

Der zuerst auftretende Niederschlag von Hydrochlorid geht bei fortwährendem Kochen unter Entweichen von Chlorwasserstoff allmählich größtenteils in Lösung. Nach 2 Stdn. wurde von Ungelöstem abfiltriert, das Filtrat mehrmals mit verd. Natronlauge gut gewaschen und durch ein trocknes Faltenfilter gegeben. Der beim Abdampfen des Benzols verbleibende Rückstand ließ sich aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisieren. Die fast farblosen Krystalle schmelzen bei  $123^{\circ}$ .

0.1928 g Sbst.: 0.5968 g  $\text{CO}_2$ , 0.0983 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{ON}_2$ . Ber. C 84.54, H 5.45. Gef. C 84.42, H 5.70.

Indazol-Verbindung: 1 g der Benzoylverbindung wurde in 20 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und die gut gekühlte Lösung sodann durch Einleiten von Stickstofftrioxyd nitrosiert, bis die gelbe Farbe einer intensiv dunkelgrünen, nach 5 Min. langem Stehenlassen unverändert bleibenden Farbe Platz gemacht hatte. Beim Aufgießen der Reaktionsflüssigkeit auf Eis fiel ein grünes Öl aus, das nach längerer Zeit einen gelben, amorphen Niederschlag absetzte. Dieser wurde gesammelt, mehrmals bis zum Verschwinden des Geruches nach Stickoxyden mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Die in einer Ausbeute von 0.5 g gewonnene Verbindung zersetzt sich zwischen  $105$  und  $110^{\circ}$  und gab die Liebermannsche Reaktion.

Die trockene Nitrosoverbindung wurde sofort weiter verarbeitet, indem sie mit 20 ccm über Natrium getrocknetem Benzol übergossen und, nachdem eine spontan auftretende Reaktionswärme abgeklingen war,  $1/2$  Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt wurde. Hierauf wurde die erkaltete Benzol-Lösung mit Soda-Lösung durchgeschüttelt und das Benzol mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand setzte eine gelbbraune Substanz ab, die mit Äther aufgenommen wurde. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Abtreiben des Äthers eine gelbe, krystallinische Substanz, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt der in einer Ausbeute von nur 0.05 g = 14% d. Th. isolierten Verbindung lag bei  $228^{\circ}$ .

2.198 mg Sbst.: 0.233 ccm N ( $24^{\circ}$ , 747 mm). — 2.351 mg Sbst.: 0.256 ccm N ( $24^{\circ}$ , 747 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3$ . Ber. N 12.1. Gef. N 11.97, 12.3.

Für die Ausführung der Mikroanalysen sind wir Hrn. cand. chem. A. Schotte zu Danke verpflichtet.

### 382. L. Dede und W. Russ:

#### Beiträge zur Kenntnis des Germaniums, I.: Die Aufarbeitung des Germanits, Darstellung reinen Germaniumdioxids und reinsten Germaniumtetrachlorids.

[Aus d. Hessisch. Institut für Quellen-Forschung, Bad Nauheim.]  
(Eingegangen am 24. Oktober 1928.)

Der von Hans Schneiderhöhn auf der Fahlerzzone der Tsumeb-Mine in Südwestafrika gefundene „Germanit“ ist ein Kupfersulfo-germanat mit einem wechselnden Gehalt von Eisen, Zink und anderen Beimengungen und in innigem Gemisch mit Kupferarsenfahlerz sowie Blei-

glanz. Während die beiden letzten Begleiter als solche mikroskopisch — oft auch makroskopisch — nachweisbar sind, ist die Art der Bindung der anderen Bestandteile noch ungeklärt. Es ist möglich, daß Eisen und Zink zum Teil das Kupfer zu ersetzen vermögen, vielleicht befinden sich deren Sulfide oder Sulfarseniate aber auch in fester Lösung in diesem Mineral. Die Entscheidung darüber wird außerordentlich erschwert durch die stets wechselnde Zusammensetzung des Erzes und durch die Unmöglichkeit, den Germanit in analysenreiner Form zu isolieren. Die erste Analyse des Germanits stammt von Pufahl<sup>1)</sup>, der nur relativ wenige Bestandteile angibt. Zwei sehr sorgfältige Analysen liegen von F. W. Kriesel<sup>2)</sup>, dem Vorstand des Minen-Laboratoriums in Tsumeb, vor, die an ausgesuchten Stücken ausgeführt sind, ferner von Thomas<sup>3)</sup> und von Todd<sup>4)</sup>. Kriesel hat als erster auch auf den auffallend hohen Gallium-Gehalt hingewiesen. Nach stehend eine kurze tabellarische Zusammenstellung der Germanit-Analysen:

Tabelle I.

|                         | 1.<br>Pufahl | 2.<br>Kriesel | 3.<br>Kriesel | 4.<br>Thomas | 5.<br>Todd. |
|-------------------------|--------------|---------------|---------------|--------------|-------------|
| Cu .....                | 45.40        | 43.80         | 45.39         | 44.01        | 39.44       |
| Pb .....                | 0.69         | 1.74          | 0.66          | 2.26         | 0.26        |
| Zn .....                | 2.61         | 2.69          | 2.58          | 2.74         | 3.56        |
| Fe .....                | 7.22         | 6.27          | 4.56          | 5.08         | 10.70       |
| Ge .....                | 6.20         | 8.71          | 8.70          | 5.10         | 7.04        |
| S.....                  | 31.34        | 30.53         | 30.65         | 30.96        | 31.44       |
| As .....                | 5.03         | 4.12          | 4.13          | 6.83         | 4.86        |
| Mo .....                | —            | 0.03          | 1.282         | Spur         | —           |
| Ag, Au.....             | —            | 0.006         | 0.005         | „            | —           |
| SiO <sub>2</sub> .....  | 0.75         | 0.20          | 0.226         | 1.84         | 1.68        |
| C .....                 | —            | 0.03          | 0.136         | —            | —           |
| Ga .....                | —            | —             | 0.760         | 0.57         | —           |
| WO <sub>3</sub> .....   | —            | —             | 0.184         | 0.03         | —           |
| BaSO <sub>4</sub> ..... | —            | —             | —             | 0.02         | —           |

Fortsetzung von Analyse 3: TiO<sub>2</sub> 0.004; Mn 0.20; Ni 0.001;  
Co 0.013; Cd 0.071; CaO 0.122;  
MgO 0.055; Ba, V, Bi, Se, Te, 0.0.

Die erste präparative Aufarbeitung von Germanit wurde 1924 von Thomas und Pugh<sup>3)</sup> veröffentlicht. Diese Autoren rösteten das feingepulverte Erz an der Luft, um den Schwefel und die Hauptmenge des Arsens zu entfernen. Die von dem einen von uns (Dede) schon 1923 ausgeführten Versuche in gleicher Richtung ergaben aber, daß sich dabei ein Teil des Germaniums verflüchtigt, was man deutlich erkennen kann, wenn man den Röstprozeß im Rohr und im Luftstrom ausführt. Worauf diese Verflüchtigung zurückzuführen ist, konnte nicht festgestellt werden; von den Oxyden und Sulfiden des Germaniums sind nur die des zweiwertigen leichter flüchtig. Wir haben

1) Pufahl, Metall u. Erz **19**, 324 [1922].

2) Kriesel, Metall u. Erz **20**, 257 [1923]; Chem.-Ztg. **48**, 961 [1924].

3) Thomas und Pugh, Journ. chem. Soc. London **125**, 816 [1924].

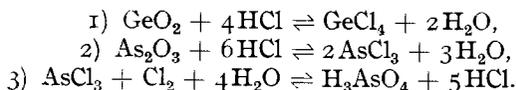
4) Todd, s. bei E. Thomson, Min. Toronto Studies **17**, 62 [1924].

für den präparativen Aufschluß des Germanits uns der gleichen Methode bedient, die von F. W. Kriesel zur Analyse benutzt wurde. Da diese Methode bereits in großen Zügen von Keil<sup>5)</sup> beschrieben worden ist, können wir uns darauf beschränken, auf einige Besonderheiten hinzuweisen bzw. anzugeben, inwieweit wir von der Keilschen Arbeitsweise abweichen.

Für die spätere restlose Reinigung des Germaniums vom Arsen ist es wesentlich, schon beim Aufschluß für eine möglichst weitgehende Trennung dieser beiden Elemente zu sorgen. Dieser Zweck ließ sich in hohem Grade erreichen durch Aufschluß des feinst gepulverten Minerals mit einer Mischung aus Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser im Verhältnis 50:20:50 Raumteilen, und zwar wurden auf je 50 g Germanit 250 ccm dieses Gemisches verwendet. Der Aufschluß mit Salpetersäure allein ist unzweckmäßig, da das bei der Oxydation zurückbleibende  $\text{GeO}_2$  dann stets das meiste Eisen und fast das gesamte Arsen enthält. Die Zurückhaltung des letzteren erfolgt offenbar nach der Oxydation zur Arsensäure in analoger Weise wie die der Phosphorsäure durch  $\text{SnO}_2$  in salpetersaurer Lösung. Bei Gegenwart von Schwefelsäure in der angegebenen Menge war das zurückbleibende  $\text{GeO}_2$  schon fast arsen-frei; es sah hellgrau aus und enthielt als fremde Bestandteile wesentlich nur Bleisulfat und etwas Gangart.

Zur weiteren Verarbeitung wurden zunächst Lösung und Rückstand getrennt, letzterer einige Male mit wenig Wasser gewaschen und das Waschwasser mit der Lösung vereinigt; es wurde dann zuerst der Rückstand weiter behandelt.

Für die endgültige Reinigung des Germaniums standen drei Wege zur Verfügung. Der erste, bereits von Clemens Winkler benutzte, beruht auf der sehr verschiedenen Beständigkeit der Sulfosäuren des Germaniums und des Arsens freien Säuren gegenüber. Diese Arbeitsweise ist etwas umständlich und langwierig, wenn man nicht merkliche Verluste in Kauf nehmen will. Der zweite Weg, den John H. Müller<sup>6)</sup> vorgeschlagen hat und der angeblich zu einer sehr guten Trennung des Germaniums vom Arsen führt, benutzt die Fällbarkeit des Arsens mit Schwefelwasserstoff aus stark fluorwasserstoffsaurer Lösung, aus der Germanium nicht gefällt wird. Allerdings bleibt die Fällung von  $\text{GeS}_2$  aus Lösungen von reinem Germanium in Fluorwasserstoff aus; sind aber irgendwie nennenswerte Mengen Arsen zugegen, so enthält nicht nur der Arsensulfid-Niederschlag stets auch Germanium, sondern auch die Germanium-Lösung hält hartnäckig Arsen zurück, welche Beobachtung uns auch von anderer Seite bestätigt wurde. Der dritte und beste Weg zur Trennung dieser beiden Elemente beruht auf der leichten Flüchtigkeit des  $\text{GeCl}_4$  und der unterschiedlichen Beständigkeit der höchsten Chloride gegen Wasser. Während  $\text{AsCl}_5$  selbst in starker, wäßriger Salzsäure sofort zu Arsensäure und Salzsäure hydrolysiert wird, ist  $\text{GeCl}_4$  gegen Salzsäure von mehr als 20%  $\text{HCl}$  beständig. Um mit Hilfe dieser Eigenschaften die Trennung durchzuführen, destilliert man die beiden Oxyde aus einer Aufschwemmung in starker (mindestens 20-proz.) Salzsäure im Chlorstrom. Dabei spielen sich folgende Reaktionen gleichzeitig ab:



<sup>5)</sup> Keil, Ztschr. anorgan. Chem. **152**, 101 [1926].

<sup>6)</sup> John H. Müller, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 1085 [1921].

Da die nach Gleichung 3) entstehende Arsensäure durch den großen Überschuß an Salzsäure leicht wieder zu  $\text{AsCl}_3$ , das bei der Destillation des  $\text{GeCl}_4$  mit diesem in das Destillat übergehen würde, reduziert wird, ist Folgendes zu beachten: Die Bildung von  $\text{AsCl}_3$  läßt sich möglichst hintanhalten, wenn 1) der Gehalt der zu destillierenden Flüssigkeit an  $\text{HCl}$  und 2) der an  $\text{As}$  möglichst niedrig ist, 3) der Gehalt an  $\text{Cl}_2$  dauernd möglichst hoch gehalten wird.

Da wegen der Hydrolyse des  $\text{GeCl}_4$  der  $\text{HCl}$ -Gehalt nicht unter 20% sinken darf, ist die Bedingung 1) nicht erfüllbar, dagegen wird der Forderung 2) durch die vorgeschriebene Art des Aufschlusses, wodurch das zurückbleibende  $\text{GeO}_2$  fast arsen-frei ist, entsprochen. Die Bedingung 3) des dauernd hohen  $\text{Cl}_2$ -Gehaltes läßt sich nur erreichen, wenn die Destillation im  $\text{Cl}_2$ -Strom vorgenommen wird. Die Zugabe von Oxydationsmitteln in den Destillations-Kolben mit dem Zweck, das Chlor erst hier in der Flüssigkeit frei zu machen, hat in allen Fällen versagt, da die Chlor-Entwicklung im Laufe der Destillation nachließ und dann Arsen mit überging.

Wir haben uns bei unserer Destillation mit Erfolg der in Figur 1 abgebildeten Apparatur bedient, bei der alle Verbindungen durch gute Schliffe hergestellt waren, und die uns gestattete, da kein Chlor entwich, außerhalb des Abzuges zu arbeiten.

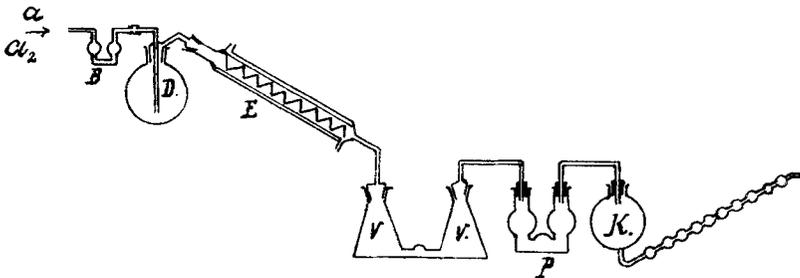


Fig. 1.

Der etwa 2 l fassende Destillations-Kolben D wird zu etwa  $\frac{1}{3}$  mit unreinem Germaniumdioxid und rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1.19) gefüllt. Der bei a eintretende Chlorstrom passiert zunächst einen Blasenähler B und wird durch das bis fast auf den Boden des Destillations-Kolbens führende Glasrohr in die zu destillierende Flüssigkeit eingeleitet. Der aufgeschliffene Helm von D ist durch Schliff mit dem Energiekühler E verbunden, an den ebenfalls wieder durch Schliff eine Vorlage V, die aus zwei am Boden kommunizierenden Erlenmeyer-Kolben besteht, angefügt ist. Die Vorlage ist mit 20-proz. Salzsäure so weit gefüllt, daß die Öffnung des Kommunikations-Rohres eben bedeckt ist. Um das in der Vorlage etwa noch nicht absorbierte Germaniumtetrachlorid noch aufzufangen, befindet sich hinter der Vorlage noch ein Péligot-Rohr P, das ebenfalls mit etwas Salzsäure beschickt ist. Sowohl die Vorlage wie das Péligot-Rohr befinden sich in einer Kälte-Mischung. Den Schluß der Apparatur bildet ein 10-Kugel-Rohr K, das mit einer alkalischen Natriumsulfit-Lösung beschickt ist. Hierin wird alles Chlor quantitativ zurückgehalten. In diesem Kugelrohr würden sich auch diejenigen Germanium-Mengen finden, die V und P unabsorbiert passiert haben. Abgesehen vom ersten Vorversuch erwies sich jedoch der Inhalt des 10-Kugel-Rohres stets frei von Germanium; auch im Péligot-Rohr fanden sich immer nur sehr kleine Mengen. Dagegen sammelten sich in der Vorlage V sehr bald zwei Schichten, von denen die obere Salzsäure,

die untere, schwerere Germaniumtetrachlorid war. Beide Schichten waren durch gelöstes Chlor gelb gefärbt. Nach beendeter Destillation wurde der Inhalt der Vorlage und des Péligot-Rohres in den Destillations-Kolben zurückgebracht und die Destillation wiederholt.

Das nach 2-maliger Destillation erhaltene Germaniumtetrachlorid wurde durch Eingießen in Wasser hydrolysiert, dabei wurde deutlich ein knisterndes Geräusch beobachtet, wie es auch schon Cl. Winkler beschrieben hat. Auf diese Weise wurde die Hauptmenge des destillierten Germaniums als feuchtes, schweres, pulverförmiges Germaniumdioxyd erhalten, während der kleinere Teil infolge der nicht unbeträchtlichen Löslichkeit des Germaniumdioxys in Wasser in der Lösung verblieb und hieraus erst später durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff zurückgewonnen wurde.

Das abgeschiedene Germaniumdioxyd wurde auf der Nutsche gesammelt, einige Male mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Da dieses Germaniumdioxyd weiterverarbeitet werden sollte, spielte der noch verbliebene geringe Chlor-Gehalt keine Rolle; es mag hier aber erwähnt werden, daß es nicht gelang, durch Dekantieren mit kaltem oder heißem Wasser das Chlor zu entfernen. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß dieses Chlor sich in der Form von Germaniumoxychlorid ( $\text{GeOCl}_2$ ) im Germaniumdioxyd findet, wenn auch bisher die Existenz von Germaniumoxychlorid nicht erwiesen ist. Für diese Auffassung spricht aber, daß man die letzten Reste Chlor im Wasserdampf-Strom entfernen kann, und daß der Wasserdampf dann freie Salzsäure enthält. Von anderen Verunreinigungen, insbesondere von Arsen, erwies sich unser so hergestelltes Präparat frei.

Zur Gewinnung des noch im Filtrat vom reinen Germaniumdioxyd gelösten Germaniums wurde wie folgt verfahren: Das etwa 7500 ccm tragende Filtrat wurde zur Beseitigung des freien Chlors mit der gerade ausreichenden Menge<sup>7)</sup> schwefliger Säure versetzt und durch Zugabe von 800 ccm konz. Schwefelsäure auf eine Gesamtsäure-Konzentration von 6-fachnormal gebracht. Diese hohe Säure-Konzentration ist nötig, damit alles Germaniumdisulfid ausfällt. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in diese Lösung schied sich Germaniumdisulfid als weißes, schweres, sich schnell zu Boden setzendes Pulver ab, das auf der Nutsche gesammelt wurde. Die Oxydation zu Germaniumdioxyd gelingt am besten auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale mit Salpetersäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und wenig Wasser.

Nach vollendeter Oxydation wurde die Salpetersäure durch Eindampfen vertrieben. In der zurückbleibenden Schwefelsäure fand sich das Germaniumdioxyd als Bodensatz, während der Schwefel in kleinen Tropfen, die beim Zusammenschieben mittels Glasstabes sich vereinigten, auf der Flüssigkeit schwamm und nach dem Erkalten als einziger großer Knopf leicht entfernt werden konnte. Das Germaniumdioxyd ließ sich von der Schwefelsäure durch Dekantieren trennen. Der Rückstand wurde, um eine Zerstörung des Filters zu verhüten, mit wenig Wasser verdünnt, filtriert und mehrmals mit sehr wenig Wasser ausgewaschen (Filtrat und Waschwasser zu den Germanium-Rückständen).

Das beim Abnutschen des Aufschluß-Rückstandes erhaltene Filtrat enthielt noch einen Teil des Germaniums gelöst. Um dieses restlos zu ge-

<sup>7)</sup> Ein Überschuß ist wegen der späteren Schwefelwasserstoff-Fällung zu vermeiden.

winnen, hätte man die Lösung auf 6-fachnormal ansäuern und mit Schwefelwasserstoff behandeln können; dann wäre alles Germanium als Sulfid ausgefallen, aber ebenfalls auch alles Arsen und sämtliches Kupfer<sup>8)</sup>). Um es möglichst frei von Arsen und Kupfer zu erhalten, wurde folgender Weg eingeschlagen: Die Lösung wurde portionsweise der Elektrolyse unterworfen mit einer Stromstärke von 0.5 Amp., was einer Stromdichte von 23 Amp./qm an der Kathode entsprach. Als Kathoden dienten zylindrisch gebogene Kupferbleche, als Anode eine Platindrahtnetz-Elektrode. Die Elektrolyse war beendet, wenn sich das Kupfer nicht mehr rein rot, sondern infolge beigemengten Arsens schwarz abzuscheiden begann. Die elektrolysierte Flüssigkeit schied beim Einengen trübe Salzkrusten aus, die infolge des großen Löslichkeits-Unterschiedes von Arsensäure und Germaniumdioxid nur das letztere enthielten. Die Krusten wurden durch Dekantieren von der Lösung befreit und ohne weiteres der „Salzsäure-Chlor-Destillation“ (s. S. 2454) unterworfen.

Die schmutzigbraune Lösung hatte ein Volumen von 3 l (spez. Gew. 1.69) und mußte für die nachfolgende Schwefelwasserstoff-Fällung auf 12 l verdünnt werden. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff zwecks vollständiger Fällung des Germaniums fiel ein voluminöser, gelbbrauner Niederschlag, der hauptsächlich aus Arsensulfid, Schwefel und noch etwas Kupfersulfid bestand, daneben aber auch alles Germanium enthalten mußte. Die Schwefel-Abscheidung war durch das in großen Mengen vorhandene 3-wertige Eisen bedingt. Der Niederschlag wurde nach dem Absaugen getrocknet und auf einem Eisenblech schwach geröstet. In diesem Falle war die Röstung in Hinsicht auf Germanium-Verluste weniger gefährlich, da der Niederschlag nur noch wenig Germanium enthielt. Beim Trocknen und Rösten ging die schmutzig gelbbraune Farbe über in grauschwarz, und die anfänglich teigige Masse verwandelte sich in feste Bröckchen. Der Röstrückstand — 25.3 g — wurde gepulvert, mit Salzsäure im Chlorstrom destilliert und wie oben in Germaniumdioxid übergeführt. Ausbeute 0.5 g Germaniumdioxid. Nach dem Trocknen wurden im ganzen 135.4 g Germaniumdioxid als weiches, weißes Pulver erhalten.

Zwei kleine Proben des Oxyds verloren beim Glühen im elektrischen Tiegelofen 2 % an Gewicht. Der Gewichtsverlust ist bedingt durch Entweichen von Wasser, dessen letzte Reste erst bei 950° vertrieben werden. Verschiedene Autoren empfehlen zwecks restloser Beseitigung der vom Germaniumdioxid zurückgehaltenen Schwefelsäure ein Befeuchten des Oxyds mit Ammoniak vor dem Glühen. Eine in dieser Weise behandelte Probe ergab aber keine größere Gewichtsabnahme.

Eine Probe dieses Germaniumdioxids wurde von H. Konen und Fr. Cl. Richter<sup>9)</sup> zur Untersuchung des Germanium-Spektrums benutzt. Dabei erwies sich das Präparat als spektroskopisch rein.

#### Darstellung von Germaniumtetrachlorid.

Praktisch kommen für die Darstellung von Germaniumtetrachlorid zwei Wege in Frage: 1) die Einwirkung von elementarem Chlor auf Germanium-Metall, und 2) ein Erhitzen von Germaniumdioxid mit konz. wäßriger Salzsäure. Im ersten Falle enthält das Germaniumtetrachlorid

<sup>8)</sup> In der aufgearbeiteten Menge Erz war etwa 1 kg Kupfer vorhanden.

<sup>9)</sup> H. Konen, Privatmitteilung; Cl. Richter, Naturwiss. 16, 266 [1927].

erhebliche Mengen freien Chlors, von denen es recht schwer zu trennen ist. Im anderen Falle ist das Tetrachlorid durch ziemlich Mengen Chlorwasserstoff-Gas verunreinigt, das sich aber, wie weiter unten gezeigt wird, gut entfernen läßt. Wir haben uns daher für den zweiten Weg entschlossen, den in der Zwischenzeit auch Dennis und seine Mitarbeiter<sup>10)</sup> beschriften haben.

Zur Darstellung des von uns in sehr großer Reinheit erhaltenen Germaniumtetrachlorids bedienen wir uns der in Figur 2 skizzierten Apparatur.

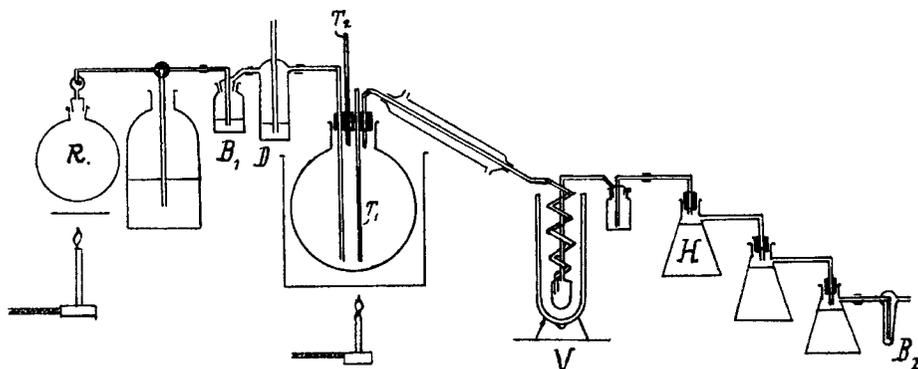


Fig. 2.

Der Chlorwasserstoff wurde aus Kochsalz und geeignet verdünnter Schwefelsäure in einem Rundkolben R entwickelt; die Stärke des Stromes ließ sich durch verschieden starkes Erhitzen regeln. Der HCl-Strom ging durch eine kleine, mit Salzsäure beschickte Waschflasche B<sub>1</sub> (als Blasenähler) und eine Sicherheitsflasche D, die ein Zurücksteigen verhindert, in das Destillationsgefäß, einen 1-Liter-Rundkolben. Zwischen R und B<sub>1</sub> fand sich noch eine größere Flasche mit Wasser, in die eine Ableitung eines Dreiweg-Hahnes tauchte, und die den Zweck hatte, nach Außerbetriebsetzen der Apparatur ein Entweichen von HCl in den Raum zu verhüten. Der Destillier-Kolben war verschlossen mit einem 4-fach durchbohrten Stopfen, der außer Ein- und Ableitungsrohr zwei Thermometer trug. Das eine (T<sub>1</sub>) ragte bis hinab in die Flüssigkeit, das andere (T<sub>2</sub>) nur wenig durch den Stopfen, so daß sich seine Quecksilberkugel möglichst hoch im Destillations-Kolben befand. Das Ableitungsrohr war etwas nach unten gebogen, mit einem kleinen Kühlermantel versehen und durch ein Schlauchstückchen Glas an Glas mit der Vorlage V verbunden. Diese bestand aus einem spiralig gewundenen Glasrohr, an das unten ein zylinderförmiges Sammelgefäß F von 50 ccm Inhalt angeschmolzen war. Das Ableitungsrohr ging innerhalb der Windungen senkrecht in die Höhe und war oben rechtwinklig umgebogen. Die ganze Vorlage hing in einem mit Eis-Kochsalz gefüllten Dewar-Gefäß. An die Vorlage schloß sich als Sicherheitsflasche eine umgekehrt geschaltete, leere Waschflasche, und daran drei mit Wasser gefüllte Saugflaschen zur Absorption des überschüssigen Chlorwasserstoffs und des in der Vorlage nicht kondensierten Germaniumtetrachlorids. Die Glasröhren tauchten nicht in das Wasser ein, sondern endigten dicht darüber. Ganz am Ende der Apparatur befand sich ein Blasenähler B<sub>2</sub> mit Ammoniumcarbonatlösung, in der sich entweichendes Germaniumtetrachlorid als weißer Niederschlag von Germaniumdioxid hätte zu erkennen geben müssen.

Der Destillations-Kolben wurde mit etwa 10 g Germaniumdioxid und 100 ccm Salzsäure beschickt und HCl eingeleitet. Wenn sich in der ersten

<sup>10)</sup> Tabern, Orndorff, Dennis, Germanium, XII, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2039 [1925].

der mit Wasser beschickten Saugflaschen (H) am Ende der Apparatur Schlieren von Salzsäure zeigten, begann das Erhitzen des Destillations-Kolbens mittels eines Wasserbades. Wenn die Temperatur der Lösung ( $T_1$ )  $60-70^\circ$  erreicht hatte, stieg das Germaniumdioxid in der Salzsäure in die Höhe und bildete allmählich ein Häutchen auf der Oberfläche. Mit steigender Temperatur trat Schaumbildung ein, so daß bald der ganze Kolben mit Schaum erfüllt war und durch Regulierung des HCl-Stromes und Entfernen des Wasserbades ein Überschäumen nur mit Mühe zu vermeiden war. Gleichzeitig erschien an der Kugel des oberen Thermometers ( $T_2$ ), das dann  $70-75^\circ$  zeigte, und im Knie des Ableitungsrohres Destillat. Bei etwa  $85^\circ$  ließ die Schaumbildung nach. Die Destillation wurde unter Sieden des Wasserbades fortgesetzt, bis der Kolbeninhalt vollkommen klar geworden war, und dann noch ungefähr  $\frac{1}{4}$  Stde. Das obere Thermometer stieg hierbei bis etwa  $93^\circ$ .

Der Destillations-Rückstand fand bei erneuter Darstellung von Germaniumtetrachlorid nach Zugabe von neuem Germaniumdioxid wieder Verwendung.

Das vorgelegte Wasser in den 3 Saugflaschen wurde auf einen Gehalt an Germanium geprüft und im positiven Falle zur Aufarbeitung aufbewahrt. Im allgemeinen waren merkliche Mengen Germanium in der ersten Flasche nachzuweisen, in der zweiten kein Germanium, sondern nur Chlor, und in der dritten auch kein Chlor mehr.

Hinsichtlich der vollkommenen Kondensation von Germaniumtetrachlorid schreibt Kriesel: „Während die Kondensation des mit Wasser- und Salzsäure-Dämpfen gemischten Germaniumtetrachlorids trotz seines niedrigen Siedepunktes von  $86^\circ$  leicht gelingt, bietet die Absorption des wasser-freien Tetrachlorids Schwierigkeiten: So konnten bei einem Versuch, den Germanit durch trocknes Chlor aufzuschließen, in der mit verd. Salzsäure beschickten, eisgekühlten Vorlage nur Spuren Germanium nachgewiesen werden.“

Das Destillat bestand aus zwei farblosen, klaren Schichten (unten  $\text{GeCl}_4$ , oben Salzsäure), die sich in einem kleinen Scheidetrichter bequem trennen ließen. Die Salzsäure wurde mit dem Destillations-Rückstand vereinigt.

Bei einem Versuch mit einem verhältnismäßig langsamen HCl-Strom fand sich in der Vorlage nur eine Schicht, nämlich  $\text{GeCl}_4$ . Diese Tatsache erklärt sich folgendermaßen: Der HCl-Strom war durch einen günstigen Zufall so reguliert, daß ein Salzsäure-Wasser-Gemisch entstand, dessen Siedepunkt höher lag als die im Kolben herrschende Temperatur, die ihrerseits hoch genug war, um ein Destillieren des Germaniumtetrachlorids zu bewirken. Es ist jedoch schwierig, diesen Idealfall zu reproduzieren, und verzögert die Destillation wesentlich.

Zur Reinigung des Germaniumtetrachlorids vom Chlorwasserstoff wurde durch das in einem Claisen-Kolben befindliche Chlorid ein mit Chlorcalcium getrockneter Luftstrom gesaugt (Dennis). Zur Kondensation des möglicherweise verdampfenden Chlorids war hinter dem Kolben die oben beschriebene, in Eis-Kochsalz stehende Vorlage eingeschaltet. Diese reichte jedoch nicht aus, wie eine weiße Fällung von Germaniumdioxid zeigte, die in dem mit Ammoniumcarbonat-Lösung beschickten Blasenähler vor der Saugpumpe auftrat.

Deshalb wurde folgende Versuchsanordnung benutzt (s. Figur 3): Trockengefäß mit Chlorcalcium — unten spitz ausgezogenes Einleitungsrohr — Claisen-Kolben mit Germaniumtetrachlorid, Thermometer im Nebenhals, Kühlmantel am Ansatzrohr — Vorlage in Eis-Kochsalz — Sicherheitsflasche — 1-Liter-Flasche mit 750 ccm Wasser zur Absorption von Germaniumtetrachlorid — Blasenähler mit wenig Ammoniumcarbonat-Lösung — Dreiweghahn — Saugpumpe.

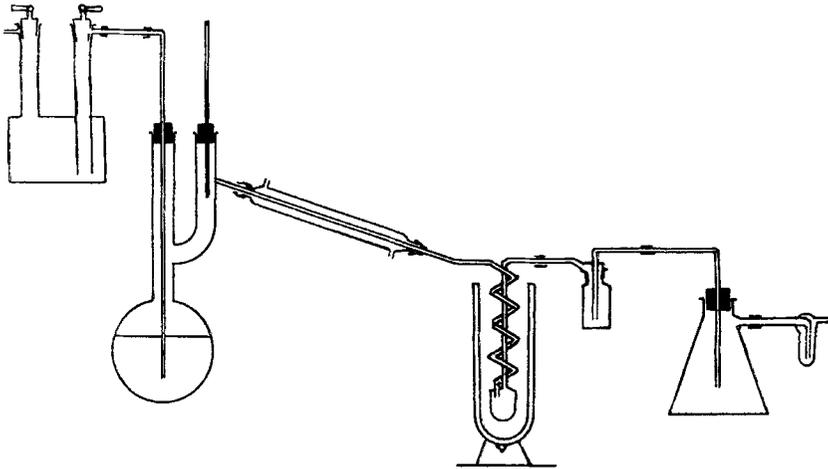


Fig. 3.

Vor dem Durchsaugen von Luft wurde das Germaniumtetrachlorid schwach erwärmt, bis sich Gasblasen von HCl bildeten. Nach mehrmaliger, abwechselnder Wiederholung dieser beiden Operationen hatten sich etwa 2 ccm Tetrachlorid in der Vorlage gesammelt, obwohl das Thermometer nie über 18° gestiegen war. Bei der nachfolgenden Destillation zeigte das Germaniumtetrachlorid einen Siedepunkt von 82.5–83.0°. (Der weitaus größte Teil ging bei 83.0° über.) Zur Entfernung der letzten Spuren HCl blieb es 12 Stdn. über wasser-freiem Natriumcarbonat stehen. Nach dem Abfiltrieren vom Natriumcarbonat wurde es nochmals destilliert, wobei es konstant bei 83.0° (ohne Korrektur für den nicht in den Dampf eintauchenden Teil des Quecksilber-Fadens) überging unter einem Druck von 760 mm.

Der Siedepunkt des Germaniumtetrachlorids ist lange mit 86° (Winkler) bis 86.5° (Dennis) angegeben; kurz nach unserer Beobachtung veröffentlichten Laubengayer und Tabern<sup>11)</sup> Siedepunkts-Bestimmungen des Tetrachlorids; sie fanden 83.1–83.2°, während W. Pugh und J. S. Thomas<sup>12)</sup> neuerdings wieder 85.5° finden. In einer kürzlich erschienenen Zusammenstellung der am Chemischen Institut der Cornell Universität ausgeführten Germanium-Arbeiten führt Dennis<sup>13)</sup> den Wert 83° an, der sich mit unserem Befunde deckt, so daß dieser Wert wohl der Wirklichkeit entspricht.

Der für die vorstehenden Untersuchungen benutzte Germanit ist uns freundlichst von der Otavi-Minen- und Eisenbahn-Gesellschaft zur Verfügung gestellt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Gesellschaft, und insbesondere Hrn. Bergrat Dr. Lotz, auch an dieser Stelle unseren Dank zu sagen.

Bad Nauheim, 23. Oktober 1928.

<sup>11)</sup> Laubengayer und Tabern, Journ. physical Chem. **30**, 1047 [1926].

<sup>12)</sup> W. Pugh und J. S. Thomas, Journ. chem. Soc. London **1926**, 1051.

<sup>13)</sup> Dennis, Ztschr. anorgan. Chem. **174**, 97 [1928].