

UR-spektroskopische Untersuchungen an zeolithischen Heptagermanaten

Von

A. Marksteiner, A. Neckel und H. Nowotny

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Mai 1965)

Der direkte Nachweis von H_3O^+ -Ionen bzw. OH^- -Ionen in zeolithischen Germanaten wird durch UR-spektroskopische Untersuchungen erbracht. Hydronium-Ionen liegen vor bei $M(\text{I})_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sowie bei Ba- und Pb-Zeolithen der Form $M(\text{II})_{2-x}\text{H}_{2x}\text{Ge}_7\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, während man in Ba- und Pb-Zeolithen der Zusammensetzung $M(\text{II})_{2+x}\text{Ge}_7\text{O}_{16}(\text{OH})_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Hydroxyl-Ionen beobachtet.

By IR-spectroscopic investigations of zeolitic germanates of formula $M(\text{I})_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as well as of Ba- and Pb-zeolites of formula $M(\text{II})_{2-x}\text{H}_{2x}\text{Ge}_7\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ the presence of H_3O^+ -ions can be detected. On the other hand in $M(\text{II})_{2+x}\text{Ge}_7\text{O}_{16}(\text{OH})_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ba}, \text{Pb}$) hydroxyl ions are observed.

Die Frage der Wasserbindung in festen Germanaten ist in jüngster Zeit mehrfach Gegenstand UR-spektroskopischer Untersuchungen gewesen. So haben *Stavitskaya* und *Ryskin*¹ die Anwesenheit von GeOH -Gruppen, die an starken Wasserstoffbrücken teilnehmen, in der Verbindung SrH_2GeO_4 nachgewiesen und damit die Formulierung gemäß SrH_2GeO_4 bestätigt²; vollkommen analoge Verhältnisse liegen in der Verbindung BaH_2GeO_4 vor³. Das UR-Spektrum von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ läßt auf das Vorliegen von zwei Arten von OH -Gruppen schließen, nämlich Kristallwasser und GeOH -Gruppen, die an Wasserstoffbrücken beteiligt sind³. Ferner konnte für ein Germanat-Hydrat der Bruttozusammen-

¹ G. P. Stavitskaya und Ya. I. Ryskin, Opt. i Spektrosk. [russ.] **10**, 343 (1961).

² H. Nowotny und G. Szekely, Mh. Chem. **83**, 568 (1952).

³ H. Nowotny, A. Marksteiner und A. Neckel, im Druck.

setzung $\text{BaGeO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ die Formel $\text{Ba}(\text{H}_3\text{GeO}_4)(\text{OH}) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wahrscheinlich gemacht werden³, das heißt, daß hier die Wasserbindung noch viel komplexer als beim Na-Hydrogengermanat-Hydrat ist.

Von besonderem Interesse sollte daher eine diesbezügliche Aufklärung der Natur der Wasserbindung bei den zeolithischen Heptagermanaten sein. Von diesen sind die isotypen Verbindungen der einwertigen Kationen NH_4 , Li, Na, K, Rb, Cs, Tl und Ag und der zweiwertigen Kationen Ba und Pb bekannt^{4, 5, 6}. Strukturuntersuchungen haben gezeigt, daß die Ge-Zeolithe ein dreidimensionales Gerüst besitzen, wobei dicht gepackte

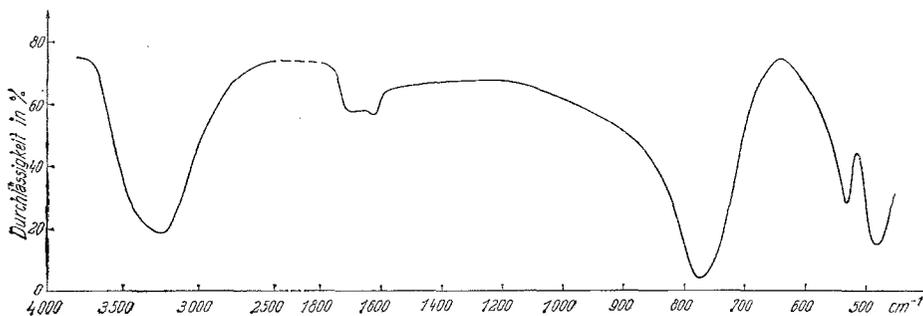


Abb. 1. UR-Spektrum von Kalium-Zeolith
(Man beachte die Unterbrechung und Maßstabänderung bei 2500 cm^{-1} und die Maßstabänderung bei 1000 cm^{-1})

Komplexe von je vier $[\text{GeO}_6]$ -Oktaedern über $[\text{GeO}_4]$ -Tetraeder nach den drei Raumrichtungen miteinander verknüpft sind. Die Existenz weiter Kanäle entlang der Würfelkanten bedingt die zeolithischen Eigenschaften, insbesondere auch die Fähigkeit zum Kationenaustausch. Wie schon früher ausgeführt⁵, treten in den Kanälen maximal drei einwertige Ionen (NH_4 , Li, usw.) je Elementarzelle auf; dagegen variiert die Zahl der Kationen beim Ba- bzw. Pb-Zeolith zwischen 1,8 und 2,6. Im Falle der einwertigen Ionen erfordert die Kompensation der Ladung des vierfach negativen Germanatgerüsts je Elementarzelle ($\text{Ge}_7\text{O}_{16}^{4-}$) die Anwesenheit einer zusätzlichen positiven Ladung. Gleiche Überlegungen gelten für Ba- und Pb-Zeolithe mit einem Metallionengehalt < 2 . Die überschüssige negative Ladung des Gerüsts kann entweder durch Ausbildung einer OH-Bindung oder durch Aufnahme eines H_3O^+ -Ions neutralisiert werden. Enthält dagegen der Ge-Zeolith mehr als zwei Ba- bzw. Pb-Ionen, so ist der Einbau negativer Ionen erforderlich.

Aus Tab. 1 und Abb. 1 ist die Lage der UR-Absorptionsbanden der Ge-Zeolithe im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 450 cm^{-1} zu ershen. Sämtliche

⁴ H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **85**, 558 (1954).

⁵ A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **87**, 654 (1956).

⁶ G. Eulenberger, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **92**, 949 (1961).

Tabelle 1. Lage der UR-Absorptionsbanden in den zeolithischen Heptagermanaten (in cm^{-1})

Zuordnung der Schwingungen		Zeolith				
		NH ₄	Li	Na	K	Rb
OH ⁻ H ₂ O H ₃ O ⁺ NH ₄ ⁺	Valenz- schwin- gungen	—	—	—	—	—
		breite asymmetrische Bande 3400 bis 3200				
		3150	—	—	—	—
H ₃ O ⁺ H ₂ O NH ₄ ⁺	Knick- schwin- gungen	1700	1700	1700	1700	1700
		um 1630				
		1398	—	—	—	—
Gerüst- schwingungen		776	776	768	775	774
		530	533	530	532	532
		483	483	482	482	482
Zuordnung der Schwingungen		Zeolith				
		Cs	Tl	Ba*	Pb*	
OH ⁻ H ₂ O H ₃ O ⁺ NH ₄ ⁺	Valenz- schwin- gungen	—	—	3520	3510	
		breite asymmetrische Bande 3400 — 3200		3200 — 3000		
		—	—	—	—	
H ₃ O ⁺ H ₂ O NH ₄ ⁺	Knick- schwin- gungen	1700	1700	—	—	
		um 1630		1650	1650	
		—	—	—	—	
Gerüst- schwingungen		775	775	770	768	
		532	535	530	530	
		484	483	482	482	

* $M > 2$

untersuchten Zeolithe weisen im Spektralgebiet von 480 cm^{-1} bis 780 cm^{-1} ein fast *identisches* Spektrum auf, das lediglich aus drei Banden besteht. Hierin äußert sich die hohe Symmetrie sowie die fast völlige Gleichheit des

Germanatgerüsten der verschiedenen Zeolithe. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß alle Zeolithe nicht nur strukturgleich sind, sondern sich auch in den Gitterparametern nur geringfügig unterscheiden.

Die Zeolithe mit einwertigen Ionen besitzen im Bereich von 1630 cm^{-1} , Ba- und Pb-Zeolithe bei 1650 cm^{-1} eine Bande, die das Vorliegen von H_2O (Hydratwasser) beweist. Die zugehörigen Valenzschwingungen sind in der breiten Bande im Bereich von $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ bzw. $3000\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (Ba- und Pb-Zeolithe) enthalten. Darüber hinaus sind die Zeolithe einwertiger Ionen sowie jene Ba- und Pb-Zeolithe mit einem Metallionengehalt < 2 durch das Auftreten

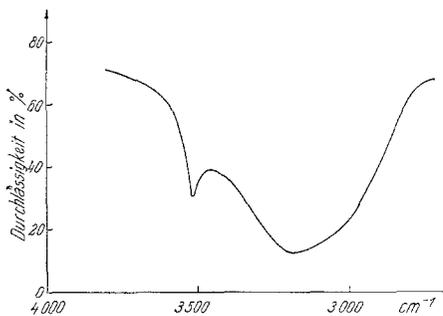


Abb. 2. Bereich der OH-Valenzschwingungen von Barium-Zeolith ($M > 2$)

einer Bande mittlerer Intensität bei 1700 cm^{-1} gekennzeichnet. Demgegenüber besitzen Ba- und Pb-Zeolithe mit einem Metallionenüberschuß ($M > 2$) diese Absorption nicht; in deren Spektrum beobachtet man vielmehr eine scharfe Bande bei 3520 cm^{-1} bzw. 3510 cm^{-1} .

Die Absorptionsfrequenz 1700 cm^{-1} liefert einen deutlichen Hinweis auf das Vorliegen

von H_3O^+ -Ionen, deren Bandenlage in Kristallen und Flüssigkeiten bekannt ist; so konnten z. B. *Ferriso* und *Hornig*⁷ an einer Reihe von Monohydraten der Halogenwasserstoffe zeigen, daß das H_3O^+ -Ion in diesen Verbindungen in Form einer trigonalen Pyramide auftritt und somit den gleichen Bau wie das isoelektronische NH_3 -Molekül aufweist. Danach besitzt H_3O^+ sechs Normalschwingungen, von welchen je zwei entartet sind. Alle Schwingungen sind UR-aktiv. Die genannten Autoren finden Absorptionsbanden bei 3200 , 2600 , 1700 und 1100 cm^{-1} . *Falk* und *Giguère*⁸ beobachteten in wäßrigen Lösungen starker Säuren Banden bei 2900 , 1750 und 1205 cm^{-1} . Demnach ist offenbar das Auftreten einer Bande im Frequenzbereich von 1700 bis 1750 cm^{-1} sowohl im festen als auch im flüssigen Zustand für die Anwesenheit von H_3O^+ -Ionen charakteristisch. Das Auftreten einer Bande bei 1700 cm^{-1} in den Ge-Zeolithen mit einwertigen Kationen spricht also für das Vorliegen von H_3O^+ -Ionen in diesen Verbindungen, die dementsprechend als $M_3(\text{H}_3\text{O})\text{Ge}_7\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zu formulieren wären.

Erhitzen von K-, Rb- oder Cs-Zeolithen auf 270° C (8 Stdn.) bringt die H_2O -Bande bei 1630 cm^{-1} zum Verschwinden, während die H_3O^+ -Bande

⁷ C. C. Ferriso und D. F. Hornig, J. Chem. Physics **23**, 1464 (1955).

⁸ M. Falk und P. A. Giguère, Canad. J. Chem. **35**, 1195 (1957).

bei 1700 cm^{-1} unverändert erhalten bleibt. Im Bereich der OH-Valenzschwingungen ($3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$) wird jedoch noch eine Absorption beobachtet; diese kann sowohl aus den Valenzschwingungen von H_3O^+ -Ionen oder von geringen Mengen an Hydratwasser stammen. In letzterem Fall reicht demnach die Konzentration von H_2O für das Auftreten einer beobachtbaren Deformationsschwingung nicht mehr aus.

2stdg. Erhitzen über 400° C bringt die H_3O^+ -Bande bei 1700 cm^{-1} zum Verschwinden. Man beobachtet auch keine Absorption im Bereich von $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Diese Befunde stehen in weitgehender Übereinstimmung mit differentialthermoanalytischen Untersuchungen an Alkali-zeolithen⁵, wonach in zwei verschiedenen Temperaturbereichen ($150\text{--}250^\circ\text{ C}$ und um 300° C) endotherme Reaktionen zu beobachten sind.

Die bei Ba- und Pb-Zeolithen mit Metallionenüberschuß ($M > 2$) beobachtete, charakteristische Bande bei 3520 cm^{-1} bzw. 3510 cm^{-1} ist nach Lage und Form (Abb. 2) als Schwingung eines OH^- -Ions anzusehen^{3, 9, 10}, so daß diese Verbindungen als $M_{2+x}\text{Ge}_7\text{O}_{16}(\text{OH})_{2x} \cdot 4\text{--}7\text{ H}_2\text{O}$ zu formulieren sind.

Aus diesen Untersuchungen kann daher geschlossen werden, daß im Falle der Zeolithe mit einwertigen Ionen sowie bei Ba- und Pb-Zeolithen mit einem Metallionengehalt $M < 2$ der negative Ladungsüberschuß des Germanatgerüsts durch H_3O^+ -Ionen kompensiert wird, während bei Ba- und Pb-Zeolithen mit Metallionenüberschuß ($M > 2$) OH^- -Ionen eingebaut werden. Diese Ergebnisse bestätigen die früher aus analytischen Befunden erfolgte Formulierung der Zeolithe^{4, 5, 6}.

Das hier diskutierte Verhalten wird noch durch folgende Austauschversuche mit Ammonium-Zeolith gestützt. Die verschiedenen Zeolithe können nämlich durch Ionenaustausch aus dem Ammonium-Zeolith hergestellt werden. Für diese Verbindung sind folgende drei Banden charakteristisch: Die H_3O^+ -Bande bei 1700 cm^{-1} , die H_2O -Knickschwingung bei 1630 cm^{-1} und die intensive NH_4^+ -Bande bei 1398 cm^{-1} . Bei Austauschversuchen mit einwertigen Ionen wird der vollkommene Austausch durch das Verschwinden der NH_4^+ -Bande angezeigt. Die H_3O^+ -Bande bei 1700 cm^{-1} bleibt jedoch erhalten und kann auch durch fortgesetztes Behandeln mit Austauschlösung nicht zum Verschwinden gebracht werden. Schüttelt man den Ammoniumzeolith hingegen mit Ba- oder Pb-Lösung, so verschwindet nicht nur die Ammoniumbande, sondern nach längerer Zeit auch die Bande bei 1700 cm^{-1} , bis schließlich die Absorption bei 3510 cm^{-1} (OH^- -Ion) sichtbar wird. Charakteristisch ist die Tatsache, daß die Banden bei 1700 cm^{-1} (H_3O^+ -Ion) und 3510 cm^{-1} (OH^- -Ion)

⁹ T. Pobeguín, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **248**, 3585 (1959).

¹⁰ Ya. I. Ryskin und G. P. Stavitskaya, Opt. i Spektrosk. [russ.] **8**, 606 (1960); Chem. Zbl. **1962**, 7414.

nicht gleichzeitig beobachtet werden konnten. Diese Versuche sprechen also mit dafür, daß in diesem Falle (Ba- und Pb-Zeolithe) zunächst die NH_4 -Ionen und dann die H_3O^+ -Ionen ausgetauscht werden.

Experimenteller Teil

Die UR-spektroskopischen Untersuchungen wurden in bekannter Weise unter Verwendung von KBr-Preßlingen bzw. Perfluorokerosen- und Nujol-Suspensionen unter Benützung von CaF_2 -, NaCl - und KBr -Prismen im Spektralbereich von 4000 cm^{-1} bis 450 cm^{-1} durchgeführt (Perkin-Elmer-Einstrahlgerät 112). Für einige Aufnahmen wurde auch ein Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät, Modell 21 (NaCl -Optik)* verwendet.

Ammoniumheptagermanat-Hydrat wurde durch Einwirken einer konz. Ammoniaklösung auf Germaniumdioxid (Quarzform) hergestellt; die Identifizierung erfolgte röntgenographisch. Durch Ionenaustausch mit $1m$ Li-, K-, Rb- bzw. Cs-Chlorid-Lösung wurden die entsprechenden *Alkalizeolithe* erhalten. Ebenso wurde der *Thalliumzeolith* durch Ionenaustausch gewonnen. Der *Natriumzeolith* wurde durch Hydrolyse einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O}/\text{GeO}_2 = 1:5$ (Wasserbad, 3 Tage) hergestellt; das Röntgenogramm erwies sich als frei von Fremmlinien. Die Zeolithe von Ba und Pb wurden durch Ionenaustausch mit $0,5m$ - BaCl_2 -Lösung bzw. $1m$ - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung erhalten. Für je 100 mg NH_4 -Zeolith wurden 50 ml Lösung eingesetzt. Die versiegelten Polyäthylenflaschen wurden maschinell geschüttelt. Im Falle des Pb-Zeoliths genügte 48stdg. Schütteln, um sowohl die NH_4^+ -Bande als auch die H_3O^+ -Bande im UR-Spektrum zum Verschwinden zu bringen. Im Falle des Ba-Zeoliths mußte bis zur vollen Umsetzung 168 Stdn. geschüttelt werden.

Dem Bundeskanzleramt, Sektion IV, Verstaatlichte Unternehmungen, danken wir für die finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. A. Wittmann, Technische Hochschule Wien, sind wir für wertvolle Diskussionen sehr dankbar. Ferner möchten wir auch der Perkin-Elmer-A. G., Zürich, für ihre großzügige Hilfe unseren Dank aussprechen.

* Herrn Doz. Dr. J. Derkosch danken wir für die Aufnahme einiger UR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät (Modell 21).