

# Ein Beitrag zur Strukturchemie der Germanate

Zeolithe von Barium und Blei

Von

G. Eulenberger, H. Nowotny und A. Wittmann

Aus den Instituten für Physikalische Chemie der Universität Wien und der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 7. Juni 1961)

Durch Fällung sowie beim Austausch an  $(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  wird das isotype Bariumgermanat-Hydrat hergestellt. Diese zeolithische Verbindung tritt mit wechselndem Verhältnis  $\text{BaO}/\text{GeO}_2$  auf, wobei die Idealzusammensetzung bei  $\text{Ba}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  liegt. Der Gitterparameter variiert von  $7,64_3$ — $7,65_7$  kX · E. je nach Gehalt an BaO, mit dessen Überschuß auch ein höherer Wassergehalt verbunden ist. Der analoge Blei-Zeolith wird ebenfalls dargestellt, der Gitterparameter zu  $7,63_9$  kX · E. bestimmt. Die Entwässerung führt zu isotypen wasserfreien Germanaten, welche auch bei Ca, Sr und Pb gefunden werden.

Vor einiger Zeit wurde über die Existenz zeolithischer Germanate und deren Herstellung berichtet<sup>1, 2</sup>. Es konnten dabei die Verbindungen vom Typ  $\text{Me}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  für Me = Li, Na, K,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs, Ag und Tl nachgewiesen werden. Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß dieser Germanatzeolith besonders einfach aufgebaut ist und die tetraedrische Germanium-Sauerstoff-Koordination mit der oktaedrischen verknüpft. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Struktur mit dem Pharmakosiderit isotyp ist<sup>3</sup>. In Fortführung der Untersuchungen an wasserfreien und wasserhaltigen Germanaten<sup>4, 5</sup> wurde die Frage geprüft, ob analoge Zeolithe mit zweiwertigen Ionen existieren.

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

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

<sup>3</sup> J. Zemann, Acta cryst. **12**, 252 (1959).

<sup>4</sup> A. Wittmann, H. Nowotny und N. Münster, Mh. Chem. **90**, 7 (1959).

<sup>5</sup> A. Wittmann und P. Papamantellos, Mh. Chem. **91**, 855 (1960).

Tabelle 1. Vergleich der beobachteten Intensitäten des zeolithischen Ba- und Pb-Germanats mit den entsprechenden Rb-, Cs- und Tl-Germanaten (Cr-K $\alpha$ -Strahlung).

(hkl)	Kation				
	Rb Int. beob.	Ba Int. beob.	Cs Int. beob.	Pb Int. beob.	Tl Int. beob.
100	10	10	9	6	2
110	—	—	—	—	—
111	3	3,5	3	3	6
200	7	7	7,5	9	10
210	1	—	—	—	—
211	9	9	10	10	10
220	8	8	9	8	9
221	4,5	4	5	7	4
300					
310	6	7	6	7	5
311	3	3,5	4	3	1
222	4	3	4	2	3
320	—	—	—	—	—
321	3,5	3	3	2	2
400	—	—	—	—	—
322	3	3	3	2,5	2
410					
330	6	5	7	9	5
411					
331	—	—	—	1,5	—
420	6	6	6	4	6
421	2	1	2	3	3
332	1	1	1	—	1
422	4,5	4	4	2	3
430	5	5	6	5	2
500					
431	2	2	0,5	2	0,5
510					
333	3	3,5	4	5	1
511					
432	1	—	—	—	—
520					
521	4,5	4	4	4	3
440	8	8	8	8	7
441	5,5	4,5	7	9	3
522					
433	3,5	4	3	3	2
530					
531	3	3	3	6,5	1
442	5	4	4	2	3
600					
610	—	—	—	2	—
532	4,5	3	4	3	3
611					

Es war naheliegend zu versuchen, aus dem Ammoniumzeolith durch Austausch mittels  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - bzw.  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen ein zeolithisches Ca-Germanat herzustellen. Nach Behandlung mit einer 0,02 molaren  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung entsteht jedoch keine isotype Verbindung, sondern es bilden sich im ersten Fall schlecht kristallisierte Produkte, die sich bisher der Identifizierung entzogen. Bei Verwendung einer molaren  $\text{CaCl}_2$ -Lösung bleibt der Ammonzeolith überhaupt unverändert. Ferner wurde versucht, die entsprechende Verbindung durch Ausfällen herzustellen, ähnlich wie dies bei den Alkalizeolithen beschrieben worden ist [ $\text{GeO}_2$ -Lösung 0,04 m und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung 0,02 m]. Auf diese Weise konnten jedoch nur Germanate erhalten werden, deren Zusammensetzung vermutlich bei  $\text{CaO} \cdot 3 \text{GeO}_2$  liegen dürfte.

Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei Strontium beobachtet, allerdings ließ sich bei den Austauschversuchen mit Ammonzeolith und 0,03 m  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  eine geringfügige Veränderung in den Intensitäten im Röntgenogramm des behandelten Zeoliths feststellen.

#### Der Bariumgermanat-Zeolith

Auch im Falle des Bariums wurden verschiedene Herstellungsmethoden angewendet. Ein Präparat (1) stellten wir, wie folgt, her:

250 ml einer 0,04 m Lösung von  $\text{GeO}_2$  wurden in der Siedehitze mit 167 ml einer 0,03 m Lösung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  versetzt. Das Molverhältnis bei der Fällung betrug demnach  $\text{Ba}(\text{OH})_2 : \text{GeO}_2 = 1 : 2$ . Primär fällt ein Gel aus, das beim Erwärmen in wenigen Min. einen sich gut absetzenden Niederschlag bildet. Nach 12stdg. Kochen unter Rückfluß und  $\text{CO}_2$ -Ausschluß (Natronkalkturm) wurde der Niederschlag in einen Glassintertiegel filtriert, mit 75 ml Wasser gewaschen und über Silikagel im Vak. getrocknet.

Bei einem anderen Präparat (2) arbeiteten wir dagegen mit einem Molverhältnis  $\text{Ba}(\text{OH})_2 : \text{GeO}_2 = 1 : 4$ . Der Niederschlag wurde hier außerdem mit 10 ml Aceton gewaschen, sodann 48 Stdn. im Vak. über Silikagel getrocknet.

Bei zwei weiteren Versuchen (Proben 3 und 4) gingen wir vom Ammonzeolith aus. 100 mg Ammonzeolith wurden 48 Stdn. der Einwirkung einmal einer 0,04 m Lösung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (50 ml), zum anderen einer 0,5 m Lösung von  $\text{BaCl}_2$  ausgesetzt. Das Austauschprodukt wurde nach Filtration mit 50 ml Wasser gewaschen und wieder im Vak. über Silikagel getrocknet.

Eine röntgenographische Untersuchung der beschriebenen Proben ergibt eindeutig Isotypie mit dem Alkalizeolith, wobei sich die Intensitäten in ganz charakteristischer Weise verändern. Die Intensitätsfolge stimmt praktisch vollkommen mit jener von Rb- bzw. Cs-Zeolith überein (Tab. 1). Es handelt sich daher ohne Zweifel um ein zeolithisches Bariumgermanathydrat. Zum Beweis ist in Tab. 2 eine Intensitätsrechnung eines Pulverdiagramms von Probe 1 wiedergegeben. Die Übereinstimmung von gerechneten und beobachteten Intensitäten bei Annahme von 2,6 BaO/7  $\text{GeO}_2$  ist für einen Parameter  $x = 0,4$  (statistische Verteilung der Ba-Ionen<sup>1, 2</sup>) befriedigend. Für  $x = 0,5$  (nur Kantenmitte), ebenso

wie für andere benachbarte Lagen, ergibt sich nur eine grobe Näherung. Es zeigt sich die Tendenz, wonach die Pulverdiagramme des durch Fällung gewonnenen Ba-Zeoliths besser mit jenem der Cs-Verbindung übereinstimmen, während die Röntgenogramme des durch Austausch gewonnenen Ba-Zeoliths eher mit der analogen Rb-Verbindung in Einklang stehen.

Tabelle 2. Intensitätsberechnung für das zeolithische Ba-Germanat (Cr-K $\alpha$ -Strahlung)

( <i>hkl</i> )	Int. ber.	Int. beob.	( <i>hkl</i> )	Int. ber.	Int. beob.
100	41,2	10	332	1,6	1
110	1,1	—	422	4,1	4
111	4,9	3,5	430}	4,4	5
200	28,4	7	500}		
210	1,3	—	431}	4,0	2
211	47,5	9	510}		
220	35,1	8	333}	0,7	3,5
221}	9,6	4	511}		
300}			12,8	7	432}
310	3,4	3,5	520}		
311	8,3	3	521	4,5	4
222	0,5	—	440	13,8	8
320	3,8	3	441}	7,3	4,5
321	0,1	—	522}		
400	4,4	3	433}	4,9	4
322}	11,2	5	530}		
410}			0,6	—	531
330}	12,9	6	442}	9,6	4
411}	0,7	1	600}		
331			610	1,2	—
420			532}	4,9	3
421			611}		

Eine Analyse der erhaltenen Bariumgermanat-Hydrate geht aus Tab. 3 hervor.

Daraus ergibt sich ein Verhältnis BaO/GeO<sub>2</sub>, das zwischen 2,6/7 und 1,8/7 variiert. Ähnliche Schwankungen, allerdings nicht so stark ausgeprägt, wurden übrigens gelegentlich bei den Alkalizeolithen angetroffen. Mit dem wechselnden BaO/GeO<sub>2</sub>-Verhältnis geht auch eine verschieden große Menge an gebundenem Wasser einher. Daß es sich um Reste an freiem Ba(OH)<sub>2</sub> handelt, läßt sich, wie weiter unten ausgeführt ist, auf Grund des variablen Zellvolumens weitgehend ausschließen.

Mit der Abnahme des Ba-Gehaltes vermindert sich der Wassergehalt (von 8,2 auf 7,1 Mole in der Elementarzelle), bei welchem jedoch eine teilweise Adsorption nicht ausgeschlossen werden kann. Der gegenüber den

Alkalizeolithen erhöhte Wassergehalt kann durch die größere Fähigkeit des zweiwertigen Ions, Wasser zu koordinieren, erklärt werden. Wie zu erwarten, zeigt das bei einem Ba-Überschuß gefällte Produkt (1) den höchsten, das bei  $\text{GeO}_2$ -Überschuß gefällte (2) einen wesentlich niedrigeren BaO-Gehalt. Zur Kompensation der Ladung von gegenüber der Alkali-

Tabelle 3. Analysenwerte der Ba-Germanathydrate

Präparat	1	2	4
$\text{H}_2\text{O}$	11,60%	11,07%	11,19%
BaO	30,95%	27,83%	24,51%
$\text{GeO}_2$	57,45%	61,10%	64,30%

zeolithen entsprechenden Formel  $\text{Ba}_{1,5}\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4-6 \text{H}_2\text{O}$  zusätzlich aufgenommenen Ba-Ionen muß ein Einbau von Hydroxylionen angenommen werden. Aus dem Austauschversuch mit  $\text{BaCl}_2$  wird eine Probe (4) erhalten, die dem Idealverhältnis entsprechend den Alkalizeolithen, nämlich  $\text{Ba}_{1,5}\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4-6 \text{H}_2\text{O}$  am nächsten kommt. Hierbei ist die zusätzliche Wasseraufnahme berücksichtigt, wie sie insbesondere bei dem Li- und Na-Zeolith beobachtet wurde. Der geringe Ba-Gehalt dieser Probe erklärt sich durch das Fehlen eines Protonenakzeptors bei der Herstellung.

Die Gitterkonstanten der 4 Präparate wurden sowohl aus Aufnahmen mit Cr- wie Cu-K $\alpha$ -Strahlung bestimmt, woraus sich folgende Werte ergeben (Tab. 4):

Tabelle 4. Gitterkonstanten verschiedener zeolithischer Ba-Germanathydrate

Probe Nr.	Gitterkonstante in kX.E.
1	7,64 <sub>5</sub>
2	7,64 <sub>3</sub>
3	7,65 <sub>5</sub>
4	7,65 <sub>7</sub>

Die um 7,65 kX · E. schwankende Gitterkonstante des Ba-Zeoliths liegt vergleichsweise mit den bei Alkalizeolithen gefundenen Parametern an der unteren Grenze und ist wesentlich kleiner als jene des Rb-Zeoliths (7,71 Å), dessen Kation einen fast gleich großen Ionenradius besitzt. Die kleinere Gitterkonstante dürfte demnach durch die höhere Ladung bedingt sein. Die relativ höhere Konzentration an Ba-Ionen bewirkt offensichtlich wegen des Bestehens eines Zeolithgerüsts (analog zur Komplexbildung) eine Kontraktion des Gitters. Dementsprechend steigt der Wert der Gitterkonstante mit abnehmendem Ba-Gehalt. Der Bereich um  $\text{Ba}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16} \cdot x \text{H}_2\text{O}$  variiert derart, daß bei 1,8 BaO/7  $\text{GeO}_2$  Hydrogenwasser auftritt oder bei BaO/ $\text{GeO}_2 > 2/7$  Hydroxylionen gebildet werden.

Eine Differentialthermoanalyse an Ba-Zeolithen läßt ähnlich wie bei den schweren Alkalizeolithen die endothermen Reaktionen (Abbau verschieden stark gebundenen Wassers) nicht so deutlich beobachten wie z. B. bei der Na-Verbindung. Trotzdem kann man zwei endotherme Bereiche erkennen, etwa von 120 bis 300° C sowie zwischen 400 und 500° C. Der erste Abbau kann wieder auf zeolithisches und Hydratwasser zurückgeführt werden, während die zweite Reaktion mit dem Hydroxylwasser (analog dem Hydrogenwasser) in Verbindung gebracht werden kann. Gefolgt werden diese endothermen Reaktionen von einer exothermen Bildung eines wasserfreien Germanats bei 575° C, das vermutlich ein Trigermanat darstellt. Dabei sei erwähnt, daß wir für dieses Germanat Isotypie mit den analogen Ca-, Sr- und Pb-Verbindungen nachweisen konnten.

Der wechselnde Gehalt an Hydrogenwasser wird nunmehr aus der isotypen Reihe  $K_{0-1}H_{5-4}Fe_4As_3O_{16}$ ,  $K_3HGe_7O_{16} \cdot 4 H_2O$  und  $Ba_2Ge_7O_{16} \cdot 7 H_2O$  [ $Ba_{2-x}H_{2x}Ge_7O_{16}$  bis  $Ba_{2+x}Ge_7O_{16}(OH)_{2x}$ ] ersichtlich.

#### Der Bleigermanat-Zeolith

Durch Einwirkung einer 1 m Bleiacetatlösung auf den Ammonzeolith konnte auch das zeolithische Bleigermanat erfaßt werden, wobei sich vollkommene Isotypie mit der oben behandelten Struktur ergab. Diese Verbindung bildet demnach ein Gegenstück zu dem einwertigen TI-Zeolith. Die Gitterkonstante liegt mit:  $a_w = 7,639 \text{ kX} \cdot E$ . wieder ganz nahe jener für den Ba-Zeolith, aber wieder in Richtung nach kleineren Werten. Die Auswertung einer Pulveraufnahme geht aus Tab. 5 hervor, wobei eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Intensitäten bei der Pb-Verbindung einerseits und der Cs- bzw. TI-Verbindung andererseits festzustellen ist (Tab. 2). Nach der Analyse liegt die Zusammensetzung bei:  $Pb_{2,2}Ge_7O_{16}(OH)_{0,4} \cdot 6,6 H_2O$ . Die geringere Anzahl der Pb- (wie auch der Ba-) Ionen gegenüber den Alkalizeolithen hat zur Folge, daß die Intensitäten, von den geringen Verschiedenheiten in den individuellen Parametern abgesehen, nicht völlig mit dem gleich schweren Ion, also TI bzw. Cs übereinstimmen, sondern jeweils eine Tendenz nach dem nächst leichteren Ion (also Cs bzw. Rb) besitzen.

Die Ergebnisse der Differential-Thermoanalyse beim Bleigermanat-Zeolith unterscheiden sich von jenen beim Ba-Zeolith nicht sehr stark, doch sind die Reaktionswärmen noch weniger ausgeprägt. Die beiden endothermen Reaktionen der Wasserabspaltung (bewegliches und unbewegliches Zeolithwasser bzw. der Abbau des Hydroxylwassers) liegen bei etwas höheren Temperaturen, Minima bei 240° bzw. 450°, während die exotherme Bildung des wasserfreien Germanats schon bei 570° erfolgt.

Diese Arbeit wurde durch das Bundeskanzleramt, Sektion IV — Verstaatlichte Betriebe, unterstützt, wofür wir unseren Dank sagen.

Tabelle 5. Auswertung des Pulverdiagramms des zeolithischen Bleigermanats  $\text{Pb}_{2,2}\text{Ge}_7\text{O}_{16}(\text{OH})_{0,4} \cdot 6,6 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung)

$(hkl)$	$10^3 \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \sin^2 \theta$ beobachtet	Intensität beobachtet	$(hkl)$	$10^3 \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \sin^2 \theta$ beobachtet	Intensität beobachtet
100	22,4	22,9	6	332	492,8	—	—
110	44,8	—	—	422	538,4	538,4	2
111	67,2	67,4	3	430}	560,0	559,2	5
200	89,6	89,9	9	500}			
210	112,0	—	—	431}	582,4	583,4	2
211	134,4	133,7	10	510}			
220	179,2	179,3	8	333}	604,8	604,0	5
221}	201,6	201,9	7	511}			
300}				224,0	224,8	7	432}
310	246,4	247,0	3	520}			
311	269,9	269,9	2	521	672,0	671,6	4
322	291,2	—	—	440	716,8	716,8	8
320	313,6	314,3	2	441}	739,2	738,6	9
321	358,4	—	—	522}			
400	380,8	379,8	2,5	433}	761,6	761,3	3
322}	403,2	403,8	9	530}			
410}				425,6	426,1	1,5	531
330}	442}	447,7	4	442}	806,4	805,6	2
411}	470,4	471,2	3	600}			
331	828,2	—	2	610	828,2	—	2
420	851,2	850,4	3	532}	851,2	850,4	3
421	896,0	896,1	3	611}			
				620	896,0	896,1	3