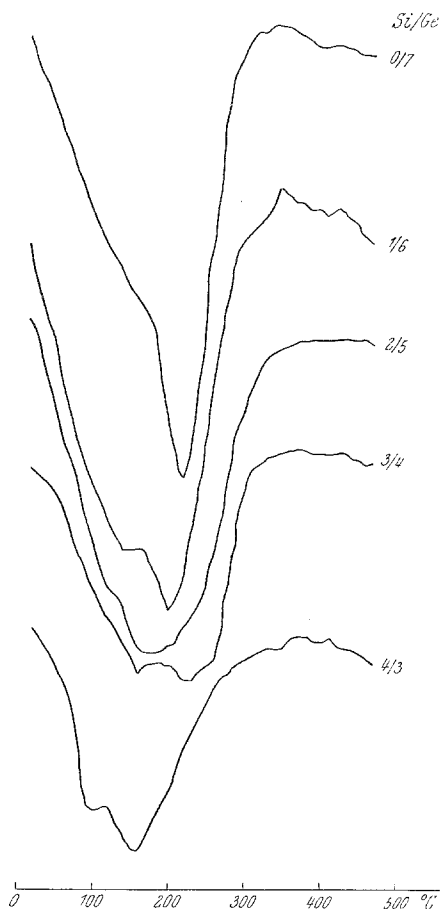


Abb. 2. DTA-Kurven: $\text{Tl}_3\text{HGe}_{7-x}\text{Si}_x\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

⁸ *A. E. Ringwood*, Amer. J. Sci. **254**, 707 (1956).

Röntgenogramme. Es wird nämlich durch Einbau von Silizium keine oder praktisch keine Änderung hervorgerufen. Dies bedeutet, daß im Zeolithgerüst alle Germaniumplätze, also auch mit 6er-Koordination,

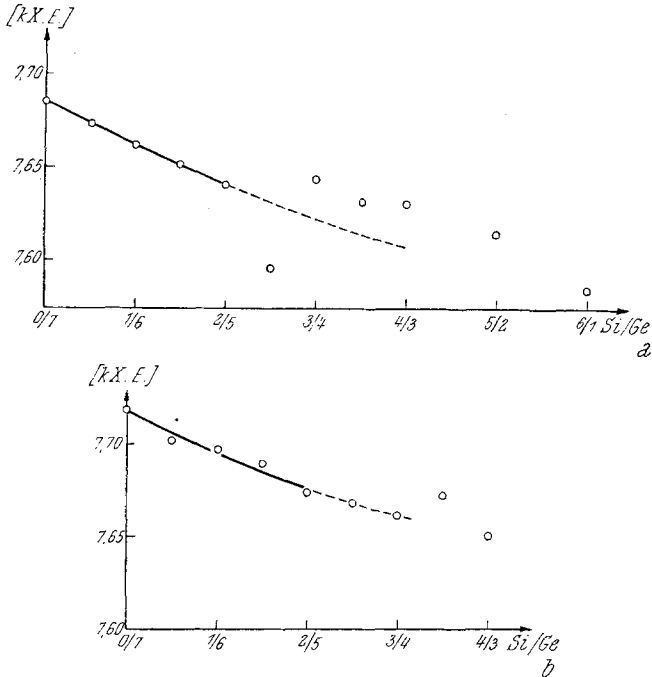


Abb. 3. Gang der Gitterkonstante: a) $K_3HGe_{7-x}Si_xO_{16} \cdot 4H_2O$
b) $Tl_3HGe_{7-x}Si_xO_{16} \cdot 4H_2O$

statistisch durch Silizium ersetzt werden. Ein partieller Ersatz auf Tetraederplätzen allein müßte am Intensitätswechsel vor allem bei (110),

Tabelle 3. Intensitätsberechnung für $K_3HGe_4Si_3O_{16} \cdot 4H_2O$
(CrK $_{\alpha}$ -Strahlung)

(hkl)	Int. beob.	Intensität berechnet	
		Si in tetraedr. Lagen allein	Si statistisch verteilt
(100)	sst	54,5	45,2
(110)	—	4,4	0,3
(111)	s	2,2	6,6
(200)	s	0,9	4,5
(210)	—	0,4	0,02
(211)	st	24,1	19,8

(111) und (200) klar erkennbar sein (Tab. 3). Bei der Rechnung wurde allerdings vorausgesetzt, daß die Kaliumpositionen infolge Anwesenheit

von Silizium nicht merklich gegenüber jenen in den Reingermanaten verschoben sind. Eine 6er-Umgebung für Silizium wird im übrigen auch von *R. K. Iler*⁹ in wäßrigen Lösungen von Silikaten vorgeschlagen, ferner von *G. R. Levi* und *G. Peyronel*¹⁰ in SiP_2O_7 wahrscheinlich gemacht.

Zu einem analogen Ergebnis gelangt man auch bei der Thalliumverbindung. Mit steigendem Siliziumgehalt fällt der Parameter um 0,7% (Abb. 3b). Die kleinste Gitterkonstante ergibt sich dabei für $\text{Si/Ge} = 2,5/4,5$; doch tritt schon bei einem Ansatz von $3 \text{ Si}/4 \text{ Ge}$ freie Kieselsäure

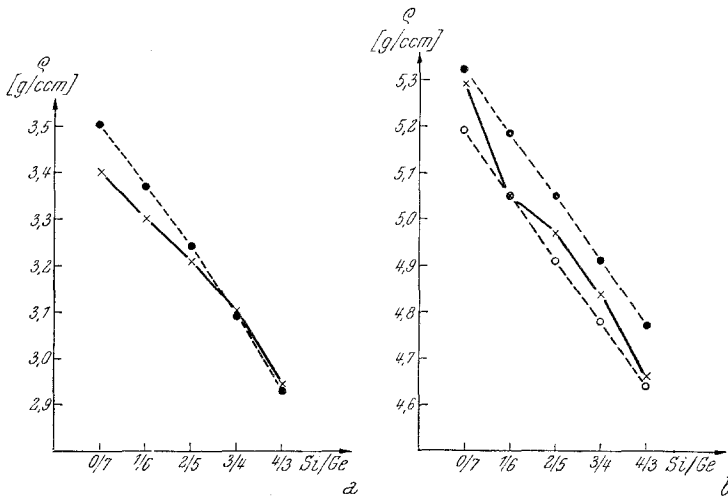


Abb. 4. Dichtemessung: a) Kaliumhydrogensilikogermanate
b) Thalliumhydrogensilikogermanate
● ber. für $4 \text{ H}_2\text{O}$ ○ ber. für $2 \text{ H}_2\text{O}$ x gef.

in Quarzform auf. Das Auftreten amorpher Bestandteile ist gegenüber der Kaliumreihe viel weniger ausgeprägt. Auch hier beeinflusst der Einbau des Siliziums die Röntgenintensitäten praktisch nicht. Allerdings sind die berechneten Unterschiede zwischen einer Anordnung gemäß tetraedrischem Einbau allein bzw. statistischem Austausch wegen der stark streuenden Thalliumionen gering. Eine Unterscheidungsmöglichkeit besteht im wesentlichen nur bei Vergleich der Interferenzen (111) und (200).

Die pyknometrisch gemessenen Dichten (Toluol) sind mit einem Austausch nach der Formel $\text{Me}_3\text{HGe}_{7-x}\text{Si}_x\text{O}_{16} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ gut verträglich (Abb. 4). Bei der Thalliumverbindung drückt sich der meist geringere Wassergehalt offensichtlich mit im Dichtebefund aus. Ohne der zahlen-

⁹ *R. K. Iler*, in „The Colloid Chemistry of Silica and Silicates“, Cornell Univ. Press, Ithaca (N. Y.) 1955.

¹⁰ *G. R. Levi* und *G. Peyronel*, *Z. Kristallogr.* **92**, 190 (1935).

mäßigen Übereinstimmung zuviel Bedeutung beizumessen, sei auf den eindeutigen Gang der Dichte mit Si/Ge aufmerksam gemacht.

Obwohl die angeführten Befunde für einen Austausch des GeO_2 durch SiO_2 ¹¹ im Zeolithgerüst sprechen, ist die Möglichkeit einer Einlagerung oder eines teilweisen Einbaues von hydratisierten Siliziumionen in die Kanäle nicht völlig von der Hand zu weisen. Insbesondere ist auch der Austausch von SiO_2 und H_2O ähnlich der Hydrogranatbildung zu beachten.

Über Versuche, P_2O_5 , As_2O_5 und SiO_2 in den Germaniumzeolith einzubauen, sowie über das System: SiO_2 — GeO_2 wird später berichtet.

¹¹ Über das System GeO_2 — SiO_2 ist bisher nichts bekannt. Aus Ansätzen, die bei 1300°C geschmolzen bzw. gesintert (2 Stdn.) waren, findet man keinerlei ausgeprägte Löslichkeit in der Quarzform. Durch Glühen der zeolithischen Ammoniumsilikogermanate war es jedoch möglich, einen praktisch lückenlosen Übergang von SiO_2 und GeO_2 nachzuweisen.