

Über die Thalliumgermanate $Tl_2Ge_4O_9$ und $Tl_2Ge_6O_{13}$

Von

Penelope Papamantellos* und A. Wittmann

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

(Eingegangen am 5. Februar 1962)

Nach Dehydratation des Germanat-Zeoliths $Tl_3HGe_7O_{16} \cdot 4 H_2O$ bildet sich bei $650^\circ C$ das zu $Me_2Ge_4O_9$ ($Me = Na, K, Rb$) isotype Thalliumtetragermanat. Durch Entwässerung bei $700^\circ C$ entsteht aus dem Zeolith ein stabiles Hexagermanat $Tl_2Ge_6O_{13}$, welches auch aus Schmelzen der Zusammensetzung $Tl_2O:GeO_2 = 1:6$ gewonnen wird. Mit Hilfe von DK- und Weissenberg-Aufnahmen werden für die rhombische Elementarzelle die Gitterparameter: $a = 37,24_7$, $b = 13,74_3$ und $c = 4,73_3$ kX · E. ermittelt. Wahrscheinliche Raumgruppe ist D_{2h}^{17} .

Wie schon berichtet, entstehen aus zeolithischen Germanaten des Typs $Me_3HGe_7O_{16} \cdot 4 H_2O$ ($Me =$ Alkali- bzw. Thallium-Ion) im Verlaufe der Entwässerung jeweils isotype Vertreter der Tetragermanate ($Me_2Ge_4O_9$), Enneagermanate ($Me_4Ge_9O_{20}$) und Pentagermanate ($Me_2Ge_5O_{11}$)^{1, 2}. Diese wasserfreien Germanate können auch direkt aus Schmelzen von GeO_2 und Alkali- bzw. Thalliumcarbonat in entsprechendem Verhältnis hergestellt werden.

In Reaktionsprodukten, die beim Erhitzen des Thallium-Zeoliths auf $650^\circ C$ entstehen, gelang es nunmehr, die Bildung von Thalliumtetragermanat $Tl_2Ge_4O_9$ nachzuweisen. Dieser Befund geht aus der Isotypie mit den Alkalitetragermanaten $Me_2Ge_4O_9$ ($Me = Na, K, Rb$) eindeutig hervor. Aus einer Pulveraufnahme³ lassen sich folgende Gitterparameter berechnen: $a = 12,06$, $c = 9,79$ kX · E. und $c/a = 0,81_1$.

* Dzt. Stipendiatin der Griechischen Atomenergie-Kommission, Athen.

¹ A. Wittmann und P. Papamantellos, Mh. Chem. **91**, 855 (1960).

² P. Papamantellos und A. Wittmann, Mh. Chem. **92**, 805 (1961).

³ Probe enthält noch geringe Anteile des unten beschriebenen Hexagermanats. $Tl_2Ge_4O_9$ konnte bisher auch aus Schmelzen nicht völlig rein gewonnen werden. Ferner sei bemerkt, daß im Temperaturbereich zwischen 600 und $650^\circ C$ eine weitere Kristallart, jedoch in geringen Mengen, zu beobachten ist.

Bereits früher² wurde auf die Existenz einer weiteren stabilen Kristallart hingewiesen, welche nur bei Dehydratation des Tl-Zeoliths, nicht aber der Alkalizeolithe auftritt. Diese Phase bildet sich nach Entwässerung bei Temperaturen oberhalb 700°C. Zum näheren Studium schmolzen wir Tl_2CO_3 und GeO_2 in verschiedenen Verhältnissen zusammen (Tab. 1).

Tabelle 1. Röntgenbefund an Thalliumgermanatschmelzen

$Tl_2O:GeO_2$	Proben	
	Ungetempert	Getempert bei 700°C
1:3	Gemische von Tetra- germanat und Hexa- germanat in wech- selnden Mengen	—
1:3,5		Hexagermanat und sehr wenig Tetragermanat
1:4		Hexagermanat
1:4,5		Hexagermanat
1:5	Pentagermanat	Pentagermanat und sehr wenig Hexagermanat
1:6	Hexagermanat und Spuren von Pentagermanat	Hexagermanat

Der röntgenographische Befund zeigt, daß die genannte Kristallart offensichtlich bei einer Zusammensetzung $Tl_2O:GeO_2 = 1:6$ gebildet wird. Dieser Sachverhalt steht mit dem an einer röntgenographisch und mikroskopisch homogenen Probe analytisch bestimmten Tl/Ge-Verhältnis von 1/3 im Einklang (39,7 Gew. % Tl_2O)⁴. Es sei bemerkt, daß alle Tl_2O -reicheren Ansätze beim Glühen infolge Tl_2O -Verlustes zu $Tl_2Ge_6O_{13}$ führen. So sinkt z. B. in einer Schmelze $Tl_2O:GeO_2 = 1:4$ der Tl_2O -Gehalt nach Glühen (20 Min. bei 1000°C) um 8 Gew. %: auf diese Weise entsteht aus dem Tetragermanat das Hexagermanat⁵. Um daher Änderungen in der Zusammensetzung der Proben zu vermeiden, wurden die Pulvermischungen von GeO_2 und Tl_2CO_3 nur 1—2 Min. knapp oberhalb des Schmelzpunktes gehalten. Da die erstarrten Schmelzen meist glasig sind, ließen wir sie unterhalb 650°C kristallisieren.

Aus einer erschmolzenen Hexagermanat-Probe wurden nadelförmige Einkristalle von etwa 0,5 mm Länge isoliert. Tab. 2 und 3 zeigen die Auswertung des Äquators von DK-Aufnahmen um die Achsen [010] und [001]. Auf Grund der DK- und *Weissenberg*-Aufnahmen ergibt sich eine rhombische Elementarzelle mit den Gitterparametern:

$$a = 37,24_7, \quad b = 13,74_3 \quad \text{und} \quad c = 4,73_3 \text{ kX} \cdot \text{E.}$$

Wahrscheinliche Raumgruppe ist D_{2h}^{17} .

⁴ Auf Abwesenheit von Tl^{3+} -Ionen wurde geprüft.

⁵ Glüht man $Tl_2Ge_6O_{13}$ längere Zeit bei 800°C und höher, so entsteht schließlich GeO_2 in der Rutilform.

Mit der experimentell gefundenen Dichte $\rho_{\text{pykn.}} = 5,76 \text{ g/cm}^3$ findet man für Z genau 8 Formeleinheiten $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ in der Elementarzelle.

Tabelle 2. Auswertung des Äquators einer DK-Aufnahme von $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ um $[010]$; (CrK α -Strahlung)

(h0l)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.	(h0l)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.
(600)	33,9	33,2	s	(24,00)	542,8	542,6	m
(101)	59,3	58,5	ss	(23,01)	556,9	556,5	sst
(701)	104,5	104,3	mst	(703)	571,6	571,3	m
(901)	134,7	133,8	mst	(903)	601,7	602,2	ms
(14,00)	184,7	184,7	sst	(20,02)	610,5	610,8	sss
(002)	233,5	232,8	m	(26,00)	637,1	637,5	st
(16,00)	241,2	240,8	mst	(22,02)	639,7	690,2	m
(802)	293,8	293,4	sss	(28,00)	738,9	739,3	m
(18,00)	305,3	305,1	ms	(30,00)	848,2	848,6	st
(20,00)	377,0	376,8	m	(19,03)	865,6	865,1	m
(19,01)	398,6	398,5	m	(26,02)	870,6	870,2	m
(14,02)	418,2	418,3	s	(004)	934,1	934,7	mst
(21,01)	473,9	473,1	st	(21,03)	941,0	941,5	sst

Tabelle 3. Auswertung des Äquators einer DK-Aufnahme von $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ um $[001]$ —Nadelachse— ; (CrK α -Strahlung)

(hk0)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.	(hk0)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.
(020)	27,7	27,8	m	(20,00)	377,0	376,8	ms
(220)	31,4	31,8	st	(12,60)	384,8	385,7	mst
(600)	33,9	33,2	ss	(080)	442,8	442,5	st
(420)	42,7	41,8	ss	(680)	476,8	476,5	ms
(620)	61,6	61,6	m	(20,40)	487,7	487,8	sst
(820)	88,0	87,9	m	(24,00)	542,8	542,6	ss
(040)	110,7	109,8	st	(18,60)	554,4	554,5	ms
(240)	114,4	114,0	ms	(14,80)	627,6	627,7	mst
(10,20)	121,9	121,0	sss	(26,00)	637,1	637,5	mst
(440)	125,7	124,9	ms	(24,40)	653,5	653,1	ss
(640)	144,6	144,0	sst	(26,20)	664,8	665,3	m
(12,20)	163,4	163,5	st	(16,80)	684,1	684,6	sss
(840)	171,0	170,7	mst	(2,10,0)	695,7	695,7	sss
(14,00)	184,7	184,7	st	(22,60)	705,2	705,8	ss
(10,40)	204,9	204,7	m	(28,00)	738,9	739,3	ms
(16,00)	240,8	241,2	m	(26,40)	747,8		
(260)	252,8	252,2	mst	(18,80)	748,2	748,5	s
(660)	283,0	282,4	m	(20,80)	820,0	819,8	m
(14,40)	295,4	295,0	sst	(12,10,0)	826,7	827,0	st
(18,00)	305,3	305,1	ss	(30,00)	848,2		
(18,20)	333,0	332,3	mst	(28,40)	849,6	849,1	mst
				(26,60)	886,2	886,4	m

Damit ist die Formulierung der Verbindung als Thalliumhexagermanat zweifelsfrei. Die a -Achse ist bemerkenswert lang; diese Tatsache sowie die relativ hohe Dichte — das Tl-reichere Pentagermanat hat eine Dichte von nur $4,97\text{ g/cm}^3$ — weisen auf die Ausbildung von $[GeO_6]$ -Oktaedern hin.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* sei bestens für die wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Diese Arbeit wurde durch das Bundeskanzleramt, Sektion IV, Verstaatlichte Betriebe, unterstützt, wofür wir danken.