

Schmelzpunkt von Veratrumsäure	184°
Schmelzpunkt von 3.5-Dimethoxy-benzoesäure	186—187°
Schmp. der aus dem neutralen Öl gewonnenen Säure (A)	179.3°
Misch-Schmelzpunkt von A mit Veratrumsäure	152°
Misch-Schmelzpunkt von A mit 3.5-Dimethoxy-benzoesäure	181—182°
Misch-Schmelzpunkt von reiner Veratrumsäure mit reiner 3.5-Dimethoxy-benzoesäure	154°

Demnach ist die aus dem neutralen Öl gewonnene Säure 3.5-Dimethoxy-benzoesäure. Aus Materialmangel konnte die gewonnene Säure nicht bis zur Reinheit des synthetischen Produktes umkrystallisiert werden.

Vorstehende Arbeit wurde zum größten Teil mit Mitteln der Bosnischen Holzverkohlungs-A.-G., zum Teil mit den Mitteln des Instituts für Chem. Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule in Wien durchgeführt. Hrn. Prof. Dr. Hermann Suida und der Bosnischen Holzverkohlungs-A.-G. sei auch an dieser Stelle hierfür bestens gedankt.

33. Robert Schwarz und Peter W. Schenk: Beiträge zur Chemie des Germaniums, 2. Mitteil.: Germanium-Stickstoff-Verbindungen.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 5. Dezember 1929.)

Da das Germaniumtetrachlorid von Wasser ohne Bildung von Zwischenstufen glatt zu Germaniumdioxid hydrolysiert wird, also durchaus den Charakter eines Säure-chlorids besitzt, ist zu erwarten, daß es in analoger Weise auch mit flüssigem Ammoniak reagiert, d. h. zu einem dem Oxyd entsprechenden Amid oder Imid ammonolysiert wird, nicht dagegen wie ein salz-artiges Chlorid Ammoniak unter Bildung eines Ammoniakates anzulagern vermag.

Die im folgenden zu beschreibenden Stickstoffverbindungen des Germaniums, welche bei der Reaktion zwischen Germaniumtetrachlorid und Ammoniak entstehen, beweisen die Richtigkeit dieser Annahme und zeigen, daß die vor einigen Jahren von Th. Pugh¹⁾ beschriebenen Ammoniakate des Germaniumchlorids nicht existieren.

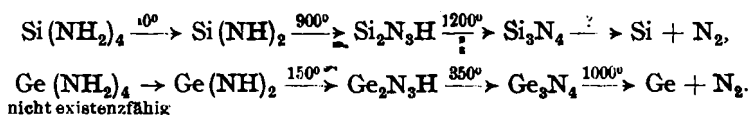
Bei der genannten Umsetzung bildet sich zunächst nach der Gleichung: $\text{GeCl}_4 + 6\text{NH}_3 = \text{Ge}(\text{NH})_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$ das Germanium-imid, das durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit flüssigem Ammoniak leicht vom Ammoniumchlorid zu reinigen ist. Das Imid stellt ein weißes, amorphes Pulver dar, welches ungemein wasser-empfindlich ist und daher schon an der Luft rasch unter Abgabe von Ammoniak zu Germaniumdioxid umgesetzt wird. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit ist es bei Raum-Temperatur unzersetzt haltbar.

¹⁾ Th. Pugh, Journ. chem. Soc. London 1926, 1051.

In Stickstoff-Atmosphäre auf etwa 150° erhitzt, geht es unter Ammoniak-Verlust nach der Gleichung: $2\text{Ge}(\text{NH})_2 = \text{Ge}_2\text{N}_3\text{H} + \text{NH}_3$ in eine stickstoff-ärmere Verbindung über, die in Analogie mit der entsprechenden Siliciumverbindung, dem Silicam, als Germanam zu bezeichnen wäre. Diese ebenfalls weiß gefärbte Verbindung ist bis etwa 300° stabil. Oberhalb dieser Temperatur geht sie nach der Gleichung: $3\text{Ge}_2\text{N}_3\text{H} = \text{Ge}_3\text{N}_4 + \text{NH}_3$ in das Germaniumnitrid über. Hierbei tritt gleichzeitig Braunfärbung auf, die jedoch nicht dem Nitrid zuzuschreiben ist, sondern durch Abscheidung von fein verteiltem Germanium in dem an sich weißen Nitrid hervorgerufen ist. Bemerkenswerterweise ist nämlich das Germaniumnitrid nicht glühbeständig, sondern dissoziiert sehr leicht in die Komponenten.

Erhitzt man das Germanam im Stickstoffstrom auf 450° und verfolgt Ammoniak-Abgabe und Gewichtsverlust, so zeigt sich zwischen beiden eine Differenz von 3,3%, d. h. es wird bereits bei dieser niedrigen Temperatur neben dem Ammoniak elementarer Stickstoff abgegeben und Germanium gebildet. Bei einer Temperatur von 960°, dicht oberhalb des Schmelzpunktes des Germaniums (958°), schmilzt das Metall zu feinen, silberglänzenden Kugeln zusammen, die in dem noch unzersetzt gebliebenen Anteil des nunmehr schneeweiß erscheinenden Nitrids eingebettet liegen. Weitere Erhitzung auf 1400° beendet die Spaltung, wobei das Germanium teilweise verdampft und als braunschwarzer Spiegel an den Wandungen des Reaktionsraumes erscheint.

Die drei beschriebenen Germaniumverbindungen entsprechen vollkommen den lange bekannten Silicium-Stickstoff-Verbindungen $\text{Si}(\text{NH})_2$, $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ und Si_3N_4 ; sie unterscheiden sich von ihnen durch ihre wesentlich geringere Temperatur-Beständigkeit, wie aus nachstehendem Schema zu ersehen ist:



Betreffs des Germaniumtetraamids ist zu bemerken, daß wir diese erste Stufe der Ammonolyse trotz der ständig bei -30° liegenden Temperatur der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes nicht fassen konnten, sie also wahrscheinlich ebensowenig wie die entsprechende Hydroxylverbindung $\text{Ge}(\text{OH})_4$ existenzfähig ist.

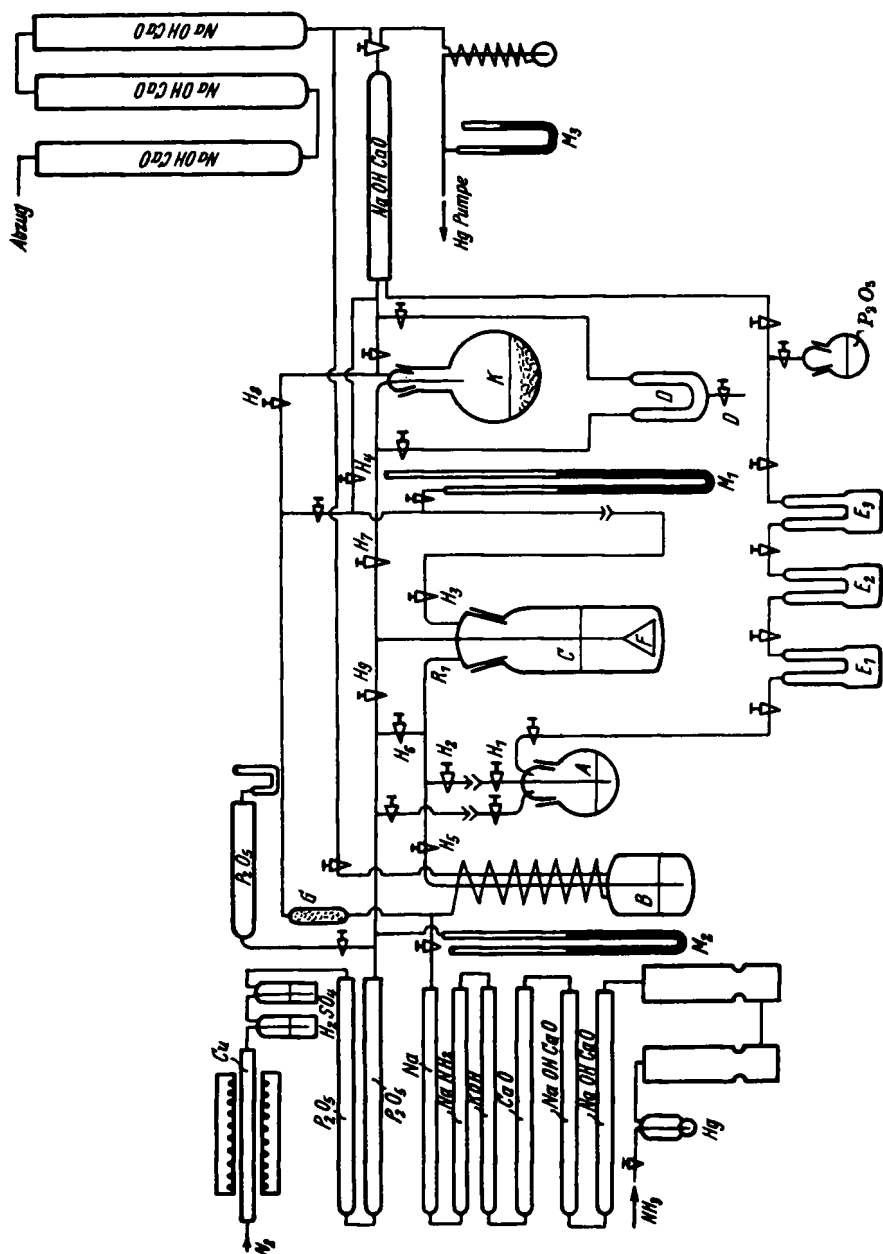
Was das höhere Homologe des Germaniums, das Zinn, angeht, so sind hier entsprechende Stickstoffverbindungen nicht bekannt. Nach einer im Gange befindlichen Untersuchung, über die in Kürze berichtet werden wird, sind reine Zinn-Stickstoff-Verbindungen nicht existenzfähig, es entsteht vielmehr bei der Ammonolyse des Tetrachlorids eine Verbindung, die neben Stickstoff noch Chlor enthält und somit etwa den Oxychloriden an die Seite zu stellen ist.

Beschreibung der Versuche.

Apparatur und Arbeitsweise.

Die große Empfindlichkeit der Germanium-Stickstoff-Verbindungen gegen Feuchtigkeit macht eine Apparatur erforderlich, in der die Ammonolyse des Tetrachlorids und die nachfolgende Behandlung mit flüssigem Am-

moniak in einem Zuge unter Luft-Ausschluß erfolgen kann. In Figur 1 ist die von uns benützte Apparatur schematisch wiedergegeben, zu ihrer Erklärung beschreiben wir den Gang der Darstellung des reinen Imids.



Darstellung des reinen Imids.

Etwa 6 g GeCl_4 werden aus der Ente E_2 im Hochvakuum nach E_3 , dann nach E_1 fraktioniert destilliert und das reine Tetrachlorid schließlich nach

dem Kolben A, in dem sich 30 ccm scharf getrockneten Äthers befinden, herübergetrieben. In dem Reaktionsgefäß C werden etwa 75 ccm reinen Ammoniaks, das eine Trocknungsanlage passiert hat, kondensiert. In die auf -80° gekühlte Flüssigkeit wird nun von A aus durch einen scharf getrockneten Stickstoffstrom das ebenfalls auf -80° gekühlte Germaniumchlorid-Äther-Gemisch nach Öffnen von H_1 und H_2 eingetropft. Die sofort einsetzende Reaktion ist an der Bildung eines weißen, gelartigen Niederschlages zu erkennen. Das infolge der Reaktionswärme verdampfende Ammoniak entweicht über H_3 und H_4 durch mehrere Natronkalk-Rohre nach dem Abzug.

Zur Extraktion des gebildeten Ammoniumchlorids wird in B kondensiertes Ammoniak über H_5 nach C gedrückt und von hier aus durch einen über H_6 eintretenden Stickstoffstrom durch das Glasfilter F über H_7 in den Kolben K filtriert. Aus diesem Gefäß, in dem sich vorsichtshalber noch einige Stücke metallischen Natriums befinden, wird das Ammoniak durch H_8 nach B zurückdestilliert. Bei G befindet sich ein Glaswolle-Filter zur Zurückhaltung verstäubten Natriums. In kontinuierlichem Betriebe wird nun von B aus das Germaniumimid bis zur Chlor-Freiheit ausgewaschen. Bei D wird von Zeit zu Zeit etwas flüssiges Ammoniak abgelassen und auf seinen Gehalt an Chlorammonium geprüft. Nach etwa 20-maligem Auswaschen mit jeweils 50 ccm Ammoniak ist die Substanz chlor-frei. Die Manometer M_1 und M_2 dienen dazu, während des Prozesses auftretende Überdrücke rechtzeitig erkennen zu können.

Das Germaniumimid wird durch einen trocknen, sauerstoff-freien Stickstoffstrom über H_9 und das Filter F bei Raum-Temperatur von adsorbiertem Ammoniak befreit und dann der Analyse unterworfen. Hierzu wird eine Probe in verd. Schwefelsäure eingetragen, worin sie sich unter lebhaftem Zischen zersetzt. Nach Übersättigen mit Natronlauge wird das Ammoniak überdestilliert und titrimetrisch bestimmt. Aus der entstandenen Germanat-Lösung wird nach Ansäuern das Germanium als Sulfid gefällt und dieses bekannterweise in GeO_2 übergeführt und als solches gewogen.

Analysen-Beispiel: a) 0.2015 g Stbst. ergaben 0.0625 g $NH_3 = 25.7\%$ N, und 0.1900 g $GeO_2 = 65.5\%$ Ge. Atomverhältnis $Ge:N = 1.00:2.04$. b) 0.1237 g Stbst. ergaben 0.039 g $NH_3 = 25.9\%$ N, und 0.1147 g $GeO_2 = 64.4\%$ Ge. Atomverhältnis $Ge:N = 1.00:2.09$.

Darstellung des Germanams, Ge_2N_3H , aus dem Imid.

Eine Probe des Imids wird in ein Porzellan-Schiffchen eingewogen, das sich unter Stickstoff in einem Wägeröhrchen befindet. Letzteres hat die in Fig. 2 wiedergegebene Form (W), es ist auf der einen Seite durch einen

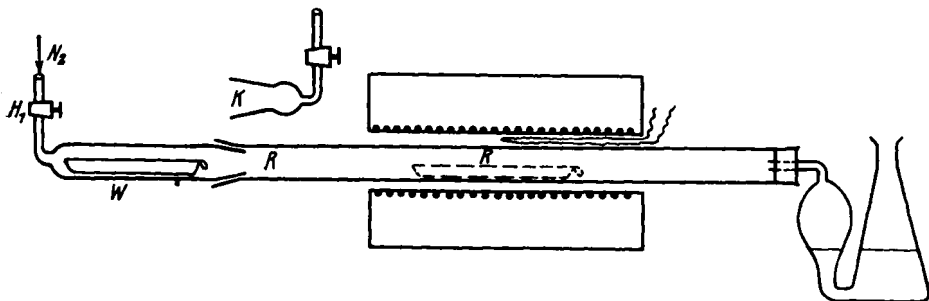


Fig. 2.

Hahn verschließbar und besitzt auf der anderen Seite einen Schliff, der entweder mit einer Kappe K verschlossen oder an das Rohr R aus schwer schmelzbarem Glase angesetzt werden kann. Das Rohr liegt in einem elektrischen Ofen und trägt am Ende eine Vorlage zur Aufnahme des freiwerdenden Ammoniaks.

Durch H_2 tritt ein völlig von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreiter Stickstoffstrom in die Apparatur ein. Das Schiffchen wird nun aus W nach R gezogen und erhitzt. Die Temperatur wird durch ein Thermo-element gemessen. Nach dem Erkalten wird das Schiffchen wieder nach W geschoben und nach Aufsetzen der Kappe K zurückgewogen.

Beispiel: 0.1266 g Imid erlitten beim Erhitzen auf 250° während 2 Stdn. einen Verlust von 0.0104 g, der sich nach weiteren 2 Stdn. nicht änderte. Abnahme 8.22 %, berechnet für den Übergang von $Ge(NH)_2$ zu Ge_2N_3H : 8.29 %.

Bildung des Nitrids.

Der Übergang vom Germanam zum Nitrid vollzieht sich oberhalb 350° in der Weise, daß zunächst bei etwa 400° nach Abgabe der zu fordernden Menge Ammoniak Gewichtskonstanz eintritt, bereits bei 450° aber freier Stickstoff aus dem Nitrid entweicht.

Beispiel: 0.1163 g Germanam erlitten bei 400° einen Verlust von 2.7 mg = 2.3 %, berechnet 3.1 %. 0.2773 g Imid gaben bei 450° 0.0308 g NH_3 ab. Dies entspricht 11.1 % NH_3 , während die Theorie für den Übergang vom Imid zum Nitrid 11.05 % fordert. Zugleich wurden noch 0.0077 g N_2 abgegeben, d. h. es zersetzte sich das entstandene Nitrid bereits zu etwa 15 %.

34. Robert E. Schmidt, Berthold Stein und Curt Bamberger: Über das 1.4.1'.4'-Tetraoxy-2.2'-dianthra-chinonyl und einige Furane daraus.

(Eingegangen am 19. September 1929.)

Bei der Einwirkung schwach alkalischer Salzlösungen, wie Sodalösung usw., auf Chinizarin entstehen gemäß Dtsch. Reichs-Pat. 146223 der Elberfelder Farbenfabriken¹⁾ zwei Stoffe, in der Patentschrift mit A und B bezeichnet, die nach der Beschreibung und den Analysen offenbar durch den Zusammentritt von 2 Mol. Chinizarin entstanden sind. Beide Verbindungen sind in der Patentschrift in ihren allgemeinen Eigenschaften recht genau beschrieben, wobei auch auf die voneinander deutlich verschiedenen Spektren ihrer Lösungen in borsäure-haltiger Schwefelsäure hingewiesen wird. Nach den Werten der Elementaranalyse hat die Verbindung A die Zusammensetzung $C_{28}H_{14}O_8$ und ist danach aus 2 Mol. Chinizarin unter Austritt zweier Wasserstoffatome entstanden. Für die Verbindung B wurde die Zusammensetzung $C_{28}H_{12}O_8$ gefunden, sie ist also noch zwei Wasserstoffatome ärmer als Verbindung A.

In diesen Berichten²⁾ haben R. Scholl, E. Schwinger und O. Dischendorfer den Inhalt der oben genannten Patentschrift einer wissenschaftlichen Bearbeitung unterzogen, um die Konstitution der vorgenannten Stoffe A und B aufzuklären. Dabei geben die Forscher an, daß sie die Angaben der Patentschrift nicht bestätigen konnten. Sie behaupten vielmehr,

¹⁾ Erfinder: Dr. Oskar Unger.

²⁾ B. 52, 2254 [1919].