

Ein Beitrag zum System: $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$

Von

A. Wittmann, H. Nowotny und N. Münster

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien
und dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Juli 1959)

GeO_2 löst in der Quarzform in großem Ausmaße SiO_2 (rund 60—70 Mol%). Die Mischkristalle lassen sich zweckmäßig aus zeolithischen Ammonium-Silikogermanaten durch Erhitzen herstellen. Ein homogener Übergang konnte auch durch unmittelbare Reaktion der Komponenten nicht erreicht werden; dabei nimmt SiO_2 (α -Quarz) etwas GeO_2 in fester Lösung auf. Im zeolithischen Kaliumgermanat kann Ge durch Sn teilweise ersetzt werden.

Über den teilweisen bzw. vollständigen Austausch von Silizium durch Germanium in Silikaten ist in der letzten Zeit relativ viel Material veröffentlicht worden. So z. B. bilden Mg_2SiO_4 und Mg_2GeO_4 (Olivin-Typ) nach *A. E. Ringwood*¹ eine lückenlose Mischreihe. Zu einem ähnlichen Befund kommen *E. Ingerson, G. W. Morey* und *O. F. Tuttle*² bezüglich Zn_2SiO_4 und Zn_2GeO_4 (Willemit-Typ). Ein Austausch von Silizium durch Germanium ist auch bei Albiten und Anorthiten bekannt geworden^{3, 4}. In zeolithischen Silikaten läßt sich nach *R. M. Barrer* und Mitarbeitern^{5, 6} ebenfalls Si durch Ge ersetzen und schließlich wurde kürzlich

¹ *A. E. Ringwood*, Amer. J. Sci. **254**, 707 (1956).

² *E. Ingerson, G. W. Morey* und *O. F. Tuttle*, Amer. J. Sci. **246**, 31 (1946).

³ *J. R. Goldsmith*, J. Geology **58**, 518 (1950).

⁴ *J. R. Goldsmith* und *F. Laves*, Z. Krist. **106**, 213 (1955).

⁵ *R. M. Barrer* und *W. M. Meier*, Trans. Faraday Soc. **54**, 1074 (1958).

⁶ *R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude* und *W. M. Meier*, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 195.

gezeigt⁷, daß man, ausgehend von zeolithischen Germanaten des Pharmakosiderit-Typs, Germanium sogar in der 6er-Koordination zu einem beachtlichen Teil durch Silizium substituieren kann. Sehr viel zahlreicher sind jedoch die Arbeiten über Germanate, die mit den entsprechenden Silikaten strukturgleich sind, ohne daß die Mischbarkeit zwischen den

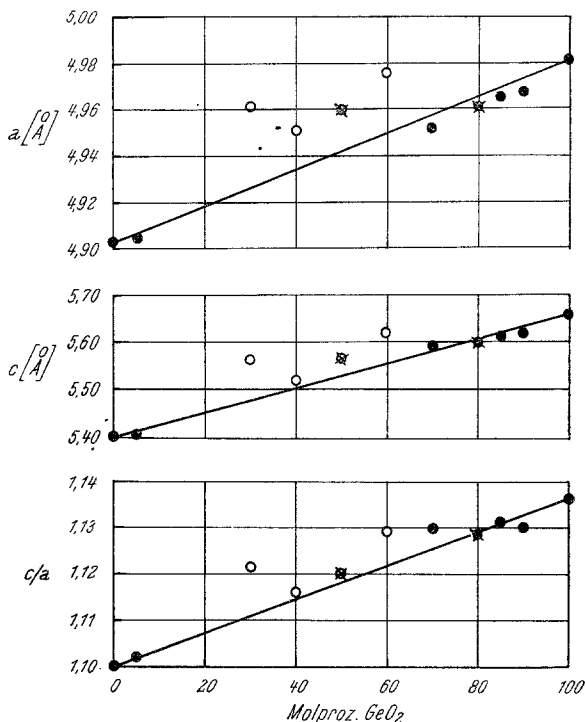


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstanten im System: $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$ (Quarzform). Darstellung aus den Oxyden.

● Proben im Gleichgewicht; ○ Proben nicht im Gleichgewicht; × Mittelwert

entsprechenden Ge- und Si-Verbindungen geprüft wurde. Von diesen Untersuchungen seien lediglich die Germaniumglimmer nach *S. Mullers* und *H. Brasseur*⁸, die Germanium-Montmorillonite, Ge-Ultramarin nach *A. Pflugmacher*, *D. Schorning* und *R. Schwarz*⁹, Ge-Eulytin nach *A. Durif*¹⁰ und Ge-Granate nach *A. Tauber*, *E. Banks* und *H. H. Kedesdy*¹¹ ange-

⁷ A. Wittmann, H. Nowotny und N. Münster, Mh. Chem. **90**, 7 (1959).

⁸ S. Mullers und H. Brasseur, Bull. Soc. franç. Miner. Crist. **79**, 582 (1956).

⁹ A. Pflugmacher, D. Schorning und R. Schwarz, Z. anorg. allgem. Chem. **295**, 93 (1958).

¹⁰ A. Durif, Analyt. Chem. **30**, 1161 (1958).

¹¹ A. Tauber, E. Banks und H. H. Kedesdy, J. appl. Physics **29**, 385 (1958); Acta cryst. **11**, 893 (1958).

führt. Schließlich existieren Versuche, SiO_2 in Gläsern durch GeO_2 zu ersetzen^{12, 13, 14}.

Interessanterweise gibt es aber bisher keine Angaben über das einfache System der Oxyde: SiO_2 — GeO_2 (Quarztyp), obwohl gerade in der Form der 4er-Koordination der Austausch Si durch Ge nach den bisherigen Ergebnissen am leichtesten vonstatten geht.

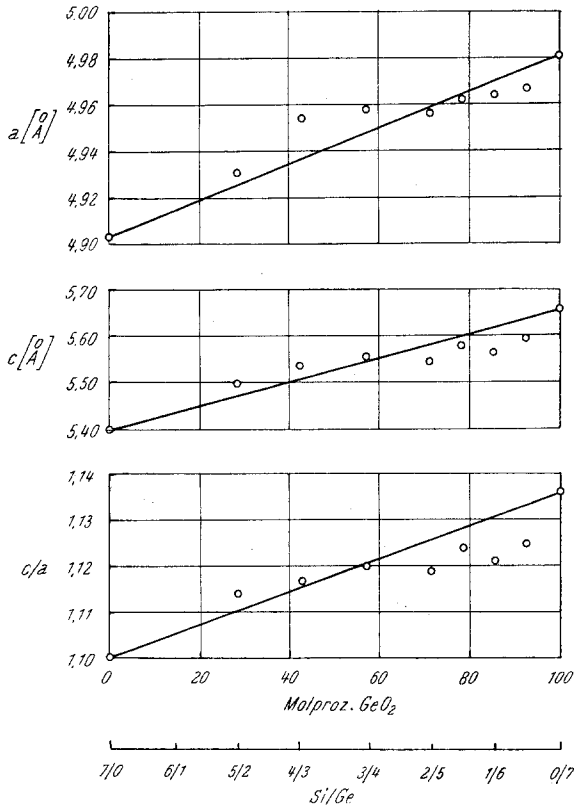


Abb. 2. Verlauf der Gitterkonstanten im System: SiO_2 — GeO_2 (Quarzform). Darstellung aus zeolithischen Ammonium—Silikogermanaten

Es wurden daher zunächst Pulver-Mischungen von Quarz und GeO_2 (Quarz-Modifikation) in entsprechenden Verhältnissen unter Argon erschmolzen. Die so erhaltenen Proben sind schlecht kristallisiert und meist röntgenamorph. Nachträgliches Tempern bei 1000°C bis zu 300 Stdn. führt jedoch zur Kristallisation.

¹² W. Schütz, Z. phys. Chem. **B 31**, 292 (1936).

¹³ N. M. Parikh und H. E. Simpson, J. Amer. ceram. Soc. **35**, 99 (1952).

¹⁴ L. C. Hoffmann, T. A. Kupinski, R. L. Thakur und W. A. Weyl, J. Soc. Glass Technol. **36**, 196 (1952).

Analoge, durch Sintern hergestellte Proben (1300°C , 2 Stdn.) blieben kristallin. Ein nachträgliches langzeitiges Tempern bei 850°C änderte den Zustand nicht wesentlich. Bemerkte sei, daß verhältnismäßig oft SiO_2 in Form von α -Cristobalit auftritt. Eine röntgenographische Untersuchung sämtlicher Proben führt zu den in Abb. 1 angegebenen Gitterparametern. Daraus ist auf eine beträchtliche Löslichkeit von SiO_2 (Quarz) in GeO_2 (Quarz-Typ) zu schließen. Ebenso löst SiO_2 (Quarz), wenn auch nur in geringem Maße, GeO_2 (kleiner als 5 Mol%). Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt sehr träge; dies geht aus der merklichen Streuung der Gitterkonstanten gegenüber dem Idealverlauf klar hervor.

Aus diesem Grunde wurde ein ganz anderer Weg der Mischkristallbildung in diesem System versucht. Da in den Silikogermanaten⁷ die Si- und Ge-Atomionen statistisch verteilt sind und das zeolithische NH_4 -Germanat beim Erhitzen in NH_3 , H_2O und GeO_2 (Quarztyp) zerfällt, wurden die Kalium-Silikogermanate durch Ionenaustausch in die entsprechenden Ammoniumverbindungen übergeführt. Durch Glühen bei 800°C (1 Stde.) bilden sich glatt $(\text{Si,Ge})\text{O}_2$ -Mischkristalle. Eine röntgenographische Auswertung der Aufnahmen solcher Proben geht aus Abb. 2 hervor. Von der hier bereits geringeren Streuung der Werte abgesehen, weist der Verlauf der Gitterkonstanten wieder auf eine beträchtliche Löslichkeit hin. Im Gegensatz zu den unmittelbar aus den oxydischen Gemengen hergestellten Proben läßt sich hier in keinem Falle SiO_2 neben dem Mischkristall in den Aufnahmen erkennen. Die Grenze der Mischphasenbildung (ungefähr 60—70 Mol% SiO_2) fällt etwa mit dem maximalen Austausch $\text{Si/Ge} \sim 5/2$ im Zeolith zusammen⁷; das heißt, daß die Mischungslücke durchaus noch kleiner sein kann oder überhaupt verschwindet. Diese Befunde ändern sich nicht, wenn man die Proben nachträglich weitere 60 Stdn. bei 1000°C an Luft glüht.

Analoge Versuche wurden durchgeführt, um auch die Verhältnisse im System: $\text{GeO}_2\text{—SnO}_2$ aufzuklären. Es soll lediglich über die entsprechenden Untersuchungen zur Herstellung von zeolithischen Stannogermanaten berichtet werden. In erster Linie wäre zu erwarten, daß Zinn, wenn überhaupt, Germanium geordnet, d. h. auf den Oktaeder-Plätzen allein substituiert.

Kalium-Stannogermanate $\text{K}_3\text{HGe}_{7-x}\text{Sn}_x\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in gleicher Weise wie die Kalium-Silikogermanate hergestellt⁷. SnO_2 und GeO_2 wurden gemischt, in geschmolzenes Ätzkali eingetragen und kurz bei 1200°C aufgeschmolzen. Die Schmelzen enthielten Ätzkali im Überschuß und waren bis zu einem Verhältnis $\text{Sn/Ge} = 1/6$ glasklar. Die wäßrigen Lösungen trübten sich bereits nach kurzem Stehen in der Kälte infolge Bildung von amorphem Zinnoxhydrat; sie wurden ca. 60 Stdn. auf dem Wasserbade hydrolysiert.

In der differential-thermoanalytischen Untersuchung wird der Aus-

tausch von Ge durch Sn bereits wahrscheinlich gemacht (Abb. 3), insbesondere durch die Bildung des Tetragermanates bzw. Tetrastannogermanates $K_2(Ge,Sn)_4O_9$. Die exotherme Reaktion verschiebt sich mit

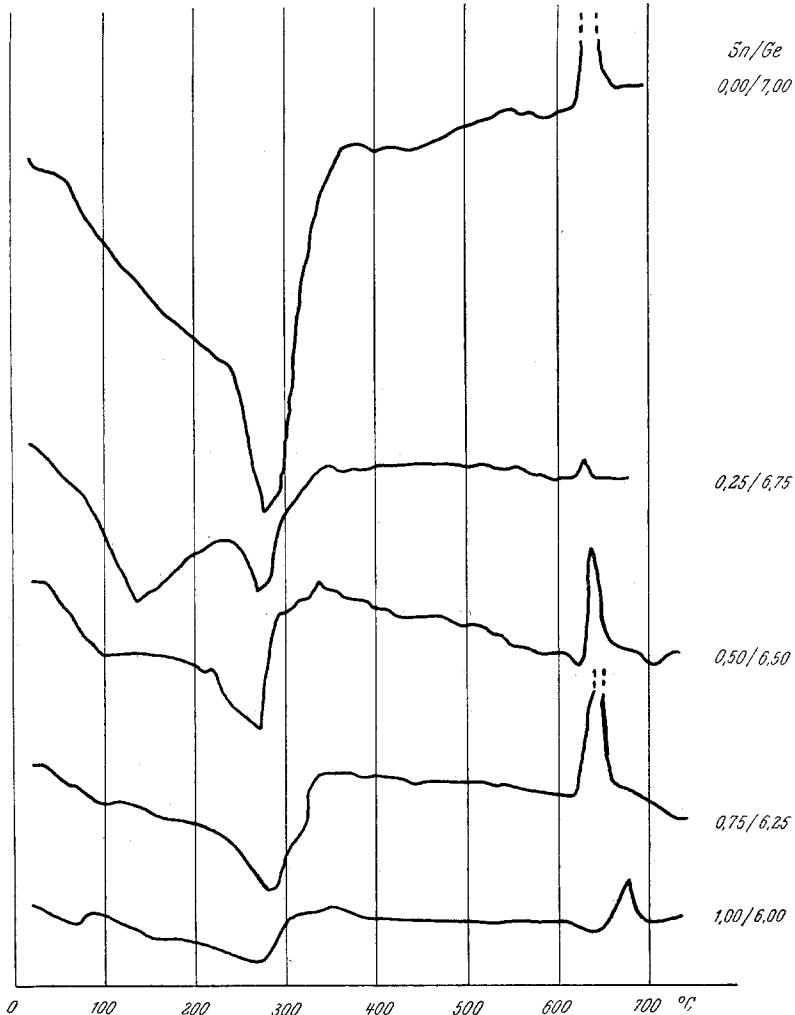


Abb. 3. Kaliumhydrogenstannogermanate: DTA-Kurven
Ordinatenabschnitte proport. Temperaturdifferenz. Die Nulllinie ist für die einzelnen Verbindungen in der Ordinateenrichtung verschoben

wachsendem SnO_2 -Gehalt nach höheren Temperaturen, analog wie beim $K_2(Ge,Sn)_4O_9$.

Röntgenaufnahmen von zeolithischen Kalium-Stannogermanaten lassen klar den Austausch Ge durch Sn am Gang der Gitterkonstante er-

kennen (Abb. 4). Ab einem Verhältnis $\text{Sn/Ge} > 1/6$ läßt sich nicht entscheiden, ob ein weiterer Austausch erfolgt. Die Zeolithverbindung wird nach der gewählten Herstellungsmethode jedoch immer weniger stabil (schlecht kristallisiert) und schließlich tritt SnO_2 in den Proben auf.

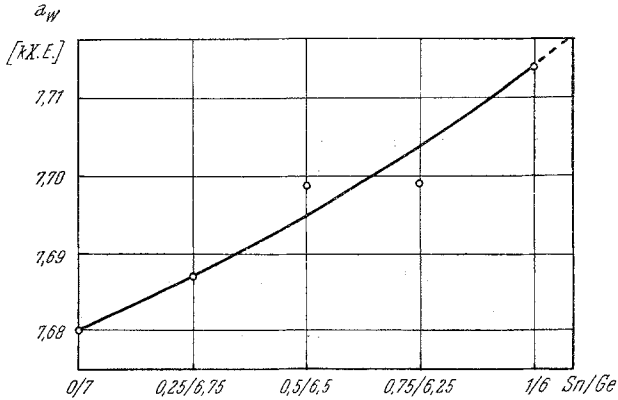


Abb. 4. Kaliumstannogermanate, Gang der Gitterkonstante

Ein empfindliches Kriterium für die Anwesenheit von freiem SnO_2 sind die Dichtebestimmungen.

Die Mischphasenbildung am Tetrastannogermanat ist auch röntgenographisch gut nachweisbar, ähnlich wie beim Kalium-Tetrasilikogermanat.