

# Die Heteropolysäuren des Germaniums

(I. Mitteilung)

Von

Alfred Brukl

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

Gelegentlich einer Aufarbeitung von alkalischen Germaniumrückständen bei Gegenwart von Wolframsäure wurde beobachtet, daß auf Zusatz von H-Ionen eine starke Gelbfärbung eintrat, die eine Komplexbildung anzeigte. Da die Germaniumsäure in ihren Eigenschaften der Kieselsäure nähersteht als der Zinnsäure und ebenfalls einen schwach-sauren Charakter hat, war anzunehmen, daß Heteropolysäuren gebildet werden. Dahingehende Versuche zeigten bald, mit welcher Leichtigkeit die Germaniumsäure mit Wolfram- oder Molybdänsäure in Verbindung tritt, wobei der Wolframkomplex durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet ist.

## Die Zwölf-wolfram-germaniumsäure.

Wolframtrioxydhydrat und Germaniumsäure, in Wasser aufgeschlämmt, reagieren in der Siedehitze unter Bildung einer gelben Lösung. Für präparative Zwecke ist dieser Weg zufolge der geringen Ausbeute nicht gangbar; man nimmt als Ausgangsprodukte das Natrium-para-wolframat und das Natrium-meta-germanat. (Letzteres wird durch Aufschließen von Germaniumdioxid mit Soda erhalten und um die Schmelze dünnflüssiger zu machen, wendet man die eineinhalbfache Gewichtsmenge von Karbonat an.) In ungefähr 500  $cm^3$  Wasser löst man 165 g  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ , erhitzt zum Sieden und trägt nach und nach 162.4 g  $WO_3$  ein. Es bildet sich das Parawolframat, zu dem man den gelösten Aufschluß von 10.46 g  $GeO_2$  und 15 g  $Na_2CO_3$  hinzufügt. Nun setzt man tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zu, die ungefähr 35.5  $cm^3$  konz.  $H_2SO_4$  enthält, bis Lackmuspapier deutlich rot gefärbt erscheint, wozu die angegebene Säuremenge genügt. Man engt auf 300  $cm^3$  ein und läßt erkalten. Nach starkem Ansäuern mit  $H_2SO_4$  (1 : 2) wird in einem Scheidetrichter mit reichlich Äther ausgeschüttelt<sup>1</sup>. Die freie Wolfram-germaniumsäure bildet mit dem Äther ein Oxoniumsalz, das ein hohes spezifisches Gewicht besitzt und daher zu Boden sinkt. Zur gänzlichen Entfernung des Natriums wird das Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure

<sup>1</sup> Drechsel, Ber. D. ch. G. 20, S. 1454.

und Äther wiederholt. Nach Zusatz des gleichen Volumens Wasser wird der Äther bei 40—50° abgeblasen und die nun wässrige Lösung über Schwefelsäure zur Kristallisation gebracht.

Die 12-Wolfram-Germaniumsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich in wohlausgebildeten, klaren, schwach gelben Kristallen ab. Die vorläufigen Untersuchungen haben ergeben, daß die Säure in mindestens zwei kristallographisch verschiedenen Formen aufzutreten vermag, die entweder isomer oder im Wassergehalt verschieden sind. Die Beständigkeit dieses Komplexes ist recht groß, so daß die trockenen Kristalle aufbewahrt werden können. Zersetzung erfolgt erst bei Entfernung des Konstitutionswassers, d. h. beim Glühen oder bei Behandlung mit starker Schwefelsäure. Alkalihydroxyde zerlegen die Säure in ihre Bestandteile.

Zur Untersuchung gelangte ein Präparat, das zweimal in der Kälte über Schwefelsäure umkristallisiert wurde. Die Analyse bot beträchtliche Schwierigkeiten, da kleine Mengen von Germanium neben viel Wolfram zu bestimmen waren. Die übliche Abtrennung des Germaniums durch Destillation mit konz. Salzsäure versagte zufolge der großen Beständigkeit und auch die Nichtfällbarkeit mit Schwefelwasserstoff zeigte, daß das Zentralatom durch  $WO_3$ -Moleküle geschützt erscheint. Zur Bestimmung der Bestandteile mußte daher der Komplex zerstört werden, was am leichtesten durch OH-Ionen geschehen kann. I. H. Müller<sup>2</sup> empfahl zur gravimetrischen Bestimmung des Germaniums die Abscheidung mit einer Magnesia-mischung als  $Mg_2GeO_4$  in ammoniakalischer Lösung. Der Niederschlag ist jedoch flockig-amorph und adsorbiert daher in beträchtlichem Maße. Nachdem aber keine bessere Methode zur Verfügung stand, mußte dieselbe angewendet und die Fällung wiederholt werden. Im Filtrat, in einem aliquoten Teil, läßt sich das Wolfram neben dem Magnesium nach Moser und Blaustein<sup>3</sup> in schwefelsaurer Lösung mit Gerbsäure und Antipyrin sehr genau bestimmen.

Einwaage: 1·1144 g	Differenz: 0·1825 g	16·38 % $H_2O$	
1·1931 g	0·1931 g	16·19 % $H_2O$	
2·1180 g	Auswaage: 0·1127 g $Mg_2GeO_4$	2·99 % $GeO_2$	
2·1156 g	0·1129 g	3·013 % $GeO_2$	
2·1640 g	0·1165 g	3·04 % $GeO_2$	
2·1156 g	1·7000 g $WO_3$	80·34 % $WO_3$	
2·1640 g	1·7425 g $WO_3$	80·52 % $WO_3$	
	1 $GeO_2$ : 12·03 $WO_3$ : 31·55 $H_2O$		
12 $WO_3$ 2784·0 g	Ber.: 80·34 %	Gef.: 80·43 %	Mittelwert
$GeO_2$ 104·6 g	3·02 %	3·01 %	
32 $H_2O$ 576·5 g	16·64 %	16·38 %	
3465·1 g	100·00 %	99·82 %	

<sup>2</sup> Jon Hughes Müller, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 1922, S. 2493. <sup>3</sup> L. Moser und W. Blaustein, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 351, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 487.

Rosenheim und Jaenicke<sup>4</sup> haben bei der Untersuchung der 12-Wolfram-kieselsäure nicht entscheiden können, ob die Kristalle 32 oder 33 Mole Wasser enthalten. Bei der Wolfram-germaniumsäure zeigen die klaren Oktaeder auch einen etwas höheren Gehalt als 32 Mole; beim Aufbewahren tritt Trübung ein, ohne daß der Wassergehalt merklich sinkt. Die oben angeführten Werte stammen von einem solchen Präparat. Nicht nur aus Gründen der Isomorphie, sondern auch aus dem Verhalten dieses Körpers muß man 32 Mole annehmen und nach Rosenheim-Miolatti die Konstitution  $H_8[Ge(W_2O_7)_6] \cdot 28 H_2O$  schreiben.

Zur Feststellung, wie weit die Isomorphie zwischen der Wolfram-kieselsäure oder der Molybdän-kieselsäure und der Wolfram-germaniumsäure reicht, wurden einige gut definierte Salze hergestellt.

Ammonium, Rubidium und Zäsium geben schwer lösliche Niederschläge, während das Natriumsalz durch große Löslichkeit ausgezeichnet ist. Aus der reinen Säure und der berechneten Menge Natriumkarbonat kristallisiert über Schwefelsäure das vierbasische Salz. Es verwittert sehr leicht, ohne seine Löslichkeit in Wasser einzubüßen und scheidet sich beim Umkristallisieren in der Wärme in einer anderen Gestalt ab.

Einwaage: 1·0752 g	Differenz: 0·1203 g	10·93 % H <sub>2</sub> O
1·1137 g	0·1238 g	11·12 % H <sub>2</sub> O
2·0967 g	Auswaage: 0·1125 g Mg <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>	3·03 % GeO <sub>2</sub>
2·1695 g	1·7790 g WO <sub>3</sub>	82·00 % WO <sub>3</sub>

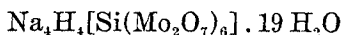
Na<sub>2</sub>O aus der Differenz auf 100

2 Na <sub>2</sub> O	123·99 g	Ber.: 3·66 %	Gef.: 3·85 %	Mittelwert
GeO <sub>2</sub>	104·6 g	3·08 %	3·03 %	
12 WO <sub>3</sub>	2784·0 g	82·10 %	82·00 %	
21 H <sub>2</sub> O	378·33 g	11·16 %	11·12 %	
	<u>3390·92 g</u>	<u>100·00 %</u>	<u>100·00 %</u>	

Diesem Natriumsalz kommt die Formel



zu und ist mit dem von W. A s c h<sup>5</sup> beschriebenen



isomorph.

Für den Existenzbeweis einer Heteropolysäure sind die Erdalkalisalze von großer Wichtigkeit, denn nur sie geben leicht lösliche Salze, während die Wolframate und Germanate für sich allein unlöslich sind. Aus der Säure und der berechneten Menge Bariumchlorid schießen oberhalb 40° schwach gelbe Prismen an.

<sup>4</sup> Rosenheim und Jaenicke, Z. anorg. Chem. 77, 1912, S. 242, und 101, 1917, S. 241. <sup>5</sup> W. A s c h, Z. anorg. Chem. 28, 1901, S. 273.

Einwaage: 1·1500 g	Differenz: 0·0926 g	8·23% H <sub>2</sub> O	
1·0232 g	Auswaage: 0·1360 g BaSO <sub>4</sub>	8·73% BaO	
1·1585 g	0·0610 g Mg <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>	2·97% GeO <sub>2</sub>	
1·1585 g	0·9250 g WO <sub>3</sub>	79·84% WO <sub>3</sub>	
2 BaO 306·72 g	Ber.: 8·81%	Gef.: 8·73%	Mittelwert
GeO <sub>2</sub> 104·6 g	3·00%	2·97%	
12 WO <sub>3</sub> 2784·0 g	79·92%	79·84%	
16 H <sub>2</sub> O 288·24 g	8·27%	8·23%	
3483·56 g	100·00%	99·77%	

Ba<sub>2</sub>H<sub>4</sub>[Ge(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>]·14 H<sub>2</sub>O entspricht dem *M a r i g n a c*-schen<sup>6</sup> Ba<sub>2</sub>H<sub>4</sub>[Si(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>]·14 H<sub>2</sub>O.

Läßt man jedoch in der Kälte kristallisieren, so erhält man ein wasserreicheres Salz, das an der Luft sehr leicht verwittert.

Einwaage: 0·8623 g	Auswaage: 0·1031 g	11·96% H <sub>2</sub> O	
1·0763 g	0·1272 g	11·81% H <sub>2</sub> O	
2·0897 g	0·2672 g BaSO <sub>4</sub>	8·40% BaO	
2·0740 g	0·2650 g BaSO <sub>4</sub>	8·39% BaO	
2·0897 g	0·1072 g Mg <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>	2·90% GeO <sub>2</sub>	
2·0740 g	0·1063 g Mg <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>	2·82% GeO <sub>2</sub>	
2·0897 g	1·6000 g WO <sub>3</sub>	76·56% WO <sub>3</sub>	
2·0897 g	1·6050 g WO <sub>3</sub>	76·80% WO <sub>3</sub>	
2 BaO 306·72 g	Ber.: 8·45%	Gef.: 8·40%	Mittelwert
GeO <sub>2</sub> 104·6 g	2·88%	2·87%	
12 WO <sub>3</sub> 2784·0 g	76·75%	76·68%	
24 H <sub>2</sub> O 432·38 g	11·92%	11·89%	
3627·70 g	100·00%	99·84%	

Ba<sub>2</sub>H<sub>4</sub>[Ge(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>]·22 H<sub>2</sub>O ist mit dem von *W. A s c h*<sup>7</sup> aufgefundenen Ba<sub>2</sub>H<sub>4</sub>[Si(Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>]·22 H<sub>2</sub>O isomorph.

Zur Feststellung der Basizität einer Heteropolysäure werden die Silbersalze herangezogen, da das Silberion sämtliche ionogene Wasserstoffe zu ersetzen vermag, auch solche, die durch starke Basen nicht verdrängt werden. Die bisherige gute Übereinstimmung mit den bekannten Komplex-Säuren ließ das achtbasische Salz erwarten. Trotz mehrerer Versuche erhielt ich stets das normale vierbasische. Leider erschöpfte sich bei diesen Versuchen der Vorrat an reiner Wolfram-germaniumsäure, so daß auch die zur Beantwortung der Basizität geeigneten Quecksilber- und Guanadinsalze nicht mehr dargestellt werden konnten.

Das vierbasische Silbersalz entsteht durch Absättigen der freien Säure mit Silberkarbonat oder durch Zusammenbringen des Natriumsalzes mit Silbernitrat. Es ist schwer löslich, doch kann man es aus heißem Wasser umkristallisieren und es bildet dann weiße bis hellgelbe Krusten.

<sup>6</sup> *M a r i g n a c*, Ann. chim. phys. [4] 3, 1864, S. 55. <sup>7</sup> *W. A s c h*, Z. anorg. Chem. 28, 1901, S. 234.

Einwaage: 1·0834 g	Differenz: 0·0502 g	4·63% H <sub>2</sub> O	
1·0539 g	0·0477 g	4·52% H <sub>2</sub> O	
1·0745 g	Auswaage: 0·0562 g Mg <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>	3·01% GeO <sub>2</sub>	
1·0745 g	0·8337 g WO <sub>3</sub>	79·11% WO <sub>3</sub>	
1·1055 g	0·1811 g AgCl	13·25% Ag <sub>2</sub> O	
1·0745 g	0·1760 g AgCl	13·24% Ag <sub>2</sub> O	
2 Ag <sub>2</sub> O 463·52 g	Ber.: 13·19%	Gef.: 13·24%	Mittelwert
GeO <sub>2</sub> 104·6 g	2·98%	3·01%	
12 WO <sub>3</sub> 2784·0 g	79·22%	79·11%	
9 H <sub>2</sub> O 162·14 g	4·61%	4·55%	
<u>3514·26 g</u>	<u>100·00%</u>	<u>99·91%</u>	

Ag<sub>4</sub>H<sub>4</sub>[Ge(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>]·7 H<sub>2</sub>O scheidet sich aus der warmen Lösung ab und entspricht dem Silbersalz der 12-Wolframkieselsäure von *M a r i g n a c*<sup>8</sup>.

In der Kälte hergestellt, besitzt es 10 Mole Kristallwasser und ist mit dem Ag<sub>4</sub>H<sub>4</sub>[Si(Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>]·10 H<sub>2</sub>O von *W. A s c h*<sup>9</sup> isomorph.

Einwaage: 1·1904 g	Differenz: 0·0719 g	6·04% H <sub>2</sub> O	
1·4325 g	0·0838 g	5·85% H <sub>2</sub> O	
1·0934 g	Auswaage: 0·1782 g AgCl	13·17% Ag <sub>2</sub> O	
2 Ag <sub>2</sub> O 463·52 g	Ber.: 12·99%	Gef.: 13·17%	Mittelwert
GeO <sub>2</sub> 104·6 g			
12 WO <sub>3</sub> 2784·0 g			
12 H <sub>2</sub> O 216·19 g	6·06%	5·95%	
<u>3568·31 g</u>			

Die Untersuchung der Wolfram-germanium- und Molybdän-germaniumsäure wird fortgesetzt.

<sup>8</sup> *M a r i g n a c*, Ann. chim. phys. [4] 3, 1854, S. 65.    <sup>9</sup> *W. A s c h*, Z. anorg. Chem. 28, 1901, S. 235.