

Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgt beim Iso-stilben bis zur 12. Min. ungefähr $2\frac{1}{2}$ -mal so rasch wie beim Stilben und sinkt dann langsam bis zum Ende der Reduktion des Iso-stilbens auf das $1\frac{1}{2}$ -fache von der des Stilbens, dessen vollständige Hydrierung 4-mal mehr Zeit erfordert als die der *cis*-Verbindung (s. Abbildung 7).

IIa: 0.4274 g Iso-stilben, 0.1 g Katalysator = 0.0005 g Pd, 20 ccm Essigester (22°, 752 mm), Tension 22° = 81 mm).

Min.:	1	2	3	4	6	8	10	12	15	20	25	30	35	40
ccm:	4.6	8	11.6	14.6	20.6	26.2	31.6	36.4	42.8	51.8	57.4	60	62.2	65

Ber. 53.19 ccm, gef. 53.43 ccm H (0°, 760 mm).

IIb: 0.4189 g Stilben, 0.1 g Katalysator = 0.0005 g Pd, 20 ccm Essigester (21°, 754 mm), Tension 21° = 77 mm).

Min.:	1	2	3	4	6	8	10	12	15	20	25	30	40
ccm:	0.4	2.6	3.6	4.6	6.4	8	9.6	11.4	13.4	16.4	19.4	22.2	27.4

Min.:	50	60	75	90	120	150	180	240	270	285
ccm:	32	36.2	41.2	45.2	50.6	53.6	55.4	58.6	60.2	61

Ber. 52.13 ccm, gef. 50.45 ccm H (0°, 760 mm).

Bei diesen Versuchen tritt der Unterschied in der Geschwindigkeit der Wasserstoff-Aufnahme noch mehr hervor als bei Ia und b. Bis zur 25. Min. wird in gleichen Zeiten von der *cis*-Form 3-mal soviel Wasserstoff verbraucht wie von der *trans*-Verbindung. In der 40. Min., in der das Iso-stilben vollständig zu Dibenzyl reduziert ist, hat das Stilben kaum die Hälfte des zur vollständigen Reduktion erforderlichen Wasserstoffs addiert. Noch größer ist der Unterschied in den zur vollständigen Hydrierung erforderlichen Zeiten, die sich wie 1 : 7.1 verhalten.

Zwei weitere Parallel-Versuche IIIa u. b wurden unter sonst gleichen Bedingungen, aber mit einer noch geringeren Katalysator-Menge, je 0.0002 g Pd, ausgeführt. Das Iso-stilben nahm in 380 Min. 38.68 ccm, das Stilben in 370 Min. 19.14 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) auf, also wieder die *cis*-Form in annähernd derselben Zeit doppelt soviel Wasserstoff wie die *trans*-Form.

113. Robert Schwarz und Hermann Giese: Beiträge zur Chemie des Germaniums, III. Mitteil.: Sulfo- und Pergermanate.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 8. Februar 1930.)

I. Sulfo-germanate.

Bekanntlich hat Mendelejeff bei seiner Prognose der Eigenschaften des Eka-siliciums vorausgesagt, daß das Sulfid dieses Elementes sich in Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfo-salzen lösen würde. Von Cl. Winkler wurde dann auch in der Tat diese Fähigkeit beim Germaniumsulfid festgestellt. Die Untersuchungen des Entdeckers des Elementes, ebenso wie die aller späteren Autoren lassen keinen Zweifel an der Existenz von Sulfo-germanaten zu, ihre Darstellung ist allerdings bis zum heutigen Tage noch nicht gelungen¹⁾. Mithin sind die einzigen, bisher bekannten Sulfo-salze des

¹⁾ Gmelin, IV, 1, 227.

Germaniums die natürlich vorkommenden Schwermetallsalze, der Argirodit (nach S. L. Penfield²⁾ $\text{GeS}_2, 4\text{Ag}_2\text{S}$, der Canfieldit, $(\text{SnGe})\text{S}_2, 4\text{Ag}_2\text{S}$, der Ultrabazit, ein Blei-sulfogermanat, und der von Pufahl entdeckte Germanit, im wesentlichen ein Kupfer-Eisen-sulfogermanat.

Germaniumdisulfid löst sich in verdünnten Lösungen von Natrium- oder Kaliumsulfid zwar spielend auf, es gelingt aber nicht, aus dieser wäßrigen Lösung durch Eindunsten das gebildete Alkali-sulfogermanat zu isolieren. Es hinterbleiben vielmehr dunkel gefärbte, schmierige, offenbar stark zersetzte Rückstände. Die Darstellung krystallisierter Salze gelang nun auf folgendem Wege: Zu einer konz. Lösung von Kalium- oder Natriumsulfid wird frisch gefälltes, mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Alkohol und dann mit Äther ausgewaschenes GeS_2 in der Menge gegeben, daß das Molverhältnis $\text{GeS}_2 : \text{K}_2\text{S} = 1 : 2$ beträgt. 20 ccm dieser Lösung werden in etwa 500 ccm Aceton unter Umrühren gegossen. Auf die sogleich einsetzende Trübung erfolgt innerhalb 1 Stde. die Abscheidung eines gelben Öls, das abgetrennt und in einer Krystallisierschale über Phosphorpentoxyd in Schwefelwasserstoff-Atmosphäre stehen gelassen wird. Nach etwa 48 Stdn. setzt die Krystallisation ein, nach weiteren 24 Stdn. ist die gesamte Menge des Öls in durchsichtige, langnadelige Krystalle umgewandelt. Die Alkali-sulfogermanate entsprechen der Formel $2\text{GeS}_2, 3\text{K}_2\text{S}, 9\text{H}_2\text{O}$ bzw. $2\text{GeS}_2, 3\text{Na}_2\text{S}, 9\text{H}_2\text{O}$. Man kann sie entweder als zweikernige Komplexe der Formel $[\text{S}_3-\text{Ge}-\text{S}-\text{Ge}-\text{S}_3]\text{Me}_6$ auffassen, oder aber in einfacher Weise als Salz der Pyro-sulfogermaniumsäure bezeichnen. Die Alkali-sulfogermanate zersetzen sich an der Luft bald, indem sich zunächst die Oberfläche mit einem dünnen, gelben Überzug von Schwefel bedeckt. Im Laufe der Zeit zerfließen die sehr hygroskopischen Krystalle.

Zur Analyse wird eine Probe in 6-n. H_2SO_4 gebracht, wobei sich GeS_2 abscheidet. Dieses wird filtriert, mit H_2S -gesättigter 6-n. Schwefelsäure gewaschen, in Ammoniak gelöst, mit H_2O_2 oxydiert und als GeO_3 gewogen. Im Filtrat wird das Alkali als Sulfat bestimmt. Eine zweite Probe wird in Ammoniak gelöst, mit H_2O_2 versetzt, mit Salpetersäure angesäuert und das SO_4 -Ion mit Bariumnitrat gefällt. Der Wasser-Gehalt ergibt sich aus der Prozent-Differenz gegen 100.

Analysen-Beispiel:

I. 0.4131 g Sbst. A: 0.1187 g GeO_2 , 0.2862 g K_2SO_4 . — 0.3399 g Sbst. B: 0.6814 g BaSO_4 .

II. 0.5514 g Sbst. A: 0.1539 g GeO_2 , 0.3777 g K_2SO_4 . — 0.2305 g Sbst. B: 0.4908 g BaSO_4 .

$\text{K}_4\text{Ge}_2\text{S}_7, 9\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ge 18.98, K 30.65, S 29.25.

Gef. „ 19.95, 19.28, „ 31.09, 30.50, „ 27.53, 27.20.

I. 0.4426 g Sbst. A: 0.1404 g GeO_2 , 0.2898 g Na_2SO_4 . — 0.2787 g Sbst. B: 0.6620 g BaSO_4 .

II. 0.3750 g Sbst. A: 0.1153 g GeO_2 , 0.2420 g Na_2SO_4 . — 0.2438 g Sbst. B: 0.6000 g BaSO_4 .

$\text{Na}_4\text{Ge}_2\text{S}_7, 9\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ge 21.70, Na 20.60, S 33.50, H_2O 24.20.

Gef. „ 22.05, 21.40, „ 21.10, 20.90, „ 33.10, 33.80, „ 23.70, 23.90.

Darstellung eines Silber-sulfogermanats.

Zur Charakterisierung des soeben beschriebenen Sulfo-germanat-Ions versuchten wir, mit seiner Hilfe aus wäßriger Lösung Schwermetallsalze

²⁾ Ztschr. Krystallogr. 28, 240 [1894].

zu fällen, und wählten aus dem naheliegenden Grunde, die Beziehungen zu dem natürlich vorkommenden Mineral Argyrodit zu klären, das Silbersalz. Wir erwarteten auf Grund der Formel der Alkalisalze eine Verbindung wie $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{S}_7$, erhielten interessanterweise aber bei der Fällung, welche die Alkali-sulfo-germanat-Lösung in Silbernitrat erzeugt, ein Salz etwa von der Formel des natürlichen Argyrodits, d. h. von einer Zusammensetzung, die zwischen $\text{GeS}_2, 3\text{Ag}_2\text{S}$ und $\text{GeS}_2, 4\text{Ag}_2\text{S}$ liegt. Dem Argyrodit, für den in Tabelle I einige Analysen angegeben sind, hatte Cl. Winkler die erste, S. L. Penfield die zweite Formel zuerteilt; anscheinend entspricht das reinere Material der Penfieldschen Formel. Es zeigt sich nämlich, daß

Tabelle I.

%	Berechnet für		Natürliche Argyrodite nach		Synthet. Silber-sulfo-germanate, gefällt mit		
	$\text{GeS}_2, 3\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{GeS}_2, 4\text{Ag}_2\text{S}$	Cl. Winkler ³⁾	S. Penfield ⁴⁾	$\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7$	Auflg. von GeS_2 in Na_2S I	II
Ag	73.56	76.52	74.72	76.05	73.30	76.95	77.11
Ge	8.23	6.42	6.93	6.55	7.25	6.50	6.32
S	18.21	17.06	17.13	17.04	19.20	16.88	17.26
					Farbe: braun- schwarz		Farbe: tief- schwarz

auch auf synthetischem Wege ein Silbersalz, das genau auf die Formel $\text{GeS}_2, 4\text{Ag}_2\text{S}$ stimmt, erhalten werden kann, wenn das Alkali-sulfo-germanat in völlig unzersetztem Zustande verwendet wird. Zu diesem Zwecke ist es vorteilhaft, das Alkalisalz nicht aus der Lösung zu isolieren, sondern direkt mit einer Auflösung von GeS_2 in Natriumsulfid-Lösung zu arbeiten. In Tabelle I finden sich die Daten für die natürlichen Argyrodite, sowie für die von uns nach den zwei Verfahren erhaltenen Silbersalze. Die merkwürdige Tatsache, daß das Silbersalz in seiner Formel nicht mit den Alkalisalzen übereinstimmt, zeigt, daß das Sulfo-germanat-Ion $[\text{Ge}_2\text{S}_7]^{4-}$ in wäßriger Lösung sich in einem Gleichgewicht mit dem Ion GeS_6^{4-} befinden muß, etwa nach der Gleichung $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7 + 5\text{Na}_2\text{S} = 2\text{Na}_8\text{GeS}_6$. Die Orthosäure erleidet also eine Kondensation zur Isopolysäure in ähnlicher Weise, wie dies des öfteren bei Sauerstoffsäuren, z. B. bei Chromsäure oder Kieselsäure, zu beobachten ist.

2. Per-germanate.

Die Elemente der 4. Nebengruppe sind in besonders augenfälligem Maße befähigt, bei Umsetzung mit Wasserstoffsuperoxyd recht beständige Per-oxysäuren bzw. -salze zu geben⁵⁾. Bei den Elementen der 4. Hauptgruppe sind derartige Verbindungen zum Teil zwar auch bekannt, sie sind aber bedeutend unbeständiger und zum Teil, wie etwa die Per-carbonate, glatt nur

³⁾ C. Winkler, Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 188 [1886].

⁴⁾ S. L. Penfield, Am. Journ. **46**, 112 [1893].

⁵⁾ R. Schwarz u. H. Giese, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **176**, 209 [1928].

auf elektrochemischem Wege zu erhalten. Beim Silicium ist von S. Komarowsky und A. H. Erdenbrecher⁶⁾ beobachtet worden, daß Wasserstoffsperoxyd aus Alkalisilicat-Lösungen Niederschläge ausfällt, die peroxydisch gebundenen Sauerstoff enthalten, ohne daß anscheinend infolge der hohen Instabilität dieser Körper eine definierte Verbindung formuliert werden konnte. Eigene Versuche zeigten, daß bei der Umsetzung von Kaliummetasilicat mit 30-proz. Hydroperoxyd und nachträglichem Fällen mit Alkohol oder Aceton eine zunächst ölige Abscheidung erfolgt, die beim Verreiben allmählich in einen gelartigen Niederschlag der Zusammensetzung $1 K_2O : 1.16 SiO_2 : 0.81 O_{akt}$ übergeht. Offenbar handelt es sich hierbei um ein durch mitgerissenes SiO_2 verunreinigtes und bereits ein wenig zersetztes Kaliumpersilicat der Formel K_2SiO_4 . Was das Zinn betrifft, so hat S. Tanatar⁷⁾ ein Perstannat der Formel $KSnO_4 \cdot 2H_2O$ beschrieben. Dieses entsteht ähnlich wie das Per-silicat durch Reaktion zwischen Kaliummetastannat und Hydroperoxyd. Eine Nachprüfung ergab, daß der auf diese Weise entstehende Niederschlag nicht der von Tanatar angegebenen Zusammensetzung, sondern vielmehr der Formel $Na_2Sn_2O_7 \cdot 3H_2O$ entspricht⁸⁾.

Beim Germanium gelingt die Darstellung definierter Per-Salze ohne besondere Schwierigkeit. Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Kaliummetagermanat (aus dem Schmelzfluß erhalten) bei 0° mit 30-proz. Hydroperoxyd, so fällt langsam innerhalb 2 Stdn. ein weißer, feinkristalliner Niederschlag aus. Aus verdünnteren Lösungen erscheint derselbe erst nach einigen Tagen, besteht dann aber sogleich aus großen, gut ausgebildeten



Blättchen. Die Krystalle werden mit Alkohol bis zum Verschwinden der Hydroperoxyd-Reaktion, anschließend mit Äther gewaschen und bei 0° im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $K_2Ge_2O_7 \cdot 4H_2O$. Es liegt also ein Salz der Peroxy-digermaniumsäure vor. Ihre Konstitution dürfte der Formel I entsprechen.

Geht man von Natriummetagermanat aus, so vollzieht sich die Umsetzung analog. Es entsteht das $Na_2Ge_2O_7 \cdot 4H_2O$ allerdings nicht in gleich guter krystallisierter Form. Ferner ist zu beobachten, daß im Filtrat der Natriumpergermanat-Fällung durch Zufügen reichlicher Mengen von Alkohol erneut ein Niederschlag erhalten werden kann. Dessen Zusammensetzung weicht von der ersten Fällung ab, er entspricht der Formel $Na_2GeO_5 \cdot 4H_2O$. Die Entstehung dieses zweiten Salzes, des Natriumperoxy-metagermanats, ist darauf zurückzuführen, daß das ursprünglich verwendete Metagermanat in wäßriger Lösung eine Hydrolyse im Sinne der Gleichung: $2Na_2GeO_3 + H_2O = Na_2Ge_2O_7 + 2NaOH$ erleidet. Beim Kaliumsals ist eine nachträgliche Fällung mit Alkohol nicht mehr zu erreichen. Hier fällt das gesamte Germanium sogleich in Form des schwer löslichen Perdigermanates aus. Das Natriumpermetagermanat entspricht der Per-germaniumsäure (II). Die Alkali-pergermanate sind bei Temperaturen unter 0° lange

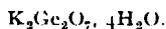
⁶⁾ S. Komarowsky, Chem.-Ztg. 1914, 121; A. H. Erdenbrecher, Chem.-Ztg. 1924, 310.

⁷⁾ S. Tanatar, B. 88, 1185 [1905].

⁸⁾ S. Tanatar gibt an, daß sich $KSnO_4$ bei längerem Trocknen in $K_2Sn_2O_7 \cdot 3H_2O$ umwandelt. Offenbar haftete seinem ersten Produkt noch H_2O_2 an.

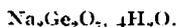
Zeit beständig. Bei Raum-Temperatur zersetzten sie sich allmählich. Dies ist in charakteristischer Weise daran zu erkennen, daß beim Eintragen älterer Präparate in Wasser oder verd. Schwefelsäure sogleich eine lebhaftere Sauerstoff-Entwicklung einsetzt. Nur ein Teil des ursprünglich vorhandenen aktiven Sauerstoffs ist dann in der Lösung als Hydroperoxyd mit Permanganat faßbar. Der dem zersetzten Anteil entsprechende molekulare Sauerstoff wird offenbar durch Absorption zurückgehalten und erst bei der Auflösung im wäßrigen Medium in Freiheit gesetzt.

Zur Analyse der Alkali-pergermanate löst man eine Probe in wenig Wasser und titriert mit $n/_{10}$ -Schwefelsäure unter Zusatz von Methylorange den Alkaligehalt (a). Darauf wird die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und der Peroxyd-Sauerstoff als Hydroperoxyd mit $n/_{10}$ -Permanganat titriert (b). Aus der nun 6-n. schwefelsauer gemachten Lösung wird das Germanium mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt und als Dioxid zur Wägung gebracht (c). Der Wasser-Gehalt ergibt sich aus der Prozent-Differenz gegen 100 (d).



1) 0.2246 g Sbst.: a) 11.10 ccm $n/_{10}$ - H_2SO_4 . --- b) 22.73 ccm $n/_{10}$ - KMnO_4 . --- c) 0.1143 g GeO_2 .

2) 0.2267 g Sbst.: a) 11.20 ccm $n/_{10}$ - H_2SO_4 . --- b) 23.77 ccm $n/_{10}$ - KMnO_4 . --- c) 0.3210 g Sbst.: c) 0.1663 g GeO_2 .



1) 0.2684 g Sbst.: a) 14.67 ccm $n/_{10}$ - H_2SO_4 . --- b) 29.84 ccm $n/_{10}$ - KMnO_4 . --- c) 0.1482 g GeO_2 .

2) 0.1589 g Sbst.: a) 8.64 ccm $n/_{10}$ - H_2SO_4 . --- b) 18.68 ccm $n/_{10}$ - KMnO_4 . --- c) 0.0849 g GeO_2 .



1) 0.2084 g Sbst.: a) 16.60 ccm $n/_{10}$ - H_2SO_4 . --- b) 32.52 ccm $n/_{10}$ - KMnO_4 . --- c) 0.0855 g GeO_2 .

2) 0.2144 g Sbst.: a) 15.73 ccm $n/_{10}$ - H_2SO_4 . --- b) 32.58 ccm $n/_{10}$ - KMnO_4 . --- c) 0.0837 g GeO_2 .

$\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_7, 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. GeO_2 51.22, K_2O 23.10, O_{akt} 7.85, H_2O 17.65.
Gef. „ 50.95, 51.78, „ 23.32, 23.30, „ 8.19, 8.36, „ 17.54, 17.56.

$\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_7, 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. GeO_2 55.74, Na_2O 16.52, O_{akt} 8.54, H_2O 19.20.
Gef. „ 55.14, 53.50, „ 16.91, 16.90, „ 8.90, 9.40, „ 19.05, 20.20

$\text{Na}_2\text{GeO}_5, 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. GeO_2 38.65, Na_2O 23.00, O_{akt} 11.85, H_2O 26.60.
Gef. „ 41.04, 39.00, „ 24.64, 22.67, „ 12.50, 12.17, „ 21.82, 26.16

Beim Blei gelingt die Darstellung von den Per-germanaten und Perstannaten entsprechenden Verbindungen nicht. Versetzt man eine Kaliumplumbat-Lösung mit Hydroperoxyd, so setzt stürmische Sauerstoff-Entwicklung ein, es wirkt also hier das vierwertige Blei stark dehydrierend auf das Hydroperoxyd.

Die beschriebenen Verbindungen zeigen, daß das Germanium in höherem Maße als die übrigen Elemente seiner Gruppe zur Bildung gut definierter Peroxysalze befähigt ist. In dieser Hinsicht schließt es sich also mehr an die Elemente der 4. Nebengruppe an. Bei diesen treten allerdings zum Unterschied vom Germanium die Persalze als Derivate der Orthosäuren in Erscheinung, nämlich als K_4TiO_8 und K_4ZrO_8 .