

Die Entwässerung von Zeolithgermanaten

Von

E. Hauser, H. Bittner und H. Nowotny

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 9. September 1970)

Germanate des Typs $M_3HGe_7O_{16} \cdot 4 H_2O$ ($M = \text{Alkali}$) bzw. $M_2Ge_7O_{16} \cdot xH_2O$ ($M = \text{Ba, Pb}$) mit Zeolithcharakter wurden mittels *DTA*, Thermogravimetrie und mit der *Guinier—Lenné*-Kamera im Temperaturbereich von 20 bis etwa 1000° C bei Atmosphärendruck untersucht.

Die Elementarzelle der Germanate schrumpft beim Aufheizen infolge Wasserabgabe; erst nach weiterer Temperaturerhöhung macht sich eine Ausdehnung bemerkbar. Während der NH_4 -Ge-Zeolith bereits bei 160° C instabil wird, bleibt das Gerüst des Rb-Ge-Zeoliths bis etwa 600° C bestehen. Die Li- und Na-Ge-Zeolithe verhalten sich wie der K-Ge-Zeolith. Si/Ge-Austausch im NH_4 -Ge-Zeolith unterdrückt die Bildung der GeO_2 -Cristobalit- und -Rutilform.

Die bei höheren Temperaturen entstehenden wasserfreien Germanate lassen sich zum größten Teil identifizieren.

Dehydration of Zeolitic Germanates

Germanates of type $M_3HGe_7O_{16} \cdot 4 H_2O$ ($M = \text{alkali metal ion}$) and $M_2Ge_7O_{16} \cdot xH_2O$ ($M = \text{Ba, Pb}$) with zeolitic properties have been investigated by means of *DTA*, thermogravimetry and the *Guinier—Lenné*-X-ray camera within the temperature range of 20 to approxim. 1000° C at atmospheric pressure.

The germanates exhibit a comparatively narrow temperature region at which dehydration occurs. Increase of temperature leads first to contraction due to the loss of water and later on to dilatation of the lattice parameters. Temperatures at which disintegration of the zeolite framework begins diverge considerably. Thus breakdown of the NH_4 -Ge-zeolite lattice starts at 160° C whereas Rb-Ge-zeolite is stable up to 600° C. The observations made with Li- and Na-Ge-zeolites reveal similar properties as those of K-Ge-zeolite. Partial substitution of Ge by Si in NH_4 -Ge-zeolite suppresses formation of the GeO_2 -cristobalite- and rutile-modification.

Identification of the dehydrated germanates originating at higher temperatures from the zeolites is possible in most cases.

Vorliegende Arbeit berichtet über die thermische Stabilität verschiedener zeolithischer Heptagermanate¹ sowie über die strukturellen Veränderungen bei der Entwässerung derselben. Die hier beschriebenen Messungen ergänzen KMR-Untersuchungen² über die Änderung des Bewegungszustandes austauschbarer Kationen beim Entwässern.

Experimenteller Teil

Die Carbonate der entsprechenden Alkalimetalle (puriss.) und GeO_2 (α -Quarzform, Fluka AG, 99,999%) wurden im entsprechenden Verhältnis in einem Platintiegel bei 1300°C niedergeschmolzen. Die glasig erstarrten Produkte wurden gepulvert und in einem Soxhletextraktor hydrolysiert; die sehr feinteilig ausfallenden Heptagermanate lassen sich mit Hilfe einer Zentrifuge von der flüssigen Phase abtrennen. Die Ba- und NH_4 -Verbindungen wurden durch Fällung aus wäßr. Lösung hergestellt, die Pb-Verbindung durch Ionenaustausch. Messungen am Na-Zeolith sind auch an einer Probe der Firma Eagle-Picher-Industries Inc. (Quapaw, Oklahoma) durchgeführt worden. Dieses Germanat enthält jedoch merkliche Mengen an GeO_2 (α -Quarzform). Die Proben werden zweckmäßig im Exsiccator in einer Wasserdampf-atmosphäre bei konstanter Temp. (CO_2 -Ausschluß) gelagert.

Thermogravimetrische Messungen erfolgten auf einer Mettler-Thermowaage (760 Torr, meistens bis 1000°C). Die Aufheizgeschwindigkeit (vorzugsweise $1^\circ\text{C}/\text{Min.}$) beeinflußt den Verlauf der Dehydratation nicht unwesentlich.

DTA-Messungen wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von etwa $4^\circ\text{C}/\text{Min.}$ an einer Apparatur der Firma Gebr. Netsch (Selb, Bayern) durchgeführt. Die gewonnenen Ergebnisse stimmen mit bereits früher erhaltenen vollkommen überein.³

Röntgen-Hochtemperaturaufnahmen lieferten weitere Einblicke in die Natur des Dehydrationsvorganges; diese wurden mit der Guinier—Lenné-Kamera durchgeführt.

Nachstehend werden die Beobachtungen aus den drei Methoden korreliert, wobei zu bemerken ist, daß infolge des nicht stationären Zustandes und verschiedener Aufheizgeschwindigkeiten die Festlegung von Reaktionstemperaturen merklich ungenau ist. Lediglich bei rasch ablaufenden Reaktionen kann die betreffende Reaktionstemperatur mit größerer Sicherheit ermittelt werden.

Li—Ge-Zeolith

Für die Untersuchungen mit der Guinier—Lenné-Kamera lag die Aufheizgeschwindigkeit zwischen $0,4$ und $0,7^\circ\text{C}/\text{Min.}$ (Abb. 1). Bis 260°C bleibt der Li—Ge-Zeolith stabil; eine Veränderung zeigt sich infolge Wasseraustritts lediglich im Gitterparameter; dieser kontrahiert

¹ H. Bittner und W. Kerber, Mh. Chem. **100**, 427 (1969), siehe dort auch weitere Literaturhinweise.

² H. Bittner und E. Hauser, Mh. Chem. **101**, 1471 (1970).

³ H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **87**, 654 (1956).

sich, im wesentlichen linear, um etwa 0,3%. Oberhalb 260° C entsteht aus dem teilweise entwässerten Li—Ge-Zeolith ein sehr schlecht streuendes Li-Germanat, das jedoch strukturell dem Zeolith eng verwandt ist, da sich die Interferenzen dieser Phase unmittelbar aus den Li—Ge-Zeolith-Reflexen entwickeln. Unter der Annahme, daß die kubische Symmetrie erhalten bleibt, würde dies eine starke Kontraktion des Germanat-Gerüsts (etwa 6% bei 450° C) bedeuten. Dabei nimmt die

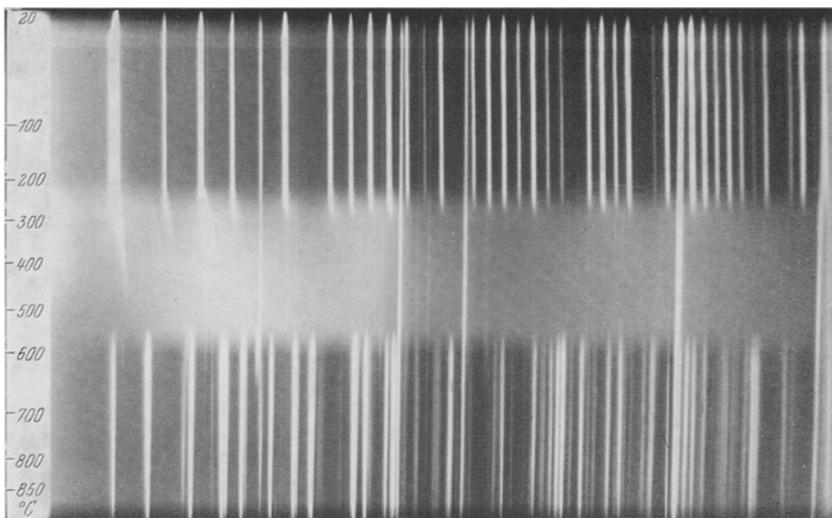


Abb. 1. Heizguinieraufnahme von Li—Ge-Zeolith, $\text{CuK}\alpha_1$; Blende 5 mm. Mittlere Aufheizgeschwindigkeit: 0,7° C/Min. Bei 250° C setzt Bildung des amorphen Zustandes (Glas) ein. Aus dem amorphen Li-Germanat bildet sich bei 540° C eine nicht näher charakterisierte Kristallart. Hierauf erfolgt bei 550° C Bildung von $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ und $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (als Hauptmengen). Der Li—Ge-Zeolith enthält Spuren von GeO_2 - α -Quarzform. Außerdem sind bei allen Aufnahmen mit der Guinier—Lenné-Kamera Interferenzen des Probenträgers [Pt (111), (002), (022), (113)] erkennbar

Intensität des (111)-Reflexes gegenüber (100) deutlich zu. Oberhalb 450° C löst sich das neue Interferenzsystem in einem röntgenamorphen Bereich auf. Dieses Gebiet wird allerdings bereits bei 250° C erkennbar. Für den amorphen Zustand besteht aber eine merkliche Nahordnung, die wiederum durch zwei deutliche Banden charakterisiert ist⁴.

DTA-Messungen (4° C/Min.) ergeben wie früher eine stark endotherme Reaktion mit einem ausgeprägten Maximum bei rund 350° C. Dieses liegt im amorphen Bereich, in dem auch die stark kontrahierte Form besteht.

⁴ E. Hauser, H. Nowotny und K. J. Seifert, Mh. Chem. **101**, 715 (1970).

Bei nicht zu geringen Aufheizgeschwindigkeiten ($1^\circ\text{C}/\text{Min.}$) tritt der stärkste Gewichtsverlust im Gebiet zwischen 200 und 300°C auf.

Im Anschluß an den röntgenamorphen Bereich beobachtet man in der Pulveraufnahme ab 550°C die Bildung gut kristallisierter Phasen, wovon eine in einem relativ kleinen Temperaturintervall (540 bis 650°C) stabil ist. Es handelt sich hier um ein bisher nicht charakterisiertes Li-Germanat. Bei 550°C bilden sich neue Kristallarten, wovon die Hauptmenge aus $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ besteht. Die *DTA*-Kurve zeigt bei der gleichen Temperatur, wie bereits beobachtet, eine stark exotherme Reaktion.

Der vor dieser Umwandlung bei 510°C auftretende, schwach endotherme Peak hängt vermutlich mit dem oben erwähnten, nicht näher bekannten Li-Germanat zusammen. Mit dem Verschwinden des letztgenannten Li-Germanats lassen sich eindeutig Interferenzen von Li_2GeO_3 feststellen. Neben $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ und Li_2GeO_3 ist bei hohen Temperaturen noch $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ nachweisbar. Ein Teil des ursprünglich vorhandenen GeO_2 (α -Quarzform) reagiert bei hohen Temperaturen.

Die thermische Ausdehnung von $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ist stark anisotrop, wie ein Vergleich der Gitterparameter bei 20 und 870°C erkennen läßt:

$\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ (20°C)	$\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ (870°C)
$a = 9,27; b = 4,64; c = 15,82 \text{ \AA}$	$a = 9,36; b = 4,68; c = 15,83 \text{ \AA}$

Na—Ge-Zeolith

Das Interferenzmuster des Na—Ge-Zeoliths bleibt bis 150°C bestehen (Abb. 2); bei dieser Temperatur tritt dann eine analoge Strukturänderung auf wie beim Li—Ge-Zeolith, wobei sich eine Gerüstkontraktion von fast 5% ergibt. Im Gegensatz zum Li—Ge-Zeolith ist jedoch die neu gebildete Phase gut kristallisiert und bleibt bis 550°C stabil.

Charakteristisch ist wieder die Intensitätsänderung, die in Tab. 1 für die ersten Reflexe wiedergegeben wird.

Eine ähnliche, vielleicht nicht so ausgeprägte Intensitätsänderung wurde bereits beim K-Zeolith beobachtet¹ und auch oben beim Li—Ge-Zeolith beschrieben.

Die aus dem Na—Ge-Zeolith gebildete Phase weist noch auf Anwesenheit von Wasser hin, da bis etwa 300°C die Kontraktion noch die thermische Ausdehnung überwiegt. In dem Bereich, in dem der Na—Ge-Zeolith und das daraus entstehende wasserarme Germanat stabil sind, beobachtet man, wie früher in der *DTA*, drei endotherme Reaktionen. Der erste Peak liegt ziemlich genau bei 150°C .

Die Thermogravimetriemessungen ($1^\circ\text{C}/\text{Min.}$) sind wegen der hier größeren Menge an schwach gebundenem Adsorptionswasser weniger charakteristisch. Bei 560°C erfolgt Bildung von $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$, eine Reak-

tion, die auch deutlich in der *DTA*-Kurve beobachtbar ist. Das neben dem Na—Ge-Zeolith noch vorhandene freie GeO_2 nimmt daran teil.

NH_4 —Ge-Zeolith

Über die Entwässerung von $(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurde bereits berichtet⁴. Die *DTA* zeigt eine stark endotherme Reaktion bei 280°C

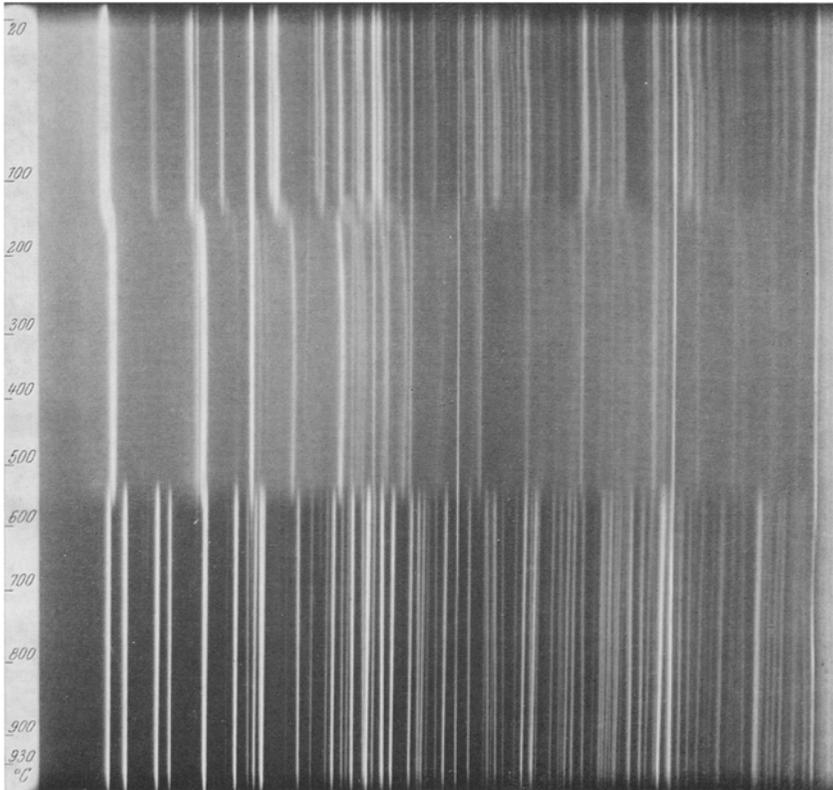


Abb. 2. Heizguinieraufnahme von Na—Ge-Zeolith (*Eagle—Picher*-Präparat) $\text{CuK}\alpha_1$, Blende 5 mm. Mittlere Aufheizgeschwindigkeit: $0,5^\circ \text{C}/\text{Min}$. Bei 150°C Bildung einer neuen, wasserarmen Zeolithphase; diese geht bei 550°C in $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ über. Der Zeolith enthält GeO_2 - α -Quarzform

(Zerfallsreaktion). Thermogravimetrisch sieht man bei $1^\circ \text{C}/\text{Min}$. keine Stufe zwischen der NH_3 - und H_2O -Abgabe.

NH_4 —Ge—Si-Zeolith

Durch Austausch aus dem K—Ge—Si-Zeolith ($\text{Ge}/\text{Si} \approx 2$) wurde ein NH_4 —Ge—Si-Zeolith hergestellt.

Tabelle 1. Intensitätsvergleich für Pulverdiagramme von $\text{Na}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ausgangssubstanz) unterhalb und oberhalb 150°C auf der Basis einer pseudokubischen Elementarzelle (keine Berücksichtigung der Aufspaltungen)

Index (pseudokubisch)	$I_{\text{beob.}}$ (unterhalb 150°C)	$I_{\text{beob.}}$ (oberhalb 150°C)
(100)	ssst	st
(110)	sss	—
(111)	m^+	st^+
(200)	m	sss
(210)	sss	—
(220)	ms	m^+
(300)	m	ss
(221)		
(310)	mst	s^+
(311)	mst	s

Das Temperaturverhalten des $\text{NH}_4\text{—Ge—Si}$ -Zeoliths ist naturgemäß dem von $(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ähnlich; aus dem röntgenamorphen Bereich fällt jedoch ein $\text{GeO}_2\text{—SiO}_2$ -Mischkristall der α -Quarzform aus. Außerdem tritt in Gegenwart von Silicium keine Cristobalit- und keine Rutilform auf (Abb. 3), was verständlich ist. Die untersuchte Probe enthielt allerdings selbst nach mehrwöchiger Behandlung mit konz. wäßriger NH_3 -Lösung noch immer etwas Kalium, was sich durch schwache $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ -Interferenzen im Bereich $620\text{—}850^\circ\text{C}$ zu erkennen gibt.

Gemenge der verschiedenen GeO_2 -Modifikationen

Zur Untersuchung des Expansionsverhaltens der verschiedenen GeO_2 -Modifikationen wurde ein Gemenge von α -Quarz-, Cristobalit- und Rutil- GeO_2 im Temperaturbereich $20\text{—}1100^\circ\text{C}$ mit der *Guinier—Lenné*-Kamera aufgenommen (Abb. 4). Es zeigt sich, daß die Cristobalitform wieder bei 680°C zugunsten der GeO_2 - α -Quarzform verschwindet. Ab 900°C nimmt die Intensität der Quarzlinien ab und es erfolgt ein Übergang in die Rutil-Modifikation. Die Cristobalitform von GeO_2 dehnt sich merklich stärker aus ($\beta = 20 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$) als die α -Quarzform.

Rb—Ge-Zeolith

Der Rb—Ge-Zeolith ist im Vergleich mit den vorhin besprochenen sehr stabil (Abb. 5). Von $20\text{—}300^\circ\text{C}$ schrumpft das Gitter um etwa $0,7\%$. Diese Kontraktion wird sodann durch die thermische Expansion (bis 600°C) abgelöst. Bis zu dieser Temperatur sieht man im Interferenzsystem keine weiteren Veränderungen. Es fällt jedoch auf, daß sich die

θ -Werte teilweise unstetig verschoben, was auf unregelmäßige Wasserabgabe (verschieden gebundenes Wasser) hinweist. Bei 600° C bildet sich $\text{Rb}_4\text{Ge}_{11}\text{O}_{24}$ ⁵ (früher $\text{Rb}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13} k$). Die Kontraktion des Zeolithgerüsts unmittelbar vor dieser Reaktion beträgt 0,1%. Neben dem

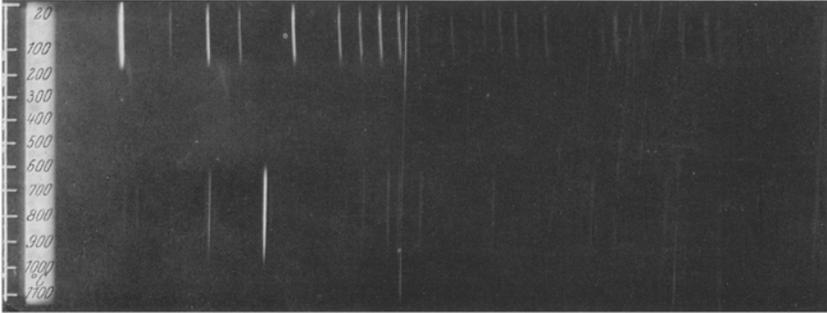


Abb. 3. Heizguinieraufnahme von NH_4 -Ge-Si-Zeolith, $\text{CuK}\alpha_1$, Blende 3 mm. Mittlere Aufheizgeschwindigkeit: 0,6° C/Min. Zusammenbruch des Zeolithgitters bei 160° C. Bildung eines GeO_2 - SiO_2 -Mischkristalls der α -Quarzform bei 600° C. Daneben sind Spuren von $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ von 620 bis 850° C erkennbar

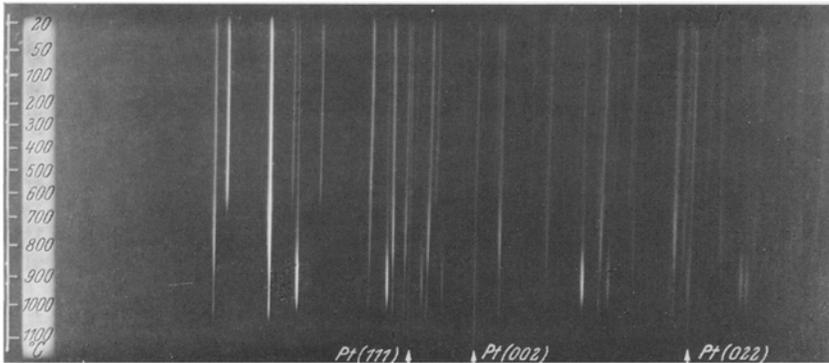


Abb. 4. Heizguinieraufnahme eines Gemisches der GeO_2 -Modifikationen (Cristobalit, α -Quarz und Rutil-Förm), $\text{CuK}\alpha_1$, Blende 3 mm. Mittlere Aufheizgeschwindigkeit: 0,6° C/Min. Übergang Cristobalit- $\text{GeO}_2 \rightarrow \alpha$ -Quarz- GeO_2 bei 680° C, GeO_2 -Rutilbildung bei 900° C

kubischen Rb-Germanat tritt im Bereich 690—900° C ein zweites wasserfreies Germanat auf, das bisher nicht identifiziert werden konnte.

In Übereinstimmung damit verteilt sich die Wärmezufuhr (endotherme Reaktion) über einen weiten Bereich der *DTA*-Kurve. Die

⁵ G. Langlet und A. Michel, *Rév. Chim. min.* **3**, 579 (1966).

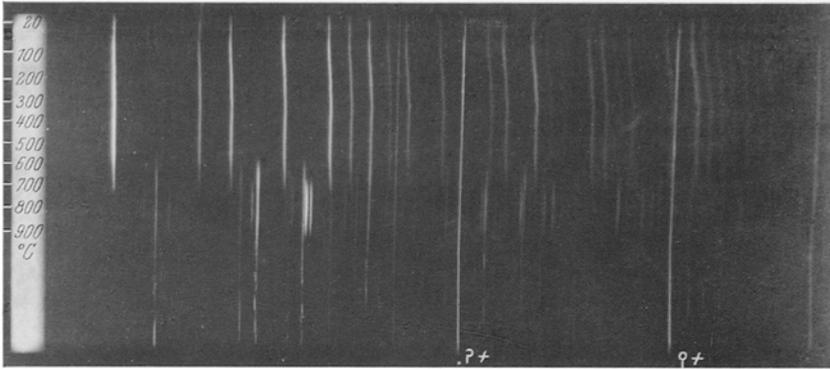


Abb. 5. Rb—Ge-Zeolith, $\text{CuK}\alpha_1$, Blende 3 mm. Mittlere Aufheizgeschwindigkeit: $0,5^\circ\text{C}/\text{Min}$. Bei 600°C wird das Zeolithmuster durch jenes von $\text{Rb}_4\text{Ge}_{11}\text{O}_{24}$ abgelöst. Bei $690\text{--}900^\circ\text{C}$ ist eine neue, nicht näher charakterisierte Kristallart beständig

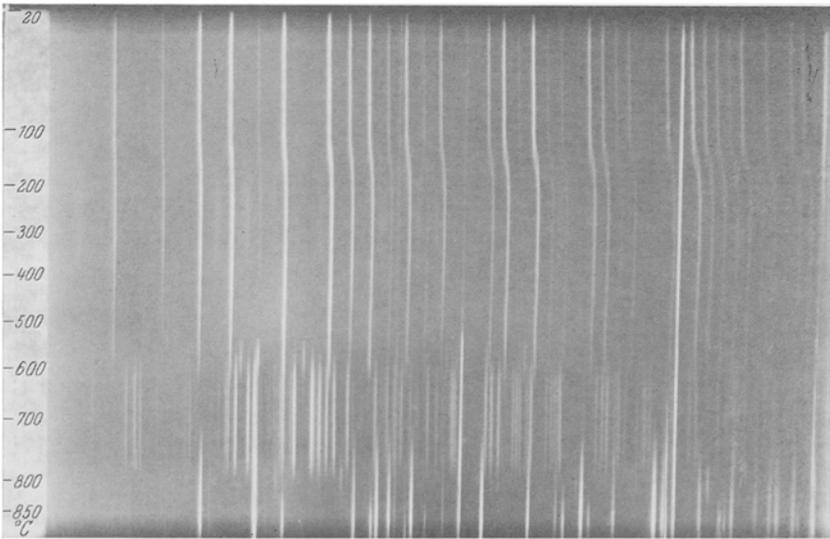


Abb. 6. Tl—Ge-Zeolith, $\text{CuK}\alpha_1$, Blende 5 mm. Mittlere Aufheizgeschwindigkeit: $0,7^\circ\text{C}/\text{Min}$. Man beachte die ziemlich plötzlich einsetzende Gitterschrumpfung bei 150°C . Bei 550°C bildet sich $\text{Tl}_4\text{Ge}_{11}\text{O}_{24}$, bei 580°C $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$. Diese Verbindung geht bei 780°C zunächst in α -Quarz- GeO_2 über, um bei 830°C allmählich von der GeO_2 -Rutilform abgelöst zu werden

beobachteten Umwandlungen liegen bei Temperaturen von 600 und 700°C .

Nach der Thermogravimetrie ist im Rb—Ge-Zeolith bereits oberhalb 400° C praktisch kein Wasser mehr gebunden.

Cs—Ge-Zeolith: Diese Verbindung bleibt bis 500° C stabil.

Tl—Ge-Zeolith

Nach einer Kontraktion (0,8%) im Bereich 100—160° C folgt ein deutliches Minimum im Gitterparameter, worauf dieser bis 550° C zunimmt (Abb. 6).

Die *DTA*-Kurve ist ähnlich wie beim Rb—Ge-Zeolith, indem sich die mit der Abgabe des Wassers verknüpfte endotherme Reaktion über einen breiten Temperaturbereich verteilt.

Eine sehr schlecht streuende Kristallart, die sich der Identifizierung bisher entzog, bildet sich bei rund 200° C und verschwindet wieder bei 350° C. Bei 550° C entsteht das kubische Tl-Germanat $Tl_4Ge_{11}O_{24}^5$, das bei etwa 600° C wieder verschwindet.

Unter Tl_2O -Abgabe (in der *DTA*-Kurve beobachtbar) entsteht dann das rhombische $Tl_2Ge_6O_{13}$. Dieses bleibt bis etwa 780° C stabil, obwohl bereits bei 700° C die Bildung von GeO_2 (α -Quarzform) einsetzt. Ab 830° C tritt im Röntgenogramm das Linienmuster von GeO_2 in der Rutilform unter Intensitätsabnahme von GeO_2 in der α -Quarzform auf.

Vor der Zersetzung des rhombischen $Tl_2Ge_6O_{13}$ in GeO_2 (und flüchtiges Tl_2O) entsteht noch eine Kristallart, deren Reflexe allerdings nur schwach sichtbar sind. Dabei handelt es sich entweder um eine weitere, noch unbekannte GeO_2 -Form oder um ein sehr Ge-reiches Tl-Germanat.

Thermogravimetrisch weist der Befund auf praktisch wasserfreien Zeolith bereits bei 300° C hin.

Ba—Ge-Zeolith

Der Ba—Ge-Zeolith ist ähnlich stabil wie der vorher genannte Zeolith; die Gitterkontraktion im Bereich 50—200° C beträgt etwa 2%.

Ab 400° C erfolgt wieder eine merkliche Ausdehnung bis 600° C, bei welcher Temperatur $BaGe_4O_9$ entsteht.

Die endotherme Reaktion (*DTA*) verläuft ähnlich wie beim Rb- und Tl—Ge-Zeolith.

Pb—Ge-Zeolith

Pb-Zeolith schrumpft bis zu seinem Zerfall kontinuierlich. Oberhalb 400° C entsteht ein röntgenamorpher Zustand; bei 500° C bildet sich $PbGe_4O_9$.

Zwischen 700 und 800° C tritt ein neues, nicht näher identifiziertes, vermutlich Pb-ärmeres Germanat auf.

Ab 820° C sind im Röntgenogramm nur mehr Rutil-GeO₂-Linien zu sehen. Die Bildungsreaktionen der verschiedenen Pb-Germanate manifestieren sich etwas deutlicher in der *DTA*-Kurve als beim Tl-Ge-Zeolith.

Der Firma Enraf-Nonius (Delft, Holland) danken wir für die Anfertigung von Aufnahmen mit der *Guinier-Lenné*-Kamera.

Für die Bereitstellung eines Na-Ge-Zeolithgermanates ist der Firma Eagle-Picher-Industries Inc. (Quapaw, Oklahoma) zu danken.

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. —
Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien,
und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag,
Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner,
Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Alois Hailwax,
Paracelsusgasse 8, A-1030 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19—21,
A-1070 Wien

Printed in Austria