

Über die GeO_2 -Modifikationen (Zerfall des Ammonium-hydrogengermanates)

(Kurze Mitteilung)

Von

E. Hauser, H. Nowotny und K. J. Seifert

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Januar 1969)

Über die Existenz eines Ammonium-hydrogengermanates der Formel $(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 4$) mit Zeolithcharakter wurde bereits mehrfach berichtet¹ und auf die einfache Bildung dieser Verbindung in einer wäßrigen GeO_2 -Lösung durch isotherme Destillation von NH_3 aus einer wäßrigen NH_3 -Lösung hingewiesen. Ausgehend von dieser Verbindung lassen sich eine Reihe isotyper Hydrogengermanate durch Austausch gewinnen.

Das Zeolithgerüst, das im wesentlichen mit dem des Pharmakosiderits übereinstimmt², zerfällt beim NH_4 -Hydrogengermanat oberhalb von 160°C ; nach Abgabe von Wasser und Ammoniak entsteht wieder GeO_2 . Ein Produkt, das z. B. durch K/NH_4 -Austausch aus einem $\text{K}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ erhalten wurde, ergab nach Glühen bei etwa 800°C wieder GeO_2 in der α -Quarzform, also das Ausgangsprodukt.

Die Atomparameter für das Mineral Pharmakosiderit sind in einer neueren Arbeit von *Buenger, Dollase und Garaycochea-Wittke*³ bestätigt worden, wobei bemerkt wird, daß die Symmetrie des Pharmakosiderits möglicherweise geringer als angenommen ist. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die Positionen der Alkali-, Erdalkali-, Tl-Ionen u. a. in den Germanat-Zeolithen nicht eindeutig ermittelt sind. In einigen Fällen muß man als erste Näherung eine statistische Verteilung entlang der Kanäle [001] etc. annehmen.

Dazu kommen noch Änderungen dieser Lagen, wenn man die Zeolithe teilweise entwässert; nach *Bittner und Kerber*⁴ wandern z. B. die Kalium-

¹ Vgl. *A. Wittmann und H. Nowotny*, Mh. Chem. **87**, 654 (1956).

² *J. Zemann*, Acta Cryst. **12**, 252 (1959).

³ *M. J. Buenger, W. A. Dollase und I. Garaycochea-Wittke*, Z. Krist. **125**, 92 (1967).

⁴ *H. Bittner und W. Kerber*, Mh. Chem. **100**, 427 (1969).

Ionen in Richtung der Positionen 3 d) und 1 a). Schließlich scheint bei den meisten Proben des analogen $\text{Na}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ eine deutliche Abweichung von der kubischen Symmetrie zu bestehen. Eine Ausnahme bildet ein durch Austausch Na/NH_4 erhaltener Ge-Zeolith⁵, der aber vielleicht noch NH_4 -Ionen enthält. *Shaw, Corwin* und *Edwards*⁶ beobachteten beim Na-Ge-Zeolith ebenfalls Aufspaltungen, die dort als Mischung zweier Zeolithe mit verschiedenen Gitterparametern gedeutet werden. Aus dem einheitlichen Gang bis etwa 150°C — Kontraktion der Zelle infolge Wasseraustritt — kann aber nunmehr auf einen einheitlichen Zeolith geschlossen werden. Die Änderung der Intensitäten beim Entwässern* erfolgt, sofern man den Na-Ge-Zeolith pseudokubisch auffaßt, in gleicher Weise wie beim K-Ge-Zeolith. Die relative Stärke z. B. der Reflexe (111) und (200) im Röntgenogramm steigt gegenüber den gemischten Indices stark an. Die Aufspaltungen der Tieftemperaturform verschwinden und eine kubische Indizierung mit $a = 7,27 \text{ \AA}$ (Unterkelle) ist möglich, obwohl wiederum einige, meist schwache Linien auf geringere Symmetrie hinweisen. Auch zeigt sich, daß sich dieses wasserarme Germanat noch weiter bis etwa 300°C kontrahiert. Erst ab dieser Temperatur macht sich die Ausdehnung bemerkbar.

Die Entwässerung des NH_4 -Ge-Zeoliths

Das Ammonium-hydrogengermanat wurde jeweils in Mengen von 10 g wie früher¹ hergestellt (Ausgangssubstanzen: GeO_2 , α -Quarzform, 99,999% Fluka AG; NH_3 p. a., Loba-Chemie) und seine Entwässerung mittels der kontinuierlich registrierenden Röntgen-Heizkamera nach *Guinier—Lenné* verfolgt**. Die untersuchten Proben enthalten meist noch geringe Mengen GeO_2 in der α -Quarzform und in der Rutilform. Oberhalb 160°C bricht bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $0,5^\circ \text{C}/\text{Min.}$, wie Abb. 1 erkennen läßt, das Zeolithgerüst zusammen, nachdem es sich von Raumtemperatur bis zu dieser Temperatur verkleinert (die Reflexe wandern nach größeren Θ -Werten). Bei rund 300°C wird im Untergrund einer sehr breiten verwaschenen Bande eine scharfe Linie, zwar schwach, aber einwandfrei sichtbar. Diese Linie endet in dem stärksten Reflex eines Linienmusters, das bei etwa 650°C vorherrscht, aber mit der einsetzenden Bildung der α -Quarzform von GeO_2 bei rund 700°C wieder verschwindet. Bei 830°C setzt die verstärkte Bildung der GeO_2 -Rutilform ein, wobei gleichzeitig die Linien der α -Quarzform zu verschwinden beginnen.

* Darüber wird später ausführlich berichtet.

** Diese Aufnahmen verdanken wir der Fa. Nonins.

⁵ *P. Papamantellos*, Diss. Univ. Wien 1962.

⁶ *E. R. Shaw, J. F. Corwin* und *J. W. Edwards*, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 1536 (1958).

Der röntgenamorphe Teil im Temperaturgebiet zwischen rund 200 und 700°C läßt sich nicht ohneweiters analysieren, doch besteht neben der oben genannten stark diffusen Bande noch eine zweite schwächere, was auf eine merkliche Nahordnung schließen läßt.

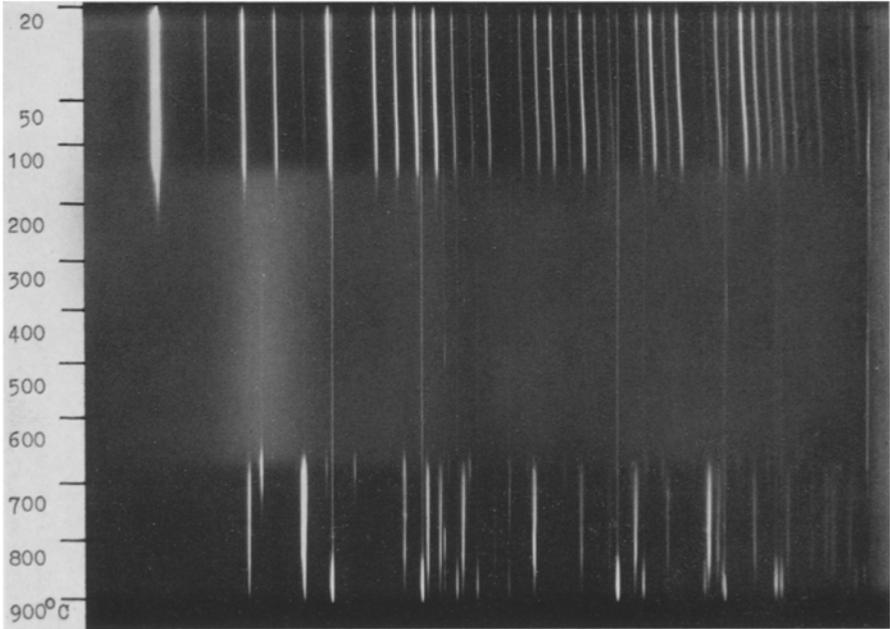


Abb. 1. Pulverdiagramme von $\text{NH}_4\text{-Ge-Zeolith}$ und dessen Entwässerungsprodukten; GeO_2 (Cristobalit) deutlich beginnend ab 650°C , GeO_2 ($\alpha\text{-Quarz}$) beginnend ab 680°C und GeO_2 (Rutil) beginnend ab 850°C . Man beachte, daß geringe Mengen der $\alpha\text{-Quarz}$ - und Rutilform bereits im $\text{NH}_4\text{-Ge-Zeolith}$ auftreten; auch setzt die Bildung der Cristobalitform bereits bei 300°C ein

Das Liniensystem der Kristallart, deren Existenz im Temperaturbereich zwischen 680 und 700°C ausgeprägt ist, steht hinsichtlich der Lage der Reflexe mit dem Zeolith offensichtlich in engem Zusammenhang. Wenn man die Kontraktion infolge Wasser- und Ammoniakaustritts berücksichtigt, entspricht die stärkste Linie des neuen Musters der (111)-Interferenz des Ammoniumhydrogen-germanates. Man kann auch das gesamte Liniensystem kubisch indizieren, der stärkste Reflex ist wieder (111). Es war naheliegend, diese Kristallart mit einem GeO_2 zunächst der $\beta\text{-Cristobalit}$ -Struktur (Hochtemperatur-Form) in Verbindung zu bringen, aus dem seinerzeit die Struktur des Ge-Zeoliths hergeleitet wurde¹. Obwohl die $\beta\text{-Cristobalit}$ -Struktur (SiO_2) kristallchemisch nur ungenügend charakterisiert ist, steht fest, daß keine voll-

ständige Flächenzentrierung vorliegt. Es tritt nach Literaturangaben bereits ein (211)-Reflex auf. Dies ist noch deutlicher bei der neuen Kristallart, bei der eine erhebliche Zahl gemischter Indices beobachtet wird, wovon allerdings (211) wieder die stärkste Interferenz ist.

In der Zwischenzeit wurde eine Arbeit von *Böhm*⁷ bekannt, dem es gelang, GeO_2 in der α -Cristobalit-Struktur (Tiefemperaturform) aus einem Glas zu erhalten. Da ein Achsenverhältnis $c/a = 1,418$ gefunden wurde (also ziemlich genau $\sqrt{2}$), unterscheiden sich die beiden Diagramme nicht oder fast nicht. Es tritt deshalb die Frage auf, ob das aus dem Zeolith gebildete GeO_2 nicht mit der tetragonalen Tiefemperaturform identisch ist.

In der Folge wurden die in einer Platin-Folie eingeschlossenen NH_4 -Germanat-Zeolithe auf Temperaturen zwischen 300 und 680° C erhitzt (0,5° C/Min.) und sodann in Wasser abgeschreckt. Je nach Temperatur und Abschreckbedingungen erhält man Produkte mit wechselnden Mengen von GeO_2 in der α -Quarzform einerseits und in der Cristobalitform andererseits. Die Pulveraufnahme eines Produktes mit nur mehr sehr geringen Anteilen an α -Quarzform und auch wenig GeO_2 der Rutilform ist in Tab. 1 ausgewertet. Gegenüber den von *Böhm* mitgeteilten Daten bestehen aber einige Unterschiede. Die (004)-Interferenz, in der Tiefemperaturform als in (220) und (004) aufgespaltet angegeben, liefert kein Anzeichen für eine Aufspaltung unter den gegebenen Aufnahmebedingungen (einschließlich *Guinier—Lenné* und *Guinier—Jagodzinski-Kamera**). Allerdings erfordert die Beobachtung obiger Aufspaltung bereits ein erhebliches Auflösungsvermögen. Mehr noch dürften aber andere Unterschiede kennzeichnend sein. So sind im kubisch indizierten Liniensystem die Interferenzen (312), (420), (332) deutlich vorhanden; ferner ist (211) deutlich schwächer als (220) usw. Es wird daher vermutet, daß die GeO_2 -Modifikation aus dem NH_4 -Ge-Zeolith kubisch ist und der β -Cristobalit-Form entspricht.

Obwohl zuverlässige Gitterparameter für β -Cristobalit (SiO_2) bei Raumtemperatur (instabil) nicht bekannt sind, sieht man, daß der kubische GeO_2 -Cristobalit nur wenig größer ist. Nach *Barth*⁸ ist: $a(\text{SiO}_2) = 7,09 \text{ \AA}$ für 20° C; von *Lukesch*⁹ werden die Werte $a(\text{SiO}_2) = 7,0317 \text{ \AA}$ für 275° C und $7,0440 \text{ \AA}$ für 480° C angegeben. Für GeO_2 ist,

* Herrn Doz. Dr. *G. Bayer* danken wir herzlich für die Mithilfe.

⁷ *H. Böhm*, Naturwissensch. **55**, 648 (1968).

⁸ *T. F. W. Barth*, Amer. J. Sci. **23**, 350 (1932); siehe auch *R. W. G. Wyckoff*, Z. Krist. **62**, 189 (1925); *N. Seljakov*, *L. Strutinski* und *A. Krasnikov*, Z. Physik **33**, 53 (1925); *W. Büssem*, *M. Bluth* und *G. Grochtmann*, Ber. dtsh. keram. Ges. **16**, 381 (1935).

⁹ *J. S. Lukesch*, Amer. Mineralogist **27**, 226 (1942); von diesen Autoren werden die Werte von *Wyckoff* bzw. *Barth* als zu groß angesehen.

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von GeO₂
(Cristobalitform) (Cu—K α)

Index	$\sin^2\theta_{\text{ber.}} \cdot 10^3$	$\sin^2\theta_{\text{gem.}} \cdot 10^3$	Int.gesch.	$\sin^2\theta_{\text{gem.}} \cdot 10^3$ (Böhm)	Index (tetragonal)
(100)	11,9	—	—		
(110)	23,8	—	—		
(111)	35,7	35,8	ssst	35,5 sst	(011)
(200)	47,6	47,6	ss		
(210)	59,5	60,2 KR	ms	59,6 m	(111)
(211)	71,4	71,4	m	71,2 st	(012)
(220)	95,2	95,5 K	mst	95,2 m	(112)
(221) (300)	107,2	108,2 K	s	107,3 s	(021)
(310)	119,0	119,7	s	119,2 mst	(120)
(311)	130,8	131,4	ms	130,8 m	(121)
(222)	142,8	—	—		
(320)	154,7	155,2	s	154,4 mst	(113)
(321)	166,6	168,0	s ⁻		
(400)	190,4	190,8	s ⁺	189,2 m 190,3 s	(004) (220)
(410) (322)	202,3	203,3	s ⁺		
(411) (330)	214,2	—	—		
(331)	226,0	225,5 KR	s	225,3 ss	(123)
(420)	238,0	239,5	s ⁺		
(421)	250,0	250,0	s ⁺	250,5 m	(131)
(332)	262,0	262,2 K	ms		
(422)	285,5	285,5	s ⁻	284,6 ss	(224)
(500) (430)	297,5	299,0 K	s ⁻		
(510) (431)	309,3	309,5	s	309,3 s	(230)
(511) (333)	321,5	320,8	s ⁺	320,2 s	(015)
(520) (432)	345,0	345,5	s ⁺	344,5 m	(133)
(521)	357,0	357,2	s		
(440)	381,0	—	sss		
(522) (441)	392,5	392,6	ss		
(530) (433)	404,0	402,9 K	sss		
(531)	416,5	416,6	s		
(600) (442)	428,0	430,4	s ⁻		
(610)	440,0	—	—		
(611) (532)	452,0	—	—		
(620)	476,0	475,6	sss		
(621) (540) (443)	488,0	489,5	ss ⁺		
(541)	499,0	—	—		
(533)	511,5	510,5	sss		
(622)	523,5	523,5	ss ⁺		
(630) (542)	535,5	534,9	sss		
(631)	547,0	—	—		
(444)	571,0	—	—		
(700) (632)	583,0	581,7	sss		
(550) (710) (543)	595,0	592,0	s		
(551) (711)	606,5	605,7	s		
(640)	618,5	619,3	s		

Fortsetzung (Tabelle 1)

Index	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}} \cdot 10^3$	$\sin^2 \theta_{\text{gem.}} \cdot 10^3$	Int.gesch.	$\sin^2 \theta_{\text{gem.}} \cdot 10^3$ (Böhm)	Index (tetragonal)
(641) (720)	630,5	—	sss		
(712) (552) (683)*	642,0	641,2	s		
(722) (544)	678,5	679,2	ss		
(731) (553)	702,5	703,4	ss		
(732) (651)	738,0	737,8	ss		
(810) (740) (652)	773,5	773,8	ss		
(820) (644)	808,5	807,8	ss		
(821) (742)	821,0	820,1	ss		
(822) (660)	856,5	856	sss		
(831) (750) (743)	880,5	879,6	s		
(751) (555)	893,0	894,0	s		
(662)	904,0	904,5	s ⁻		
(900) (841)	964,0	963,6	s, d		
(744) (663)					

KR bedeutet teilweise Koinzidenz mit GeO₂-Rutilform-Reflex (110), *K* bedeutet Koinzidenz mit GeO₂- α -Quarzform-Reflexen, *ssst* (sehr stark), *st* (stark), *m* (mittel) usw.

Zum Vergleich sind die von *Böhm* für die tetragonale Tiefercristobalitform mitgeteilten Reflexe und Intensitäten angeführt. Dabei wurde etwas willkürlich für die englischen Abkürzungen *ss* (*sst*), *m* (*m*), *s* (*st*), *w* (*s*) usw. gesetzt.

* Ab hier sind nicht mehr alle möglichen Indices angeführt.

nach Auswertung in Tab. 1, $a = 7,06 \text{ \AA}$. Berücksichtigt man nur die Werte von *Lukesch* und den von diesem mitgeteilten Ausdehnungskoeffizienten, so erhält man, auf 25° C extrapoliert, $a(\text{SiO}_2) = 7,02 \text{ \AA}$.

Der Fa. Owens-Illinois danken wir für Unterstützung.