

**114. Robert Schwarz und Michael Lewinsohn:**  
**Beiträge zur Chemie des Germaniums, IV. Mitteil.: Über die**  
**Systeme  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$ - $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{K}_2\text{GeO}_3$ - $\text{GeO}_2$ .**

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

**I. Das System  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  -  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .**

Die Untersuchung der Schmelzdiagramme  $\text{Li}_2\text{O}$ - bzw.  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{GeO}_2$ , über die kürzlich berichtet wurde<sup>1)</sup>, hat gezeigt, daß man aus dem Schmelzfluß reine und gut krystallisierende Alkalisalze der Meta-germaniumsäure erhalten kann. Wenn auch die Krystallform dieser Germanate ebenso wenig wie die der entsprechenden Silicate vollkommen eindeutig bestimmt werden konnte (höchstwahrscheinlich gehören sie dem monoklinen System an), so ist doch, da alle Bedingungen für das Zustandekommen isomorpher Beziehungen erfüllt sind, insbesondere die Atomvolumina von Ge und Si sehr nahe beieinander liegen, zu erwarten, daß Meta-germanate und Meta-silicate isomorph und zur Bildung von Mischkrystallen befähigt sein würden.

Um diese Voraussage in allen Einzelheiten experimentell zu bestätigen, haben wir das Schmelzdiagramm  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$ - $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  aufgenommen, eine Arbeit die dank der vorzüglichen Krystallisations-Fähigkeit beider Komponenten mit Hilfe der thermischen Analyse ohne Schwierigkeit durchzuführen war.

Das in Tabelle I und Fig. 1 niedergelegte Ergebnis zeigt, daß in dem System in der Tat vollständige Mischbarkeit im krystallisierten Zustande herrscht.

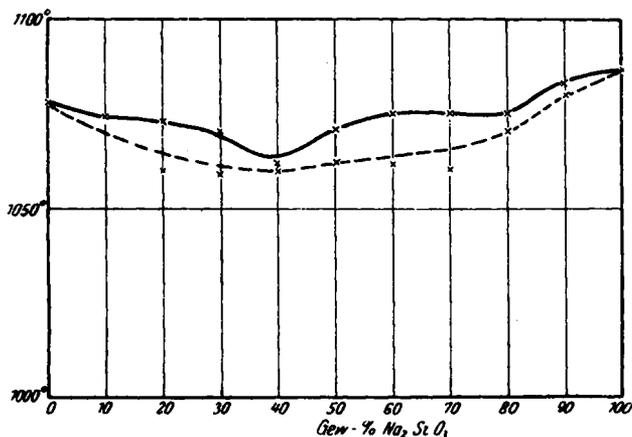


Fig. 1.

Wir haben eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen zwischen  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  (Schmp.  $1078^{\circ}$ ) und  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Schmp.  $1087^{\circ}$ ), deren Schmelzpunkte sämtlich nur wenig von denen der reinen Salze abweichen. Soweit es sich bei der Unsicherheit, die der Bestimmung der Solidus-Kurve anhaftet, feststellen läßt, trifft l- und s-Kurve in einem Punkte zusammen, der mit 57.7%

<sup>1)</sup> R. Schwarz, B. 62, 2477 [1929].

$\text{Na}_2\text{GeO}_3$  gerade der molaren Zusammensetzung  $1 \text{ Na}_2\text{GeO}_3 : 1 \text{ Na}_2\text{SiO}_3$  entspricht.

## 2. Das System $\text{K}_2\text{GeO}_3 - \text{GeO}_2$ .

Da in den Systemen  $\text{Li}_2\text{O} - \text{GeO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O} - \text{GeO}_2$  die germaniumreichen Schmelzen auch bei langsamster Abkühlungs-Geschwindigkeit glasig erstarren und somit eine Untersuchung desjenigen Teils der Diagramme unmöglich machen, in dem etwa bestehende Poly-germanate in Erscheinung treten könnten, mußte die Frage nach der Existenz solcher Verbindungen zunächst offen gelassen werden. Von der Überlegung ausgehend, daß infolge des höheren Atomgewichts des Kaliums diejenigen Schmelzen, welche einem Di-, Tri- und Tetra-germanat entsprechen, relativ ärmer an  $\text{GeO}_2$  sind als es beim Lithium oder Natrium der Fall ist, gingen wir an die Bearbeitung des Systems  $\text{K}_2\text{O} - \text{GeO}_2$ . Die Befürchtung, daß die Kalium-germanat-Schmelzen ähnlich wie die entsprechenden Kalium-silicate zu glasiger Erstarrung neigen, bestätigte sich glücklicherweise nicht. Lediglich in einem eng begrenzten Gebiete, nämlich dem beim Di-germanat liegenden, zeigte sich mangelhafte Krystallisations-Fähigkeit. In dem darüber hinaus liegenden Teile besaßen die Schmelzen, trotz ihres großen Reichtums an  $\text{GeO}_2$ , ein ausgezeichnetes Krystallisiervermögen, so daß die Durchführung der thermischen Analyse bis zu 85%  $\text{GeO}_2$  gelang. Das reine

Germaniumdioxid, dessen Schmelzpunkt bereits von Dennis<sup>2)</sup> zu  $1107^\circ$  bestimmt worden war, schmilzt nach unseren eigenen Beobachtungen bei  $1126^\circ$ . Ähnlich wie beim Siliciumdioxid, begegnet auch hier die exakte Bestimmung des Schmelzpunktes großer Schwierigkeit, da das Oxyd ausgesprochen zur Glasbildung neigt.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Tabelle 2 zusammengestellt und in Figur 2 graphisch wiedergegeben. Aus dem Schmelzdiagramm.

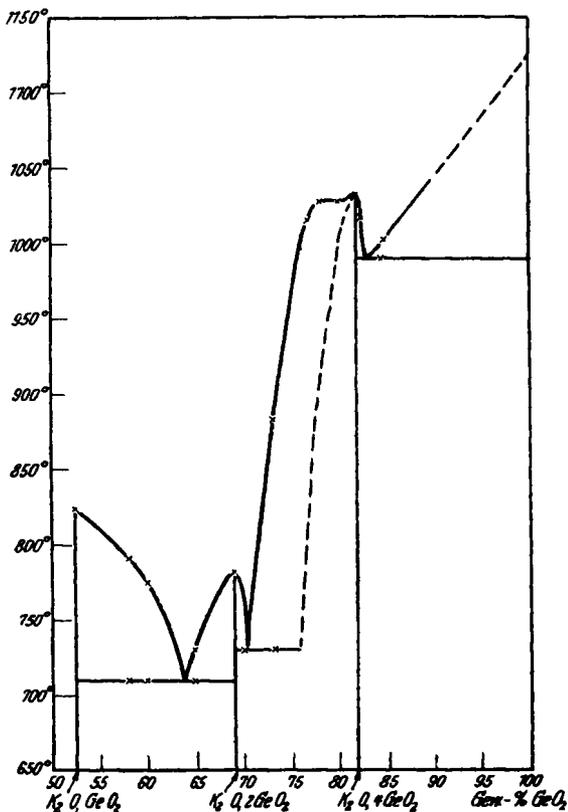


Fig. 2.

<sup>2)</sup> Dennis u. Laubengayer, Journ. physical Chem. 30, 1510 [1926].

ist zu ersehen, daß ein Kalium-metagermanat (Schmp.  $823^{\circ}$ ), ein Di-germanat (Schmp.  $783^{\circ}$ ), ein Tetra-germanat (Schmp.  $1033^{\circ}$ ) existiert. Was die eutektischen Horizontalen anbetrifft, so sind diese eindeutig festzulegen zwischen den Punkten  $K_2GeO_3$  und  $K_2Ge_2O_5$ , sowie zwischen  $K_2Ge_4O_9$  und  $GeO_2$ . Eine gewisse Unsicherheit haftet infolge des schon erwähnten schlechten Krystallisations-Vermögens in diesem Gebiete dem Eutektikum zwischen Di- und Tetra-germanat an. Mit Sicherheit kann gesagt werden, daß sich in dem Punkte, welcher einem Tri-germanat entsprechen würde, kein Maximum ausbildet. Vielmehr nehmen wir an Hand des Fehlens irgendwelcher Sekundäreffekte im rechten Teile des Gebietes an, daß das Tetra-germanat zur Bildung von Mischkrystallen mit Di-germanat befähigt ist. Die genaue Grenze der Mischbarkeit kann man an Hand der thermischen Daten nicht festlegen; sie dürfte etwa bei dem Punkt 76%  $GeO_2$  liegen. Augenfällig ist, daß in dem in Rede stehenden Gebiete besonders gut ausgebildete, langnadelige Krystalle von hohem Lichtbrechungsvermögen in Erscheinung treten. Bei einem Vergleich des vorliegenden Systems mit dem System  $K_2O-SiO_2$ , das von G. W. Morey und N. L. Bowen<sup>3)</sup> bearbeitet wurde, zeigt sich insofern Übereinstimmung, als beide Säuren sowohl Meta- wie Di-salze zu bilden vermögen. In Abweichung vom Silicium ist jedoch das Germanium weiterhin noch imstande, ein Kaliumsalz der hypothetischen Germaniumsäure  $H_2Ge_4O_9$  zu bilden.

Um eine Bestätigung der thermischen Daten zu gewinnen, wurde von einer Anzahl von Schmelzen die Dichte bestimmt. Ihre Messung erfolgte nach der pyknometrischen Methode unter Verwendung von Nitro-benzol. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß der Verlauf der Dichte-Werte sich dem Gang der Schmelzkurve anpaßt, indem in allen Punkten, wo dort Maxima zu Tage treten, auch hier eine Erhöhung zu beobachten ist.

Die Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen über das Germanium gestatten bereits einige erweiterte Aussagen über die Charakteristik dieses Elementes zu machen: Die Verbindungen, welche sich vom Germaniumdioxid ableiten, die Alkali-germanate, zeigen in allen ihren Eigenschaften eine große Übereinstimmung mit den entsprechenden Silicium-Verbindungen. Ihre Schmelzpunkte liegen durchweg tiefer als die der entsprechenden Silicate. Bei denjenigen Verbindungen, bei denen Sauerstoff durch die NH-Gruppe ersetzt ist, treten ebenfalls die verwandtschaftlichen Beziehungen zum Silicium noch deutlich in Erscheinung, allerdings sind sie weniger beständig. Besonders auffällig ist in dieser Hinsicht das Germanium-nitrid  $Ge_3N_4$ , da es schon bei mäßigen Temperaturen in die Komponenten dissoziiert. Bei Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel verschwinden die verwandtschaftlichen Beziehungen zum Silicium. An ihre Stelle treten Analogien zum Zinn. Die Brücke wird hier durch die Sulfo-germanate geschlagen, welche sowohl in Form der Alkali- wie der Schwermetallsalze das Germanium in die geschlossene Familie der Sulfo-salz-Bildner einreihen.

### Beschreibung der Versuche.

Für die Darstellung der Mischkrystalle wurden  $Na_2GeO_3$  und  $Na_2SiO_3$  für sich durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen von

<sup>3)</sup> G. W. Morey u. N. L. Bowen, Journ. physical Chem. 28, 1176 [1924].

GeO<sub>2</sub> bzw. SiO<sub>2</sub> mit reinstem Natriumcarbonat hergestellt und ihre Reinheit durch Analyse sichergestellt. Zur Aufnahme der thermischen Effekte wurden etwa 5–6 g des Gemisches in einen senkrecht stehenden Platin-Widerstandsofen zusammenschmolzen. Die Aufnahme der Abkühlungs- bzw. Erhitzungskurven erfolgte mit Hilfe eines Differential-Thermo-elementes, dessen zweite Lötstelle sich in Magnesia befand. Die Temperatur-Messung geschah durch ein geeichtes, ungeschützt in die Schmelze eingeführtes, zweites Platin-Rhodium-Thermo-element, dessen freie Enden auf 0° gehalten wurden. Die Eichung desselben erfolgte mit Hilfe der in der ersten Abhandlung (l. c.) angegebenen Bezugssubstanzen. Da die Schmelzen sehr stark zur Unterkühlung neigten, wurde bei Aufnahme von Abkühlungskurven geimpft und hierdurch eine Unterkühlung fast vollständig vermieden. Die auf der Liquidus-Kurve angegebenen Temperaturen gelten mit einer Genauigkeit von etwa ± 2°. Dasselbe gilt für die Schmelzen des Systems K<sub>2</sub>O–GeO<sub>2</sub> mit

Tabelle 1: System Na<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

Zusammensetzung Gewichtsprozent Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Liquidus- Kurve in °	Solidus- Kurve in ° (unsicher)
0	1078	—
10	1074	1059
20	1073	1060
30	1070	1059
40	1062	1060
50	1071	1062
60	1075	1062
70	1075	1060
80	1075	1070
90	1083	1080
100	1087	—

Tabelle 2: System K<sub>2</sub>O–GeO<sub>2</sub>.

Zusammensetzung		Prim. Effekt	Sek. Effekt	Bemerkungen
in Molen	in % GeO <sub>2</sub>			
1K <sub>2</sub> O:1GeO <sub>2</sub>	52.6	823	—	Gute Krystallisation.
	58.1	787	708	
	59.7	776	710	
0.5:1	64.9	729	710	Neigung zur glasigen Erstarrung
	68.9	783	—	
	70.0	—	731	
	73.5	882	736	
0.33:1	76.4	996	—	Gebiet vorzüglicher Krystallisation
	77.0	1017	—	
	78.0	1027	—	
0.25:1	80.0	1027	—	
	81.6	1033	—	
	82.1	1018	965	
	84.6	977	966	
	90.0	glasig	—	
100.0	1126	—	Neigung zur Glasbildung.	

Tabelle 3: Dichten einiger Kaliumgermanat-Schmelzen.

Zusammensetzung		$d_4^{20}$ unter Nitro-benzol	T in °
in Molen	in % GeO <sub>2</sub>		
1 K <sub>2</sub> O:1 GeO <sub>2</sub> . . . . .	52.6	3.40	21.5
	64.0	3.28 (unsicher)	21.5
0.5:1 . . . . .	68.9	4.31	21.5
	77.0	3.99	21.5
0.25:1 . . . . .	81.6	4.12	21.5
	84.6	3.86	21.5
	100.0	3.64 (nach Dennis 4)	20.0

Ausnahme des oben erwähnten Gebietes mangelhafter Krystallisationsfähigkeit und des reinen Germaniumdioxys. Das Ausgangsmaterial für die Untersuchungen des zweiten Systems bestand aus reinstem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Merck p. a.) und GeO<sub>2</sub>, welches durch Hydrolyse von mehrfach destilliertem Germaniumtetrachlorid und scharfem Glühen des hydratischen Produktes erhalten wurde. Auch hier wurde die Zusammensetzung der meisten Schmelzen nach Aufnahme der thermischen Effekte analytisch kontrolliert. Um an Material zu sparen, gingen wir bei den einzelnen Schmelzen bis auf etwa 3 g Gewicht des fertigen Schmelzproduktes herunter und benutzten einen entsprechend dimensionierten Platintiegel.

Der Otavi-Minen- und Eisenbahn-Gesellschaft, Berlin, sind wir für die Überlassung von Germanit zu großem Danke verpflichtet.

### 115. L. Zechmeister und L. v. Cholnoky: Lycopin aus *Solanum dulcamara*.

Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 31. Januar 1930.)

Nachdem jüngst die Isolierung von Lycopin aus der *Tamus-communis*-Frucht beschrieben wurde<sup>2)</sup>, wollen wir im folgenden einen weiteren Fall mitteilen, in welchem ein mit dem Tomaten-Pigment identischer Beeren-Farbstoff in präparativem Maßstab gewonnen werden kann.

Die schön dunkelrote Frucht des *Solanum dulcamara* („Bittersüßer Nachtschatten“, Solanaceae) gehört zu den zahlreichen Objekten, über deren Pigment botanische bzw. mikro-chemische und capillar-analytische Beobachtungen vorliegen, während die Reindarstellung und Analyse des Farbstoffs noch aussteht. J. L. W. Thudichum<sup>3)</sup> zählt das Pigment zu den „Luteinen“, F. A. Hartsen<sup>4)</sup> erhielt Krystalle, die er mit denjenigen aus *Tamus* für identisch hält, was auch nach unseren Versuchen zutrifft. Weitere mikro-chemische Angaben stammen von A. W. F. Schimper<sup>5)</sup>, M. Courchet<sup>6)</sup> und T. Tammes<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Vorgelegt in der Sitzung der III. Kl. d. Ungar. Akademie d. Wiss. am 16. Dez. 1929.      <sup>2)</sup> B. 63, 422 [1930].      <sup>3)</sup> Proceed. Roy. Soc. 17, 253 [1869].

<sup>4)</sup> C. 4, 205 [1873]; Compt. rend. Acad. Sciences 76, 385 [1873].

<sup>5)</sup> Jahrb. wiss. Bot. 16, 1 [1885].

<sup>6)</sup> Ann. Sciences nat. bot. [7] 7, 263 [1888]. — Die ältere Literatur zitiert nach L. S. Palmer, Carotinoids and related pigments. New York [1922].

<sup>7)</sup> Flora 87, 205 [1900].