

Über die Silbergermanate $\text{Ag}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ und $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$,

Von

A. Wittmann und Elisabeth Modern

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 2. April 1965)

Der Germanat-Zeolith $\text{Ag}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wird durch Ionenaustausch aus dem isotypen Ammonium-Zeolith hergestellt. Nach Dehydratation des Ag-Zeoliths bildet sich bei 460°C das zu $\text{Me}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$) isotype $\text{Ag}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$. Durch Erhitzen auf 650°C entsteht das zu $\text{Me}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) isotype $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Oberhalb 760°C erfolgt unter Dissoziation die Bildung von metallischem Silber und GeO_2 (Rutilform).

The zeolithic germanate $\text{Ag}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ has been prepared by ion-exchange from the analogous ammonium compound. After dehydration at 460°C $\text{Ag}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ is formed, which is isostructural with $\text{Me}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$). By heating up to 650°C $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ is obtained, having the structure of $\text{Me}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$). Above 760°C the compound decomposes into silver, oxygen and GeO_2 (rutile).

Vor kurzem berichtete Krüger¹ über die Darstellung von Ag_4GeO_4 und Ag_2GeO_3 durch Reaktion von Li_4GeO_4 bzw. Na_2GeO_3 mit geschmolzenem AgNO_3 . Durch Ionenaustausch läßt sich, wie seinerzeit gezeigt, aus dem Ammoniumhydrogengermanat-Hydrat $(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ der isotype Silber-Zeolith herstellen². Dagegen existieren über GeO_2 -reiche, wasserfreie Silbergermanate keine Literaturangaben.

Wie bereits mehrfach berichtet, bilden sich aus den zeolithischen Alkaligermanaten, in Abhängigkeit von eingebautem Metallion und Erhitzungstemperatur, wasserfreie Germanate der Zusammensetzungen $\text{Me}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, $\text{Me}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ und $\text{Me}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$. Die Elementarzelle dieser Ver-

¹ G. Krüger, Z. anorg. allgem. Chem. **330**, 267 (1964).

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

bindungen wurde auf Grund von Einkristall-Aufnahmen bestimmt^{3-5a, b}. Vom Natrium-enneagermanat liegt eine vollständige Strukturaufklärung vor^{6, 7}. Im Verlauf dieser Arbeit sollten die beim Erhitzen des zeolithischen Silbergermanats entstehenden Reaktionsprodukte röntgenographisch und thermochemisch (*DTA*) untersucht werden.

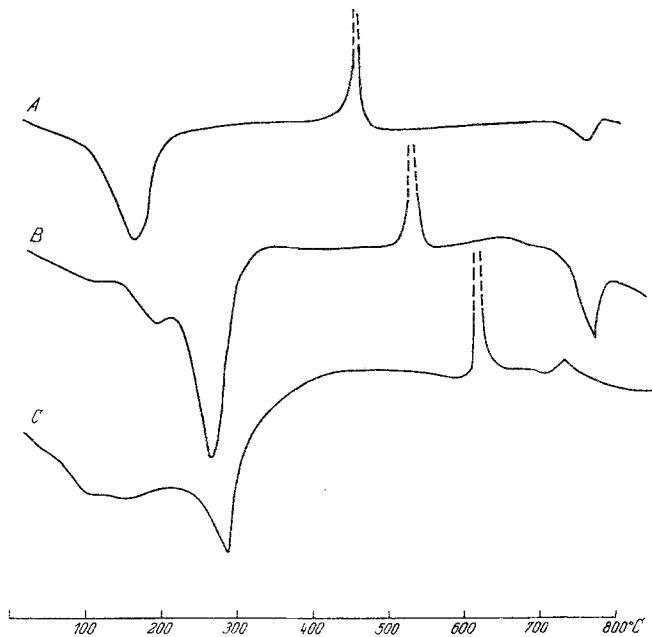


Abb. 1

Zur Darstellung der Verbindung $\text{Ag}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurde zeolithisches Ammoniumgermanat mit 1,0*n*- AgNO_3 -Lösung überschichtet und die Suspension öfters geschüttelt. Nach 2 Tagen wurde filtriert und im Exsiccator über Silicagel getrocknet. Aus Pulveraufnahmen des so gewonnenen Produktes geht hervor, daß neben dem Hauptkonstituenten, dem Ag-Zeolith, stets geringe Mengen an Begleitphasen vorhanden sind. Für den Ag-Zeolith wird ein Gitterparameter von $a = 7,67_7 \text{ \AA}$ berechnet, in guter Übereinstimmung mit dem früheren Wert². Versuche zur Reindarstellung des Zeoliths, insbesondere durch selektives Herauslösen der Verunreinigungen, blieben bisher ohne Erfolg.

Die *DTA*-Kurven des Ag-, Na- und K-Zeoliths zeigen bis ca. 700° C einen ähnlichen Verlauf (Abb. 1); die endotherme Reaktion um 170° C

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

⁴ A. Wittmann und P. Papamantellos, Mh. Chem. **91**, 855 (1960).

⁵ P. Papamantellos und A. Wittmann, Mh. Chem. **92**, 805 (1961) [a] und **93**, 582 (1962) [b].

⁶ N. Ingrid und G. Lundgren, Arkiv för kemi **18**, 479 (1961).

⁷ N. Ingrid und G. Lundgren, Acta Chem. Scand. **17**, 617 (1963).

kennzeichnet bei der Ag-Verbindung die Abgabe des Zeolithwassers. Da die entsprechenden Minima für das Na- und K-Germanat bei 265 und

Tabelle 1. Auswertung der Pulveraufnahme von $\text{Ag}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ (CrK α -Strahlung)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.	(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.
(211)	52,5	52,5	ss	(305)	644,1	644,2	sss
(301)	75,6	75,9	ss	(10,31)	651,9	652,5	ms
(112)	106,3	106,4	ms	(10,02)	671,1	670,9-	st
(420)	115,3	115,7	sst	(862)			
(411)	121,7	121,9	mst	(871)	674,9	679,0	diff.
(222)	140,9	141,0	sss	(644)	678,7		
(312)	152,4	152,3	st	(903)	680,0		
(501)	167,8	167,8	ss	(923)	703,1	703,4	ss
(431)							
(521)	190,8	190,7	mst	(734)	713,3	712,9	ss
(422)	210,0	209,9	m	(853)	726,1	726,4	ss
(103)	219,0	219,4	ms	(505)	736,3	736,5	ss
(620)	230,5	230,2	st	(435)			
(611)	236,9	236,9	ms	(804)	747,9	747,2	sss
(512)	244,6	244,5	s	(943)	772,2	772,5	ss
(541)	260,0	259,8	sss	(664)	794,0	795,7	sss
(442)	279,2	280,0	ms	(10,13)	795,3		
(532)	290,7	291,1	ms	(545)	828,5	828,5	s
(640)	299,7	300,7	s	(12,00)	829,9		
(721)	329,1	329,3	ms	(844)	840,1	840,3	st
(503)	357,3	356,8	sss	(635)	851,6	851,9	s
(433)							
(712)	382,9	383,3	ms	(914)	851,6		
(552)							
(114)	390,6	391,6	s	(116)	864,4	864,0	st
(820)	391,9						
(204)	402,1	401,1	s	(873)	864,4	887,2	st
(732)	429,0	428,8	ms	(963)	887,5		
(831)	444,4	444,6	m	(934)	897,7	898,1	mst
(802)	463,6	463,9	s	(226)	898,9		
(404)	471,2	472,6	ss	(316)	910,5	910,4	st
(633)	472,5						
(822)	486,6	486,6	s	(11,03)	910,5	922,0	ms
(703)	495,6	495,3	ms	(12,40)	922,1		
(921)	513,5	513,8	s	(10,53)	933,6	933,8	ss
(761)							
(514)	528,9	528,6	ms	(11,23)	943,8	944,7	st
(534)	575,0	575,8	m	(774)			
(10,00)	576,3						
(860)	576,3	575,8	m	(406)	945,0	967,1	diff.
(604)	586,5	586,1	m	(10,80)	945,1		
(105)	598,0	598,3	ss	(10,04)	955,3	955,4	ss
(10,20)	599,4						
(624)	609,6	609,4	m	(864)	956,6	diff.	diff.
				(336)	956,6		
				(815)	966,8	s	diff.
				(745)			
				(426)	968,1		

285° C liegen, bedeutet dies, daß das Wasser im Ag-Zeolith wesentlich schwächer gebunden ist.

In Analogie zur Bildung von $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ (530° C) und $\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ (620° C) wurde das bei 460° C auftretende Maximum als Hinweis auf das Ent-

Tabelle 2. Auswertung der Pulveraufnahme von $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$
(CrK α -Strahlung)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Intensität beob.	(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Intensität beob.
(30 $\bar{3}$ 0)	121,3	121,1	m	(30 $\bar{3}$ 6)	627,5	627,3	ss
(21 $\bar{3}$ 2)	150,6	150,2	m	(51 $\bar{6}$ 4)	642,7	643,1	s
(2240)	161,7	161,0	ss	(5273)	652,1	652,3	ms
(11 $\bar{2}$ 3)	167,0	167,7	mst	(70 $\bar{7}$ 0)	660,3	660,8	s
(3140)	175,2	175,4	st	(5380)			
(2241)	175,8			(4481)	660,9		
(30 $\bar{3}$ 2)	177,5	177,4	ss	(70 $\bar{7}$ 1)	674,3	674,1	s
(3141)	189,2	189,3		(5381)			
(2242)	217,9	217,8	s	(5055)	688,4	688,4	sss
(2133)	220,9	220,7	s	(6280)	700,7	700,2	sss
(3142)	231,4	230,9	s	(7180)	768,1	768,2	ss
(1014)	238,5	238,3	ss	(5165)	769,3		
(3252)	312,3	312,3	sss	(4156)	789,2	788,7	sss
(5051)	350,8	349,8	sss	(6174)	804,4	804,0	sss
(3360)	363,8	363,8	sss	(6390)	848,9	849,3	s
(3253)	382,6	382,7	sss	(4375)	850,1		
(4261)	391,4	392,0	sss	(2247)	850,7		
(4153)	409,5	409,5	m	(8080)	862,4	862,8	s
(3362)	420,1	419,7	ms	(6391)	863,0		
(2135)	445,9	445,2	ss	(4484)	871,8	872,2	ms
(6060)	485,1	484,8	mst	(7074)	885,3	885,0	m
(4371)	512,6	511,8	ms	(5384)			
(2245)	513,3			(7183)	894,6	894,2	mst
(5270)	525,5	526,0	ms	(7290)	902,8	902,6	mst
(3145)	526,7			(5166)	924,0	923,9	ms
(4045)	567,2	566,1	s	(3257)	945,1	943,9	m
(3255)	607,6	606,9	ms	(2028)	953,9	954,0	ms
(6063)	611,7	612,0	sss	(6393)	975,5	975,7	m

stehen eines Silber-enneagermanats $\text{Ag}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ angesehen. Tatsächlich zeigt die Pulveraufnahme des rasch auf 470° C erhitzten Ag-Zeoliths das gleiche Linienmuster wie Na- und K-Enneagermanat. Für die drei genannten Verbindungen ist damit der Nachweis der Isotypie erbracht und die Formulierung des Dehydratationsproduktes als Ag-Enneagermanat gesichert. Es sei bemerkt, daß die erhitzten Ag-Zeolith-Proben stets geringe Mengen feinverteilten Silbers enthalten, was bei der Auswertung der Pulveraufnahme von $\text{Ag}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ unberücksichtigt blieb (Tab. 1).

Wird das zeolithische Ag-Germanat noch höher erhitzt, so läßt sich röntgenographisch ab etwa 600° C eine neue Kristallart nachweisen.

Diese Verbindung, deren Bildung sich in der *DTA*-Kurve nicht bemerkbar macht, liegt bei 650°C praktisch rein vor. Wie aus dem Vergleich mit Pulveraufnahmen der Alkalitetragermanate $\text{Me}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ und Tl) eindeutig hervorgeht, handelt es sich bei der neuen Verbindung um das isotype Silbertetragermanat $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ (Tab. 2).

Eine ähnliche Beobachtung wurde auch bei der Entwässerung des *K*-Zeoliths gemacht; zunächst bildet sich in exothermer Reaktion $\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$, erst bei ca. 730°C das *K*-Tetragermanat. Diese schwach exotherme, innerhalb eines breiteren Temperaturintervalls ablaufende Reaktion tritt aber in der *DTA*-Kurve nicht immer hervor⁴.

Tabelle 3. Gitterparameter der Tetragermanate $\text{Me}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ und Enneagermanate $\text{Me}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$

	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>
$\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	11,2 ₈	9,63 ₆	0,85 ₄
$\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	11,4 ₀	9,66 ₀	0,84 ₈
$\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	11,8 ₁	9,77 ₀	0,82 ₇
$\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	12,0 ₃	9,83 ₇	0,81 ₈
$\text{Tl}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	12,0 ₈	9,81 ₀	0,81 ₂
$\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$	15,0 ₁	7,39 ₇	0,49 ₃
$\text{Ag}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$	15,0 ₉	7,44 ₂	0,49 ₃
$\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$	15,7 ₂	7,55 ₅	0,48 ₁

Tab. 3 faßt die Gitterparameter der bisher dargestellten Tetragermanate $\text{Me}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ und Enneagermanate $\text{Me}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ zusammen. Die beiden Silbergermanate fügen sich — in Übereinstimmung mit dem Gang der Ionenradien für Me^+ — ausgezeichnet in das Schema ein. Eine ausführliche Mitteilung hierüber erfolgt später.

Bei etwa 760°C — erkennbar an einem kleinen Minimum der *DTA*-Kurve — erfolgt die thermische Zersetzung des $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$; neben metallischem Silber tritt bemerkenswerterweise GeO_2 wieder in der Rutilform auf. Auch bei den Thalliumgermanaten bleibt nach der thermischen Zersetzung — Verflüchtigung von Tl_2O — die Rutilmodifikation zurück^{5b}.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny*, Wien, danken wir aufrichtig für die Förderung dieser Arbeit. Dem Bundeskanzleramt, Sektion IV-Verstaatlichte Unternehmungen, sind wir für die finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.