

383. L. Dede und W. Russ:
Beiträge zur Kenntnis des Germaniums, II.: Die Einwirkung von
Tetrachlorkohlenstoff auf Germaniumdioxyd.

[Aus d. Hessisch. Institut für Quellen-Forschung, Bad Nauheim.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1928.)

Das Germanium steht in vielen seiner Eigenschaften gemäß seiner Stellung im Periodischen System zwischen Silicium und Zinn; das gilt sowohl für das Element als auch für seine Verbindungen. Ob nun eine Germaniumverbindung der entsprechenden Verbindung des Siliciums oder der des Zinns näher steht, ist manchmal schwer zu sagen; denn oft schließt sich ein und dieselbe Germaniumverbindung in einigen ihrer Eigenschaften eng an Silicium an, in anderen aber wieder mehr an Zinn.

Wie sich nun das Germaniumdioxyd hinsichtlich seiner Reduzierbarkeit und Umwandelbarkeit zu Germaniumtetrachlorid verhält, sollte durch die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Germaniumdioxyd festgestellt werden.

Nach Camboulives¹⁾ wird Siliciumdioxyd von Tetrachlorkohlenstoff bei den höchsten erreichten Temperaturen nicht angegriffen, während die Einwirkung auf Zinndioxyd bereits bei 398° unter Bildung und Entweichen von Zinntetrachlorid beginnt.

Die folgende Untersuchung zeigt, daß Germaniumdioxyd mit Tetrachlorkohlenstoff reagiert, und daß die Umsetzung bereits bei ungefähr 500° eine merkbare Geschwindigkeit erreicht. Daraus geht hervor, daß das Germanium hinsichtlich des Verhaltens seines Oxyds gegenüber Tetrachlorkohlenstoff dem Zinn wesentlich näher steht als dem Silicium, was bei seinem mehr metallischen Charakter durchaus verständlich ist.

Um Tetrachlorkohlenstoff auf Germaniumdioxyd einwirken zu lassen, kann man entweder den Dampf des siedenden Tetrachlorkohlenstoffs unverdünnt über das Dioxyd leiten, oder man belädt einen indifferenten Gasstrom mit dem Dampf von Tetrachlorkohlenstoff und läßt dieses Gasgemenge auf das Dioxyd einwirken. Wir wählten der besseren Dosierbarkeit wegen den zweiten Weg und bedienen uns dabei der in Figur 1 skizzierten Apparatur.

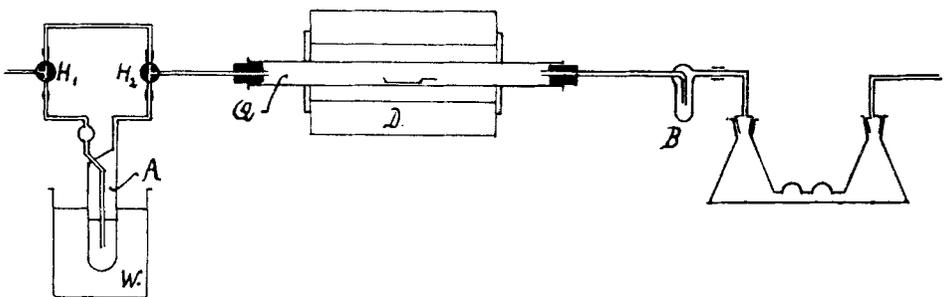


Fig. 1.

¹⁾ Camboulives, Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 175 [1910].

Als indifferentes Gas wurde Stickstoff benutzt, der aus einem Gasometer nach sorgfältiger Trocknung mittels konz. Schwefelsäure in die Apparatur geschickt wurde. Durch zwei Dreiweghähne H_1 und H_2 konnte der Gasstrom entweder direkt oder durch die mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllte Flasche A in das Verbrennungsrohr Q aus Quarzglas geleitet werden. Als Heizquelle für das Rohr diente ein 30 cm langer Röhrenofen mit Platinwicklung (D), dessen Enden neben dem Verbrennungsrohr mit Asbestplatten verschlossen waren, um eine möglichst konstante Temperatur zu erhalten. Zur Temperaturmessung diente ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement, dessen Lötstelle genau neben der Mitte des zu erhaltenden Schiffchens gehalten wurde. Hinter dem Verbrennungsrohr passierte der Gasstrom einen Blasenähler und zwei Vorlagen. Der Blasenähler B enthielt Ammoniumcarbonat, in dem eventuell übergehendes Germaniumtetrachlorid sich infolge Hydrolyse als weißer Niederschlag von Dioxyd zu erkennen geben mußte. Die beiden Vorlagen waren mit Wasser gefüllt, um darin das Germanium zur Wiedergewinnung restlos aufzufangen.

Zu Beginn des Versuches wurde das mit geglühtem Germaniumdioxyd gefüllte und gewogene Schiffchen in das Verbrennungsrohr eingeschoben und die ganze Apparatur mit Stickstoff gefüllt. Nachdem der Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht war, wurde der Stickstoffstrom durch die Flasche mit Tetrachlorkohlenstoff geleitet, um ihn mit dessen Dampf zu beladen.

Um den Gehalt des Gasstroms an Tetrachlorkohlenstoff-Dampf während der ganzen Versuchsdauer auf der gleichen Höhe zu halten, wurde die Temperatur des flüssigen Tetrachlorkohlenstoffs in der Flasche durch ein Wasserbad W konstant auf 70^0 gehalten und dadurch ein gleichbleibender Dampfdruck über der Flüssigkeit erzielt. Aus dem gleichen Grunde passierte der Stickstoff stets mit derselben Geschwindigkeit — 100 Blasen pro Minute — die Apparatur. Nachdem sich der Eintritt der Reaktion durch Auftreten eines weißen Niederschlages von Germaniumdioxyd im Blasenähler zu erkennen gegeben hatte, wurde der Versuch noch eine halbe bis eine ganze Stunde fortgesetzt, dann die Zuführung von Tetrachlorkohlenstoff unterbrochen und noch einige Zeit reiner Stickstoff durch die Apparatur geschickt, um das darin noch vorhandene Germaniumtetrachlorid vollständig aus dem Rohr zu vertreiben.

Tabelle.

Versuch Nr.	Temp. °	Umgesetztes	Versuchsdauer	relat. Geschwindigkeit V/C	
		GeO ₂ in mg	in Min.	$C = 10a/b$	
		a	b		
1	500	0.2	203	0.010	0.10
2	500	2.8	257	0.109	0.33
3	507	4.8	250	0.192	0.44
4	516	1.0	100	0.10	0.32
5	545	5.1	100	0.51	0.71
6	560	38.7	168	2.30	1.52
7	605	33.4	70	4.77	2.19
8	620	51.2	133	3.86	1.96
9	635	118.0	111	10.63	3.26
10	645	41.1	50	8.22	2.87
11	725	105.5	46	22.94	4.79
12	750	153.9	71	21.70	4.66
13	755	141.7	60	23.62	4.86
14	865	345.3	72	47.95	6.92

Die während des Versuches eingetretene Gewichtsabnahme des Schiffchens ergab die Menge des umgesetzten Germaniumdioxyds. Diese, dividiert durch die Versuchsdauer, ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion. Als Versuchsdauer wurde die Zeit gerechnet, während der der Stickstoff durch den Tetrachlorkohlenstoff ging.

Wie aus der Tabelle, in der die Ergebnisse von 14 Versuchen zusammengestellt sind, ersichtlich, nimmt die Reaktions-Geschwindigkeit mit steigender Temperatur sehr rasch zu.

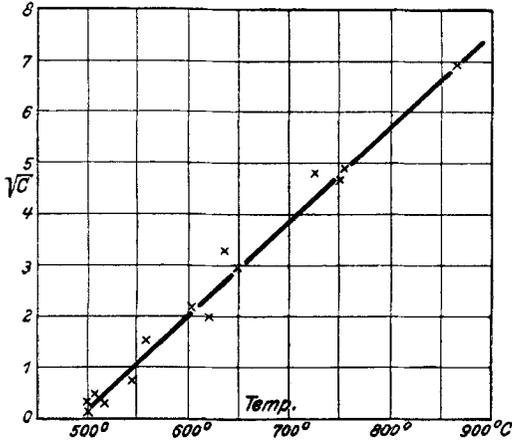
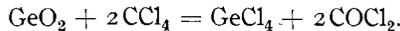


Fig. 2.

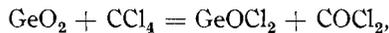
Die von uns aus den Werten von C in Abhängigkeit von der Temperatur t erhaltene Kurve glich einer Parabel. In diesem Falle mußten die Werte von \sqrt{C} in Abhängigkeit von t eine Gerade bilden. Figur 2 zeigt, daß dieser Forderung innerhalb der Versuchsfehler genügt wird. Letztere sind besonders bedingt durch den starken Temperatur-Abfall in dem reichlich kurzen Ofen; wir beobachteten bei 650° zwischen Mitte und Ende des Schiffchens bereits eine Temperatur-Differenz von rund 20° .

Die Reaktion des Germaniumdioxyds mit Tetrachlorkohlenstoff geschieht wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:



Kohlenmonoxyd und Phosgen treten nach Camboulives (l. c.) stets auf, wenn Tetrachlorkohlenstoff auf Metalloxyde einwirkt. Bei Versuch Nr. 14 war am Ende der Apparatur auch ein deutlicher Geruch nach Chlor wahrzunehmen²⁾. Eine bei sämtlichen Versuchen beobachtete Erscheinung war das Auftreten von farblosen Sternchen und Nadeln am hinteren Ende des Verbrennungsrohres. Sie zeigten einen Schmelzpunkt von $184-187^{\circ}$ und bestanden wohl aus Hexachlor-äthan.

Eine intermediäre Bildung von Germaniumoxychlorid:



wie beim Titan³⁾ und beim Thorium⁴⁾, wurde nicht beobachtet.

²⁾ Beim Erhitzen von GeO_2 im Chlorstrom wurden bei etwa 600° sehr geringe Mengen Germanium als GeCl_4 verflüchtigt.

³⁾ Demarçay, Compt. rend. Acad. Sciences **104**, III [1887].

⁴⁾ Camboulives, Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 175 [1910].

Eine praktische Bedeutung zur Darstellung von Germaniumtetrachlorid kommt dieser Reaktion wegen der geringen Siedepunkts-Differenz zwischen Germaniumtetrachlorid und Tetrachlorkohlenstoff, und damit der Schwierigkeit der Trennung des Flüssigkeitsgemisches, nicht zu.

Bad Nauheim, 24. Oktober 1928.

384. L. Dede: Die Bestimmung des Zinks als Zinkpyrophosphat bei Gegenwart von viel Natriumchlorid.

[Aus d. Hessisch. Institut für Quellen-Forschung, Bad Nauheim.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1928.)

In einer kürzlich veröffentlichten Mitteilung¹⁾ habe ich gezeigt, daß die Fällung des Zinks als Sulfid durch die Anwesenheit größerer Mengen von Neutralsalzen, insbesondere von Natriumchlorid, stark behindert wird. Die Bestimmung des Zinks bei Gegenwart größerer Kochsalz-Mengen hat aber praktisch insofern eine große Bedeutung, als dieses Metall in zahlreichen Mineralien, Gesteinen und demgemäß auch Mineralwässern auftritt²⁾.

Die an sich sehr elegante Fällung nach Dakin wird nun durch die Anwesenheit von Natrium- oder Kaliumchlorid zwar nicht verhindert, aber der entstehende Niederschlag zeigt, wenn größere Mengen Alkalisalz zugegen sind, keine einheitliche Zusammensetzung, worauf schon Finlay und Cumming³⁾ hingewiesen haben. Es zeigte sich, daß der Niederschlag Beimengungen von ZnNaPO_4 bzw. ZnKPO_4 enthielt. Schon das mikroskopische Bild ergab, daß der Niederschlag uneinheitlich war. Außerdem zeigte sich, daß die Anwesenheit größerer Kochsalz-Mengen in der Lösung das Krystallinisch-Werden des zunächst flockig ausfallenden Niederschlages außerordentlich verzögert. Da beim Verglühen das ZnNaPO_4 keine Gewichtsverminderung erfährt, so fallen naturgemäß die Zink-Bestimmungen aus natriumchlorid-haltigen Lösungen zu hoch aus. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Natriumchlorid und Ammoniumchlorid stellt sich offenbar ein Gleichgewicht ein. Es ist deshalb zu erwarten, daß man durch Vermehrung des Ammoniumchlorid-Zusatzes, der ja nach Dakin nicht schadet, die Zusammensetzung des Niederschlages zugunsten des $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ verschiebt, was auch aus den Befunden von Finlay und Cumming zu entnehmen ist. Es wurden daher Versuche angestellt, die den Einfluß von Kochsalz und Ammoniumchlorid auf die Zusammensetzung des Niederschlages ermitteln sollten.

Bei allen Versuchen wurde das Volumen der Lösung konstant auf 160 ccm gehalten und der Zusatz von Ammoniumphosphat konstant auf 1 g bemessen.

¹⁾ B. 61, 2248 [1928].

²⁾ In meinem Institut ist festgestellt, daß das Zink nicht nur in den Wässern der Wetterau und des Vogelsberges, sondern auch weitergehend in denen des Taunus und des Nahetales vorkommt.

³⁾ Finlay und Cumming, Journ. chem. Soc. London 103, 1004 [1913].