

**391. Robert Schwarz: Beiträge zur Chemie des Germaniums.
(I. Mitteil.)**

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 7. August 1929.)

Die Chemie des Germaniums hat in den letzten Jahren insbesondere durch die umfassenden Untersuchungen von L. M. Dennis¹⁾ eine so weitgehende Förderung erfahren, daß man ein ziemlich abgerundetes Bild der Eigenschaften des Elementes und seiner wichtigsten Verbindungen besitzt. Die vielfachen Analogien zwischen Germanium und Silicium lassen es wünschenswert erscheinen, dem wichtigsten Kapitel der Silicium-Chemie, nämlich dem der Silicate, ein analoges Gebiet, die Chemie der Germanate gegenüberzustellen. Es steht zu erwarten, daß gerade durch diese noch kaum erforschte Klasse von Verbindungen wichtige Einblicke in die Wesensart des Germaniums, besonders auch betreffs seiner Beziehungen zum Silicium, gewonnen werden können.

Von bisher über dieses Sondergebiet vorliegenden Arbeiten sind hier zu nennen die von Dennis und Laubengayer²⁾ über Germaniumgläser und von W. Pugh³⁾ über einige Salze der Germaniumsäure, nämlich die durch Zusammenschmelzen von Alkalicarbonat und Germaniumdioxid erhaltenen Germanate des Natriums und Lithiums und die aus wässriger Lösung durch Fällung mit Natrium-metagermanat erhaltenen Metagermanate des Lithiums, Bariums, Bleis und Silbers.

In der vorliegenden Mitteilung werden die Ergebnisse der Bearbeitung folgender Punkte besprochen: 1. Das System $\text{GeO}_2\text{—H}_2\text{O}$, 2. die Systeme $\text{Na}_2\text{O—GeO}_2$ und $\text{Li}_2\text{O—GeO}_2$, 3. der Zustand wässriger Lösungen von Natriumgermanat.

I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Dank dem Entgegenkommen der Otavi-Minengesellschaft stand uns eine größere Menge südwestafrikanischen Germanits zur Verfügung. Das etwa 5% Ge enthaltende Erz wurde im wesentlichen unter Benutzung der Vorschrift von Dede und Russ⁴⁾ aufgearbeitet und lieferte uns durch Hydrolyse des Tetrachlorids ein Rohpräparat von Germaniumdioxid. Dieses wurde noch 2-mal aus salzsaurer Lösung im Chlorstrom destilliert, erneut hydrolysiert und so auf reines wasser-haltiges GeO_2 verarbeitet.

¹⁾ L. M. Dennis, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **174**, 97 [1928].

²⁾ Dennis u. Laubengayer, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 1945 [1925]; Journ. physical Chem. **30**, 1510 [1926].

³⁾ W. Pugh, Journ. chem. Soc. London **127**, 2828 [1926].

⁴⁾ L. Dede und W. Russ, B. **61**, 2451 [1928].

2. Das System $\text{GeO}_2\text{--H}_2\text{O}$.

Das bei der Hydrolyse von GeCl_4 in Eiswasser entstehende Dioxyd stellt ein amorphes, wenig voluminöses Pulver dar, das nach der Filtration etwa 40% Wasser enthält. Im Gegensatz zur Kieselsäure hat es kaum Gel-Charakter. Zur Entscheidung der Frage, ob das feste Dioxyd Hydrate bildet, wurden die Untersuchungsmethoden benutzt, welche sich bei der Feststellung der Siliciumdioxyd-Hydrate bewährt hatten, Aufnahme von Dampfdruck-Isothermen, Aceton-Trocknung und topochemische Zersetzung fester krystalliner Alkaligermanate mit Schwefelsäure.

Unter Benutzung der früher bereits beschriebenen Vakuum-Apparatur⁵⁾ wurde das feuchte Germaniumdioxyd über Schwefelsäuren verschiedener Dampf-Tensionen der isothermalen Entwässerung unterworfen. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Die Isothermen zeigen, daß die

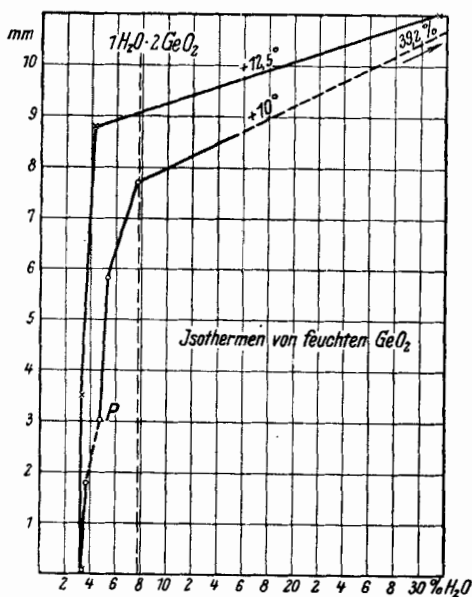


Fig. 1.

der 10°-Isotherme wurde, nachdem es den Punkt P (3 mm) erreicht hatte, über reines Wasser gebracht. Bei der entsprechenden Tension von 9.2 mm nahm es bis 15.7% Wasser aus dem Dampfraum auf.

Die Aceton-Trocknung führte zum gleichen Ergebnis. Die wasserreichen Rohpräparate, bei 0° 10-mal mit je 100 ccm Aceton und 5-mal mit je 100 ccm Petroläther auf der Schüttelmaschine behandelt, verloren alles Wasser bis auf den festhaftenden Rest von 3.3%.

Die topochemische Zersetzung des krystallisierten Natriummetagermanates, die Methode also, welche bei den Kieselsäure-Hydraten erfolgreich angewendet werden konnte und dort die Herstellung definierter, z. T. sogar krystalliner Hydrate ermöglicht hatte, führte im vorliegenden

⁵⁾ R. Schwarz, Ztschr. Elektrochem. **32**, 417 [1926].

Wasser-Abgabe ohne Diskontinuitäten über die Punkte GeO_2 , H_2O und $\text{GeO}_2, 0.5 \text{H}_2\text{O}$ fortschreitet, um schließlich bei einer Tension von 0 mm bei 3.2% Wasser-Gehalt stehen zu bleiben. Dieser letzte Wasser-Anteil, welcher einer Zusammensetzung nach $5 \text{GeO}_2, \text{H}_2\text{O}$ entspricht, wird auch bei langem Lagern über Phosphor-pentoxyd nicht abgegeben. Als chemisch gebundenes Hydrat-Wasser wird man ihn freilich nicht ansprechen, bei seiner Geringfügigkeit vielmehr annehmen, daß es sich um die letzten Reste schwer entfernbaren Absorptions-Wassers handle. Hierfür spricht auch der Umstand, daß das Dioxyd trotz seines äußerlich nur wenig erkennbaren Gel-Charakters nicht unbeträchtliche Mengen von Wasser aus dem Dampfraum aufzunehmen vermag. Das Präparat

Falle nicht zum Ziel, weil das Germaniumdioxid, im Gegensatz zum Siliciumdioxid, in Wasser und auch in Mineralsäuren nicht unbeträchtlich löslich ist. Man erhält beim Eintragen von Natriumgermanat in eiskalte Schwefelsäure zwar Germaniumdioxid als Bodenkörper, eine Pseudomorphose nach dem Germanat-Krystall ist jedoch nicht vorhanden.

3. Die Schmelzdiagramme $\text{GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ und $\text{GeO}_2\text{--Li}_2\text{O}$.

Zwecks Feststellung der existenzfähigen Alkaligermanate wurden die binären Systeme $\text{GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ bzw. Li_2O mittels thermischer Analyse untersucht. Die einzelnen Mischungen wurden durch Zusammenschmelzen von Germaniumdioxid mit reinstem Natrium- bzw. Lithiumcarbonat bereitet, die thermischen Effekte wurden mit Hilfe eines Differential-Thermoelements, die Temperaturen durch ein geaichtes Platin-Platinrhodium-Element gemessen. Die Aichung erfolgte gegen folgende Bezugssubstanzen:

KBr (728°), Na_2SO_4 (884°), BaCl_2 (960°), Na_2SiO_3 (1087°), Li_2SiO_3 (1202°).

Die Germanat-Schmelzen neigen wenig zu Unterkühlung und kristallisieren gut, lediglich die an GeO_2 sehr reichen Schmelzen (im System $\text{Na}_2\text{O--GeO}_2$ die von 80% GeO_2 an, im System $\text{Li}_2\text{O--GeO}_2$ die von 95% GeO_2 an) erstarren als Gläser.

Die Daten der thermischen Analyse finden sich in den Tabellen 1 und 2. Mit ihrer Hilfe sind die Diagramme Fig. 2 und 3 entworfen. Aus ihnen ergibt

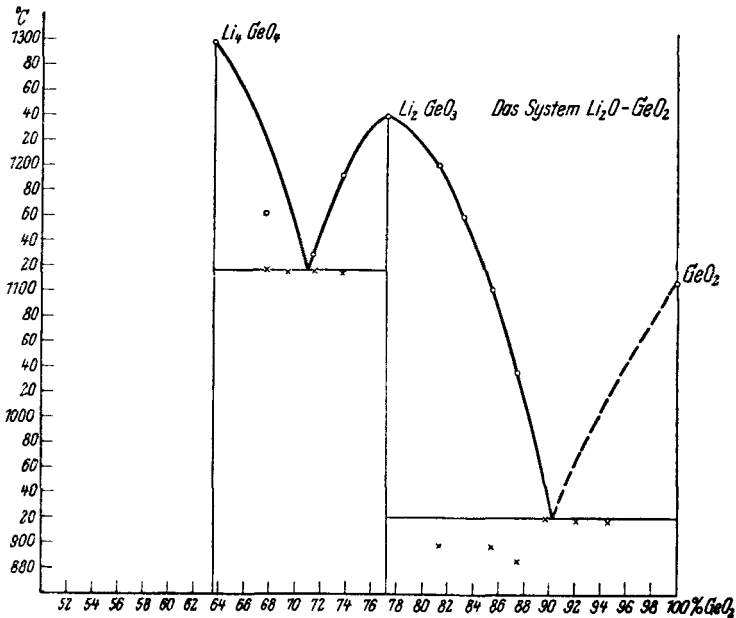


Fig. 2.

sich, daß im System $\text{Li}_2\text{O--GeO}_2$ zwei Germanate existenzfähig sind, das Li_4GeO_4 (Schmp. 1298°) und das Li_2GeO_3 (Schmp. 1239°). Das Eutektikum zwischen diesen beiden Verbindungen schmilzt bei 1115° und hat die Zusammensetzung 71 Gew.-% GeO_2 , 29 Gew.-% Na_2O . Das Eutektikum

zwischen Li_2GeO_3 und GeO_2 liegt bei 90 Gew.-% GeO_2 , die eutektische Temperatur entspricht 920° . Auffallend ist, daß die auf der linken Seite dieses Eutektikums liegenden eutektischen Haltepunkte stets um 20 und mehr

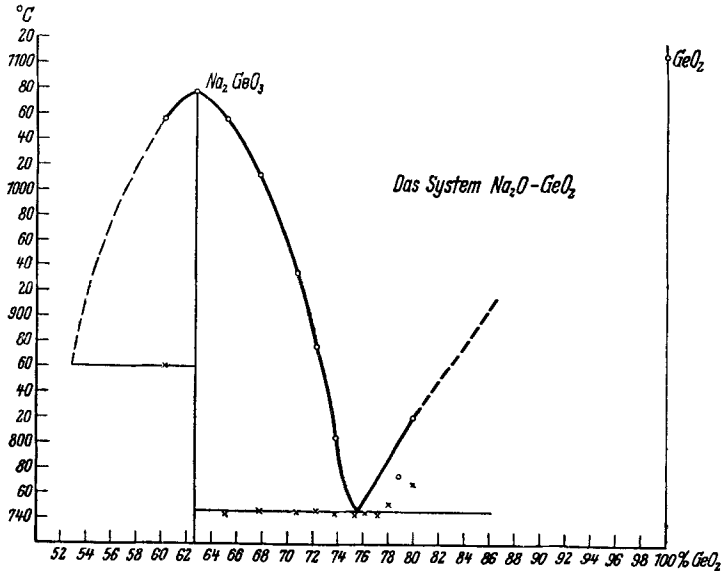


Fig. 3.

Grad zu tief gefunden wurden. Anzeichen für das Zustandekommen einer Verbindung $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$, entspr. 87,5% GeO_2 sind nicht zu erkennen.

Das Lithium-metagermanat bildet strahlig ausgebildete Krystalle, die vermutlich dem monoklinen System angehören. Sie sind stark doppelbrechend und weisen eine weniger vollkommene Hauptspaltrichtung auf, zu der schräg ein zweites System von vollkommenen Spaltflächen verläuft, nach denen grade Auslöschung stattfindet. Die mittlere Lichtbrechung ist außerordentlich hoch, sie beträgt 1.70.

Die Dichte des Li_2GeO_3 , im Pykonometer unter Xylol bestimmt, ergab: $d_4^{21} = 3.53$.

Im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ sind die Mischungen, welche mehr als 1 Mol. Na_2O auf 1 GeO_2 enthalten, nicht mehr kohlen säure-frei zu erschmelzen. Aus diesem Grunde wurde auf die Untersuchung der Punkte, die im Bereich des wohl sicherlich existierenden Orthogermanates liegen, verzichtet, lediglich durch eine Schmelze von der Zusammensetzung 1 $\text{Na}_2\text{O}-0.9$ GeO_2 festgestellt, daß im Punkte des Metagermanats ein Maximum auftritt, und daß die eutektische Horizontale zwischen Ortho- und Metagermanat bei 860° liegt. Das Natrium-metagermanat besitzt einen Schmp. von 1078° . Das Eutektikum mit GeO_2 dürfte bei etwa 77% GeO_2 liegen, es schmilzt bei 745° . Ein Digermanat $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$, das dem Natriumdisilicat entsprechen würde, existiert nicht, wenigstens sind auf dem Schmelzdiagramm keine Anzeichen dafür vorhanden, und auch auf optischem Wege läßt sich in einer entsprechend zusammengesetzten Schmelze nichts entscheiden,

weil hier, ebenso wie in den noch germanium-reicheren die Krystallisationsfähigkeit sehr mangelhaft ist.

Die Dichte des Na_2GeO_3 , ebenso wie die des Lithiumsalzes unter Xylol bestimmt, ergab den Wert $d_4^{22} = 3.31$.

Die strahlig ausgebildeten Krystalle zeigen Flächen vollkommener Spaltbarkeit, ferner ein zweites System von Spaltflächen, nach denen grade Auslöschung erfolgt. An einzelnen Präparaten ließ sich noch eine dritte Spaltrichtung feststellen. Die Krystalle sind stark doppelbrechend und zeigen ein verschwommenes Achsenbild. Sie sind vermutlich monoklin. Die mittlere Lichtbrechung beträgt 1.59.

4. Die wäßrige Lösung von Natriumgermanat.

Über das Verhalten des Germaniumdioxids in wäßrigem Medium sind wir durch eine Untersuchung von Roth und Schwartz⁶⁾ unterrichtet. Danach bildet das Oxyd neben einer kolloiden auch eine echte Lösung. Diese Eigenschaft schien es in Gegensatz zum Siliciumdioxid zu stellen. Auf Grund der Befunde von Willstätter und Kraut⁷⁾, wonach auch eine monomolekulare Kieselsäure-Lösung existenzfähig ist, kann dieser Gegensatz als aufgehoben gelten. Die bei der Auflösung von Germaniumdioxid in Wasser entstehende Säure ist schwächer als die Kohlensäure, ihre Dissoziationskonstante beträgt nach Roth und Schwartz 1.2×10^{-7} , also etwa $\frac{1}{3}$ des Wertes für Kohlensäure. Die Stärke der monomeren Kieselsäure ist noch unbekannt, für die dimolekulare Kieselsäure hat kürzlich F. L. Hahn⁸⁾ den Wert $K_s = 2.3 \times 10^{-11}$ bestimmt. Daß jedenfalls die monomolekulare Kieselsäure schwächer als die Germaniumsäure ist — die Acidität der Säuren der Elemente der 4. Gruppe also nicht in regelmäßiger Reihenfolge abnimmt — zeigen die Werte des Hydrolysengrades des Natrium-metasilicats und -germanates.

Zur Bestimmung dieser Größe wurden Germanat-Lösungen durch Auflösen krystallisierten Natrium-metagermanates in reinem, völlig kohlenstoff-freiem Wasser bereitet und in ihnen die H-Ionen-Konzentration bestimmt. Die Füllung der Wasserstoff-Elektrode erfolgte unter peinlichem Ausschluß von Kohlensäure, indem die Lösung durch Wasserstoff in das Elektroden-Gefäß gedrückt wurde. Gemessen wurde das Potential gegen 0.1-n. Kalomel-Elektrode. Die erhaltenen Werte und die aus ihnen berechneten Zahlen des Hydrolysengrades finden sich in Tabelle 3. Da das Germanat in Wasser keine sehr bedeutende Löslichkeit besitzt, konnte eine Normal-Lösung nicht, wohl aber noch eine $n/2$ -Lösung, untersucht werden. In der nachstehenden Tabelle 4 sind die Werte des Hydrolysen-Grades von Carbonat, Silicat und Germanat einander gegenübergestellt, die eingeklammerten Zahlen sind extrapolierte Werte. Es ergibt sich aus ihnen, daß die Acidität der Germaniumsäure die der Kieselsäure nicht unerheblich übertrifft.

Durch Umsetzung des Natrium-metagermanates in wäßriger Lösung mit Metallsalzen lassen sich, wie bereits Th. Pugh (l. c.) an einigen Beispielen gezeigt hat, leicht die entsprechenden Metagermanate ausfällen. Es dürfte also im wesentlichen das GeO_3'' -Ion in diesen Lösungen vorliegen. Bei der Ausfällung der zunächst amorph erscheinenden Niederschläge wird freilich meist kolloides Germaniumdioxid mitgerissen, und daher ist der

⁶⁾ Roth u. Schwartz, B. 59, 338 [1926].

⁷⁾ Willstätter u. Kraut, B. 61, 2280 [1928].

⁸⁾ F. L. Hahn, B. 62, 734 [1929].

Bodenkörper zunächst von variabler Zusammensetzung. Im Falle des Bariumgermanates z. B. erhielten wir bei der Analyse des sofort abfiltrierten Niederschlages das Verhältnis $\text{BaO}:\text{GeO}_2 = 1:1.55$. Ließ man jedoch den Körper einige Stunden unter der Lösung stehen, so wurde er grobkristallin und hatte dann die Zusammensetzung eines Metagermanates, nämlich $\text{BaGeO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$.

0.2009 g Sbst.: 0.0606 g GeO_2 , 0.0888 g BaO , 0.0518 g Glühverlust. — 0.2044 g Sbst.: 0.0611 g GeO_2 , 0.0909 g BaO , 0.0533 g Glühverlust.

$\text{BaGeO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. BaO 44.05, GeO_2 30.02, H_2O 25.85.
Gef. „ 44.35, 44.40, „ 30.22, 29.85, „ 25.78, 26.00.

Bei der Fällung von Kupfer mit Natriumgermanat entsteht kein normales Kupfergermanat, sondern ähnlich wie bei der arsenigen Säure ein dem Scheeleschen Grün analoges basisches Salz der Formel $2\text{CuO}, \text{GeO}_2, \text{H}_2\text{O}$. Es besitzt eine schöne blaugüne Farbe.

0.1791 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.0283 g Glühverlust = 15.8% H_2O . — 0.5415 g Sbst.: 0.2140 g $\text{Cu} = 49.5\%$ CuO und 0.1697 g $\text{GeO}_2 = 30.95\%$ GeO .

Molverhältnis $\text{CuO}:\text{GeO}_2:\text{H}_2\text{O} = 2.07:1.00:0.97$.

Meinen Assistenten Dr. H. Richter und Dr. H. Giese danke ich für ihre Mitarbeit bei der vorliegenden Untersuchung.

Tabelle 1.
System $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$.

Zusammensetz. in Mol.	Primärer Effekt		Sekundärer Effekt		
	in Proz. GeO_2	bei Abkühl.	bei Erhitz.	bei Abkühl.	bei Erhitz.
0.5 $\text{GeO}_2, 1 \text{Li}_2\text{O}$	63.6	1298	—	—	—
0.6 „ „	67.7	?	?	1115	—
0.65 „ „	69.4	1165	—	1114	—
0.7 „ „	71.4	1128	—	1115	—
0.8 „ „	73.7	1191	—	1114	—
1.0 „ 1 Li_2O	77.2	1239	1239	—	—
1 „ 0.8	81.3	1201	—	898	—
1 „ 0.7	83.2	1159	1161	884	—
1 „ 0.6	85.4	1100	—	897	900
1 „ 0.5	87.5	1036	1036	886	—
1 „ 0.4	89.8	940	—	920	—
1 „ 0.3	92.1	?	?	920	920
1 „ 0.2	94.6	961?	—	917	—

Tabelle 2.
System $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$.

Zusammensetz. in Mol.	Primärer Effekt		Sekundärer Effekt		
	in Proz. GeO_2	bei Abkühl.	bei Erhitz.	bei Abkühl.	bei Erhitz.
0.9 $\text{GeO}_2, 1 \text{Na}_2\text{O}$	60.2	1055	1058	860	—
1 $\text{GeO}_2, 1 \text{Na}_2\text{O}$	62.7	1078	1078	—	—
„ 0.9 Na_2O	65.1	1054	1056	723	743
„ 0.8	67.8	1012	1011	725	745
„ 0.7	70.7	934	—	735	745
„ 0.65	72.2	866	—	739	745
„ 0.6	73.8	804	—	743	743
„ 0.55	75.4	?	?	742	—
„ 0.525	76.2	?	?	742	743
„ 0.5	77.1	?	?	743	—
„ 0.475	78.0	751	—	—	—
„ 0.45	78.9	774	—	—	—
„ 0.425	80.0	820	—	769?	—

Tabelle 3.

Hydrolysengrad von Natrium-metagermanat-Lösungen bei 25°.

Normalität	MV gegen		H	Hydrolysen- Grad in %
	0.1-n. HgCl- Elektrode	p _H		
0.5	1105	13.00	1.26×10^{-13}	15.9
0.1	1069	12.387	4.10×10^{-13}	24.4
0.01	1023	11.644	2.27×10^{-12}	44.0

Tabelle 4.

Hydrolyse von Natrium-carbonat, -silicat, -germanat.

Normalität	1-n.	0.5-n.	0.1-n.
Na ₂ CO ₃ ⁹⁾	(1.0)	—	4.5
Na ₂ SiO ₃ ¹⁰⁾	14.1	—	28.2
Na ₂ GeO ₃	(9.0)	15.9	24.4

392. W. Gluud, K. V. Otto und H. Ritter: Notiz über die Entstehung eines Carbides Fe₂C bei der Reduktion von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd bei niedriger Temperatur¹⁾.

(Eingegangen am 9. August 1929.)

Bei der Behandlung von Eisenoxyden mit strömendem Kohlenoxyd bei 275° tritt bekanntlich schnell ein Übergang des Fe₂O₃ in Fe₃O₄ ein, worauf die weitere Reduktion bei gleichzeitiger Kohlhung unter Carbidbildung vor sich geht. Neben dieser Reaktion verläuft eine Abscheidung von elementarem Kohlenstoff infolge der bekannten Kohlenoxyd-Spaltung zu Kohlensäure und Kohlenstoff. Der gesamte, aus dem Kohlenoxyd in die feste Phase übergehende Kohlenstoff läßt sich experimentell feststellen und in dem Maße, wie er sich mit der Zeit abscheidet, als Kurve darstellen. Die Kurven 1, 2, 3 der Abbildung geben derartige Kohlhungskurven, wie sie bei mehreren Versuchen übereinstimmend erhalten wurden, wieder. Sie verlaufen im letzten Teil fast völlig gradlinig, was bedeutet, daß hier die Kohlenstoff-Abscheidung der Zeit proportional und unabhängig von Menge und Art des Bodenkörpers erfolgt, und also allein auf die Ablagerung elementaren Kohlenstoffs zurückzuführen ist. Die Rückverlängerung des letzten geraden Teiles dieser Kurven bis zum Schnitt mit der Y-Achse in U₁, U₂, U₃ und das Legen von Wagerechten durch U gestattet, die durch die Kohlenstoff-Ablagerung bedingten Störungen aus den Kohlhungskurven graphisch einigermaßen zu eliminieren; man hat nur die Ordinaten jedes Punktes der Kohlhungskurven um den Abstand des zugehörigen Punktes der Rückverlängerungslinie von der U-Achse zu vermindern. In der Figur auf S. 2484 ist dies durchgeführt und sind die so erhaltenen Carbidbildungs-Kurven I, II, III gezeichnet. Man erkennt, daß die Carbidbildung etwa bis zur 20. Stunde beendet ist. Nach dieser Zeit haben 100 Tle. Eisen etwa 10—12 Tle.

⁹⁾ Nach Auerbach u. Pick, vergl. Gmelins Handb., 8. Aufl., Bd. Natrium, S. 750. ¹⁰⁾ Nach R. Schwarz und H. Richter, B. 60, 2268 [1927].

¹⁾ Die apparativen und experimentellen Einzelheiten sind in den Dissertationen K. V. Otto und H. Ritter, Münster 1928/29, niedergelegt und werden in den Berichten der Gesellschaft für Kohlentechnik, 1929, zusammengefaßt dargestellt.