

53. W. A. Roth und O. Schwartz:

Physikalisch-chemische Eigenschaften der Lösungen von Germaniumdioxyd (und Arsentrioxyd).

[Aus d. Phys.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 30. Dezember 1925.)

Nachdem die ursprüngliche Quelle für das Germanium, der Freiburger Argyrodit, erschöpft war, machten unsere Kenntnisse von diesem ebenso seltenen wie interessanten Element kaum Fortschritte, bis in Rückständen von der Zinkgewinnung in Amerika¹⁾ und namentlich in dem „Rosaerz“ der Tsumeb-Grube in Deutsch-Südwestafrika²⁾, dem „Germanit“, eine neue ergiebige Quelle gefunden wurde.

Der Germanit kommt in Lagen auf und als Nester in Arsen-Fahlerz vor, während der Argyrodit nur ein dünner Überzug auf anderem Erz war. Pufahl gibt a. a. O. das spezifische Gewicht des Germanits zu 4.46 an; wir fanden an ausgesuchten Stücken 5.004, während das Begleitmineral, das dunkle Fahlerz, nur 4.277 aufwies. Der Unterschied würde also zu einer Anreicherung in Pulverform nach der Schwebemethode genügen, aber man müßte mit teuren Schmelzen von Thalliumsalzen arbeiten, die sich möglicherweise mit den sulfidischen Erzen umsetzen würden.

Durch Entgegenkommen der Otavi-Gesellschaft und die gütige Vermittlung des Hrn. Gen.-Dir. Dr. von der Porten, denen auch an dieser Stelle nochmals bestens gedankt sei, standen uns ca. 250 Gramm Germanit und 15 g recht reines Germaniumdioxyd zur Verfügung. Ehe die nach wie vor geplante thermochemische Untersuchung des Germaniums beginnen konnte, mußten wir die Eigenschaften der wichtigsten Verbindungen aus eigenem Studium kennen lernen, und da fand sich bei der zugänglichsten, dem Dioxyd, schon genug Arbeit, über deren ersten Teil im Folgenden kurz berichtet wird.

Im Gegensatz zu allen anderen Elementen der vierten Klasse bildet das Ge ein in kaltem Wasser merklich lösliches, festes Dioxyd; doch sind die Lösungen bisher wenig untersucht. Daß die niederen Homologen SiO_2 und TiO_2 , ferner das in der Nebengruppe folgende ZrO_2 in kaltem Wasser nicht merkbar löslich sind, wurde durch die gleichen, empfindlichen Methoden sichergestellt, die uns zur Analyse der verdünnten GeO_2 -Lösungen dienten, von denen namentlich die interferometrische recht empfindlich ist; erlaubt sie doch, noch 0.04 mg GeO_2 in 10 ccm Lösung nachzuweisen. SnO_2 und PbO_2 , die folgenden eigentlichen Homologen des GeO_2 , sowie ThO_2 , die weit größere Erhöhungen des Brechungsvermögens bewirken müssen, sollen noch untersucht werden. Für PbO_2 stehen selbstverständlich noch weit genauere Bestimmungsmethoden zur Verfügung, die für das GeO_2 einstweilen fehlen. Vielleicht hilft der von dem einen von uns (Schwartz) gefundene Nachweis mittels Gerbsäure, über den an anderer Stelle berichtet werden soll.

Das von Clemens Winkler³⁾ und neuerdings von J. H. Müller und H. R. Blank⁴⁾ studierte Verhalten des GeO_2 gegenüber Wasser ist durch

¹⁾ Dennis und Papish, *Z. a. Ch.* **120**, 1 [1921]: Maximalgehalt 0.25% GeO_2 .

²⁾ Pufahl, *Met. u. Erz* **19**, 324 [1923]: 6.2% Ge; Kriesel, ebenda **14**, 257 [1923]: 8.7% Ge; J. S. Thomas und W. Pugh, *Soc.* **125**, 816 [1924]: 5.1% Ge; letztere beiden fanden außerdem 0.74 bzw. 0.57% Ga.

³⁾ *J. pr.* [2] **84**, 177 [1886]. ⁴⁾ *Am. Soc.* **46**, 2358 [1924].

eine noch nicht genügend aufgeklärte Allotropie kompliziert; besonders starke Polymorphie ist ja für die vierte Gruppe in den Elementen und den Verbindungen charakteristisch (SiO_2 , TiO_2 , GeO_2 , C, Si, Ge, Sn). Es gibt, wie es scheint, zwei, wenn nicht drei Modifikationen des GeO_2 , von denen die stabile in Wasser unlöslich ist; doch sind die spezifischen Gewichte, Kristallsysteme, Röntgen-Spektren der Modifikationen noch nicht bestimmt. Auf die Allotropie soll hier nicht weiter eingegangen werden, nur auf die Eigenschaften der in der Hitze und in der Kälte hergestellten Lösungen.

Eine feine Suspension von GeO_2 in Wasser klärt sich beim Erhitzen, das nicht bis zum Sieden zu gehen braucht, auf. Wir hielten es anfangs für eine Peptisation wie bei Emulsionen von ThO_2 ⁵⁾; denn der Tyndall-Kegel war äußerst scharf ausgeprägt. Aber auch nach dem Filtrieren durch immer dichtere Membranfilter blieb GeO_2 im Wasser nachzuweisen, auch wenn der Tyndall-Kegel kaum merklich angedeutet war, nicht stärker als in dem benutzten Leitvermögenswasser. Neben kolloiden Lösungen entstehen also auch echte (von H_3GeO_3 , H_4GeO_4 neben GeO_2 ?), die zur näheren Untersuchung einladen.

Anfänglich wurden wir durch kleine Mengen Soda oder wohl Natriumgermanat in die Irre geführt, die dem uns als rein übergebenen Dioxid anhafteten. Sie verrieten sich durch ein schwaches, aber von der Verdünnung so gut wie unabhängiges molekulares Leitvermögen, ferner durch schwache alkalische Reaktion. Trotz des sicher amphoterer Charakters des GeO_2 muß die Säurenatur beim Ge noch überwiegen. Erst durch Hydrolyse des GeCl_4 und möglichsten Ausschluß von Glasgefäßen (was sich auch bei allen weiteren Messungen als nötig herausstellte) gelang es uns, ganz reines GeO_2 herzustellen, das auch frei von As_2O_3 war. Auf die großen Schwierigkeiten, die letzten Spuren von Arsen vom Ge zu trennen, ist oft hingewiesen worden, so daß wir nichts hinzuzusetzen haben. Beide Oxyde haben eine sonst bei benachbarten Elementen mit hoher Ordnungszahl, aber verschiedenen Gruppen ziemlich ohne Analogie dastehende Ähnlichkeit. Trotz der sehr verschiedenen Flüchtigkeit der Oxyde sind sie durch Erhitzen im Luftstrom nicht zu trennen; man muß die verschiedene Flüchtigkeit, Oxydierbarkeit und Hydrolysefähigkeit ihrer Chloride heranziehen und darum in Chlorstrom destillieren.

Da die Eindampfanalysen der GeO_2 -Lösungen, an sich die Basis von unseren sämtlichen Gehaltsbestimmungen, viel Zeit in Anspruch nahmen, die Fällung als GeS_2 und das Überführen in GeO_2 ebenfalls Unbequemlichkeiten mit sich bringt, suchten wir nach einer schnelleren physikalisch-chemischen Bestimmungsmethode, die zugleich Konstanten zur Charakteristik des gelösten Dioxides liefern konnte.

Als solche konnte die Bestimmung des Leitvermögens, der Dichte und des Brechungsvermögens der Lösungen in Frage kommen.

Das spezifische Leitvermögen der Lösungen war für die Verwendung zur Analyse zu gering, so interessant das Ergebnis der Messungen war (s. u.). Geeigneter war die Bestimmung des spezifischen Gewichts, die in einem 50-ccm-Kölbchen mit sehr engem Halse, der zur bequemeren Einstellung mehrere Marken trug, leicht bis auf 0.00002 auszuführen war⁶⁾. Aber die

⁵⁾ Die genaue Untersuchung von ultrafiltrierten ThO_2 -Suspensionen steht noch aus.

⁶⁾ Steht genügend Flüssigkeit zur Verfügung, so wird diese Methode bequemer und fast ebenso genau wie die Verwendung eines Sprengelschen Pyknometers.

beste Methode war die interferometrische mit Hilfe des L \ddot{u} oweschen Interferometers⁷⁾, bei Benutzung einer 4-cm-Doppelkammer.

Um die Skalenteile der Interferometerschraube auf Unterschiede im Brechungsverm \ddot{o} gen umzurechnen, wurde die Mikrometerschraube mit Hilfe von einigen verd \ddot{u} nnnten KCl-L \ddot{o} sungen geeicht, f \ddot{u} r die die Differenzen zwischen n -L \ddot{o} sung und n -Wasser den Landolt-B \ddot{o} rnsteinschen Tabellen entnommen wurden (Messungen von Dijken⁸⁾ bei 16 $^{\circ}$, umgerechnet auf unsere Beobachtungstemperatur (18 $^{\circ}$) mit dem f \ddot{u} r die betreffenden L \ddot{o} sungen geltenden Temperaturkoeffizienten, der aus einer Beobachtung des gleichen Autors f \ddot{u} r eine etwas konzentriertere KCl-L \ddot{o} sung abgeleitet wurde; die sachgem \ddot{a} Be Benutzung der genaueren, von Siertsema f \ddot{u} r verd \ddot{u} nnnte NaCl-L \ddot{o} sungen bestimmten Faktoren (Landolt-B \ddot{o} rnstein, 5. Aufl.) ergab die gleichen Werte).

Leitverm \ddot{o} gen.

Das doppelt destillierte Wasser besaB ein spezifisches Leitverm \ddot{o} gen von $1.52 - 1.70 \times 10^{-6}$. Nimmt man an, daB dieser Wert nur von gel \ddot{o} ster Kohlen-s \ddot{a} ure herr \ddot{u} hrt, so ist es (mit Ausnahme der verd \ddot{u} nntesten L \ddot{o} sungen) korrekt, das Eigenleitverm \ddot{o} gen nicht abzuziehen; denn die zwar etwas schw \ddot{a} chere Germaniums \ddot{a} ure (s. u.) ist in so groBem \ddot{U} berschuB vorhanden, daB die Dissoziation der Kohlen-s \ddot{a} ure so gut wie vollst \ddot{a} ndig zur \ddot{u} ckgedr \ddot{a} ngt wird. In der Tat ergaben die Messungen an den in der K \ddot{a} lte hergestellten L \ddot{o} sungen mit dieser Art der Berechnung eine gut konstante Dissoziationskonstante von 1.2×10^{-7} , also etwa $\frac{1}{3}$ des Wertes f \ddot{u} r Kohlen-s \ddot{a} ure. DaB der Wert kleiner sein w \ddot{u} rde, war vorauszusehen, da die S \ddot{a} urenatur der Elemente mit steigendem Metallcharakter, also mit wachsender Ordnungszahl, abnehmen muB, auch CO $_2$ das GeO $_2$ aus einer Germanat-L \ddot{o} sung vollst \ddot{a} ndig ausf \ddot{a} llt. Es scheint fast, als ob die S \ddot{a} urenatur des GeO $_2$ ein wenig st \ddot{a} rker ist als die des TiO $_2$.

Die in der Hitze hergestellten L \ddot{o} sungen des GeO $_2$ zeigten durchweg ein (bis 3-mal) gr \ddot{o} Beres Leitverm \ddot{o} gen als die in der K \ddot{a} lte gewonnenen; sie ergaben auffallenderweise keinen konstanten Wert von K , auBer in den verd \ddot{u} nntesten L \ddot{o} sungen (rund 2×10^{-7}). Die Entscheidung, worauf das beruht, muB sp \ddot{a} teren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Es k \ddot{o} nnte sich eine andere, st \ddot{a} rkere S \ddot{a} ure bilden (H $_2$ GeO $_3$ statt H $_4$ GeO $_4$?), die labil ist und w \ddot{a} hrend der Messung zerf \ddot{a} llt. Nach dem Befund von M \ddot{u} ller und Blank (a. a. O.) k \ddot{o} nnte die lange mit Wasser erhitzte Modifikation die labilste und l \ddot{o} slichste sein. Doch scheinen uns Spekulationen dar \ddot{u} ber noch verfr \ddot{u} ht zu sein. F \ddot{u} r A_{∞} bei 18 $^{\circ}$ wurde etwas willk \ddot{u} rlich der Wert 360 angenommen. Sollte die Zahl um a % zu niedrig sein, so w \ddot{u} rden sich alle Konstanten um den Betrag von 2 a % verringern; an der Konstanz, auf die es uns haupts \ddot{a} chlich ankommt, w \ddot{u} rde das nichts \ddot{a} ndern.

Herstellung der L \ddot{o} sungen.

Das durch Hydrolyse des Tetrachlorides gewonnene Dioxyd wurde ausgiebig mit Leitverm \ddot{o} gens-Wasser gewaschen, bis kein Cl $^{-}$ mehr nachzuweisen war, dann mehrmals nach Befeuchten mit Wasser in einer Platinschale auf dunkle Rotglut erhitzt. Wurde die Reinigung unter AusschluB von Glasgef \ddot{a} Ben vorgenommen, so ergaben sich reproduzierbare Zahlen f \ddot{u} r das Leitverm \ddot{o} gen. Die durch langes Stehenlassen in der K \ddot{a} lte im Exsiccator oder kurzes Aufkochen in einem Quarzbecher oder einer Platinschale erhaltenen tr \ddot{u} ben L \ddot{o} sungen wurden durch ein Membranfilter von unendlich kleiner Durchlaufgeschwindigkeit filtriert. Die Filter waren so lange mit Leitf \ddot{a} higkeits-Wasser gewaschen, bis das durchlaufende Wasser das gleiche Leitverm \ddot{o} gen zeigte wie unfiltriertes. Damit die L \ddot{o} sungen w \ddot{a} hrend der langen

⁷⁾ Phys. Z. **9**, 1047 [1910].

⁸⁾ Ph. Ch. **24**, 96ff. [1897].

Filtrierzeit aus der sauren Laboratoriumsluft nichts aufnehmen, wurde auf das Membranfilter eine Glaskalotte aufgeschraubt, deren Öffnung durch einen Kork mit Natronkalkrohr verschlossen war. Ein Leitvermögens-Wasser, das den gleichen Gang durchmachte, besaß vorher ein Leitvermögen von 1.52, nachher 1.55×10^{-6} , war also praktisch unverändert. Das Leitvermögen wurde in einem Kohlrauschschen Gefäß aus Jenenser Glas mit fixierten Elektroden bestimmt, das schon lange in Benutzung war, so daß keine Aufnahme von Alkali mehr zu befürchten war.

Saure Natur der Lösungen.

Daß das kolloid gelöste bzw. suspendierte GeO_2 (wie As_2O_3) negativ geladen ist, wurde durch einen qualitativen Überführungsversuch festgestellt. Mit Methylrot reagierten die echten Lösungen schwach sauer; es soll versucht werden, die Dissoziationskonstante approximativ nach der Indicatormethode zu bestimmen (etwa mit Essigsäure als Vergleichslösung). Eine Leitvermögens-Titration einer fast gesättigten, d. h. fast $1/25$ -n. Lösung mit 0.1-n. NaOH ergab mit 0.1 ccm Alkali ein deutliches Minimum des Leitvermögens, die zweiten 0.1 ccm erhöhten das Leitvermögen bereits wieder. Die Säurenatur ist also vorhanden, aber äußerst schwach. Auch hier sind genauere Messungen mit verdünnterer Alkalilösung in Aussicht genommen.

Dichte der Lösungen.

Zwischen 4.0 und 0.23 g GeO_2 in 1000 g Lösung ist die Zunahme der Dichte gegen Wasser (bei 18°) pro g GeO_2 in 1000 g Lösung konstant $(80.6 \pm 0.3) \times 10^{-5}$. Das Molekularvolumen des gelösten GeO_2 berechnet sich daraus zu:

$$1000.000 : (0.998622 + 0.000806) - (999.000 : 0.998622) \times 104.60 \\ = 0.193 \times 104.60 = 20.2 \text{ ccm};$$

im festen Zustande ist das Molekularvolumen nach Cl. Winkler $104.60 : 4.703 = 22.24 \text{ ccm}^9$).

⁹⁾ Seit auch die Dichte des HfO_2 bekannt ist, läßt sich für die Molekularvolumina der festen Dioxide der vierten Gruppe die vollständige Liste aufstellen, die aber ein ziemlich krauses Bild gibt. Gegen die Ordnungszahlen aufgetragen, geben nur die Molekularvolumina von CO_2 , SiO_2 und TiO_2 eine glatte Linie, ferner die nicht zusammengehörigen Molekularvolumina von GeO_2 , $(\text{CeO}_2)_2$, PbO_2 und ThO_2 .

Ordnungs-Zahl	Symbol	Mol.-Gew.	d	Bemerkungen	Mol.-Vol.
6	CO_2	44.00	1.56	— 79°	28.2
14	SiO_2	60.06	2.653	Quarz	22.65
22	TiO_2	80.1	4.26	Rutil	18.8
32	GeO_2	104.60	4.703	—	22.25
40	ZrO_2	123.2	5.74	geschm.	21.45
50	SnO_2	150.7	6.95	—	21.65
(58	CeO_2	172.3	7.3	kryst.	22.6)
72	HfO_2	210.6	9.67	—	21.8
82	PbO_2	239.2	9.36	—	25.55
90	ThO_2	264.1	9.87	—	26.75

Atomrefraktion des Germaniums.

Da die Interferometer-Ablesungen auf Brechungsexponenten umgerechnet werden konnten und die Bestimmungen recht genau waren, auch die Dichten der Lösungen mit entsprechender Genauigkeit interpoliert werden konnten, wurde versucht, die Molekularrefraktion des gelösten GeO_2 und daraus die Atomrefraktion des Ge abzuleiten; der so erhaltene Wert konnte mit denen verglichen werden, die sich aus den drei einfachsten flüssigen Verbindungen des Ge, nämlich dem Chlorid, Bromid und der Tetraäthylverbindung, ableiten lassen. Die molekulare Erhöhung des Brechungsvermögens GeO_2 (bei 18° für Natriumlicht) $\frac{(n\text{-Lösung} - n\text{H}_2\text{O}) M}{c}$ ist ziemlich konstant

Verbindung	Mol.-Gew.	t	d_4^{10}	n_D	Autor ¹¹⁾	Mol.-Refr.	At.-Refr.	Mittel
CCl_4	153.84	20°	1.5912	1.4607	Haagen Marwin	26.51*)	2.64	2.62
		21.8°	1.5885	1.459		26.48	2.61	
							sonst zu 2.42 angenommen	
SiCl_4	169.90	20°	1.488	1.417	Haagen Marwin	28.72*)	4.85	ca. 5.1
SiBr_4	347.74	15.5°	2.791	1.569	Gladstone	40.82*)	5.36	In org. Verbb. nach Byg- dén ¹²⁾ ca. 7.1
TiCl_4	189.9	10.5°	1.744	1.610	Gladstone Marwin	37.75	13.88	14.0
		20.3°	1.725	1.616		37.96	14.09	
GeCl_4	214.44	27°	1.864	1.3606	Dennis u Hance ¹³⁾	25.43	1.56?	8.9
$\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	188.76	30°	0.9818	1.438	„ ¹⁴⁾	50.47	9.44	
GeBr_4	392.28	25°	3.1339	1.6270	„ ¹³⁾	44.47	8.91	
GeO_2	gelöst	18° 0.0 %	0.998622	1.33314	Roth- Schwartz	—	—	
	104.60	18° 0.1 %	0.999428	1.333238		12.7 _a	8.3 ₄	
		18° 0.2 %	1.000234	1.333333	„	12.7 _b		
		18° 0.3 %	1.001040	1.333431	„	12.7 _c		
SnCl_4	260.5	20°	2.231	1.512	Gladstone Marwin	35.04	11.17	11.2
		22.8°	2.222	1.510		35.06	11.19	

*) Interpoliert.

¹⁰⁾ Wo n und d nicht bei der gleichen Temperatur bestimmt waren oder für die gleiche Temperatur interpoliert werden konnten, wurde d aus Werten für eine andere Temperatur und den bekannten Ausdehnungskoeffizienten berechnet (Landolt-Börnstein). Für GeCl_4 und GeBr_4 , wo es sich nur um 2 bzw. 4° Differenz handelte, wurde mit dem Mittel der Ausdehnungskoeffizienten von SiCl_4 , TiCl_4 und SnCl_4 , 0.0012 gerechnet. Aus der bei 18° von Cl. Winkler und der bei 25° von Dennis und Hance bestimmten Dichte des GeCl_4 folgt der ganz ähnliche Wert 0.0014.

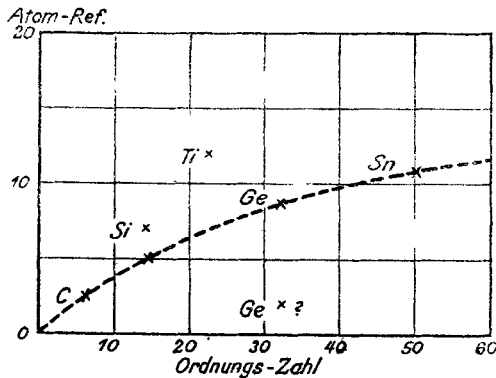
¹¹⁾ Literatur siehe Landolt-Börnstein.

¹²⁾ Ph. Ch. **90**, 243 [1915]. ¹³⁾ Z. a. Ch. **122**, 265 [1922].

¹⁴⁾ Am. Soc. **47**, 2039 [1925]. Tabern, Arndorff, Dennir. — Für das Bromid und das Tetraäthylgermanium wurde n aus einer Interpolationsformel, d. h. unter gleichmäßiger Ausnutzung aller Einzelwerte berechnet, die höheren Alkylverbindungen wurden nicht berücksichtigt.

0.0102 (in 0.1-proz. Lösung 0.0102₆, in 0.2-proz. 0.0102₂, in 0.3-proz. 0.0101₄), ein Wert, der dem für ein Äquivalent eines K-, Na- oder NH₄-Salzes nahekommt (vergl. S. 346). Die nach der n^2 -Formel berechnete spezifische Refraktion ist für alle drei Konzentrationen absolut konstant 0.122, so daß eine Molekularrefraktion von 12.7₆ und eine Atomrefraktion des Germaniums von 3.8₄ resultiert. Ein ähnlicher Wert, nämlich 8.91, folgt aus n und d für das Tetrabromid und aus den neueren Angaben für das Tetraäthyl, während die Daten für das Tetrachlorid zu einem viel zu kleinen Wert führen.

Die Tabelle auf S. 342 gibt die Daten zur Berechnung der Atomrefaktionen der Elemente der vierten Gruppe, meist aus den Tetrachloriden; beim Ti liegen nur für TiCl₄ Daten vor.



Für den Kohlenstoff ist die Übereinstimmung der Werte (2.6 aus dem Tetrachlorid, 2.4 aus anderen Verbindungen) ausreichend, für Silicium (ca. 5.1 aus den Tetrahalogeniden, 7.1 aus anderen Verbindungen) mäßig, für Titan liegt kein anderes Vergleichsmaterial vor, für das Germanium ist die Übereinstimmung (ca. 8.9 aus dem Bromid, dem gelösten Dioxyd, und dem Tetraäthylgermanium, ca. 1.6 aus dem Tetrachlorid) ganz schlecht. Nun ist der beobachtete Brechungsexponent für das Tetrachlorid 1.36 ganz auffallend niedrig.

Das folgt auch aus folgender Überlegung: für normale, nicht absorbierende Flüssigkeiten ist bekanntlich $\sqrt{\text{DEK}}$ von n nicht allzusehr verschieden; in einer homologen Reihe wie der der Tetrachloride wird man einen halbwegs regelmäßigen Verlauf von $\sqrt{\text{DEK}} - n$ als Funktion der Ordnungszahl erwarten dürfen, doch fällt der beobachtete Wert für GeCl₄ deutlich aus der Reihe heraus:

Verbindung	t	DEK	$\sqrt{\text{DEK}}$	Literatur	$n_{D,t}$	$\sqrt{\text{DEK}} - n$	Ordnungszahl
CCl ₄	18°	2.21	1.49	Landolt-Börnstein	1.46	+0.03	6
SiCl ₄	16°	2.29	1.51	Landolt-Börnstein u. M. Lear	1.42	+0.09	14
GeCl ₄	30°	2.65	1.63	Mary Lear ¹⁵⁾	1.36	+0.27!!	32
SnCl ₄	22°	3.20	1.79	Landolt-Börnstein u. M. Lear	1.51	+0.28	50

¹⁵⁾ Journ. phys. Chem. 28, 889 [1924].

Man sollte danach einen Brechungskoeffizienten für GeCl_4 vermuten, der größer als 1.42 ist, der also zu einer wesentlich höheren Atomrefraktion des Ge als 1.6 führen würde. Wir werden n und d neu bestimmen und bei der Gelegenheit auf die Atomrefraktionen von Ge, Sn, Pb näher eingehen.

Jedenfalls möchten wir bis auf weiteres einen Wert von etwa 9 für die wahre Atomrefraktion des Germaniums halten. Zeichnet man die Zahlen für die vierwertigen Elemente als Funktion der Ordnungszahlen, so würde der kleine Wert 1.6 gänzlich herausfallen, während die Zahl 8.9 mit dem aus den ein- bis achen anorganischen Si-Verbindungen, dem für C und Sn gut zusammengeht; in einfachen Bleialkylen ist die Atomrefraktion ca. 17

Symbol und Ordnungszahl	Atom-Refraktion
C 6	2.4; 2.6
Si 14	5.1; 7.1
Ti 22	14
Ge 32	1.6?; 8.9
Zr 40	?
Sn 50	11

Die interessantesten Ergebnisse lieferte die kryoskopische Untersuchung, die in einem Quarzbecher mit Quarzrührer und einem sehr guten Beckmann-Thermometer aus Jenenser Glas ausgeführt wurde. Der Quarzbecher stand in einem Weinhold-Becher; es wurde für die Anwesenheit von viel fein verteiltem Eis gesorgt, so daß die (unter regelmäßigem Rühren und Klopfen) alle halbe Minuten gemachten Ablesungen eigentlich nur innerhalb der Ablesefehler ($0.0005-0.0010^0$) differierten. Nach beendetem Versuch wurde eine Probe herauspipettiert und in einem gewogenen Teil davon die Konzentration durch Eindampf-Analyse oder interferometrisch bestimmt. Das Thermometer war von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüft, von uns eingehender durchkalibriert worden; der Gradwert war genau bekannt. Das Wichtigste bei der kryoskopischen Untersuchung von verdünnten Lösungen (maximale Erniedrigung war 0.036^0 !) ist, daß die Temperatur des Arbeitsraumes ebenfalls etwa 0^0 ist. Im Winter wurde in einem ungeheizten Raume des Instituts gearbeitet, im Sommer im Eiskeller der National-Brauerei, die uns die Benutzung dieses Raumes für wissenschaftliche Arbeiten in entgegenkommender Weise gestattete. Da außerdem eine große Zahl von Einzelversuchen mit ganz verschiedenen Präparaten angestellt wurden, ist das Resultat auch ohne Benutzung von Thermo-Elementen und Potentiometer sicher.

Wenn man die Werte für Lösungen ähnlicher Konzentration zusammenfaßt, zeigen die beiden konzentriertesten Lösungen die molekulare Erniedrigung 1.87^0 , während das Gesamtmittel 1.84 ± 0.01^0 ist, also innerhalb der Versuchsfehler der theoretische Wert für eine weder dissoziierte, noch assoziierte Lösung. Daß die minimale Dissoziation bei der Kryoskopie ohne Einfluß sein würde, war klar. Aber eine geringe Assoziation würde, in Analogie mit dem ähnlichen As_2O_3 , nicht überrascht haben, wurde sogar erwartet. Da exakte kryoskopische Daten für As_2O_3 -Lösungen nicht vorliegen, wurden einige Bestimmungen angeschlossen. Das Trioxyd war durch Sublimation gereinigt; Analyse der Lösungen jodometrisch, wobei der Titer gegen das reine Trioxyd gestellt war. Es ergab sich, daß das Trioxyd so gut wie vollständig in die Säure HAsO_2 oder H_3AsO_3 zerfällt; wenn man aber für eine solche Säure (welche, macht in so verdünnten Lösungen nichts aus)

die molekulare Erniedrigung berechnet, fällt diese trotz der Dissoziation etwas zu klein aus (1.80 ± 0.01^0), so daß auch in verdünnten Lösungen noch Assoziation nachzuweisen ist. Ob die Depolymerisation des As_4O_6 , das aus Dampfdichte-Bestimmungen und Lösungen in Nitrobenzol bekannt ist¹⁶⁾, unvollständig bleibt, so daß neben den Ionen As_2O_3 und auch As_4O_6 anwesend sind, müßte Gegenstand einer genaueren Untersuchung sein. Bemerkenswert ist, daß auch H. Biltz¹⁷⁾ ebullioskopisch ein etwas zu großes Molekulargewicht für die Säure (die er zu H_3AsO_3 annimmt) findet.

Die Zahl der anorganischen Stoffe, die die theoretische Gefrierpunkts-Erniedrigung 1.86^0 geben, ist nicht groß, so daß der Befund bei GeO_2 von Interesse ist. Zusammen mit den Ergebnissen der Leitfähigkeits-Bestimmung zeigen die Zahlen einwandfrei, daß GeO_2 nicht nur kolloide, sondern mindestens in einer Modifikation auch echte Lösungen gibt.

Zahlenresultate.

Dichte-Bestimmungen.

Richtung des enghalsigen Kölbchens: 10.6^0 50.0223 g Wasser, Vol. = 50.0920 ccm,
 21.0^0 49.9540 „ „ „ 50.1066 „

Ausdehnungskoeffizient des Kölbchens 0.000028, daraus Vol. bei 18.0^0 = 50.1024 ccm; gefunden: 50.1021 ccm.

Dichte der GeO_2 -Lösungen bei 18.0^0 .

g GeO_2 /1000 g Lösung	$(d_{Lösung} - d_{H_2O}) \times 10^5 = \Delta$	Δ/c	Δ ber.	
4.010	321	80.1	323	$d_{Lösung} - d_{H_2O} = (80.6 \pm 0.3) \times 10^{-5}$; Die mittlere Abweichung zwischen $d_{ber.}$ und $d_{beob.}$ ist 0.00001.
3.455	280	81.1	278	
3.119	251	80.5	251	
2.590	209	80.7	209	
2.079	170	81.8	168	
1.800	146	81.2	145	
1.420	115	81.1	114	
0.953	76	80	77	
0.228	18	79	18	

¹⁶⁾ Wir versuchten, die gleiche Kurve für die Elemente der fünften Gruppe zu zeichnen; für N erhält man aus den flüssigen anorganischen Verbindungen, für die Daten vorliegen, Werte zwischen 2.2 und 3.0, für As aus dem Trichlorid 10.6, aus ziemlich verdünnten Lösungen von H_3AsO_3 etwa 9, für Sb aus dem Pentachlorid 10.6, aber für P streuen die Werte ganz außerordentlich (aus $POCl_3$ 5—6, aus PCl_3 8—9, aus PH_3 7.5, aus PBr_3 9—10). An sich ist es wenig wahrscheinlich, daß die Elemente in verschiedenen Wertigkeitsstufen die gleichen Atomrefraktionen haben; aber die Daten für P zerstören jede Regelmäßigkeit auch für die drei Elemente, die in dreiwertigem Zustande untersucht sind. Es wäre zu wünschen, daß mehr Material für einfache anorganische Stoffe beschafft würde, damit man sehen kann, ob ein Zusammenhang mit der Ordnungszahl vorhanden ist.

Daß die bei der Berechnung von Molekularrefraktionen mehrfachgeführte Komplikation durch Bildung oder Zerfall von Doppelmolekeln nicht ernst zu nehmen ist, zeigen die Zahlen für Wasser: Von 0 bis 80^0 , wo doch die Depolymerisation ganz erhebliche Fortschritte macht, ändert sich die Mol.-Refr. nur von 3.714 bis 3.709, während man aus organischen Stoffen 3.725 berechnet; beim absoluten Äthylalkohol ändert sich die Mol.-Refr. zwischen 0 und 20^0 , wo ebenfalls der Assoziationsgrad merklich verschieden ist, nur von 12.90 bis 12.93, während sich 12.96 berechnet.

¹⁷⁾ Ph. Ch. 19, §23 [1896].

Leitvermögen bei 18°.

Kalt gesättigte Lösung κ _{Wasser} = 1.52 × 10 ⁻⁶					In der Hitze gesättigte Lösung κ _{Wasser} = 1.70 × 10 ⁻⁶				
g GeO ₂ / Liter- Lösung	V	κ · 10 ⁶	A	$\frac{\Lambda^2}{K} = \frac{\Lambda^2}{360(360 - \Lambda)}$	g GeO ₂ / Liter- Lösung	V	κ · 10 ⁶	A	$\frac{\Lambda^2}{K} = \frac{\Lambda^2}{360(360 - \Lambda)}$
3.275	31.94	23.04	0.736	1.31 × 10 ⁻⁷	3.420	30.58	50.07	1.53	5.9 × 10 ⁻⁷
2.345	44.61	18.75	0.836	1.21	2.775	37.6 ₉	40.07	1.51	4.7
1.850	56.54	15.79	0.893	1.0 ₃	1.880	55.6 ₄	29.24	1.63	3.7
0.750	139.5	10.08	1.40 ₈	1.1 ₈	1.405	74.4 ₅	22.35	1.66	2.9
0.350	299	7.14	2.13	1.1 ₃	0.975	107.3	16.58	1.78	2.3
(0.200	523	4.02	2.10	0.6 ₃)	0.750	139.5	13.50	1.88	2.0
(0.080	1310	3.22	4.21	1.0 ₈)	0.470	222.6	9.88	2.20	1.7
Mittel: 1.2 × 10 ⁻⁷					0.300	349	8.28	2.89	1.9
Verschiedene GeO ₂ -Präparate ergaben identische Zahlen.					(0.140	747	5.40	4.03	1.7)
					Mittel der letzten Werte: ca. 1.8 × 10 ⁻⁷				

Interferometrische Bestimmungen bei 18° (Na-Licht).
Eichung des Interferometers mit verd. KCl-Lösungen.

g KCl/ 1000 g Lösung	R = Trommelteile	n _{Lösung} - n _{H₂O} = ν	ν/R	ν × M/c
2.3405	720	0.0003261	0.00453	0.01039
1.1662	349	0.0001644	471	0.01051
0.5841	180	0.0000836	464	0.01067

Brechungsexponenten von GeO₂-Lösungen bei 18° für die Na-Linie.

c = g GeO ₂ / 1000 g Lösung	R = Skalen- teile	R/c	ν = n _{Lösung} - n _{H₂O}	M × ν/c	Interpolierte Werte	
4.010	840	209.5	0.000389	0.01015	c	M/c
3.455	722	209.0	0.000334	0.01011	3	0.000291 0.01014
3.119	652	209.0	0.000302	0.01013	2	0.000195 0.01022
2.590	545	210.4	0.000252	0.01018	1	0.000098 ₁ 0.0102 ₈
2.079	438	210.7	0.000203	0.01021		
1.800	380	211.1	0.000176	0.01023		
1.420	300	211.3	0.000139	0.01024		
0.953	202	212	0.000093 ₃	0.1002 ₈		
0.228	49	21 ₅	0.000104	0.0104		

Zusammenfassung: GeO₂ bildet negativ geladene kolloide und als einziges festes Dioxyd der Gruppe auch echte Lösungen in Wasser, die sehr schwach sauer reagieren. Von solchen, möglichst ohne Berührung mit Glas hergestellten Lösungen werden die Dichten, die Brechungsvermögen, die Leitvermögen und die Gefrierpunkts-Erniedrigungen bestimmt. Die Leitvermögen von kalt gesättigten Lösungen ergeben eine Dissoziations-Konstante

Gefrierpunkts-Erniedrigungen von GeO_2 -Lösungen.

c = g GeO_2 / 1000 g H_2O	Δ	Δ korrr. ¹⁸⁾	Mol.-Ern.	Mittel:	
				n	Mol.-Ern.
2.070	0.0367 ⁰	0.0364 ⁰	1.84 ⁰	0.0187	1.87 ⁰
1.995	0.0342 ⁰	0.0340 ⁰	1.78 ⁰		
1.965	0.0362 ⁰	0.0360 ⁰	1.91 ⁰		
1.825	0.0342 ⁰	0.0340 ⁰	1.94 ⁰		
1.570	0.0281 ⁰	0.0280 ⁰	1.86 ⁰	0.0146	1.87 ⁰
1.535	0.0276 ⁰	0.0274 ⁰	1.87 ⁰		
1.495	0.0271 ⁰	0.0270 ⁰	1.89 ⁰		
1.290	0.0221 ⁰	0.0220 ⁰	1.78 ⁰	0.0119	1.80 ⁰
1.220	0.0211 ⁰	0.0210 ⁰	1.80 ⁰		
1.220	0.0216 ⁰	0.0214 ⁰	1.83 ⁰		
1.025	0.0181 ⁰	0.0180 ⁰	1.83 ⁰	0.0098	1.84 ⁰
1.020	0.0181 ⁰	0.0180 ⁰	1.84 ⁰		
1.010	0.0181 ⁰	0.0180 ⁰	1.86 ⁰		
0.840	0.0146 ⁰	0.0145 ⁰	1.81 ⁰	0.0077	1.81 ⁰
0.803	0.0141 ⁰	0.0140 ⁰	1.82 ⁰		
0.775	0.0135 ⁰	0.0134 ⁰	1.81 ⁰		
0.610	0.0105 ⁰	0.0104 ⁰	1.7 ⁰	0.0054	1.87 ⁰
0.560	0.0100 ⁰	0.0100 ⁰	1.8 ⁰		
0.530	0.0100 ⁰	0.0100 ⁰	1.9 ⁰		
0.350	0.0060 ⁰	0.0060 ⁰	1.7 ⁰	0.0033	1.79 ⁰
0.350	0.0060 ⁰	0.0060 ⁰	1.7 ⁰		

Mittel: 1.84 ± 0.01^0 .Anhang: Gefrierpunkts-Erniedrigungen von As_2O_3 -Lösungen.

g As_2O_3 / 1000 g H_2O	g H_3AsO_3 / 1000 g H_2O	Δ	Δ korrr.	Mole H_3AsO_3 / 1000 g H_2O	Mol.-Ern.
4.739	6.033	0.0874 ⁰	0.0870 ⁰	0.05795	1.81 ⁰
4.475	5.690	0.0834 ⁰	0.0830 ⁰	0.04528	1.83 ⁰
3.685	4.691	0.0683 ⁰	0.0680 ⁰	0.03728	1.81 ⁰
3.240	4.125	0.0588 ⁰	0.0585 ⁰	0.03278	1.78 ⁰
2.318	2.951	0.0417 ⁰	0.0415 ⁰	0.02344	1.77 ⁰
1.828	2.327	0.0536 ⁰	0.0335 ⁰	0.01848	1.81 ⁰
1.325	1.687	0.0235 ⁰	0.0235 ⁰	0.0144	1.75 ⁰
0.822	1.046	0.0151 ⁰	0.0150 ⁰	0.0083	1.81 ⁰

Mittel: 1.80 ± 0.01^0 .

von 1.2×10^{-7} , während die heiß gesättigten Lösungen keine gute Konstante ergeben; sie leiten etwas besser als die kalt hergestellten.

Aus den Dichten der Lösungen und ihren Brechungsvermögen, die mittels des Löweschen Interferometers bestimmt werden, wird die Atom-

18) korrr. für Gradwert und eventuell für Kaliberfehler.

refraktion des Ge zu etwa 8.9 abgeleitet; der Wert wird diskutiert und mit Zahlen für die anderen Elemente der Gruppe verglichen.

Die konzentrierteste bei 18° erhaltene Lösung ist etwa $1/25$ -n., die konzentrierteste bei 0° erhaltene etwa $1/50$ -n. Die molekularen Erniedrigungen sind im ganzen Konzentrationsgebiet innerhalb der Fehlergrenzen 1.83 bis 1.85°, also der Theorie entsprechend. Das dem GeO_2 in vielen Beziehungen ähnliche As_2O_3 ist auch in den verdünntesten Lösungen, die kryoskopisch untersucht werden könnten, noch schwach assoziiert, neben fast vollständiger Bildung von HAsO_2 oder H_3AsO_3 .

Braunschweig, den 27. Dezember 1925.

54. Edmund O. v. Lippmann: Über ein Vorkommen kristallisierter Fructose.

(Eingegangen am 5. Januar 1926.)

Als vor einer Reihe von Jahren, nach ungewöhnlicher, längere Zeit andauernder Herbstwärme, gegen Ende Oktober plötzlich bei trockenem Wetter ein unvermutet scharfer Frost einsetzte, boten eine Anzahl größerer, halbreifer, noch an ihren Stöcken hängender Tomaten-Früchte einen merkwürdigen Anblick: die grüne Haut war mit braunen, ja schwarzen Sprenkeln übersät, runzlig zusammengezogen, hin und wieder geplatzt und zeigte an einzelnen Stellen eigentümliche, glänzende Ausschwitzungen, die auf den ersten Blick völlig gewissen haarigen Raupen glichen. Sie bestanden aus einem schleimigen Kerne von der Dicke eines Federkieses, der etwa die Konsistenz festen Gelees besaß, und waren wie gespickt mit einer Unzahl spitziger Nadelchen, die den Kern gleich einer Hülle feiner Börstchen umkleideten. Eine Anzahl dieser absonderlichen Gebilde ließ sich ohne Schwierigkeit ablösen, und die nähere Prüfung ergab, daß die schleimige Masse des Kernes bei der Behandlung mit heißem Aceton, reinem Pyridin oder Äther-Alkohol ungelöst zurückblieb, während die Nadeln in die Flüssigkeit übergingen und sich aus dieser leicht und sehr rasch wieder abschieden; die Untersuchung zeigte, daß sie aus reiner Fructose bestanden.

Die Substanz bildete schöne, harte, luftbeständige Krystalle vom Schmelzpunkt 108°, schmeckte stark und rein süß und zeigte die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (gef. C 40.19, H 6.80, O 53.01; ber. C 40.00, H 6.66, O 53.34); beim Umkrystallisieren nach der Angabe von Ost¹⁾ stieg der Schmelzpunkt nicht weiter. Sie löste sich leicht in reinem Pyridin und in heißem Aceton, ferner auch gemäß A. Herzfelds Befund in Alkohol-Äther, und zeigte in wäßriger Lösung für $c = 7.15$ die konstante Drehung $\alpha^{20} = -92.10^\circ$. Das charakteristische Neubergsche Methyl-phenyl-osazon schied sich, nach der Vorschrift Osts dargestellt²⁾, in orangegelben Nadeln vom Schmp. 157° ab und besaß in absolut-alkoholischer Lösung die Drehung $\alpha = +48.7^\circ$.

An der Identität der Krystalle mit Fructose kann also kein Zweifel herrschen; wieso und auf welche Weise aber ihre Abscheidung erfolgte, bleibt völlig ungewiß. Die Natur des gelatinösen Kernes entzog sich weiterer Feststellung, zumal schon verdünnte Säuren Schwärzung und Zersetzung veranlaßten, während die verfügbaren Enzyme (Invertin, Emulsin, Hefensäfte)

¹⁾ Z. Ang. 1905, 1170.

²⁾ ebenda.