

25. Gerhard Krüss: Ueber ein neues Vorkommen des Germaniums.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

Wie bekannt, ist das von Cl. Winkler entdeckte Germanium bisher nur im Argyrodit auf der »Himmelfürst-Fundgrube« gefunden worden; ein weiteres Vorkommen dieses Elementes in einem anderen Minerale war bisher nicht bekannt. Da nun das Vorkommen des Argyrodites nur ein vorübergehendes war und die verhältnissmässig geringen Mengen dieses Erzes schon abgebaut sind, so schien es geboten, bei Untersuchung seltener Mineralien, welche andere vierwerthige Elemente enthalten, diese auch auf ein eventuelles Vorkommen von Germanium zu prüfen. So hatte Verfasser vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit L. F. Nilson die Doppelfluoride, welche aus Fergusonit-säuren erhalten worden waren¹⁾, auch auf Kaliumgermanfluorid untersucht, jedoch ohne Erfolg. Als ich nun vor kurzem ein Gemisch von Säuren aus Euxeniten in Arbeit nahm, fand ich, dass in Diesen Germaniumoxyd enthalten war.

Vor einiger Zeit war mir durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. L. F. Nilson ein Kilo dieser Säuren überlassen worden, welche als Rückstand nach dem Aufschliessen von Euxenit mit überschüssigem saurem Kaliumsulfat erhalten waren. Zunächst wurden die Euxenit-säuren wiederholt mit Salzsäure bis zum Verschwinden der Eisenreaction ausgekocht, hierauf gewaschen und mit mehreren Litern frisch bereitetem Schwefelammonium bei 100^o in verschlossenen Gefässen acht Tage lang digerirt. Alle Oxyde, oder Säuren, welche in Schwefelammonium lösliche Sulfide geben, mussten in Lösung gegangen sein. Eine quantitative Untersuchung des Auszuges zeigte, dass Derselbe kein Arsen, Antimon, Zinn, Molybdän, Wolfram, u. s. w. enthielt; trotzdem hinterliess eine Probe desselben, ebenso wie die Waschwässer, durch welche die Säuren wieder vom Schwefelammonium gereinigt wurden, nach dem Eindampfen und Glühen einen feuerfesten, weissen Rückstand, der in Schwefelammonium löslich war.

Der Schwefelammoniumauszug wurde deshalb zusammen mit den Waschwässern eingeeengt und nach Cl. Winkler's Vorschrift auf Germanium verarbeitet. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die schwefelsaure Lösung wurde ein stark mit Schwefel verunreinigter Niederschlag von weissem Germansulfid erhalten. Im Kohlen-

¹⁾ Diese Berichte XX, 1696.

säurestrom konnte der Schwefel heraus destillirt werden, worauf ein kleiner Theil des Sulfides zunächst im Wasserstrom bei gelinder Wärme reducirt wurde. Schwefelwasserstoff entwich und es setzten sich dicht hinter dem Schiffchen, in welchem sich das Sulfid befand, dünne Täfelchen, sowie ein gefiederter Krystallbeslag von Germaniumsulfür ab, welcher im auffallenden Lichte Metallglanz zeigte, im durchfallenden Lichte jedoch lebhaft roth erschien, also vollkommen die von Cl. Winkler dem Sulfür des Germaniums zugeschriebenen Eigenschaften besass.

Ein anderer Theil des Sulfides wurde stärker im Wasserstoffstrom erhitzt, wobei er eine krystallinische Masse von Germanium lieferte, die alle Eigenschaften, die diesem Metall zukommen sollen, zeigten. In fein vertheiltem Zustande ist es etwas flüchtig, verwandelt sich beim Erhitzen in feuerbeständiges, weisses Oxyd, welches in Wasser löslich ist, und schmilzt unter Borax zu einem grauweissen Regulus zusammen.

Eine geringe Quantität des Metalles wurde mit der achtfachen Menge trocknen Quecksilberchlorides vorsichtig erwärmt und auf diese Weise einige Tropfen des bei 86° siedenden Germanchlorides erhalten ¹⁾. Das Chlorid schied beim Eingiessen in Wasser wiederum weisses Oxyd aus.

Ausserdem war mir vor Kurzem durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Clemens Winkler eine kleine Quantität Germaniumoxyd aus Argyrodit zum directen Vergleich übersandt worden, und ich fand die Eigenschaften desselben mit denen des Oxydes aus Euxenit völlig übereinstimmend; es liegt demnach kein Zweifel vor, dass das Eka-silicium sich zusammen mit den vielen anderen seltenen Elementen im Euxenit vorfindet. Dieses Vorkommen besitzt bis jetzt vornehmlich theoretisches Interesse, da aus dem Euxenit keine beträchtlichen Mengen von Germanium gewonnen werden können. Der Gehalt dieses Mineralen an Germanium beträgt ungefähr nur ein Zehntel Procent, so dass man denselben nur beim Verarbeiten grösserer Mengen von Säuren wahrnehmen konnte.

Aus dem Vorkommen des Germaniums im Euxenit geht jedoch die interessante Thatsache hervor, dass das Germanium in der That im Stande ist Titan zu vertreten, und dieses gab Veranlassung eine Anzahl anderer Titanmineralien, welche ausser Titan noch andere vierwerthige Elemente enthalten, in Arbeit zu nehmen. So sind die

¹⁾ Mein Thermometer zeigte einen Siedepunkt von nur fast 85° an, jedoch waren die Mengen des übergelassenen Chlorides zu gering, um den Siedepunkt vollkommen genau ermitteln zu können.

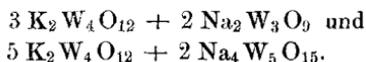
betreffenden Untersuchungen des Rutils, Yttrotitanites, Wöhlerites u. s. w. auf Germanium durch Hrn. P. Kiesewetter schon begonnen. Ferner möchte ich noch erwähnen, dass nach Untersuchungen von P. Kiesewetter das Titan im Euxenit ausser von Germanium auch noch von Zirkonium, und zwar in nicht sehr geringen Mengen begleitet wird. Mittheilungen über die weitere Untersuchung der Euxenitsäuren werden in Bälde erfolgen.

26. W. Feit: Zur Kenntniss der Wolframverbindungen.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Von den Reductionsproducten der sauren wolframsauren Salze, den sogenannten Wolframbronzen, sind bis jetzt nur die Natrium-, Kalium- und Lithiumverbindungen näher untersucht.

Wöhler¹⁾ stellte zuerst und zwar durch Reduction von saurem Natriumwolframat eine goldgelbe Natriumbronze dar, welcher er die Formel $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{WO}_2$ beilegte. Malaguti²⁾ gab ihr die Formel $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$. Scheibler³⁾ erhielt später durch Elektrolyse von geschmolzenem saurem Natriumwolframat eine blaue Bronze, für welche er die Formel $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{14}$ angiebt. In neuerer Zeit hat Philipp⁴⁾ die Natriumbronzen genauer beschrieben; er unterscheidet deren vier. v. Knorre⁵⁾ zeigte später, dass nur eine einzige Kaliumbronze existirt, welche die Zusammensetzung $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ hat, wohl aber mehrere Verbindungen zwischen der letzteren und den Natriumbronzen, von denen er zwei dargestellt hat, nämlich



v. Knorre vermuthet, dass es eine ganze Anzahl von Kaliumnatriumwolframbronzen giebt.

Zwei Versuche, die ich anstellte, indem ich ein geschmolzenes Gemisch von 1 Molekül Na_2O , 2 WO_3 mit 1 Molekül K_2O , 2 WO_3

¹⁾ Pogg. Ann. 2, 350.

²⁾ Ann. Chim. Phys. [2] 60, 271.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 83, 321.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 499—510.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. 1883, 58—68.