

Salzsäure in die Methanol-Lösung und Kochen des entstandenen Chlorids mit Natriummethylat<sup>10)</sup>, 3. ebenfalls in Form der Ester durch mehrstündiges Kochen des Lactons mit alkohol. oder methylalkohol. Schwefelsäure. Das letzte Verfahren ist am günstigsten. Die Ester werden durch stundenlanges Kochen mit alkohol. Lauge nur unvollständig, durch 5 Min. langes Sieden mit benzylalkohol. Kalilauge vollständig verseift. Alle auf diese Weise erhaltenen Präparate hatten denselben Schmelzpunkt. Auch die Titrationen mit Alkali und mit Brom bewiesen ihre Übereinstimmug.

Methylester: Sdp.<sub>16</sub> 94—95°,  $d_{16}^{20}$  0.9450.

Äthylester: Sdp.<sub>14</sub> 102—105°,  $d_{16}^{20}$  0.9467:

### 375. Robert Schwarz und Hermann Giese: Beiträge zur Chemie des Germaniums, V. Mittel.: Komplexverbindungen des Germaniums.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. August 1930.)

Eine charakteristische Eigenschaft des Siliciums ist bekanntlich seine Fähigkeit, mit Molybdän- oder Wolframsäure Heteropolysäuren vom Typus  $[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_8$  zu bilden. Bei den verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen Silicium und Germanium, besonders auch unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Atomvolumen des Germaniums (13.6) dem des Siliciums (11.4) recht nahe kommt, ist zu erwarten, daß beim Germanium eine entsprechende Fähigkeit, als Zentralatom analog gebauter Komplexverbindungen aufzutreten, vorhanden ist.

Diese Annahme hat sich bestätigt; es gelang uns, sowohl die 12-Molybdän- wie auch die 12-Wolfram-germaniumsäure darzustellen. Ihre Zusammensetzung entspricht den Formeln  $\text{H}_8[\text{Ge}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ , 28  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_8[\text{Ge}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ , 28  $\text{H}_2\text{O}$ . Beide Verbindungen krystallisieren in gut ausgebildeten Oktaedern. Sie lassen sich mit Hilfe ihrer Guanidinsalze als achtbasische Säuren definieren. Die Farbe der Wolframverbindung ist weiß, die der Molybdänverbindung grüngelb. Beide Säuren sind in Wasser sehr leicht löslich, die Krystalle verwittern an der Luft außerordentlich schnell.

Da nach Copaux<sup>1)</sup>, sowie Rosenheim und Jaenicke<sup>2)</sup> die Silico-wolframsäure in zwei isomeren Formen existiert — nach P. Pfeiffer<sup>3)</sup> handelt es sich hier unter Zugrundelegung der Formel  $[\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{O}'' \\ \text{O}' \end{smallmatrix} (\text{WO}_3)_{12}]\text{H}_8$  um Stereoisomerie — versuchten wir, auch die 12-Wolfram-germaniumsäure in zwei Isomeren zu erhalten. Bei der Siliciumverbindung gelingt die Trennung auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Kaliumsalze: es erscheint zuerst ein hexagonales, dann ein rhombisches Salz, aus denen man durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschüteln mit Äther die beiden isomeren Säuren, die eine in kubischen Oktaedern, die andere in triklinen Prismen krystallisierend, erhalten kann. Wenn man in analoger Weise die aus essigsaurer Lösung erhaltene freie Wolfram-germaniumsäure mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat versetzt und

<sup>10)</sup> vergl. Wallach, A. 300, 306.

<sup>1)</sup> Copaux, Bull. Soc. chim. France 3, 101.

<sup>2)</sup> Rosenheim u. Jännecke, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 101, 235 [1918].

<sup>3)</sup> Pfeiffer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 105, 26 [1919].

eindunstet, so erscheinen zuerst feine Krystalle, später scheidet sich ein farbloses Öl aus, das schließlich erstarrt, ohne deutlich krystallin zu werden, so daß eine Charakterisierung der beiden Fraktionen nicht durchführbar ist. Werden sie getrennt mit Schwefelsäure versetzt und die freien Säuren durch Ausäthern dargestellt, so erhält man in beiden Fällen die gleichen Krystalle, nämlich die der Silico-wolframsäure isomorphen Oktaeder. Es scheint demnach, als wenn zwar die Germanium-wolframsäure in Form ihrer Salze in zwei Formen existiert, die freie Säure aber nur in einer Form, da das vielleicht intermediär auftretende Isomere sich sogleich in die stabilere Form umlagert.

Auf das Verhalten der Silicium-molybdänsäure gegenüber alkalischer Stannit-Lösung haben kürzlich F. Oberhauser und J. Schormüller<sup>4)</sup> eine neue empfindliche Farbreaktion auf Kieselsäure gegründet. Das im Komplex befindliche Molybdän wird hierbei zu einer blauen niederen Oxydationsstufe reduziert. Wie zu erwarten war, verhält sich die Germanium-molybdänsäure völlig gleichartig. Man kann also — die Abwesenheit von Kieselsäure vorausgesetzt — auf Germanium so prüfen, daß man die Alkaligermanat-Lösung mit überschüssiger Ammoniummolybdat-Lösung versetzt, schwach ansäuert und darauf eine stark alkalische Stannit-Lösung zugibt. Selbst Spuren von Germanium ergeben noch eine deutliche Blaufärbung.

Die neuen Komplexverbindungen des Germaniums stellten uns vor die Aufgabe, quantitativ-analytische Trennungsmethoden für Germanium und Molybdän bzw. Wolfram ausfindig zu machen. Da alle drei Elemente Sulfosalz-Bildner sind, kommt eine Trennung über die Sulfide nicht in Frage; da ferner sowohl Germanium wie Molybdän im Chlorwasserstoff-Strom flüchtige Chloride bilden, schied diese Reaktion hier zwar aus, konnte aber für die Trennung Germanium-Wolfram nutzbar gemacht werden. Es zeigte sich, daß die Destillation des Germaniums im Chlorwasserstoff-Strom bei Anwesenheit der komplexen Säure nur dann quantitativ verläuft, wenn man aus 70-proz. Schwefelsäure destilliert. Es konnte dann das Germanium im Destillat restlos als Sulfid erfaßt werden. Für die Trennung vom Molybdän erwies sich als einzig gangbare Methode, die Komplexverbindung durch Erhitzen auf 500° in die reinen Oxyde zu zersetzen, darauf im Sauerstoff-Strom bei 1000° das Molybdän als MoO<sub>3</sub> zu verflüchtigen und das zurückbleibende GeO<sub>2</sub> zu wägen.

In komplexchemischer Hinsicht unterscheiden sich Silicium und Zinn unter anderem auch betreffs ihrer Fähigkeit zur Bildung von Halogenosäuren. Während das erstere lediglich eine Fluorosäure zu bilden vermag, existieren beim Zinn auch die Chloro- und Bromosäuren [SnCl<sub>6</sub>]H<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O<sup>5)</sup> und [SnBr<sub>6</sub>]H<sub>2</sub>, 7H<sub>2</sub>O<sup>6)</sup>. Das Siliciumtetrachlorid ist nicht im Stande, Chlorwasserstoff zu einer Chlorosäure zu addieren<sup>7)</sup>. Es war also von Interesse, zu untersuchen, welchem der homologen Elemente das Germanium sich in dieser Hinsicht anschließen würde,

Um über die Existenz einer Chloro-germaniumsäure zu entscheiden, wurde das System GeCl<sub>4</sub>—HCl tensimetrisch bearbeitet. Es ergab sich, daß die Verhältnisse hier ähnlich wie beim Silicium liegen: Weder wasser-freies, noch wasser-haltiges GeCl<sub>4</sub> ist befähigt, Chlorwasserstoffsäure anzulagern. Die

<sup>4)</sup> Oberhauser u. Schormüller, Ztschr. anorgan. allem. Chem. **178**, 381 [1929].

<sup>5)</sup> R. Engel, Compt. rend. Acad. Sciences **103**, 213 [1886].

<sup>6)</sup> K. Seubert, B. **20**, 794 [1887].

<sup>7)</sup> R. Schwarz u. G. Meyer, Ztschr. anorgan. allem. Chem. **166**, 190 [1927].

bei  $-72^{\circ}$  aufgenommene Isotherme zeigt lediglich, daß eine gewisse Löslichkeit des Gases im Tetrachlorid vorhanden ist. Als einzige Halogeno-säure existiert also beim Germanium die schon von Cl. Winkler<sup>8)</sup> dargestellte Fluorverbindung  $H_2[GeF_6]$ .

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung der 12-Molybdän-germaniumsäure,  $H_8[Ge(Mo_2O_7)_6]$ ,  $28H_2O$ : 1 Mol  $Na_2GeO_3$  (aus dem Schmelzfluß erhalten) wird mit 12 Mol käuflichem Ammoniummolybdat in heißen Lösungen zusammengegeben. Während sich die Lösung schwach gelb färbt, fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich beim Kochen vermehrt. Nach dem Abkühlen gibt man Lösung samt Niederschlag in einen Scheidetrichter, säuert mit 60-proz. Schwefelsäure an und schüttelt die nun intensiv gelb gefärbte Lösung mit Äther aus. Das Ätherat der freien Säure versetzt man in einer Krystallisierschale mit wenig Wasser und dunstet ein. Es erscheinen grüngelbe Oktaeder, die sehr leicht in Wasser löslich sind und bei  $40^{\circ}$  unter Entfärbung im Krystallwasser schmelzen.

1.0024, 0.7065 g Subst. erlitten beim Erhitzen auf  $500^{\circ}$  einen Gewichtsverlust von 0.2225, 0.1586 g = 22.2, 22.45 %  $H_2O$ ; Rückstand nach dem Glühen bei  $1000^{\circ}$  = 0.0443, 0.0303 g = 4.41, 4.29 %  $GeO_2$ ; Glühverlust hierbei = 0.7356, 0.5176 g = 73.45, 73.60 %  $MoO_3$ .

Ber. $GeO_2$	4.34,	$MoO_3$	71.80,	$H_2O$	23.84.
Gef. „	4.41, 4.29,	„	73.45, 73.60,	„	22.20, 22.45.

Darstellung der 12-Wolfram-germaniumsäure,  $H_8[Ge(W_2O_7)_6]$ ,  $28H_2O$ : Eine gewogene Menge  $GeO_2$  wird mit Natriumcarbonat bei etwa  $100^{\circ}$  zusammengeschmolzen; die Schmelze wird in wenig Wasser gelöst und aus der Lösung durch Neutralisation mit starker Salpetersäure  $GeO_2$ -Gel ausgeschieden. Lösung und Niederschlag werden zu einer Lösung von neutralisiertem Natriumwolframat gegeben, deren Gehalt an  $WO_3$  zuvor bestimmt wurde. Das Verhältnis von  $GeO_2$  :  $WO_3$  soll etwa 1:1 betragen. Das Gemisch wird auf dem Wasserbad erwärmt, bis beim Versetzen einer Probe mit konz. Salzsäure kein  $WO_3$  mehr ausfällt. Nun wird das ungelöste  $GeO_2$  abfiltriert, die Lösung in einem Scheidetrichter mit 60-proz. Schwefelsäure versetzt und mit Äther geschüttelt. Die unterste der gebildeten drei Schichten, das Ätherat der komplexen Säure, wird abgelassen, mit Wasser versetzt und eingedunstet. Es scheiden sich große, farblose Oktaeder ab, die aus Wasser umkrystallisiert werden.

2.0300, 2.0545 g Subst. erlitten bei  $500^{\circ}$  einen Gewichtsverlust von 0.3306, 0.3368 g = 16.30, 16.41 %  $H_2O$ ; der Rückstand, mit Natriumcarbonat aufgeschlossen, in 70-proz. Schwefelsäure gelöst und der Chlorwasserstoff-Destillation unterworfen, ergab nach Fällung des Ge als Sulfid im Destillat 0.0609, 0.0617 g  $GeO_2$  = 3.00, 2.98 %  $GeO_2$ . Differenz = 1.6385, 1.6660 g = 80.71, 80.11 %  $WO_3$ .

Ber. $GeO_2$	3.02,	$WO_3$	80.34,	$H_2O$	16.64.
Gef. „	3.00, 2.98,	„	80.71, 80.11,	„	16.30, 16.41.

### Darstellung der Guanidiniumsalze.

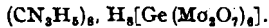
Eine Probe der Säuren, deren Wasser-Gehalt frisch bestimmt wurde, wird in wenig Wasser gelöst und mit einer Guanidiniumcarbonat-Lösung von bekanntem Gehalt versetzt. Es tritt  $CO_2$ -Entwicklung ein, die aufhört, sobald auf 1 Mol Säure 4 Mol Base zugesetzt sind. Nachdem man im ganzen

<sup>8)</sup> Cl. Winkler, Journ. prakt. Chem. [2] 36, 199 [1887].

8 Mol Guanidin zugegeben hat, erwärmt man auf dem Wasserbad, wobei die Neutralisation unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung zu Ende geht. Es scheidet sich ein weißer, feinkörniger Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die Salze sind hygroskopisch.

Bei der Analyse wird der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt, in einer zweiten Probe wird die organische Substanz mit Caroscher Säure zerstört, der Rückstand gegläht und gewogen. Er besteht aus den Oxyden  $\text{GeO}_2$  und  $\text{MoO}_3$  bzw.  $\text{WO}_3$ , die in der oben beschriebenen Weise bestimmt werden.

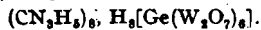
a) Guanidiniumsalz der Molybdän-germaniumsäure: 0.4495 g Sbst. entsprechen 44.50 ccm  $n_{10}$ -HCl = 19.62%  $\text{CN}_3\text{H}_5$ . — 0.9235 g Sbst. ergaben 0.7120 g Summe der Oxyde und 0.0408 g  $\text{GeO}_2$  = 4.42%, 0.6712 g  $\text{MoO}_3$  = 72.68%. Differenz zu 100 = 3.28%  $\text{H}_2\text{O}$ .



Ber.  $\text{GeO}_2$  4.40,  $\text{MoO}_3$  72.50,  $\text{CN}_3\text{H}_5$  19.87,  $\text{H}_2\text{O}$  3.04.

Gef. „ 4.42, „ 72.68, „ 19.62, „ 3.28.

b) Guanidiniumsalz der Wolfram-germaniumsäure: 0.4623 g Sbst. entsprechen 33.50 ccm  $n_{10}$ -HCl = 14.04%  $\text{CN}_3\text{H}_5$ . — 1.2392 g Sbst. ergaben 1.0402 g Summe der Oxyde und 0.0371 g  $\text{GeO}_2$  = 2.92%, 1.0031 g  $\text{WO}_3$  = 81.10%. Differenz zu 100 = 2.04%  $\text{H}_2\text{O}$ .



Ber.  $\text{GeO}_2$  3.05,  $\text{WO}_3$  81.05,  $\text{CN}_3\text{H}_5$  13.78,  $\text{H}_2\text{O}$  2.09.

Gef. 2.92, „ 81.10, 13.78, 2.04.

#### Untersuchung des Systems $\text{GeCl}_4 - \text{HCl}$ .

Betreffs der apparativen Einzelheiten kann auf die Arbeit von R. Schwarz und G. Meyer<sup>9)</sup> verwiesen werden. Aufgenommen wurde je eine Isotherme bei  $-72^\circ$  mit wasser-freiem und wasser-haltigem Tetrachlorid, deren Daten sich in den nachstehenden Tabellen 1 und 2 befinden. Sie zeigen, daß in keinem Fall über ein größeres Druck-Intervall konstante Mengen von Chlorwasserstoff aufgenommen oder beim Abbau zurückbehalten werden, daß mithin eine Verbindung zwischen den Komponenten nicht zustande kommt.

Tabelle 1.

Isotherme bei  $-72^\circ$  des Systems  $\text{GeCl}_4 - \text{HCl}$ .

Angewandt: 0.1513 g  $\text{GeCl}_4$ .

Steighöhe in mm	Druck in mm Hg	$v_1$ ccm	$v_2$ ccm	$v_1 - v_2$	Mole HCl
812	750	80.3	—	—	—
723	660	—	74.7	5.6	0.25
953	890	107.8	—	—	—
915	853	—	99.9	7.9	0.35
1341	1280	157.7	—	—	—
1050	983	—	116.0	41.7	1.84
1575	1513	211.4	—	—	—
1155	1094	—	130.0	81.4	3.61
1660	1600	273	—	—	—
1508	1448	—	176.0	97.0	4.28
Abbau					
597	532	56.0	—	54.6	2.41
250	182	19.3	—	40.3	1.78
103	38	3.8	—	38.2	1.69
101	36	3.6	—	35.0	1.55
100	36	3.6	—	31.8	1.41

<sup>9)</sup> l. c.

Tabelle 2.

Isotherme bei  $-72^{\circ}$  des Systems  $\text{GeCl}_4\text{—H}_2\text{O—HCl}$ .Angewandt: 0.3097 g  $\text{GeCl}_4$ , 0.0521 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Steighöhe in mm	Druck in mm Hg	$v_1$ ccm	$v_2$ ccm	$v_1 - v_2$	Mole HCl
1243	1187	130.5	—	—	—
908	847	—	100.3	30.2	0.67
1518	1467	204.2	—	—	—
968	912	—	107.9	96.3	2.13
1535	1475	272.2	—	—	—
1027	970	—	120.0	152.2	3.38
1507	1447	325.5	—	—	—
1087	1026	—	123.0	202.5	4.50
1586	1525	385.9	—	—	—
997	936	—	111.7	274.2	6.10
1612	1550	459.5	—	—	—
974	911	—	107.9	351.6	7.81

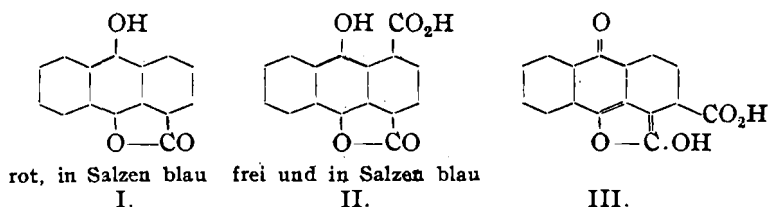
**376. Roland Scholl und Oskar Böttger:**  
**Über blaue carboxylierte Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäure-**  
**lactone (II. Mittel.)<sup>1)</sup> und die Herausbildung bicyclisch kondens-**  
**ierter Lactol-pseudo-carbonsäuren.**

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 24. Juli 1930.)

Schon vor Jahren ist im hiesigen Institute beobachtet worden, daß Anthrachinon-1,2-dicarbonssäure, deren Anhydrid und Imid durch Kupferpulver und konz. Schwefelsäure — Bedingungen, unter denen  $\alpha$ -Aroyl-anthrachinone in die blauen radikalischen sogen. Aroyl-oxanthronyle<sup>2)</sup> verwandelt werden — in blaue Substanzen übergehen, die für „Oxanthronyle“ gehalten wurden, obwohl sie sich von diesen relativ beständigen Radikalen durch große Empfindlichkeit gegen Luft und Essigsäure-anhydrid unterschieden.

Mittlerweile haben wir festgestellt, worüber vor kurzem berichtet werden konnte<sup>1)</sup>, daß die rote Anthrahydrochinon-1,4-dicarbonssäure durch kurzes Erhitzen mit wäßriger Salzsäure oder mit Eisessig zu dem nicht nur in seinen Salzen, sondern im Gegensatz zu dem nicht carboxylierten roten Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton (I) auch in fester Form und in organischen Lösungsmitteln *blauen*, gegen Luft und Essigsäure-anhydrid empfindlichen Anthrahydrochinon-1,4-dicarbonssäure-monolacton (II), anhydriert wird.



<sup>1)</sup> I. Mittel.: B. 63, 2128 [1930].

<sup>2)</sup> B. 54, 2376 [1921], 56, 919, 1065, 1633 [1923]; Ann. Acad. scient. Fennicae, Serie A, Bd. 29, Nr. 13; Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone [1929], S.792 ff.