

50. Rudolf Schenck und Albert Imker: Über die Dampfspannung des Germaniumwasserstoffes.

(Eingegangen am 15. Dezember 1924.)

Vor etwa zwei Jahren berichteten wir¹⁾ über die Darstellung und einige Eigenschaften des Germaniumwasserstoffes. Unserer Arbeit folgte später eine solche von L. M. Dennis²⁾, und vor kurzem gaben F. Paneth, W. Haben und E. Rabinowitsch³⁾ in ihrer Untersuchung über den Zinnwasserstoff anmerkungsweise den Schmelzpunkt (-165°) und den Siedepunkt (-88.5°) des Germaniumwasserstoffes an. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem von uns gefundenen überein, während der von uns aus statischen Tensionsmessungen, welche mit einer Menge von 0.8—1 ccm verflüssigten Germaniumwasserstoffes vorgenommen worden waren, abgeleitete Siedepunkt eine wesentlich tiefere Lage (-126°) als der Panethsche (-88.5°) zu haben schien.

Um die Frage zu klären und die Ursachen der Differenz festzustellen, haben wir die Messungen an frischbereitetem, mehrfach umsublimiertem Germaniumwasserstoff wiederholt und dabei die folgenden Werte für die Dampfspannung gefunden:

Temp.	Druck in mm Hg-Säule	Temp.	Druck in mm Hg-Säule
-155°	2	-101°	336
-150°	5	-99°	390
-145°	9	-98°	420
-140°	15	-97°	450
-135°	25	-96°	485
-130°	40	-95°	510
-124°	60	-94°	548
-120°	83	-93°	592
-117°	110	-92°	648
-112°	155	-91°	714
-109°	190	-90°	782
-105°	255		

In der Fig. 1 sind die Werte graphisch dargestellt. Der Siedepunkt liegt darnach zwischen -90° und -91° , also dem Panethschen Werte -88.5° ziemlich nahe.

Als Thermometer diente ein Pentan-Thermometer; die notwendigen Korrekturen wurden durch Bestimmung der Schmelzpunkte von Chloroform und Äther ermittelt.

Da das Versuchsmaterial nach genau denselben Methoden wie früher dargestellt worden war, nämlich durch Zersetzen der Germanium-Magnesium-Legierung mit verd. Schwefelsäure und Fraktionieren des Rohgases im Hochvakuum bei sehr tiefen Temperaturen nach der Methode von Stock, und da nur die reinste Fraktion zur Bestimmung der physikalischen Konstanten benutzt wurde, kommt für die früher beobachteten zu hohen Tensionen nur eine Ursache in Betracht: Aus unserem Beobachtungsjournal ist zu entnehmen, daß die Aufnahme der Tensionskurve am Tage nach der Reinfraktionierung vorgenommen worden ist, und daß der verflüssigte Germanium-

¹⁾ R. 41, 569 [1922].

²⁾ Am. Soc. 46, 657 [1924].

³⁾ B. 57, 1898 [1924].

wasserstoff eine Nacht gestanden hat, ehe es zu den Messungen kam. Dabei scheint sich eine kleine Menge Germaniumwasserstoff an dem Quecksilber zersetzt und Wasserstoff abgespalten zu haben, der zu hohe Tensionen vorgetäuscht hat. Der Erstarrungspunkt wird durch eine solche Zersetzung nicht beeinflusst.

Man muß also die physikalische Untersuchung des Germaniumwasserstoffes sofort nach dem Umsublimieren und nach Abpumpen des Wasserstoffes vornehmen, wie wir es jetzt getan haben.

Hrn. L. M. Dennis, welcher über sehr große Germanium-Mengen verfügt, ist es gelungen, noch höhere Germaniumwasserstoffe zu isolieren. Bei den immerhin kleinen Mengen des Materiales, welches wir aus unserem Argyrodit-Vorrat herstellen konnten, ist es uns nicht möglich gewesen, diese Verbindungen zu fassen.

Münster, Chem. Institut d. Westf. Wilhelms-Universität, den 13. Dezember 1924.

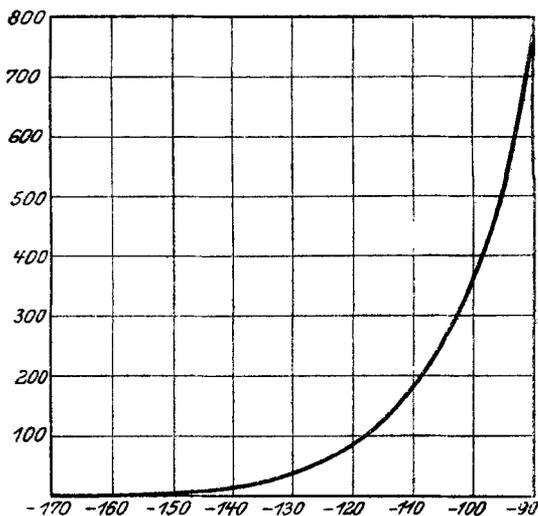


Fig. 1.

51. Erich Krause und Aristid v. Grosse: Fluoride metallorganischer Verbindungen, III.: Alkyl- und Aryl-thalliumfluoride.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1924.)

Die Untersuchung der Alkyl-zinn¹⁾ und -bleifluoride²⁾ hatte ergeben, daß diese Verbindungen sehr wesentlich von den übrigen Halogeniden verschieden sind. Die Alkyl-zinnfluoride bilden im Gegensatz zu den flüssigen oder niedrig schmelzenden, leichtlöslichen Chloriden, Bromiden und Jodiden sehr hochschmelzende und schwerlösliche Krystalle, und die Bleiverbindungen verhalten sich ähnlich. Es war nun von Interesse, festzustellen, ob die Dialkyl-thalliumfluoride ebenfalls in ihren Eigenschaften von den übrigen Halogenverbindungen abweichen. Hier sind bekanntlich die Dialkyl-thalliumchloride, -bromide und -jodide³⁾ schwer löslich, und es war leicht denk-

¹⁾ E. Krause, B. **51**, 1447 [1918]; E. Krause und R. Becker, B. **53**, 176, 183, 188 [1920].

²⁾ E. Krause und E. Pohland, B. **55**, 1282 [1922].

³⁾ Hansen, B. **8**, 9 [1870]; Hartwig, B. **7**, 296 [1874], A. **176**, 264; R. Meyer und Berthelm, B. **37**, 2051 [1904].