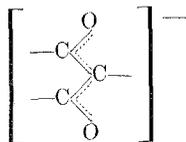


Lösung von I ein Maximum bei 262 m μ , das für das System charakteristisch zu sein scheint³, zeigt. Daß die C=C-Bindung in I an der Anlagerung des HO⁻ beteiligt sein dürfte, geht auch daraus hervor,



daß eine Lösung von I in überschüssigem Alkali nicht katalytisch (Pd—C, Methanol) hydrierbar ist. Die obige Formulierung für VII ist auch mit quantenchemischen Berechnungen, die Herr Dr. *O. E. Polansky* ausgeführt hat und über die er in Kürze berichten wird, in voller Übereinstimmung⁵.

Wir haben auch die Reaktion von I mit CH₂N₂ untersucht. Die Verbindung zeigt ein völlig anderes Verhalten als VI. Eine methanolische Lösung von I entwickelt mit ätherischer CH₂N₂-Lösung sowohl bei —70° als auch bei Raumtemperatur stürmisch N₂. Wir haben bisher aus solchen Ansätzen zwei kristallisierende Verbindungen rein dargestellt. Bei —70° entsteht eine Verbindung A der Formel C₁₄H₁₄O₄, bei Raumtemperatur eine Verbindung B der Formel C₁₅H₁₆O₄. Beide Verbindungen verhalten sich nicht mehr als Säuren, sondern verbrauchen 2 Mol Alkali unter Verseifung der Esterbindungen; es entstehen zwei Dicarbonsäuren. Für A ist eine Cyclopropanstruktur, für B eine Cyclobutanstruktur in Betracht zu ziehen. Die restlichen, noch nicht aufgetrennten Reaktionsprodukte enthalten nur sehr wenig N, wie es bei Bildung größerer Mengen von Pyrazolinderivaten nicht zu erwarten wäre.

⁵ *O. E. Polansky*, *Mh. Chem.* **92**, im Druck.

Untersuchungen an Germanaten

Vorläufige kurze Mitteilung

Von

Penelope Papamantellos und **A. Wittmann**

Aus den Instituten für Physikalische Chemie der Universität
und der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 15. Mai 1961)

Bei Variation der Herstellungsbedingungen für Alkali- und Thalliumgermanate stellte sich in Fortführung früherer Untersuchungen¹ heraus,

¹ *A. Wittmann* und *P. Papamantellos*, *Mh. Chem.* **91**, 855 (1960).

daß weitere wasserfreie Germanate existieren, deren Bildung und Stabilität von der Natur des Metallions nicht unwesentlich abhängen. Neben der ausführlich beschriebenen Gruppe von Tetragermanaten $\text{Me}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($\text{Me}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) und jener der Enneagermanate $\text{Me}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ ($\text{Me}=\text{Na}, \text{K}$) konnte nunmehr eine weitere Klasse von isotypen Germanaten gefunden werden, welchen die Formel $\text{Me}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ ($\text{Me}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) zukommt.

Diese Pentagermanate wurden zum Teil ähnlich wie die Tetra- und Enneagermanate direkt durch Zusammenschmelzen von Carbonat bzw. Oxyd (Tl_2O) und GeO_2 im Verhältnis $\text{Me}/\text{Ge}=2/5$ gewonnen. Die im Falle der Kaliumverbindung auftretende Glasbildung wird erst durch Temperung oberhalb 500°C aufgehoben; das anfallende Produkt erwies sich als heterogen und enthielt neben dem Pentagermanat auch Enneagermanat in wechselnden Mengen. Es sei bemerkt, daß bei Ansätzen $\text{Na}_2\text{O}/\text{GeO}_2=1:5$ in den langsam erstarrten Schmelzen stets nur Tetragermanat neben freiem GeO_2 nachgewiesen wird. Unter gleichen Bedingungen erhält man auch kein isotypes Lithiumpentagermanat.

Die Entstehung wasserfreier Germanate aus hydratisierten Verbindungen, insbesondere zeolithischen Germanaten^{2,3}, wurde ebenfalls weiterverfolgt. Das durch Entwässerung des Rubidium-Zeoliths $\text{Rb}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei etwa 610° gebildete Germanat¹ wurde als $\text{Rb}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ identifiziert; Endprodukt nach weiterer thermischer Behandlung des Zeoliths ist das Tetragermanat $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Dagegen bildet sich aus dem Cäsium-Zeolith nach Wasserabbau das sehr stabile Pentagermanat, während ein Tetragermanat nicht existiert. Durch Dehydratisieren der zeolithischen Na- und K-Verbindung entstehen nicht die isotypen Pentagermanate, sondern Na- und K-Enneagermanat, während im Falle des Li- und Tl-Zeoliths neue, bisher nicht identifizierte, wasserfreie Germanate gebildet werden.

Die Pentagermaniumsäure sowie ihre Salze werden in der Literatur öfters diskutiert⁴⁻⁶, insbesondere postulierten *A. Tchakirian* und *G. Carpéni*⁷ bzw. *A. Tchakirian* und *W. Wallace*⁸ ein stabiles Kalium- und Thalliumpentagermanat. *G. Carpéni*, *Y. Hamann*, *J. Haladjian* und *G. Périnet*⁹ haben kürzlich die Bildung des Kaliumpentagermanats in Lösungen erneut untersucht. Das von diesen Autoren unter der Bezeichnung $\text{K}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11} \cdot a\text{q}$ (früher als $\text{K}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ angeführt⁷) wiedergegebene Pulver-

² *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **85**, 558 (1954).

³ *A. Wittmann* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **87**, 654 (1956).

⁴ *R. Schwarz* und *E. Huf*, Z. anorg. Chem. **203**, 188 (1931).

⁵ *G. Carpéni*, Bull. Soc. chim. France **1948**, 629.

⁶ *D. A. Everest* und *J. E. Salmon*, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 2438.

⁷ *A. Tchakirian* und *G. Carpéni*, C. r. acad. sci. Paris **226**, 1094 (1948).

⁸ *A. Tchakirian* und *W. Wallace*, Bull. Soc. chim. France **1954**, 1067.

⁹ *G. Carpéni*, *Y. Hamann*, *J. Haladjian* und *G. Périnet*, Bull. Soc. chim. France **1960**, 1903.

diagramm entspricht jedoch nicht jenem des von uns gefundenen wasserfreien Pentagermanats. Das abgebildete $K_2Ge_5O_{11} \cdot aq$, dessen schlecht kristallisierter, fast amorpher Zustand offenkundig ist, entpuppt sich dagegen bei genauer Betrachtung eindeutig als Vorstufe des zeolithischen Heptagermanats.

Das von den genannten Autoren wiedergegebene Diagramm eines „kristallisierten Polygermanats“, bei dessen Bezeichnung Zweifel gelassen werden, ob es sich um Hepta- oder Tetragermanat handelt, ist dagegen dem reinen Heptagermanat $K_3HGe_7O_{16} \cdot 4H_2O$ zuzuordnen.

Filtriert man das nach der früher beschriebenen Methode⁷ erhaltene, amorphe Kaliumgermanat sehr rasch von der Lösung ab, so läßt sich nach gründlichem Waschen ein Niederschlag gewinnen, der nach Erhitzen bis $570^\circ C$ röntgenamorph bleibt, jedoch oberhalb dieser Temperatur in das von uns gefundene, kristallisierte Pentagermanat übergeht; daneben tritt stets etwas Tetragermanat auf. Wird das aus der Lösung anfallende Produkt dagegen weniger gründlich gewaschen, also weniger Alkali entfernt, so entsteht nach dem Glühen Kalium-Enneagermanat.

Der in gleicher Weise aus $RbNO_3$ -Lösungen ausgefällte, sorgfältig gewaschene Niederschlag führt nach Glühen auf $500^\circ C$ zu reinem, gut kristallisiertem $Rb_2Ge_5O_{11}$. Dagegen gelang die Darstellung des isotypen $Cs_2Ge_5O_{11}$ auf diesem Wege nicht. Tab. 1 stellt die Darstellungsmethoden der Pentagermanate zusammen.

Tabelle 1. Darstellungsmethoden und Gitterkonstanten der isotypen Pentagermanate $Me_2Ge_5O_{11}$

	Gitterkonstante [kX. E.]	Schmelze Me_2O/GeO_2 1:5	Erhitzen des Heptagermanats (Zeolith)	Aus Lösung ⁷ und anschließend geglüht
$K_2Ge_5O_{11}$	$13,45 \pm 0,01$	+ daneben etwas Enneagerm.	—	heterogen: Penta- und Tetragerm.
$Rb_2Ge_5O_{11}$	13,60 ₃	+	heterogen: Zeolith und Pentagerm.	+
$Cs_2Ge_5O_{11}$	13,75 ₂	+	+	—
$Tl_2Ge_5O_{11}$	13,63 ₆	+	nicht identifizierte Phase	heterogen: Pentagerm. und nicht identi- fizierte Phase

Aus einer Schmelze gemäß Ansatz Cs_2O (als Carbonat): 5 GeO_2 war es möglich, nadelförmige Einkristalle zu isolieren. *DK*- und *Weissenberg*-Aufnahmen führen einwandfrei auf eine kubische Elementarzelle (Tab. 1).

Auf Grund der pyknometrisch gemessenen Dichte von 4,17 g/cm³ berechnet man ziemlich genau 8 Formelgewichte Cs₂Ge₅O₁₁. Die Flächenstatistik weist auf eine weitgehende, jedoch nicht vollkommene Raumzentrierung. Pulver- und Zählrohrgoniometer-Aufnahmen an den übrigen Pentagermanaten ergeben die ebenfalls in Tab. 1 angeführten Gitterparameter.

Von Interesse ist die Feststellung, wonach die Pulveraufnahmen der Pentagermanate einerseits und der Heptagermanate (Zeolithe) andererseits eine bemerkenswerte Ähnlichkeit im Muster aufweisen. Möglicherweise ist das Verhältnis der beiden Gitterparameter $a_{\text{Pentagermanat}}/a_{\text{Zeolith}} \approx \sqrt{3}$ nicht zufällig.

Tabelle 2. Existenzbereich und Stabilitätsgrad der untersuchten wasserfreien Germanate

	Metallion Me ⁺				
	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Tl ⁺
Me ₂ Ge ₄ O ₉	⊕	+	+		
Me ₄ Ge ₉ O ₂₀	+	+			
Me ₂ Ge ₅ O ₁₁		⊕	+	+	+

+ stabil
⊕ mäßig stabil

Eine erste Übersicht der verschiedenen wasserfreien Alkaligermanate gibt Tab. 2. Man erkennt die bevorzugte Bildung des Tetragermanats bei Na, K und Rb, während das Pentagermanat bei den Verbindungen mit großem Metallion stabiler ist. Eine Untersuchung über Struktur und thermische Existenzbereiche dieser Germanate wird folgen.

Herrn Prof. Dr. H. Nowotny danken wir bestens für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.