

Die Heteropolysäuren des Germaniums

(II. Mitteilung)

Von

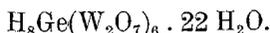
ALFRED BRUKL und BRUNO HAHN

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. November 1931)

Die Darstellung der 12-Wolfram-Germaniumsäure sowie die Beschreibung einiger charakteristischer Verbindungen bildete die I. Mitteilung¹, in der die Frage über die Zahl der Hydrate dieser Säure offengelassen werden mußte. Bei etwa 20° C kristallisiert aus der syrupösen Lösung die schon bekannte $H_8Ge(W_2O_7)_6 \cdot 28 H_2O$, die sehr leicht verwittert und einen großen Teil des Hydratwassers abzugeben vermag. Bei ungefähr 36° C schmilzt sie teilweise und es entsteht eine feste und eine flüssige Phase, die bei langsamer Temperaturerhöhung zunimmt, um schließlich bei 57° eine klare Schmelze zu geben. Trennt man zwischen 36 und 40° den Bodenkörper durch scharfes Zentrifugieren von der Flüssigkeit, so hinterbleiben kleine rhombische Kristalle des 22-Hydrates.

Einwaage: 1·1395 g	Differenz: 0·1562 g	13·71 % H_2O
1·2121 g	0·1688 g	13·92 % H_2O
GeO ₂ 104·6		
12 WO ₃ 2784·0		
26 H ₂ O 468·4	Ber.: 13·95 %	Gef.: 13·82 %
<u>3357·0</u>		



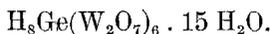
Die flüssige Phase oberhalb 50° besteht aus einem noch niederen Hydrat, das von dem überschüssigen Kristallwasser in Lösung gehalten wird. Analysen von Kristallen, die oberhalb 50° aus solchen Lösungen gewonnen wurden, führten zu keinem eindeutigen Ergebnis, wiesen jedoch auf 13—16 Mol Wasser hin. ROSENHEIM² beschreibt bei der 12-Wolfram-Kieselsäure ein 15-Hydrat, das aus konzentrierten wässrigen Lösungen durch rau-

¹ A. BRUKL, *Monatsh. Chem.* 56, 1930, S. 179, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 139, 1930, S. 449.

² A. ROSENHEIM und J. JAENICKE, *Z. anorg. Chem.* 77, 1912, S. 243.

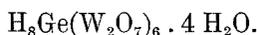
chende Salzsäure abgeschieden wird. Die Germanium-Wolframsäure gibt unter den gleichen Bedingungen ein 15-Hydrat, das wahrscheinlich in der flüssigen Phase enthalten ist.

Einwaage: 0·8164 g	Differenz: 0·0834 g	10·22 % H ₂ O
GeO ₂ 104·6		
12 WO ₃ 2784·0		
19 H ₂ O 342·3	Ber.: 10·60 %	Gef.: 10·22 %
<hr/> 3230·9		



Auch dieses Hydrat ist noch fähig, Wasser abzugeben, so daß über Schwefelsäure oder festem Kaliumhydroxyd nur noch 4 Mole Hydratwasser zurückbleiben. Dieser Körper schmilzt nicht mehr und eine weitere Entwässerung führt zum Zerfall des Komplexes. Es müssen daher 8 Mole H₂O als Konstitutionswasser angenommen werden.

Einwaage: 1·6535 g	Differenz: 0·0782 g	4·73 % H ₂ O
1·5469 g	0·0728 g	4·71 % H ₂ O
GeO ₂ 104·6		
12 WO ₃ 2784·0		
8 H ₂ O 144·1	Ber.: 4·75 %	Gef.: 4·72 %
<hr/> 3032·7		

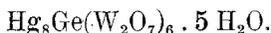


Die in der I. Mitteilung beschriebenen Salze gestatteten, den Schluß zu ziehen, daß tatsächlich die 12-W-Ge-Säure eine Heteropolysäure ist, jedoch konnte die Frage der Basizität nicht beantwortet werden. Inzwischen erschien unabhängig von uns eine Veröffentlichung von R. SCHWARZ³, die die Ergebnisse der I. Mitteilung vollständig bestätigte und durch die Darstellung des Guanidinsalzes die Säure als achtbasisch festlegte. Wir versuchten, durch konduktometrische Titration die stufenweise Neutralisation sowie den Abbau zu ermitteln. Die Lösungen waren mit Leitfähigkeitswasser angesetzt und bestanden aus einer *n*/10 Natronlauge und einer *m*/100 Wolfram-Germaniumsäure. Es wurden zwei verschiedene Leitfähigkeitskurven erhalten, die reproduzierbar, jedoch von der vorgelegten Lösung abhängig waren. Wurde die Säure mit der Lauge gemessen, so erschien nur ein Wendepunkt, dessen Bedeutung im 2. Abschnitt besprochen wird. Wird die Lauge vorgelegt, so bilden sich 3 Punkte, von denen zwei der 12-Wolfram-Germaniumsäure zugehören. Bei 3·995 Mole Natronlauge, berechnet auf ein Mol Heteropolysäure, also genau

³ R. SCHWARZ und H. GIESE, Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 2428.

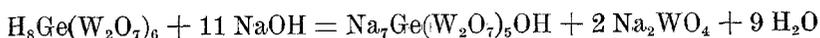
4 Mole, tritt eine deutliche Richtungsänderung in scharfem Winkel ein. Bei 7·705 Mole beobachtet man ein Minimum an Leitfähigkeit, wobei diese Stelle undeutlich ausgeprägt erscheint, da die Kurve zwischen 4 und 13·4 Mole fast horizontal verläuft. Diese beiden Knickpunkte zeigen, daß die Säure nur vier leicht ersetzbare Wasserstoffe besitzt, während bei der Erhöhung der Basizität auf acht eine starke Hydrolyse, vielleicht sogar ein Abbau eintritt, wodurch der ungenau zu bestimmende Neutralisationspunkt erklärt wird. In der Tat konnte bei der Darstellung verschiedener Salze bemerkt werden, daß bei Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien, also starken Basen, ohne Veränderung der Säure keine acht-basischen Salze gebildet werden. Wir versuchten nach verschiedenen Methoden die Herstellung des acht-basischen Bariumsalzes, doch stets erhielten wir in bedeutenden Mengen Spaltungsprodukte. Hingegen gelingt der Austausch der Wasserstoffe gegen das Merkuroion leicht, wenn die Säure mit dem Merkuronitrat zusammengebracht wird, wodurch sich ein weißer mikrokristalliner Niederschlag bildet. Ursprünglich 5 Wasser enthaltend, gibt diese Verbindung schon an der Luft Feuchtigkeit ab und hinterläßt das wasserfreie Salz.

Einwaage: 2·1104 g	Differenz: 0·0401 g	1·90% H ₂ O
2·1318 g	0·7966 g	37·37% H ₂ O + Hg ₂ O
		— 1·90% H ₂ O
		35·47% Hg ₂ O
4 Hg ₂ O 1668·88	Ber.: 35·91%	Gef.: 35·47% Hg ₂ O
GeO ₂ 104·6	2·25%	
12 WO ₃ 2784·0	59·90%	
5 H ₂ O 90·08	1·94%	1·90% H ₂ O
4647·56		



Die 10 - Wolfram - Germaniumsäure.

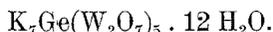
Für die Kenntnis der chemischen Eigenschaften des Germaniums ist es von Wichtigkeit festzustellen, ob dieses Element ähnlich dem Silizium ungesättigte Heteropolysäuren zu bilden vermag oder ob, wie beim Zinn, nur gesättigte Säuren bestehen. Bei der konduktometrischen Titration einer vorgelegten *m*/100 12-Wolfram-Germaniumsäure ist bei 11·4 Mole Lauge der Neutralisationspunkt erreicht und jede weitere Vermehrung der OH-Ionen machte sich durch eine rasch zunehmende Leitfähigkeit bemerkbar. Entsprechend der Gleichung



wurde eine ungesättigte Heteropolysäure gebildet, die als 10-Wolfram-Germaniumsäure angesprochen werden kann.

Für die weitere Untersuchung war es notwendig, mit guter Ausbeute Salze dieser Reihe herzustellen. Als bester Weg erwies sich der Umsatz von $5\frac{1}{2}$ Mol Kaliumkarbonat mit einem Mol der reinen 12-Säure, wobei die gebildeten Endprodukte durch große Löslichkeitsunterschiede ausgezeichnet sind. Schwer löslich ist das Kaliumsalz der 10-Reihe, das sich beim Abkühlen als feinkristallinischer, weißer Niederschlag abscheidet und schon bei der zweiten Kristallisation in großer Reinheit erhalten werden kann.

Einwaage: 1·6113 g	Differenz: 0·1177 g	7·30 % H ₂ O
2·0098 g	Auswaage: 0·1261 g Mg ₂ GeO ₄	3·51 % GeO ₂
2·0098 g	1·5750 g WO ₃	78·37 % WO ₃
	Differenz: K ₂ O	10·82 % K ₂ O
7 K ₂ O 659·45	Ber.: 11·10 %	Gef.: 10·82 %
2 GeO ₂ 209·20	3·52 %	3·51 %
20 WO ₃ 4640·00	78·10 %	78·37 %
24 H ₂ O 432·37	7·28 %	7·30 %
5941·02	100·00 %	100·00 %



Die Schreibweise $\text{K}_7\text{Ge}(\text{W}_2\text{O}_7)_5\text{OH}$ entspricht der Formulierung von A. WERNER, die durch MIOLATI⁴ und ROSENHEIM⁵ weiter ausgebaut wurde. Die in jüngster Zeit an Heteropolysäuren durchgeführte Röntgenstrahlenanalyse durch SCROGGIE und CLARK⁶ sowie LINUS PAULING⁷ ergab, daß die bisher übliche Deutung nicht zu Recht bestehe, denn die angenommenen W_2O_7 -Gruppen konnten nicht aufgefunden werden. Hingegen ist in beiden Veröffentlichungen das Vorhandensein von WO_4 -Resten beschrieben, die das Zentralatom vollkommen und gleichmäßig umhüllen. Auch unterscheiden die genannten Autoren zwischen ionogen gebundenen Wasserstoffen, die mit Hilfe von Sauerstoff in der Nähe des Zentralatoms gebunden sind und alkoholartigen Wasserstoffen, die nur zum Teil ersetzbar sind und an den äußeren Wolframatomen als Hydroxylgruppen hängen. Die Zahl dieser alkoholartig gebundenen Wasserstoffe ist recht groß. SCROGGIE und CLARK nehmen bei der 12-Wolfram-Kieselsäure 12 an, während

⁴ A. MIOLATI, J. prakt. Chem. (2) 77, 1908, S. 417.

⁵ A. ROSENHEIM, Z. anorg. Chem. 96, 1916, S. 139.

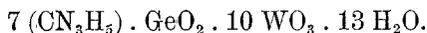
⁶ A. SCROGGIE und CLARK, Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A. 15, 1929, S. 1 bis 8

⁷ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 1929, S. 2868.

PAULING 36 vorschlägt. Sicher beteiligt sich ein großer Teil des Kristallwassers an dem Aufbau dieser Gruppen, die sich in dem Maße vermindern, als die Entwässerung fortschreitet. Die 12-Wolfram-Germaniumsäure besitzt 4 ionogene und 4 ersetzbare alkoholartige Wasserstoffe, in guter Übereinstimmung mit unserer Basizitätsbestimmung. Tritt nun die Bildung einer ungesättigten Heteropolysäure ein, so bleiben die ionogenen Wasserstoffe erhalten, während die alkoholartigen eine Verminderung erfahren. Nach PAULING sind diese Säuren bimolekular und im Kristall so geordnet, daß zu jedem Zentralatom 12 Wolfram-Atome gehören. Demnach sind in der 10-Reihe 4 solche Atome gemeinsam. Diesen Untersuchungen entsprechend, wenden die amerikanischen Forscher nicht mehr die von MIOLATI und ROSENHEIM entwickelten Formeln an, sondern geben den ionogen gebundenen Wasserstoffen eine bevorzugte Stellung. Die 12-Wolfram-Germaniumsäure als 28-Hydrat wäre $H_4[GeO_4 \cdot W_{12}O_{18}(OH)_{36}]$ zu schreiben.

Zur Sicherstellung der aufgefundenen 10-Wolfram-Germaniumsäure wurden einige charakteristische Salze hergestellt. Nachdem an der isomorphen 10-Wolfram-Kieselsäure noch keine Strukturbestimmungen vorgenommen wurden, müssen wir unsere Analysen in der Oxydform wiedergeben. Aus Guanidinhydrochlorid und dem Kaliumsalz entsteht das schwer lösliche 10-Wolfram-Germanium-Guanidin.

Einwaage: 0·7160 g	Glühverlust: 0·1501 g	20·96%	
12·548 mg für N ₂ (Mikro KJEHLDAHL)	9·56%	N ₂ = 13·43%	Guanidin
	H ₂ O aus Differenz	7·53%	H ₂ O
	GeO ₂ + WO ₃ aus Differenz	79·04%	
GeO ₂ 104·6	Ber.: 3·40%	} 78·92%	Gef.: 79·04% WO ₃ + GeO ₂ als Differenz
10 WO ₃ 2320·0	75·52%		
13 H ₂ O 234·2	7·62%	} 21·08%	20·96% Glühverl. {
7 Guan. 413·42	13·46%		
3072·22	100·00%		} 13·43% CN ₃ H ₅

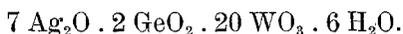


Beim Trocknen bei 130° verliert diese Verbindung 8 Mole Wasser, ber. 4·69%, gef. 4·62%.

MARIGNAC⁸ berichtet über ein 8-basisches Silbersalz der 10-Wolfram-Kieselsäure. Diese Angabe steht mit den eigenen Untersuchungen sowie mit denen von KEHRMANN und ROSENHEIM im Widerspruch. Durch doppelte Umsetzung erhält man einen schweren weißen Niederschlag.

⁸ MARIGNAC, Ann. chim. phys. 4, 1864, S. 65.

Einwaage: 1·0116 g	Differenz: 0·0350 g	1·76% H ₂ O
1·5945 g	AgCl 0·4836 g	24·52% Ag ₂ O
1·5945 g	Mg ₂ GeO ₄ 0·0909 g	3·22% GeO ₂
1·5945 g	WO ₃ 1·1263 g	70·64% WO ₃
7 Ag ₂ O 1622·32	Ber.: 24·66%	Gef.: 24·52%
2 GeO ₂ 209·2	3·18%	3·22%
20 WO ₃ 4640·0	70·52%	70·64%
6 H ₂ O 108·09	1·64%	1·76%
6579·61	100·00%	99·94%



Beim Glühen wird das Präparat grau, da das Silberoxyd Sauerstoff abgibt. Bei der Berechnung des Kristallwassers muß der Sauerstoff in Abzug gebracht werden.

Auch das von MARIIGNAC mitgeteilte 8-basische Bariumsalz erforderte eine neuerliche Untersuchung. Wird das Kaliumsalz der 10-Reihe in eine siedende neutrale Bariumchloridlösung nach und nach eingetragen, so scheidet sich ein schweres farbloses Öl ab, das beim längeren Erhitzen unter der Mutterlauge zu einem weißen Kristallmehl erstarrt. Die Analyse ergab keine einfachen Verhältnisse, denn es sind nur etwa 6 Wertigkeiten durch Barium ersetzt worden, während noch ungefähr 1 Kalium im Molekül verblieben ist. Versucht man auch dieses noch zu entfernen, so wird vermöge der großen Schwerlöslichkeit nur ein unvollkommener Umtausch eintreten, der sich auf Grund der Analyse mit etwa 30% berechnen läßt. Mit Sicherheit konnte jedoch festgestellt werden, daß die Summe der Wertigkeiten Barium plus Kalium immer die Zahl 7 erreichte.

Schließlich versuchten wir, die freie Säure herzustellen. Eine konzentrierte Lösung des Kaliumsalzes der 10-Reihe wurde mit starker Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Das Ätherat wurde von der wässrigen Schichte getrennt, durch wenig Wasser zersetzt und der Äther unter vermindertem Druck und in der Kälte abgeblasen. Beim Eindunsten über Schwefelsäure wurde bald eine deutliche Zersetzung beobachtet. Weiße Wolken von Germaniumdioxyd setzten sich am Boden der nun schwach gelb gefärbten Flüssigkeit ab, aus der sich Kristalle bildeten, die mit dem 28-Hydrat der 12-Wolfram-Germaniumsäure identisch waren.

Versuche zur Darstellung weiterer Wolfram-Germaniumsäuren.

Bei der Bestimmung der Basizität der 12-Wolfram-Germaniumsäure durch konduktometrische Titration wurde noch eine dritte scharfe Knickung aufgefunden, die bei 13·4 Mole Lauge

gelegen war. Es mußte untersucht werden, ob an dieser Stelle der Zerfall der Komplexsäure beginnt oder ob sich eine neue ungesättigte Heteropolysäure bildet. Lösungen der 12-Säure wurden daher mit steigenden Mengen von Kaliumkarbonat versetzt und die beim Abkühlen oder Einengen ausfallenden Kristalle analysiert. Es zeigte sich, daß durch den Zusatz von 4·5 bis 7 Mole Karbonat auf 1 Mol der 12-Säure stets das schon beschriebene 10-Salz entsteht. Demnach muß man annehmen, daß auf diesem Wege die 11-Wolfram-Germaniumsäure nicht darstellbar ist. Bei 7·5 Mole Karbonat wurden schwankende Verhältniszahlen zwischen Wolfram und Germanium gefunden, z. B. 8·1 : 1. Konzentrierte Lösungen von Kristallen solcher Zusammensetzung waren nicht klar und ließen die Vermutung aufkommen, daß eine Verunreinigung durch Germaniumhydroxyd, das aus den Zerfallsprodukten stammt, vorliegt. Da stufenweise Kristallisation nicht zur Trennung führte, mußte eine schwer lösliche Verbindung gesucht werden, bei deren Bildung die sonst lösliche Germaniumsäure nicht adsorbiert wird. Nach einigen Versuchen fanden wir ein gemischtes Kalium-Ammonsalz, das auf Zusatz von Ammonnitrat zu einer verdünnten Lösung erhalten wird.

Einwaage: 1·4131 g	0·0550 GeO ₂	3·89 % GeO ₂
1·2923 g	1·0743 WO ₃	83·13 % WO ₃
0·7592 g	0·0615	8·10 % Glühverlust
		Differenz: 4·88 % K ₂ O
3 K ₂ O 282·62	Ber.: 5·07 %	Gef.: 4·88 %
2 GeO ₂ 209·20	3·75 %	3·89 %
20 WO ₃ 4640·00	83·24 %	83·13 %
8 NH ₃ 136·25	2·44 %	} 7·94 % } 8·10 %
17 H ₂ O 306·27	5·50 %	
5574·34	100·00 %	100·00 %



Bei dieser Analyse ist nur das Verhältnis Wolfram zu Germanium wesentlich, und aus den Zahlen 10 : 1 ersieht man, daß der Zerfall der Heteropolysäure bei 13 Mole Lauge beginnt und daß nur die 10-Reihe beständig ist.

Die gesättigten Grenzsäuren, wie die 12-Wolfram-Bor- und die 12-Wolfram-Kieselsäure, können in zwei Modifikationen auftreten, die sich in der Kristallform und im Wassergehalt unterscheiden. Die gewöhnliche Form, zu der alle gesättigten Grenzsäuren, auch die jüngst aufgefundene 12-Wolfram-Germaniumsäure, gehören, besitzt 28 Kristallwasser. Die isomere Form, genannt die Isosäure, hat 20 Kristallwasser und bildet eine eigene

Reihe von Salzen. Oft entstehen diese Isosalze bei der Darstellung der normalen Verbindungen, meist aber bilden sie sich auf Zusatz von H-Ionen zu den ungesättigten Säuren, die hiebei einen Zerfall erleiden. Weder bei der stufenweisen Kristallisation der freien 12-Säure oder ihres Kaliumsalzes noch bei der Zersetzung der 10-Reihe durch Salzsäure konnte ein Anhaltspunkt für das Vorhandensein einer Isosäure gefunden werden. Gelegentlich dieser Arbeiten erhielten wir ein saures Kaliumsalz der normalen 12-Säure.

Einwaage: 1·2600 g	Differenz: 0·1054 g	8·37% H ₂ O
1·4228 g	0·1197 g	8·41% H ₂ O
	Mittelwert aus 4 GeO ₂ Best.	3·16% GeO ₂
1·6106 g	Auswaage: 1·3600 g	84·44% WO ₃
1·4467 g	1·2175 g	84·16% WO ₃
3 K ₂ O 282·62	Ber.: 4·28%	Gef.: 4·03% Differenz
2 GeO ₂ 209·2	3·17%	3·16% Mittel
24 WO ₃ 5568·0	84·36%	84·44%
30 H ₂ O 540·47	8·19%	8·37%
<u>6600·29</u>	<u>100·00%</u>	

Verliert im Exsikkator oder bei 95–100°: 17 H₂O.

Ber.: für 13 H₂O: 3·72%.

Gef.: 3·72% und 3·66% H₂O.

PAULING nimmt auf Grund der Kristallformen an, daß die gewöhnliche Säure monomolekular, die Isosäure bimolekular, also kondensiert, auftritt. Da auch den ungesättigten Heteropolysäuren die doppelte Zusammensetzung zugesprochen wird, so scheint ein innerer Zusammenhang zwischen der Isosäure und den ungesättigten Säuren zu bestehen. Tatsächlich weisen die Wolfram-Bor- und die Wolfram-Kieselsäuren eine große Mannigfaltigkeit auf. Nachdem die 10-Wolfram-Germaniumsäure nicht mehr beständig ist, so darf der Mißerfolg bei der Suche nach der Iso-Wolfram-Germaniumsäure nicht wundernehmen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Hydrate der 12-Wolfram-Germaniumsäure bestimmt.

2. Die 10-Wolfram-Germaniumsäure wurde als erstes Abbauprodukt der gesättigten Grenzsäure festgestellt und durch einige Salze charakterisiert.

3. Es sind für das Vorhandensein anderer Germanium-Wolframsäuren keine Anzeichen gefunden worden.