

Untersuchungen an zeolithischen Heptagermanaten mit Hilfe der Kernresonanzmethode

Von

H. Bittner und W. Kerber

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Dezember 1968)

Zeolithische Heptagermanate der Formel $Me_3HGe_7O_{16} \cdot x H_2O$ ($Me = Li, K, Rb, Cs, Tl$) mit verschiedenem Wassergehalt ($x = 0-6$) wurden röntgenographisch, thermogravimetrisch und mit Hilfe von Kernresonanzmessungen bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Während bei Raumtemp. der Großteil der Wassermoleküle beweglich ist, frieren diese Bewegungen bei Erniedrigung der Temperatur allmählich ein. Außerdem zeigen die Resonanzen einen Anteil, der isolierten Protonen zuzuordnen ist.

NMR Studies on Zeolitic Heptagermanates

Zeolitic heptagermanates with composition $Me_3HGe_7O_{16} \cdot x H_2O$ ($Me = Li, K, Rb, Cs, Tl; x = 0-6$) were studied by means of X-ray, thermogravimetric and NMR measurements at various temperatures. At room temperature the largest part of the water molecules is mobile. The motion of these molecules is frozen in continuously by lowering the temperature. The resonances do also exhibit a part which can be correlated to the presence of isolated protons.

Über strukturechemische Untersuchungen an Heptagermanaten der allgemeinen Formel $Me_3HGe_7O_{16} \cdot xH_2O$ ($Me = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl, NH_4; x = 4-6$) wurde bereits mehrfach berichtet¹⁻⁷. Alle diese Ver-

¹ H. Nowotny und G. Szekely, Mh. Chem. **83**, 568 (1952).

² H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **84**, 701 (1953).

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

⁴ A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **87**, 654 (1956).

⁵ P. Papamantellos und A. Wittmann, Mh. Chem. **96**, 1014 (1965).

⁶ A. Marksteiner, A. Neckel und H. Nowotny, Mh. Chem. **96**, 1427 (1965).

⁷ A. Wittmann, Fortschr. Miner. **43**, 230 (1966).

bindungen weisen die für Zeolithe charakteristischen Eigenschaften auf. In der Folge war die Natur der Wasserbindung dieser Verbindungsgruppe von besonderem Interesse und somit Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Proben erfolgte durch Schmelzen des jeweiligen Carbonates mit GeO_2 im Platintiegel ($1000\text{--}1300^\circ\text{C}$, $\text{Me}:\text{Ge} = 2:1$ bzw. $\text{Me}:\text{Ge} = 3:7$, Probenmenge $\approx 2\text{ g}$) und anschließende Hydrolyse auf dem Wasserbad unter CO_2 -Ausschluß (98°C , 200 Stdn.). Das so gebildete Heptagermanat wurde abzentrifugiert, mit dest. Wasser gründlich gewaschen und röntgenographisch sowie analytisch auf Reinheit geprüft. Zur Einstellung definierter Wassergehalte wurden die Proben im Exsiccator in einer Wasserdampf-atmosphäre bei $11 \pm 1^\circ\text{C}$ gelagert. Von den Heptagermanaten des Typs $\text{Me}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16}$ wurde vor allem die Kalium-Verbindung ausführlich untersucht.

Für die KMR-Messungen an einer von *Bittner* entwickelten Kernresonanzapparatur⁸ wurden die Verbindungen in gleichen Mengen (1 Gramm) in spezielle, auf Protonenfreiheit geprüfte Meßeprouvetten eingefüllt. Um den Einfluß des Wassergehaltes auf das Kernresonanzspektrum feststellen zu können, wurden die Proben sowohl isotherm als auch isobar entwässert. Allerdings wurde die isobare Entwässerung der isothermen vorgezogen, zumal die Gleichgewichtseinstellung bei isothermem Abbau nur sehr langsam erfolgt. Nach erfolgter Entwässerung wurden die Proben in den Eprouvetten luftdicht abgeschmolzen und für die KMR-Messungen mit einem Kupferkonus zum Verschließen des Sendespulenraumes versehen. Dadurch wird die Kondensation von Wasser an der Außenseite der Eprouvette verhindert.

Zur Ergänzung der KMR-Untersuchungen an Proben mit verschiedenem Wassergehalt bei verschiedenen Temperaturen waren Hoch- und Tieftemperatur-Diffraktometer-Aufnahmen sowie thermogravimetrische Untersuchungen notwendig. Die jeweiligen Apparaturen sind von anderen Autoren^{9, 10, 11} beschrieben worden.

Röntgenographische Ergebnisse

Es zeigte sich, daß die Entwässerung des Kaliumheptagermanates von einer starken Gitterkontraktion (etwa 1,8%) begleitet ist. Entwässert man bei Atmosphärendruck, so weist der Abbau stets 3 typische Bereiche auf (Abb. 1). Einer anfänglich geringen Änderung des Gitterparameters folgt ein starkes Absinken innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls. Im darauf folgenden Bereich überwiegt die thermische Expansion, die eine geringe Zunahme des Gitterparameters bewirkt.

Aus Messungen des Gitterparameters bei verschiedenen Temperaturen und Dampfdrücken kann auf die Kinetik der Wasserabgabe und -auf-

⁸ H. Bittner, Acta Physica Austr. **24**, 103 (1966).

⁹ H. Ebel und W. Novak, Acta Physica Austr. **24**, 161 (1966).

¹⁰ H. R. Kirchmayr und A. Diemling, Acta Physica Austr. **24**, 325 (1966).

¹¹ H. Blaha, Dissertation, Univ. Wien (21.447).

nahme geschlossen werden. Unter dynamischen Bedingungen (Aufheizzeit: 8 Min. und Messen während 30 Min., Abkühlzeit: 5 Min., Messen bei 10° C während 30 Min.) ergibt sich das in Abb. 2 und Abb. 3 gezeigte Verhalten.

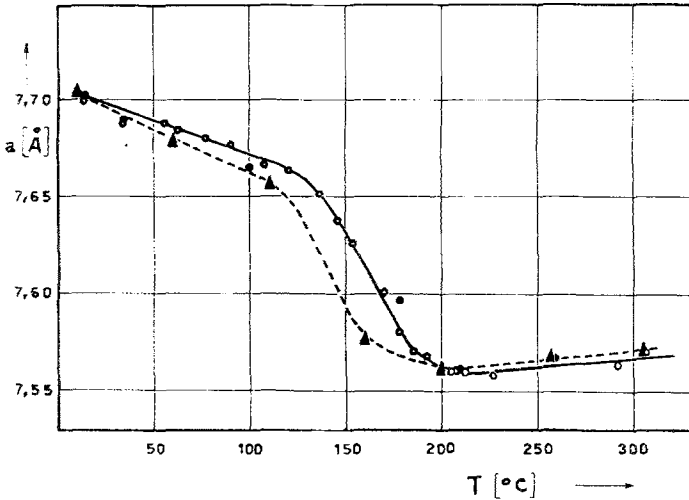


Abb. 1. Gitterparameter a als Funktion der Temperatur T bei 755 Torr

- ▲ Probe 1 (Aufheizgeschwindigkeit 2°/Min.)
- Probe 3 (Aufheizgeschwindigkeit 1°/Min.)
- Probe 3 (Aufheizgeschwindigkeit 0,1°/Min.)

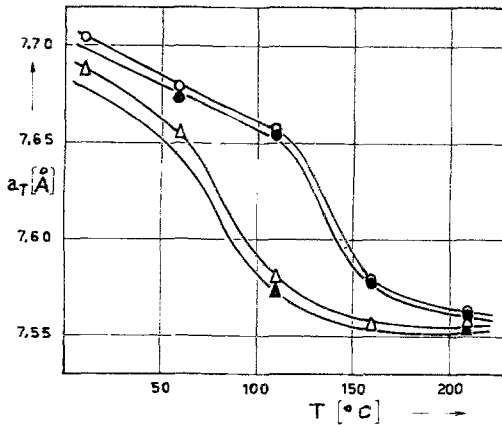


Abb. 2. Gitterparameter a_T in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. T = Temperatur bei der die Probe vor der Messung entwässert wurde. a_T = der anschließend bei derselben Temperatur ermittelte Parameter bei
 ○ 755 Torr, ● 9 Torr, △ $5 \cdot 10^{-1}$ Torr, ▲ $3 \cdot 10^{-2}$ Torr

Danach ist bei Drücken ≥ 9 Torr sowohl die Zeitdauer wie auch die Luftfeuchtigkeit in der Kamera für eine reversible Rückbildung ausreichend;

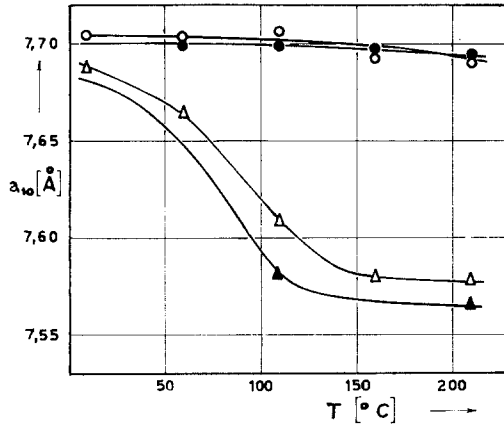


Abb. 3. Gitterparameter a_{10} in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. T = Temperatur bei der die Probe vor der Messung entwässert wurde. a_{10} = der nach 5 Min. dauerndem Abkühlen bei 10°C gefundene Parameter bei
 ○ 755 Torr, ● 9 Torr, △ $5 \cdot 10^{-1}$ Torr, ▲ $3 \cdot 10^{-2}$ Torr

Tabelle 1. Die beobachteten Intensitäten bei -196°C , 23°C und 550°C sowie die für 550°C berechnete Intensitätsfolge. $(\text{Ge}_7\text{O}_{16})^{4-}$ -Gerüst wie nach³ sowie 2,25 K in 3(d) und 0,75 K in 1(a)

(hkl)	$I_{\text{beob.}}^{-196^\circ\text{C}}$	$I_{\text{beob.}}^{+23^\circ\text{C}}$	$I_{\text{beob.}}^{+550^\circ\text{C}}$	$I_{\text{ber.}}^{+550^\circ\text{C}}$
(100)		220	400	600
(110)		7	—	12
(111)	48	54	125	120
(200)	62	72	39	100
(210)	5	4	—	6
(211)	154	149	110	120
(220)	91	83	112	114
(221)	58	57	41	60
(300)				
(310)	90	86	60	72
(311)	59	58	48	78
(222)	21	21	10	42
(320)	—	—	—	6

die Entwässerungstemperatur spielt bis 210°C dabei fast gar keine Rolle. Im Feinvakuum hingegen wird die Kontraktion nach erneutem Abkühlen nicht mehr vollständig aufgehoben. Der Sättigungsdruck des

teilweise entwässerten Kaliumheptagermanates muß kleiner als $3 \cdot 10^{-2}$ Torr sein und ist somit mit den Sättigungsdrücken echter Zeolithe vergleichbar^{12, 13}.

Neben der Änderung des Gitterparameters mit Temperatur bzw. Druck wurde eine Intensitätsänderung bestimmter Liniengruppen beobachtet (Tab. 1). Eine solche Änderung ist infolge des verschiedenen Wassergehaltes bei verschiedenen Temperaturen zwar zu erwarten, konnte jedoch bisher aus Filmaufnahmen nicht mit Sicherheit erkannt werden.

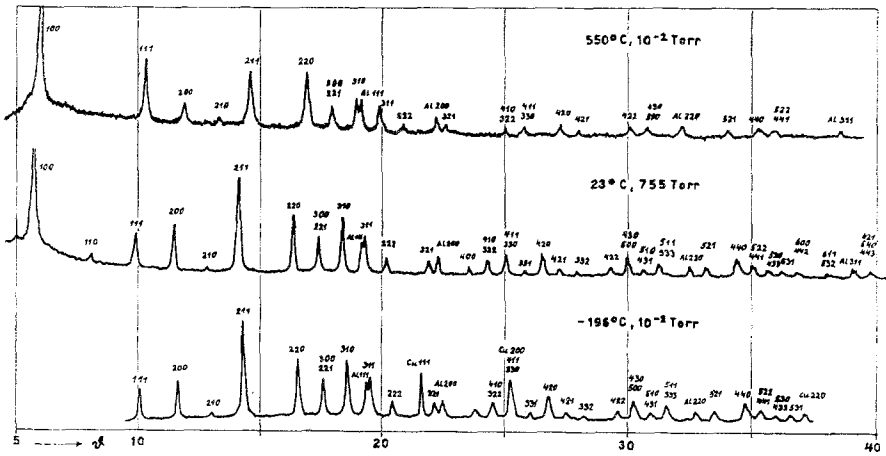


Abb. 4. Linienlage und -intensität des Kaliumheptagermanates (Probe 1) sowie des inneren Standards Aluminium und des Kupferprobenträgers bei -196°C , $+23^{\circ}\text{C}$ und $+550^{\circ}\text{C}$ ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung)

Mit Hilfe der Diffraktometeraufnahmen läßt sich nunmehr ein deutlicher Gang erkennen (Abb. 4). Man sieht unschwer, daß Raum- und Tieftemperatur-Intensitäten völlig gleich sind, ein Verhalten, wie es auch an Zeolithen beobachtet wird. Wie aus Aufnahmen zwischen 20 und 550°C hervorgeht, erfolgt die Intensitätsänderung in ähnlicher Weise wie die oben beschriebene Gitterparameteränderung bei 755 Torr. Der Bereich der charakteristischen Änderung liegt zwischen 130 und 210°C .

Eine grundsätzliche, wenn auch nicht vollständige Wiedergabe der Intensitäten der Diffraktometer-Aufnahmen gelingt, wenn man unter Beibehaltung der Gerüstparameter³, nach Entfernung der 4 Wassermoleküle eine Veränderung der statistischen Verteilung der K^+ -Ionen in den Hohlräumen vornimmt: $2,25 \text{ K}^+$ -Ionen in 3(d) und $0,75 \text{ K}^+$ -Ionen in 1(a) (Tab. 1). Eine derartige Verschiebung der Kaliumkationen in die

¹² Linde Technical Manuals.

¹³ K. F. Fischer und W. M. Meier, Fortschr. Miner. **42**, 50 (1964).

Mitte läßt sich durch den Wasseraustritt aus den Hohlräumen (Kanälen) verstehen.

Der mittlere lineare thermische Ausdehnungskoeffizient liegt in der Größenordnung von $(15 \pm 10) \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

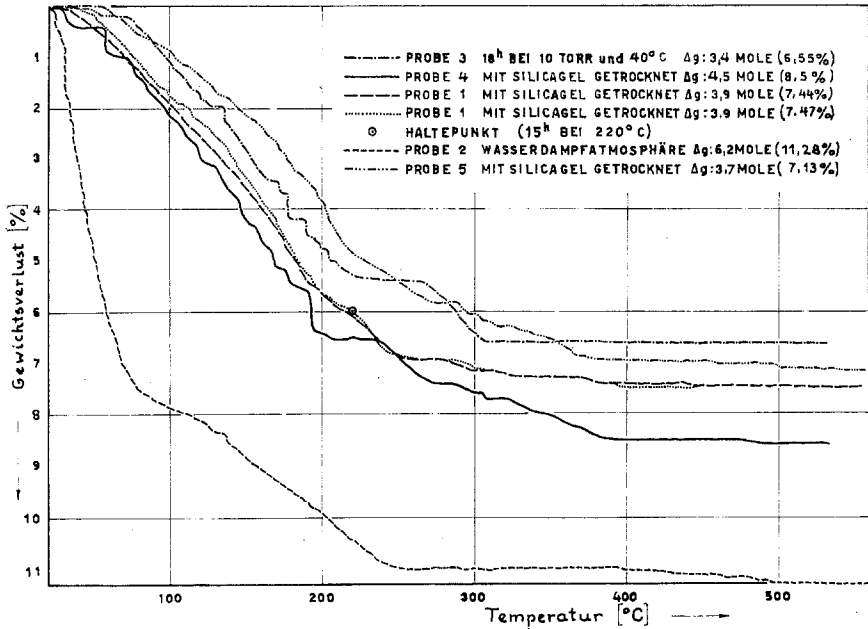


Abb. 5. Thermogramme von Kaliumheptagermanaten

Thermogravimetrische Messungen

Zur weiteren Charakterisierung der Wasserbindung in den Proben wurden *TG*-Messungen an verschiedenen Kaliumheptagermanaten durchgeführt. Es wurden jeweils gleiche Mengen eingesetzt und auf gleiche Schüttdichte sowie gleich große Oberfläche geachtet. Die erhaltenen Thermogramme (Abb. 5) zeigen zwar alle den gleichen für Zeolithe typischen Verlauf¹⁴⁻¹⁷, unterscheiden sich jedoch durch ihren Ausgangszustand. Abbaukurven derselben Probe, die mit zwei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten aufgenommen wurden, sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Zusätzliches 15stdg. Anhalten bei 220°C liefert dabei keine weitere Gewichtsänderung, so daß es sich um Gleichgewichtskurven

¹⁴ R. M. Barrer und M. B. Makki, *Canad. J. Chem.* **42**, 1481 (1964).

¹⁵ R. M. Barrer und D. A. Langley, *J. Chem. Soc. [London]* **1958**, 3804.

¹⁶ R. M. Barrer und D. A. Langley, *J. Chem. Soc. [London]* **1958**, 3811.

¹⁷ W. O. Milligan und H. B. Weiser, *J. Physic. Chem.* **41**, 1029 (1937).

handelt. Während eine in gesätt. Wasserdampfatosphäre gelagerte Probe bereits bis etwa 80°C einen sehr starken Wasserverlust aufweist, was mit zusätzlich gebundenem Wasser (Adsorptionswasser) zusammenhängt, wird für die über Silicagel getrockneten Proben, in Übereinstimmung mit früheren Befunden³, im Mittel ein Wassergehalt von 4 Molen beobachtet. Eine schärfer getrocknete Probe (18 Stdn. bei 10 Torr und 40°C) weist bereits im Ausgangszustand einen geringeren Wassergehalt auf und zeigt erst ab 55°C eine Gewichtsänderung. Aus diesem Grunde und auch wegen der Verschiedenheit in Korngröße und Kristallisationszustand ergibt sich eine verhältnismäßig starke Streuung in den Entwässerungskurven der einzelnen Proben. In jedem Fall erkennt man, daß der größte Teil des Wassers bei Temperaturen unter 360°C abgegeben wird, bei manchen Proben ist die Wasserabgabe bereits bei 250°C im wesentlichen vollzogen. Alle Proben sind bei 500°C gewichtskonstant.

Kernresonanzuntersuchungen

Die Kernresonanzabsorption sämtlicher Kaliumheptagermanate ist bei 20°C durch eine schmale Linie (Abb. 6)* gekennzeichnet, wie sie für Zeolithe charakteristisch ist¹⁸⁻²². Bei Proben mit hohem Wassergehalt wird durchwegs eine natürliche Linienbreite $\Delta H < 0,5\text{ Oe}$ beobachtet. Bei diesen Messungen ist im allgemeinen $H_m > \Delta H$. Der Hauptanteil der Linienbreite (Abstand der Extrema der Ableitung des Absorptionssignals) wird dann durch die Modulation bewirkt und beträgt wegen der natürlichen Linienbreite etwas mehr als $2 H_m$. Die geringe Linienbreite spricht entweder für das Vorhandensein einzelner Protonen (an festen Gitterplätzen oder beweglich) oder für allseitig rotierende protonenhaltige Gruppen, die auch eine Translationsbewegung im Gitter ausführen können. Bemerkenswert ist die Form der Absorptionslinie, die einerseits zwischen den Extrema ziemlich geradlinig verläuft, andererseits nicht plötzlich ansteigt bzw. ausläuft, was einen Hinweis auf eine Überlagerung mit einer breiteren Absorptionslinie liefert. Diese tritt bei Proben mit geringerem

* In den Abb. bedeutet: H_1 = Hochfrequenzspannung [mV], T = Zeitkonstante der Registriervorrichtung [sec], H_m = Modulationsamplitude [Oe], E = Verstärkung des NF-Teiles [Skalenteile].

¹⁸ W. I. Kwliwidse, W. F. Kiselew und W. W. Serpinski, Dokl. Akad. Nauk **165**, 1111 (1965).

¹⁹ Annemarie Hecht, Thèse Docteur-Ingénieur (10. Oct. 1964) Nr. 1279, Université Grenoble.

²⁰ H. Büttner, nicht veröffentlicht.

²¹ A. Knappwost, H. Lechert und W. Gunsser, Z. physik. Chem. [N. F.] **58**, 278 (1968).

²² Takeo Wada, Etude de l'eau adsorbé et du thallium dans le germanate de thallium zéolitique par Résonance Magnétique Nucléaire; im Druck.

Wassergehalt deutlich in Erscheinung. Demnach liegt das Wasser bei den Kaliumheptagermanaten bei 20° C zum überwiegenden Teil in beweglichem Zustand vor. Geringe Mengen von Wasser sind aber auch bei

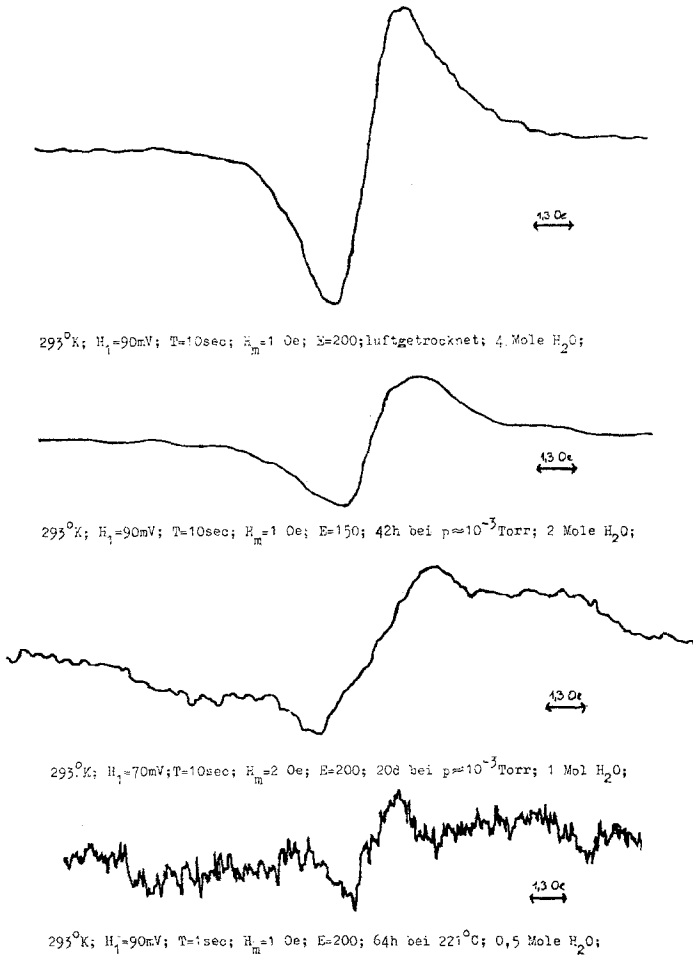


Abb. 6. Der Einfluß des Wassergehaltes auf die KMR-Spektren bei 20° C

Raumtemp. starr im Sinne der Kernresonanz (Bewegung mit einer Frequenz unter etwa 10 kHz) im Gitter vorhanden. Es sind jene Moleküle, die sich beim Entwässern am längsten im Gerüst halten.

Bei 77° K liegt ein völlig anders geartetes Spektrum vor (Abb. 7). Im wesentlichen zeigt sich die Resonanzkurve eines starren 2-Spin-Systems (Linienbreite zwischen 12 und 14 Oe), dem eine zweite schmale Linie in der Mitte überlagert ist. Die gesamte differenzierte Absorptionskurve gleicht

den Spektren wasserhaltiger Zeolithe bei 77° K völlig¹⁸⁻²². Eine Zuordnung des in der Folge als „schmale Linie“ bezeichneten Mittelteiles des Spektrums* wurde dadurch versucht, daß man die natürliche Breite durch

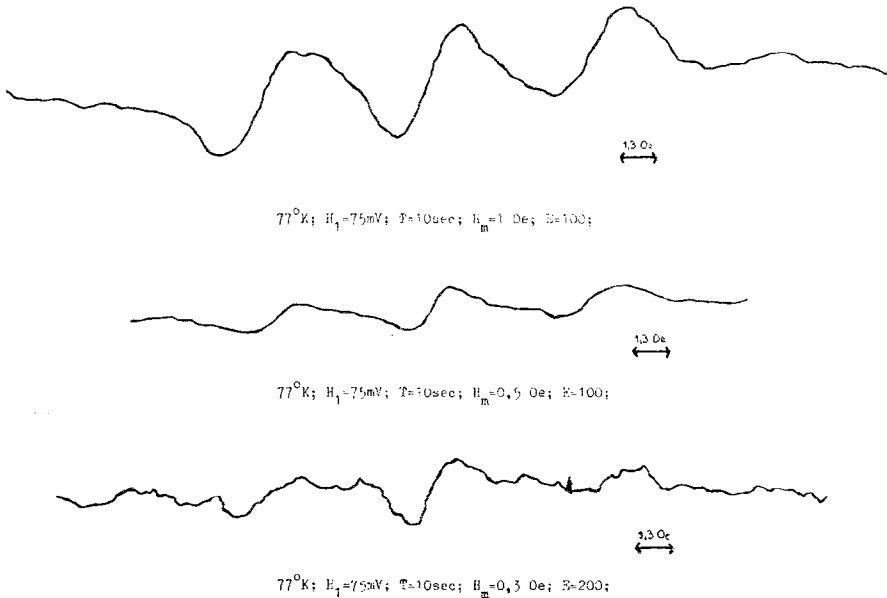


Abb. 7. KMR-Spektren einer Probe mit 1 Mol Wassergehalt bei 77° K und verschiedenen Modulationsamplituden

Änderung der Modulation ermittelt. Stammt die „schmale Linie“ von einzelnen Protonen (OH^- , $\text{OH} \dots \text{O}$, etc.) oder von reorientierenden Mehrspinsystemen und ist ihre natürliche Breite $\Delta H < H_m$, so muß sich die gemessene Breite beim Verkleinern der Modulation ändern. Ist aber auf Grund von starker Spin—Spin-Wechselwirkung die „schmale Linie“ breiter als H_m , oder stammt sie vom Mittelteil eines H_3O^+ -Spektrums, so ändert sich ihre Breite beim Übergang zu anderen Modulationsamplituden nicht. Bei Proben, die in gesätt. Wasserdampfatmosfera gelagert waren, sowie auch an luftgetrockneten Proben, deren Spektren mit einer Modulation von 1 Oe; 0,5 Oe; 0,3 Oe bei 77° K aufgenommen wurden, liegt die natürliche Linienbreite der „schmalen Linie“ bei 2—3 Oe (unabhängig von der Modulation). Bei solchen Proben sind die „schmalen Linien“ einzelnen Protonen zuzuordnen, da eine allseitige Rotation von Wasser-

* Auf Grund ausführlicher Messungen²³ ergibt sich, daß dieser weder Protonen des Glases¹⁸, noch einer Wasserhaut auf der Außenwand der Epruvette²¹ zugeschrieben werden kann.

²³ W. Kerber, Dissertation, Univ. Wien (1967).

molekülen bei 77° K der Erfahrung widerspricht. Infolge des hohen Wassergehaltes tritt eine starke Spin—Spin-Wechselwirkung auf, so daß die natürliche Breite $\Delta H > H_m$ ist. Allerdings können auch Hydroniumionen vorliegen, deren Spektrum neben der kräftigen, breiten Resonanz des unbeweglichen Wassers verschwindet. In den Spektren von Heptagermanaten mit nur mehr 1 Mol Wasser nimmt bei Verringerung der Modulationsfeldstärke die Intensität des breiten Linienanteils deutlich ab und es tritt eine isolierte Mittellinie hervor (Abb. 7). Diese ist wieder, wie oben beschrieben, Einzelprotonen zuzuordnen, deren Linienbreite $\Delta H < H_m$ ist, infolge des geringen Wassergehaltes. Hydroniumionen kommen in diesem Fall nicht mehr in Frage. Bei Proben mit einem Wassergehalt von weniger als 1 Mol ist neben der „schmalen Linie“ die von den geringen Mengen eingefrorenen zeolithischen Wassers stammende breite Linie eben noch erkennbar. Bei noch stärkerem Entwässern verschwindet der Rest der breiten Linie. Bemerkenswert ist auch ein stetiger Rückgang der „schmalen Linie“. Bei Proben, die bei 450 und 500° C (je 91 Std.) entwässert wurden, konnte keine Protonenresonanz mehr aufgefunden werden. Das Tieftemperaturverhalten wird sowohl an isotherm entwässerten Proben als auch bei isobar dehydratisierten beobachtet.

Zwischen 77° K und 300° K wurden ferner Meßserien an verschiedenen stark entwässerten Kaliumheptagermanatproben durchgeführt (Abb. 8). Bei Proben mit 4 Mol Wasser je Formeleinheit wird beim Abkühlen die Mittellinie schwächer, dagegen verstärkt sich mit abnehmender Temp. die breite Linie, bis sie bei 150° K die bereits beschriebene starre 2-Spin-system-Linienform annimmt. Mit fallender Temperatur läßt sich die Abnahme der Intensität der „schmalen Linie“ angenähert durch eine Beziehung der Form $I = I_0 \exp(-E/RT)$ beschreiben (I = Intensität der „schmalen Linie“ bei T° K, I_0 = Intensität bei 20° C, R = Gas-konstante, E = Anregungsenergie der Bewegung). Die Intensität der „schmalen Linie“ kann als Maß für den beweglichen Anteil an Wasser angesehen werden, sofern man den Einfluß der Relaxationszeiten, die Empfindlichkeitsänderung mit $1/T$ und den Beitrag der Absorptionslinie des starren 2-Spin-Systems vernachlässigt sowie den Beitrag von Einzelprotonen zur „schmalen Linie“ als konstant voraussetzt. Daraus ergibt sich folgendes Verhalten: zusätzlich zu den wenigen bei Raumtemp. vorhandenen unbeweglichen Wassermolekülen frieren bei Temperaturerniedrigung weitere 2-Spin-Systeme ein. Daneben sind aber nach wie vor völlig bewegliche Protonenpaare vorhanden. Das Einfrieren und damit die Verteilung von flüssigem zu festem Wasser geht somit kontinuierlich vor sich. Bei tiefen Temperaturen sind die im Gitter befindlichen Wassermoleküle eingefroren, die „schmale Linie“ ist dann, wie oben beschrieben, Einzelprotonen zuzuordnen. Dieses Verhalten zeigen im Prinzip auch

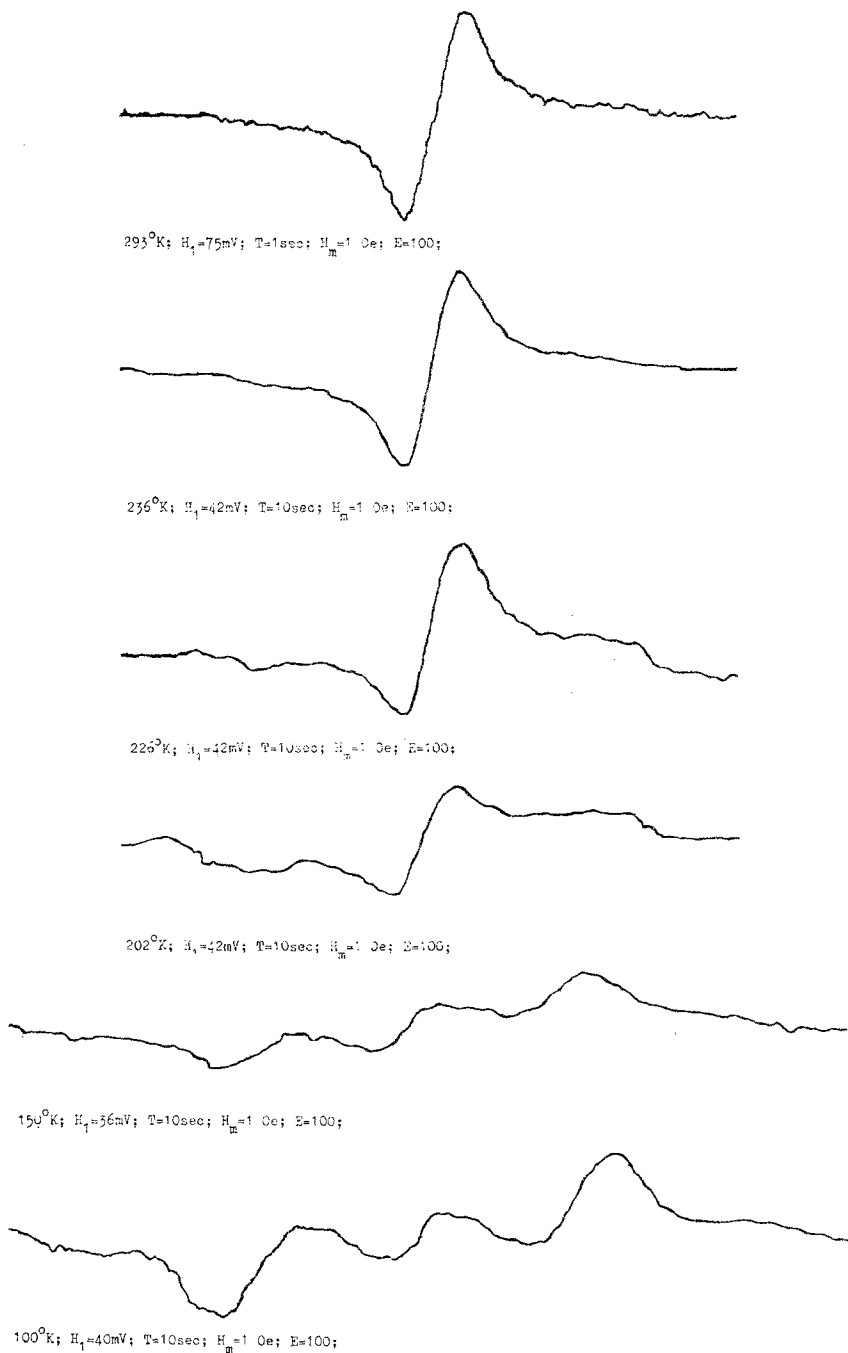


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit des KMR-Signals von Kaliumheptagermanat. Der Skalenfaktor ist der gleiche wie in Abb. 6 und Abb. 7

Proben mit geringerem Anteil an Zeolithwasser, sowie entwässerte Proben, die nachträglich in einer Wasserdampfatosphäre gelagert wurden.

Die gleiche Art der Temperaturabhängigkeit weisen auch KMR-Spektren der isotypen Li-, Rb-, Cs- und Tl-Heptagermanate auf. Gemeinsam ist diesen Spektren die schmale Linie bei 20°C (Linienbreite $< 0,5\text{Oe}$), die wie bei den K-Heptagermanaten von einer schwachen, aber breiten Linie flankiert wird. Beim Abkühlen nimmt wieder die Intensität der „schmalen Linie“ exponentiell ab, bis keine beweglichen Protonenpaare mehr zum schmalen Anteil des Spektrums beitragen. Bei den verschiedenen Verbindungen erfolgt allerdings das Einfrieren verschieden rasch. So liegt beim Tl-Heptagermanat bei 180°K das Tieftemperaturspektrum vor. Die Li-Verbindung zeigt die breite Linie schon bei 210°K deutlich, was vermutlich durch den hier größeren Gehalt an Zeolithwasser bedingt ist. Das Rb- bzw. Cs-Heptagermanat zeigt eine breite, von der „schmalen Linie“ abgesetzte Kurve erst bei 120° bzw. 80°K . Auffallend ist, daß das KMR-Spektrum der Li-Verbindung bei 100°K nur mehr eine sehr schwache schmale Linienkomponente aufweist. Damit unterscheidet sie sich von allen untersuchten übrigen Isotypen. Über weitere KMR-Untersuchungen an dieser Verbindungsgruppe wird später berichtet.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danken wir für sein förderndes Interesse.