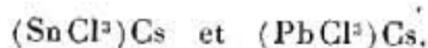


CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques complexes du bromure germaneux avec le bromure de cæsium et les bromures des bases organiques.* Note <sup>(1)</sup> de MM. T. KARANTASSIS et L. CAPATOS, présentée par M. G. Urbain.

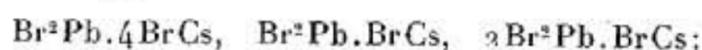
Par addition d'alcaloïdes à une solution de  $\text{GeCl}_2\text{H}$ , A. Tchakirian <sup>(2)</sup> a pu observer la formation de sels du type  $\text{Cl}_2\text{Ge} \cdot \text{A}' \cdot \text{ClH}$  (A', alcaloïdes monobasiques) ou  $\text{Cl}_2\text{Ge} \cdot \text{A}'' \cdot 2\text{ClH}$  (A'', alcaloïdes bibasiques).

Avec le chlorure de cæsium, il s'est formé un composé blanc cristallisé  $\text{Cl}_2\text{Ge} \cdot \text{ClCs}$ , chlorure double de germanium et de cæsium.

Tchakirian <sup>(2)</sup> admet que dans ses sels le germanium conserve sa bivalence électrolytique (valence polaire), d'autre part la stabilité du chlorure double de germanium et de cæsium lui permet d'admettre qu'il se forme un ion complexe germanochlorhydrique  $(\text{Ge}^{\text{II}}\text{Cl}_3)^-$  de valeur électrolytique 1, où le germanium constituant le noyau central est tricoordonné et polairement bivalent. Le chlorure stanneux  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  et le chlorure de plomb donnent des composés du même type :  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot \text{ClCs}$  et  $\text{Cl}_2\text{Pb} \cdot \text{ClCs}$  qui sont actuellement formulés :



Le bromure de plomb et le bromure de cæsium donnent, d'après Wells, Walden <sup>(3)</sup> et Foote <sup>(4)</sup>, les sels doubles suivants :



il est à noter que le sel 1 : 1 se présente sous deux formes dont l'une est orangée. V. Auger et T. Karantassis <sup>(5)</sup> ont pu isoler les stannoiodes de cæsium suivants :  $\text{SnI}^3\text{Cs}$  et  $\text{Sn}^2\text{I}^3\text{Cs}$  dont l'un est jaune et l'autre jaune orangé. On peut rapprocher de ces sels le composé que nous avons obtenu à partir de  $\text{GeBr}_2\text{H}$  et  $\text{BrCs}$  qui est jaune et de formule  $\text{Br}_2\text{Ge} \cdot \text{BrCs}$ . On a pu également isoler un composé rouge brique dont la formule se rapproche de  $2\text{Br}_2\text{Ge} \cdot \text{BrCs}$ .

Le bromure germaneux forme avec les bromures des bases ammoniums

<sup>(1)</sup> Séance du 25 juin 1934.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 233.

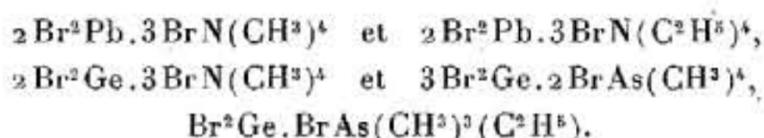
<sup>(3)</sup> *Bull. Soc. chim.*, 51, 1932, p. 846.

<sup>(4)</sup> *Zeits. Anorg. Chem.*, 3, 1893, p. 203.

<sup>(5)</sup> *Americ. Chem. Journ.*, 37, 1907, p. 124.

<sup>(6)</sup> *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 665.

et arsoniums substituées des sels doubles qui peuvent être rapprochés de ceux du bromure de plomb obtenus par R. L. Datta et J. N. Sen (1) :



*Bromogermanite de cæsium.* — I. A une solution de bromure germaneux contenant 23,5 pour 100 de  $\text{Br}^2\text{Ge}$  obtenue en dissolvant dans l'acide bromhydrique 5N, l'hydroxyde germaneux préparé d'après la méthode de J. Bardet et A. Tchakirian (2), on ajoute une solution bromhydrique très concentrée en bromure de cæsium, on obtient immédiatement un précipité jaune microcristallin que l'on essore et sèche à 40-50°.

Ce précipité correspond, d'après l'analyse, à la formule  $\text{Br}^2\text{Ge} \cdot \text{BrCs}$ . Abandonné à l'air, ce composé devient blanc en partie après quelques semaines d'exposition. Il est insoluble dans l'acide bromhydrique;

Ge pour 100 : trouvé 16,2; calculé 16,29. Br pour 100 : trouvé 53,2; calculé 53,6.

II. En concentrant la solution de bromure germaneux sur l'acide sulfurique jusqu'à forte concentration, on obtient en ajoutant du bromure de cæsium un précipité rouge brique micro-cristallin. On essore et l'on sèche à 40°-50°.

La formule du précipité se rapproche de  $2\text{Br}^2\text{Ge} \cdot \text{BrCs}$ . Ces deux bromures doubles de germanium et de cæsium sont immédiatement hydrolysés par l'eau et donnent de l'hydroxyde germaneux rouge orangé. Le bromure de rubidium dans les mêmes conditions ne donne pas de précipité.

*Bromure germaneux et bromure de tétraméthylammonium.* — A une solution 5N d'acide bromhydrique contenant 23,5 pour 100 de bromure germaneux, on ajoute une solution bromhydrique de bromure de tétraméthylammonium. On obtient un précipité blanc microcristallin, qui peut recristalliser d'une solution chaude d'acide bromhydrique. Au microscope il se présente sous forme d'arêtes de poisson. Le produit est essoré et séché entre des feuilles de papier filtre. Le sel étant hygroscopique est immédiatement analysé. L'eau l'hydrolyse avec dépôt d'hydroxyde germaneux.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 753.

(2) *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 657.

Le produit correspond à la formule  $2\text{Br}^2\text{Ge} \cdot 3\text{BrN}(\text{CH}^3)^4$ ;

Ge pour 100 : trouvé 15,93; calculé 15,6. Br pour 100 : trouvé 59,6; calculé 59,7.

*Bromure germaneux et bromure de tétraméthylarsonium.* — En opérant comme précédemment avec du bromure de tétraméthylarsonium, on obtient un précipité microcristallin blanc, hygroscopique. Peut-être recristallisé d'une solution d'acide bromhydrique chaude. L'analyse conduit à la formule  $3\text{Br}^2\text{Ge} \cdot 2\text{BrAs}(\text{CH}^3)^4$ ;

Ge pour 100 : trouvé 18,7; calculé 19,2. Br pour 100 : trouvé 56,2; calculé 56,7.

*Bromure germaneux et bromure de triméthyléthylarsonium.* — Avec du bromure de triméthyléthylarsonium on obtient un précipité blanc microcristallin. Ce produit a la formule  $\text{Br}^2\text{Ge} \cdot \text{BrAs}(\text{CH}^3)^3(\text{C}^2\text{H}^5)$ ;

Ge pour 100 : trouvé 15,9; calculé 15,7.

*Conclusions.* — Le bromure germaneux forme avec le bromure de cæsium des sels doubles de la forme 1:1 et 2:1, avec le bromure de tétraméthylammonium un sel de la forme 2:3 et avec les bromures des bases arsoniums substituées des sels de la forme 1:1 et 3:2.

EFFET RAMAN ET CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de divers radicaux sur la fréquence caractéristique de la liaison éthylénique dans les dérivés du cyclopentène.* Note de M. LÉON PIAUX, présentée par M. Delépine.

J'ai déjà étudié les spectres Raman du cyclopentène et de quelques-uns de ses dérivés (<sup>1</sup>), de formule  $\text{C}^5\text{H}^7\text{R}$ , le radical R étant fixé sur un des carbones doublement liés.

J'ai étendu ce travail aux composés suivants :

phényl-1-cyclopentène,  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C}^5\text{H}^7$ ,  
cyclopentényl-méthanal,  $\text{C}^5\text{H}^7 \cdot \text{CHO}$ ,  
cyclopentényl formiate de méthyle,  $\text{C}^5\text{H}^7 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{CH}^3$ .

Le premier de ces corps a été obtenu par synthèse, à partir de la cyclopentanone et du bromure de phényl-magnésium; j'ai retrouvé à très peu

(<sup>1</sup>) PIAUX, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1496.