

Die Heteropolysäuren des Germaniums

(III. Mitteilung)

Von

ALFRED BRUKL und BRUNO HAHN

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1932)

Die 12-Molybdän-Germaniumsäure.

Eine Vorschrift, die in guter Ausbeute die Darstellung der 12-Molybdän-Germaniumsäure gestattet, haben R. SCHWARZ¹ und C. G. GROSSCUP² angegeben. Die Zusammensetzung der bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden Kristalle wurde von dem erstgenannten Autor und auch von uns als $\text{GeO}_2 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$ festgelegt. Im Gegensatz zur entsprechenden Wolframsäure, die scharf definierte Hydrate besitzt, ist die Molybdän-Germaniumsäure weit unbeständiger, da sie leicht in ihre Bestandteile zerfällt. Durch Trocknen auf Filtrierpapier, vor allem durch Druck, werden einige Mole Kristallwasser abgegeben, wodurch sich der niedere Wassergehalt der Präparate von GROSSCUP (im Mittel 29 H_2O) erklärt. Beide Forscher haben keine weiteren Hydrate sichergestellt. Wir suchten, wie in der II. Mitteilung³ beschrieben, nach niederen Hydraten und mußten auf den mehr oder weniger fortgeschrittenen Zerfall der Heteropolysäure Rücksicht nehmen. Es wurde von eben hergestellten und gut zentrifugierten Kristallen ausgegangen, wobei in einer Parallelprobe stets der Wassergehalt bestimmt wurde. Durch Temperaturerhöhung wird eine gesättigte wässrige Lösung sowie ein Bodenkörper mit geringerem Wassergehalt gebildet, doch ergeben unsere Analysen erst bei 55° die völlige Umwandlung in das wasserärmere Hydrat.

Einwaage: 0·8298 g	Glühverlust: 0·1664 g	20·06 % H_2O
GeO_2 104·6		
12 MoO_3 1728·0		
26 H_2O 468·4	Ber. 20·36 % H_2O	Gef. 20·06 % H_2O
<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>		
2301·0		

¹ R. SCHWARZ und H. GIESE, Ber. D. Ch. 63, 1930, S. 2428.

² C. G. GROSSCUP, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 1930, S. 5154.

³ A. BRUKL und B. HAHN, Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 194, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 622.

Über Schwefelsäure verlieren die Kristalle bis auf 8 Mole rasch das gesamte Wasser, doch im Gegensatz zur Wolfram-Germaniumsäure wird keine Gewichtskonstanz erhalten, sondern es tritt eine langsame, dennoch vollständige Entwässerung ein.

Einwaage: 0·7948 g	Glühverlust: 0·0574 g	7·22% H ₂ O
GeO ₂ 104·6		
12 MoO ₃ 1728·0		
8 H ₂ O 144·12	Ber. 7·29% H ₂ O	Gef. 7·22% H ₂ O
<hr/> 1976·72		

Der große Unterschied in der Beständigkeit der beiden freien Heteropolysäuren wird auch in dem Verhalten gegenüber von Basen zu erkennen sein. Durch konduktometrische Titration läßt sich zeigen, daß die Molybdän-Germaniumsäure einer starken hydrolytischen Spaltung unterliegt, die sich bereits beim Ersatz des dritten Wasserstoffes durch Alkaliionen bemerkbar macht. Wird eine $n/10$ Natronlauge mit einer $m/100$ Molybdän-Germaniumsäure titriert (siehe II. Mitteilung), so tritt bei etwa 4 Mol Lauge, berechnet auf 1 Mol der freien Säure, eine Richtungsänderung ein, die zufolge der Hydrolyse durch einen flachen Übergang gekennzeichnet ist. Bei 5·38 Mol Lauge ist das Leitfähigkeitsminimum schwach ausgeprägt, und es erfolgt nun eine geringe Zunahme bis 14·38 Mol. Ein horizontales Kurvenstück, das bis 26 Mol reicht, zeigt eine Umwandlung an, worauf dann die normale proportionale Zunahme der Leitfähigkeit einsetzt. Aus diesem geschilderten Kurvenzug lassen sich nun für den Abbau dieser Säure durch OH-Ionen wichtige Schlüsse ziehen. Starke Basen können höchstens 4 Wasserstoffe ersetzen, ohne die Heteropolysäure zu zerstören, denn nach dem Austausch des 5. Ions tritt, wie aus der Zunahme der Leitfähigkeit zu ersehen ist, Bildung von Trimolybdat ein. Aus dem Verhältnis Lauge zu den Komponenten der Säure läßt sich leicht errechnen, daß bis zur nächsten Richtungsänderung bei 14·38 Mol die Molybdänsäure über das Tri- zum Dimolybdat und das Germaniumdioxid zum m -Natriumgermanat abgebaut worden ist. Der horizontale Kurventeil gibt die Bildung des normalen Molybdates durch weitere 12 Mol wieder, so daß der gesamte Zerfall der 12-Molybdän-Germaniumsäure durch 26 Mol erreicht werden kann. GROSSCUP hatte ebenfalls durch Titration die Vorgänge beim Abbau dieser Heteropolysäure zu studieren versucht, wendete Phenolrot als Indikator an und fand bei 24 Mol die Zersetzung beendet. Die Germaniumsäure, als sehr schwache

Säure, läßt sich mit Phenolrot nicht titrieren⁴ und die Differenz von 2 Mol Lauge erscheint hiedurch aufgeklärt. Hingegen muß eine andere Aussage dieses Autors richtiggestellt werden. Bei der Titration mit Hilfe eines Indikators ist der Farbumschlag zufolge der sich bildenden Zwischenprodukte unscharf und geht nach einigem Stehen wieder zurück. Es benötigt daher eine solche Bestimmung mehrere Stunden. Aus diesem stufenweisen Abbau wird nun auf das Vorhandensein von ungesättigten Molybdän-Germaniumsäuren geschlossen. Unser Kurvenzug, gewonnen durch konduktometrische Titration, zeigt nun deutlich, daß diese Zwischenprodukte keine Heteropolysäuren, sondern Polymolybdate sind. Ein Vergleich der Neutralisationskurven der 12-Molybdän-Germaniumsäure und 12-Wolfram-Germaniumsäure (siehe II. Mitteilung), bei der als erstes Abbauprodukt die 10-Wolfram-Germaniumsäure aufgefunden wurde, ergibt wesentliche Unterschiede. Die Bildung einer ungesättigten Komplexsäure wird durch ein gerades Kurvenstück angedeutet, das sich an jenen Teil, der der Neutralisation der ionogenen Wasserstoffe zugehört, anschließt. Die Molybdän-Germaniumsäure besitzt an dieser Stelle keine Umwandlung, vielmehr wird eine zunehmende Leitfähigkeit beobachtet.

Durch Einführung der schwachen Guanidinbase, die einen schwerlöslichen Niederschlag erzeugt, gelang es R. SCHWARZ und C. G. GROSSCUP ein achtbasisches Salz herzustellen. Um die aus unserer Titration gezogene Folgerung, daß vierbasische Alkalisalze eine geringe Beständigkeit besitzen, auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurden berechnete Mengen Natriumkarbonat und kristallisierte 12-Molybdän-Germaniumsäure zusammengebracht. Aus der konzentrierten Lösung schieden sich durchsichtige gelbe Kristalle aus, die rasch verwitterten, trübe wurden und teilweise die Löslichkeit in Wasser einbüßten. Das entsprechende Bariumsalz erleidet bereits in wässriger Lösung eine weitgehende Zerlegung unter Abscheidung von weißen Bariummolybdaten, so daß keine Kristalle erhalten werden können. Für die Beständigkeitsprüfung kommen noch Merкуроionen in Betracht, die bei stabilen Heteropolysäuren sämtliche ersetzbare Wasserstoffe zu vertreten vermögen. In der Siedehitze wird ein orangegefärbter Niederschlag gebildet, der sich bei längerem Verweilen unter der Mutterlauge verändert, wobei gelbe Flocken in mit der Zeit zunehmender Menge beobachtet werden können.

⁴ ARAKEL TSCHAKIRIAN, Compt. rend. 187, 1928, S. 229.

Einwaage: 0·6654 g	Trockenverlust: 0·0400 g	6·01 % H ₂ O
„ 0·6753 g	Glühverlust: 0·2372 g	35·12 %
		— 6·01 % H ₂ O
		<u>29·11 % Hg₂O</u>
Gef. 29·11 % Hg ₂ O	Ber. auf Trockensubstanz	30·97 % Hg ₂ O
2 Hg ₂ O 834·44	Ber. 31·29 %	Gef. 30·97 %
GeO ₂ 104·60		
12 MoO ₃ 1728·00		
<u>2667·04</u>		

Die Zusammensetzung führt zum vierbasischen Merkursalz, doch soll dem gefundenen Wassergehalt keine große Bedeutung zugemessen werden, da, durch die Zersetzlichkeit bedingt, das Präparat rasch analysiert werden mußte, wobei etwas Feuchtigkeit noch anhaften konnte.

Wird die Darstellung des Merkursalzes in der Kälte vorgenommen, so entsteht ein tiefgelber Niederschlag, in dem nur etwa 3 Metallionen je Molekül enthalten sind.

Einwaage: 0·5062 g	Trockenverlust: 0·0235 g	4·64 % H ₂ O
„ 0·4383 g	Glühverlust: 0·1167 g	26·62 %
		— 4·64 % H ₂ O
		<u>21·98 % Hg₂O</u>
Gef. 21·98 % Hg ₂ O	Ber. auf Trockensubstanz	23·05 % Hg ₂ O
1½ Hg ₂ O 625·83	Ber. 25·46 %	Gef. 23·05 % Hg ₂ O
GeO ₂ 104·6		
12 MoO ₃ 1728·0		
<u>2458·43</u>		

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die 12-Molybdän-Germaniumsäure, wenn vier ionogen gebundene Wasserstoffe angenommen werden, keine beständigen neutralen Salze zu bilden vermag.

In diesem Zusammenhange erweckte die von E. M. CHAMOT⁵ angegebene Mikroreaktion auf Germanium unser Interesse, in der dieses Element als Rubidium-Germaniummolybdat nachgewiesen wird. Aus Rubidumnitrat und der Heteropolysäure wurden kleine gelbe Kristalle erhalten, die unter dem Mikroskop den beschriebenen Formen entsprachen.

Mittelwert aus drei Bestimmungen:	H ₂ O 3·28 %
„ „ „ „	MoO ₃ 79·27 %
Einwaage: 1·0705 g	Auswaage: 0·0494 g
	GeO ₂ 4·61 %
	Aus der Differenz:
	Rb ₂ O 12·84 %

⁵ E. M. CHAMOT und H. J. COLE, Mikrochemie, 4, 1926, S. 97.

3 Rb ₂ O	560·70	Ber. 12·83 %	Gef. 12·84 %
2 GeO ₂	209·20	4·79 %	4·61 %
24 MoO ₃	3456·00	79·08 %	79·27 %
8 H ₂ O	144·12	3·30 %	3·28 %
	<hr/> 4370·02	<hr/> 100·00	<hr/> 100·00

Im Trockenschrank bei 105° werden 4 H₂O abgegeben.

Ber. 1·76 % Gef. 1·61 %

Diese beständige Verbindung ist also tatsächlich ein saures Salz.

Schließlich sei auf einen weiteren Unterschied der beiden Germaniumheteropolysäuren verwiesen. In der Wolfram-Germaniumsäure können einige WO₄-Reste durch Vanadinsäure ersetzt werden, wodurch prächtig rot gefärbte Kristalle entstehen. Die Molybdän-Germaniumsäure ist zu einem solchen Austausch nicht befähigt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde durch konduktometrische Titration der Abbau der 12-Molybdän-Germaniumsäure verfolgt und festgestellt, daß keine ungesättigten Germanium-Molybdänsäuren bestehen.

2. Es wurde gefunden, daß die neutralen (vierbasischen) Salze den Zerfall der Heteropolysäuren bedingen und daß nur saure Salze beständig sind.