

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les complexes iodés du germanium divalent.*

Note de MM. T. KARANTASSIS et L. CAPATOS, présentée par M. Georges Urbain.

A. Tchakirian (1) a observé que l'addition à froid d'une solution acide de chlorure germaneux à une solution acide d'iodure de potassium provoque la formation d'iodure germaneux. Cette formation est due soit à une double décomposition suivant : $\text{Cl}^2\text{Ge} + 2\text{IK} = \text{I}^2\text{Ge} + 2\text{ClK}$, soit à la formation d'un complexe intermédiaire instable GeI^3K qui se décomposerait suivant : $\text{GeI}^3\text{K} \rightarrow \text{I}^2\text{Ge} + \text{IK}$.

D'autre part, on observe à partir des solutions iodhydriques d'hydrate germaneux qui contiennent probablement GeI^3H la formation d'iodure germaneux.

En vue d'éclaircir le mécanisme de la réaction nous avons pensé que l'introduction d'un cation plus volumineux que le potassium soit le cæsium, permettrait la stabilisation et l'isolement du complexe iodé intermédiaire; dans deux cas étudiés en opérant avec des dilutions différentes nous avons observé la formation intermédiaire d'un composé noir, finalement nous n'avons obtenu que le chlorogermanite de cæsium. Nous nous sommes placés dans deux conditions expérimentales différentes.

1° On emploie une solution de chlorure germaneux obtenu en traitant l'hydrate germaneux par l'acide chlorhydrique concentré $d = 1,19$. On a soin de filtrer l'oxyde germaneux formé.

La solution contient 20 pour 100 d'hydrate germaneux environ. Cette solution est ajoutée à de l'iodure de cæsium solide, il se forme d'abord un composé noir, puis en continuant à ajouter un excès de solution, la couleur du précipité vire du jaune marron au blanc. Au microscope, on observe des paillettes tétraogonales blanches. Le produit final ne contient pas d'iode. Il s'est formé exclusivement du chlorogermanite de cæsium GeCl^3Cs .

2° En ajoutant une solution chlorhydrique 5N d'hydrate germaneux contenant 20 pour 100 de $\text{Ge}(\text{OH})^2$ à de l'iodure de cæsium dissous dans HCl , 5N il se forme aux points de contact, un composé noir qui se transforme rapidement en un précipité blanc composé de cristaux microscopiques cubiques. Celui-ci est constitué de GeCl^3Cs .

Le composé noir observé dans les expériences ci-dessus a pu être isolé en

(1) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1026-28.

ajoutant à une solution iodhydrique d'hydrate germaneux du chlorure de cæsium solide, il se forme un précipité noir microcristallin, d'iodogermanite de cæsium GeI^3Cs . L'acide chlorhydrique concentré dissout le complexe noir et donne une solution incolore. D'autre part, si l'on ajoute avec précaution de l'acide bromhydrique à 40 pour 100, le complexe noir se transforme en un produit rouge microcristallin.

D'après les résultats expérimentaux, l'action des solutions chlorhydriques d'hydrate germaneux sur l'iodure de cæsium et l'iodure de rubidium ne donne pas lieu à la formation d'iodure germaneux. L'apparition d'un composé noir intermédiaire dans l'action d'une solution chlorhydrique d'hydrate germaneux sur l'iodure de cæsium et l'action décomposante de l'acide chlorhydrique sur le complexe noir d'iodogermanite de cæsium permet de supposer que la formation d'iodure germaneux par action d'une solution acide d'iodure de potassium sur une solution acide de chlorure germaneux est due à la décomposition d'un complexe intermédiaire GeI^3K .

La solution iodhydrique d'hydrate germaneux donne avec les sels halogénés des bases ammoniums et arsoniums ainsi que le chlorhydrate de cocaïne des sels doubles d'iodure germaneux et des iodhydrates des bases ci-dessous.

Iodogermanite de cæsium. — A une solution iodhydrique d'hydrate germaneux on ajoute du chlorure de cæsium solide, il se forme lentement un précipité noir microcristallin. Le produit est essoré et séché sur une plaque poreuse puis placé dans l'étuve à 50°. Le produit est immédiatement hydrolysé par l'eau et l'ammoniaque, il se forme de l'hydrate germaneux rouge orangé. Le produit correspond à la formule $\text{I}^3\text{Ge}.\text{ICs}$.

Iodogermanite de tétraméthylammonium. — A une solution iodhydrique d'hydrate germaneux on ajoute une solution aqueuse d'iodure de tétraméthylammonium à 10 pour 100. Il se forme un précipité blanc cristallin en aiguilles. Le produit est essoré, séché sur plaque poreuse placée dans l'étuve à 50°.

Le produit correspond à la formule $\text{I}^3\text{Ge}.\text{IN}(\text{CH}_3)^4$.

Iodogermanite de cocaïne. — A une solution aqueuse de chlorhydrate de cocaïne on ajoute une solution iodhydrique d'hydrate germaneux. On provoque la cristallisation du précipité blanc par agitation. Au microscope on a des aiguilles groupées en faisceaux. Le produit se décompose à l'air en devenant rouge. La formule de ce corps se rapproche de

