

53. Robert Schwarz, P. W. Schenk und H. Giese: Beiträge zur Chemie des Germaniums (VI.)

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 24. Dezember 1930.)

I. Über die Existenz von Germaniumdioxid-Hydraten.

Bei einer Untersuchung¹⁾ über das System $\text{GeO}_2\text{—H}_2\text{O}$, die an wasserhaltigem Germaniumdioxid, erhalten durch Hydrolyse des Tetrachlorids, angestellt worden war, hatte sich ergeben, daß in solchen Produkten Hydrate nicht vorhanden sind. Da nun durchaus die Möglichkeit bestand, daß bei Variation des Ausgangsmaterials, etwa bei Hydrolyse eines Germaniumsäure-esters, anders geartete Dioxid-Präparate gebildet und an ihnen die Existenz von Hydraten nachgewiesen werden könnte, haben wir das Gebiet von diesem Gesichtspunkt aus erneut bearbeitet.

Die Methode der Ester-Hydrolyse zur Darstellung wasserhaltiger Oxyde bietet mancherlei Vorteile, die erstmalig wohl von Thießen²⁾ klar erkannt und ausgenützt wurden, als er den erfolgreichen Versuch zur Darstellung einiger bisher nicht bekannter Kieselsäure-Hydrate unternahm. Die Vorzüge bestehen vor allem darin, daß infolge des Fehlens jeglicher Elektrolyte das Reaktionsprodukt schnell zu reinigen ist, und daß man die Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Zusatz von Alkohol so klein halten kann, daß die Entstehung hochdispenser und feinporiger Gele, die zu starker Capillardpression des Wassers Veranlassung geben, vermieden werden kann.

Zur Darstellung von Germaniumsäure wurde die Methode von uns in der Weise verwertet, daß wir den Äthylester, $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, in alkohol. Lösung mit Wasser von 0° der Hydrolyse unterwarfen. Hierbei entstand in langsamer Reaktion ein milch-artiges Sol von so hoher Dispersität, daß eine Filtration nicht durchführbar war. Nachdem durch Zentrifugieren ein Sediment erhalten worden war, konnte die isothermale Entwässerung begonnen werden.

Da die allgemein übliche Methode der Entwässerung über Schwefelsäuren verschiedener Dampf-Tension den Nachteil besitzt, daß infolge langsamer Einstellung des Gleichgewichts die Aufnahme der Isotherme viel Zeit beansprucht und so die Gefahr sekundärer Veränderungen des Präparates einschließt, bedienten wir uns der von Gustaver³⁾ angegebenen eleganteren Methode, bei der portionsweise im Vakuum Wasserdampf entzogen und die jeweilige Dampf-Tension des Bodenkörpers gemessen wird.

Die Ergebnisse sind in Fig. 1 graphisch wiedergegeben. Die Isothermen beziehen sich auf 3 Präparate von verschiedenem Alter: a) ist (vom Beginn der Hydrolyse an gerechnet) 2, b) 8, c) 14 Tage alt. Die Diskontinuitäten der Kurven könnten beim ersten Blick auf die Existenz von Hydraten schließen lassen, da einmal bei 1, das anderemal bei 2 Mol. Wasser Stufen zu erkennen sind. Aber schon die Geringfügigkeit der Tensions-Unterschiede, vor allem aber das Ausbleiben des Knickpunkts 1:1 bei a) zwingt zu der Annahme, daß es sich hier wohl nur um Absorptions-Effekte handelt. Je nach der mit der Alterung fortschreitenden Struktur-Veränderung im

¹⁾ R. Schwarz, B. **62**, 2477 [1929].

²⁾ P. A. Thiessen u. O. Koerner, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **182**, 343 [1929], **189**, 170 [1930].

³⁾ Gustaver, Kolloidchem. Beih. **15**, 241 [1922].

Sinne einer Vergrößerung der Dispersität rückt der Knickpunkt (der „Umschlagspunkt“ von Bemmelen) weiter nach links und damit auch der Endpunkt der Kurven, der bei a) zu 2.9, bei b) zu 2.0, bei c) zu 1.9% H_2O gefunden wurde.

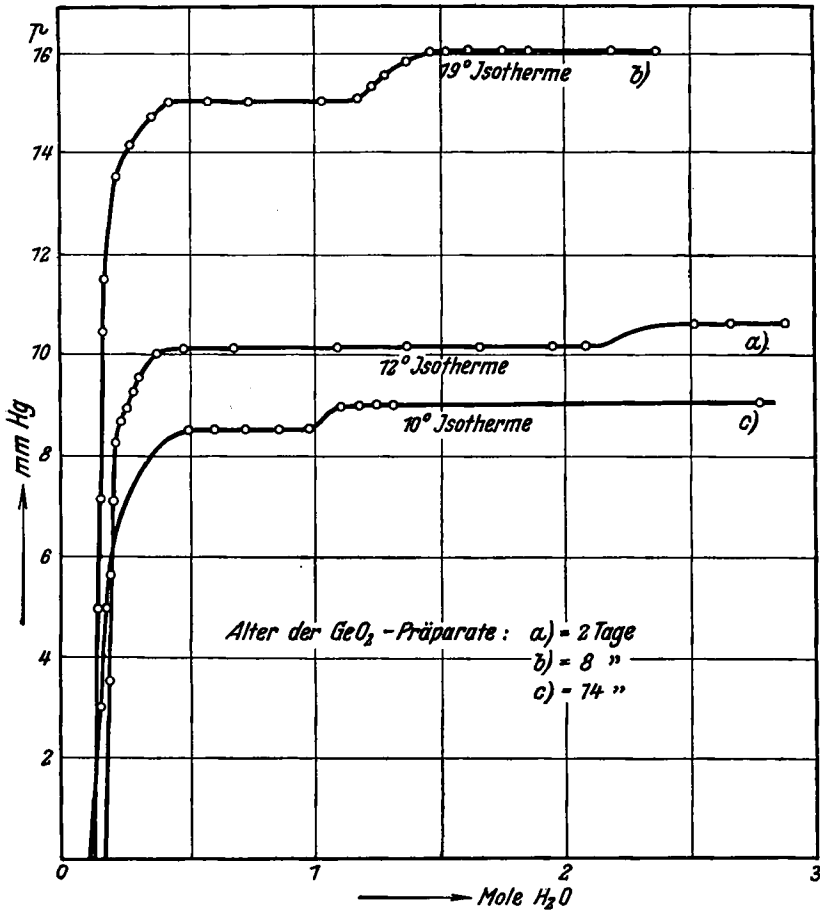


Fig. 1.

Um den Einfluß des Alters noch schärfer zu erfassen, wurde ein Präparat einmal 6 Wochen unter Wasser von 20° liegen gelassen. Dieses Produkt gab nun nach Dekantation des Wassers schon beim Stehen an der Luft im Verlauf von 12 Stdn. das gesamte Wasser freiwillig ab, so daß bei einer Bestimmung des Glühverlustes dieser gleich Null wurde. Hier war also in verhältnismäßig kurzer Zeit wasser-freies Dioxyd entstanden, und ein Röntgenogramm zeigte, daß das Produkt krystallin war⁴⁾. Nach diesem Befund wurde nunmehr eine röntgenographische Prüfung eines jungen,

⁴⁾ Die Aufnahme der Debyogramme erfolgte im Hauptlaboratorium der I.-G. Farbenindustrie, Ludwigshafen, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

nur 3 Tage alten und stets auf 0° gehaltenen Präparats vorgenommen, wobei sich zeigte, daß auch dieses bereits krystallin war und das gleiche Gitter wie das wasser-freie GeO_2 besaß.

Damit ist endgültig bewiesen, daß Germaniumdioxid-Hydrate nicht existieren. In scharfem Gegensatz zum Siliciumdioxid strebt das Germaniumdioxid unmittelbar nach seiner Entstehung der gittermäßigen Ordnung zu und erreicht hierbei schon in wenigen Wochen einen grobdispersen krystallinen Zustand, in welchem das ursprünglich noch durch Capillarkräfte festgehaltene Absorptionswasser restlos ausgestoßen wird.

2. Neubestimmung des Schmelzpunktes von Germaniumdioxid.

Das Germaniumdioxid erstarrt beim Abkühlen aus dem geschmolzenen Zustand ganz ähnlich wie das Siliciumdioxid zu einem Glase, das nur schwer in den krystallinen Zustand übergeht. Aus diesem Grunde bietet die Bestimmung des Schmelzpunktes beträchtliche Schwierigkeiten. Die beiden, bisher vorliegenden Werte zeigen eine Differenz von 19° , Dennis und Laubengayer⁵⁾ fanden 1107° , Schwarz und Lewinsohn⁶⁾ 1126° . Wegen dieser Diskrepanz sahen wir uns veranlaßt, den Schmelzpunkt des Germaniumdioxids erneut zu bestimmen.

Als Material benützten wir ein sehr reines Dioxid, das durch Hydrolyse des Tetrachlorids mit nachfolgender Destillation im Chlorstrom und 3-maliger Wiederholung dieser Operation gewonnen, dann geschmolzen und darauf durch langes Erhitzen im Platintiegel in oxydierender Atmosphäre bei 1000° zu einheitlichen Krystallen vollends entglast worden war. Von diesen Krystallen wurde der Schmelzpunkt nach der Abschreckungs-Methode von Shepherd und Rankin⁷⁾ bestimmt, indem ein Splitter, in Platinfolie eingepackt, in einem elektrischen Platin-Widerstandsofen jeweils 30 Min. auf bestimmter Temperatur gehalten und durch Herabfallenlassen in Quecksilber abgeschreckt wurde. Die mikroskopische Untersuchung gestattete dann die Feststellung, bei welcher Temperatur die letzten Spuren von Krystall verschwunden und alles in Glas verwandelt war.

In der nachstehenden Tabelle ist das Ergebnis zusammengestellt:

Vers. Nr.	Temp. $^{\circ}$	Exposit.-Zeit in Min.	Ergebnis d. mikroskop. Prüfung
1	1110	30	viel Krystalle, wenig Glas
2	1114	25	weniger Krystalle, mehr Glas
3	1116	30	alles Glas
4	1117	25	„ „
5	1119	25	„ „

Die Temperaturen, bei denen die Krystalle während der angegebenen Zeit exponiert wurden, blieben während des Versuchs auf $\pm 1^{\circ}$ konstant. Unmittelbar nach Beendigung des Versuchs 3 wurde das Thermo-element mit Hilfe der Schmelzpunkte von Na_2SO_4 ($884,7^{\circ}$), K_2SO_4 ($1069,1^{\circ}$) und Li_2SiO_3 ($1201,8^{\circ}$) geeicht. Als Schmelzpunkt des Germaniumdioxids ist nach dem obigen Befund $1115^{\circ} \pm 3^{\circ}$ anzunehmen. Dies ist die Temperatur,

⁵⁾ Dennis u. Laubengayer, Journ. physical Chem. **30**, 1510 [1926].

⁶⁾ Schwarz u. Lewinsohn, B. **63**, 784 [1930].

⁷⁾ Shepherd u. Rankin, Amer. Journ. Science **28**, 293 [1909].

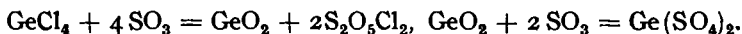
bei der nach hinreichend langer Versuchsdauer auch die letzten krystallinen Anteile aus der glasigen Phase verschwunden sind. Daß sich bereits unterhalb dieser Temperatur eine flüssige Phase ausbildet, ist nach J. W. Greig⁸⁾, der die gleiche Erscheinung bei der Schmelzpunkts-Bestimmung des Cristobalits beobachtete, auf Spuren von Fremdstoffen zurückzuführen. Minimale Mengen einer Verunreinigung drücken zwar den Schmelzpunkt der zu untersuchenden Substanz nur um Bruchteile eines Grades herab, veranlassen aber die Ausbildung einer flüssigen Phase, die bereits wenige Grade unter dem Schmelzpunkt einen beträchtlichen Anteil der Mischung ausmachen kann.

3. Germaniumoxychlorid und Germaniumsulfat.

Leitet man ein Gemisch von Germaniumtetrachlorid und Sauerstoff bei einer Temperatur von 950° über Quarz- oder Feldspat-Körner als Katalysator, so tritt nach der Gleichung $4 \text{GeCl}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{Ge}_2\text{OCl}_6 + 2 \text{Cl}_2$ die Bildung eines Germaniumoxychlorids in geringer Menge ein. Um diesen Prozeß mit einer befriedigenden Ausbeute ablaufen zu lassen, wurde die Reaktion in der in Figur 3 wiedergegebenen Apparatur durchgeführt, welche einen kontinuierlichen Kreislauf des Tetrachlorids ermöglichte. Bei etwa 12-stdg. Betriebsdauer läßt sich auf diese Weise etwa $\frac{1}{4}$ des angewandten Tetrachlorids in Oxychlorid überführen. Die Trennung der beiden Verbindungen erfolgt durch fraktionierte Destillation im Vakuum, bei welcher bei Raum-Temperatur das Tetrachlorid und zwischen 60° und 70° die Hauptmenge des Oxychlorids übergeht. Im Kolben verbleibt ein nicht flüchtiger, bei Abkühlung glasig erstarrender Rückstand.

Das Germaniumoxychlorid, Ge_2OCl_6 , ist eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit mit einem dem Tetrachlorid ähnlichen Geruche. Der Siedepunkt bei 13 mm beträgt 70°. Erhitzt man das Oxychlorid unter gewöhnlichem Druck bis zum Sieden, so tritt Zersetzung unter Entwicklung eines weißen Rauches von Dioxyd ein. Bei etwa -60° erstarrt das Oxychlorid ohne deutlich krystallin zu werden. Es hat die Dichte $d^{20} = 2.057$. Ein dem Phosgen entsprechendes Oxychlorid der Formel GeOCl_2 darzustellen, ist bisher noch nicht geglückt.

Versuche, das Germaniumoxychlorid analog dem Siliciumoxychlorid Si_2OCl_6 , in der Weise darzustellen, daß Germaniumtetrachlorid und Schwefeltrioxyd im Bombenrohr aufeinander einwirken gelassen wurden, ergaben kein Resultat. Die Umsetzung ging anscheinend nicht im Sinne der Gleichung $2\text{GeCl}_4 + 2\text{SO}_3 = \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 + \text{Ge}_2\text{OCl}_6$, sondern führte zur Abscheidung von Germaniumdioxyd. Als jedoch die beiden Komponenten in einem Molverhältnis von $\text{GeCl}_4 : \text{SO}_3 = 1 : 6$ angewendet wurden und das Flüssigkeits-Gemisch 14 Stdn. bei 160° im Bombenrohr erhitzt worden war, zeigte sich bei der fraktionierten Destillation des Bomben-Inhalts, daß nach dem Abdestillieren von SO_3 , GeCl_4 und $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ eine weiße, feste Substanz übrigblieb, die als Germaniumsulfat, $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$, erkannt wurde. Die Bildung des Sulfats dürfte in einer Stufenreaktion erfolgen derart, daß intermediär Germaniumdioxyd entsteht, welches mit überschüssigem SO_3 zu Sulfat umgesetzt wird:



⁸⁾ J. W. Greig, Amer. Journ. Science **13**, 1 [1927].

Das Germaniumsulfat ist ein weißes, geruchloses Pulver, das in Wasser Hydrolyse erleidet und in Natronlauge unter schwachem Zischen zu Alkali-germanat und Natriumsulfat zersetzt wird. Seine Dichte, unter Xylol bestimmt, ist $d^{22} = 3.92$, seine thermische Zersetzung beginnt bei 200° .

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des hydratischen Germaniumdioxids aus Germaniumsäure-orthoäthylester.

Der Ester $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ wurde entsprechend einer Vorschrift von Tabern, Orndorff und Dennis⁹⁾ in der Weise dargestellt, daß mit Äther verdünntes Germaniumtetrachlorid in einen Überschuß von Natriumäthylat, gelöst in wenig Alkohol, eingetropft wurde. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler wurde von dem ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert und aus der ätherischen Lösung durch Destillation der reine Ester gewonnen. Je 6 g dieses Esters wurden mit etwa 5 ccm Alkohol verdünnt und unter Rühren in reinstes destilliertes Wasser von 0° gegeben. Nach einigen Stunden, während derer kräftig gerührt wurde, entstand ein weißes, milch-artiges Sol. Nach 2 Tagen wurde das Präparat a (nach den oben angegebenen Zeiten die übrigen Präparate) durch Abzentrifugieren aus der Lösung befreit und der isothermalen Entwässerung unterworfen. Hierzu wurde die in Fig. 2 gezeichnete Apparatur, welche eine Abänderung

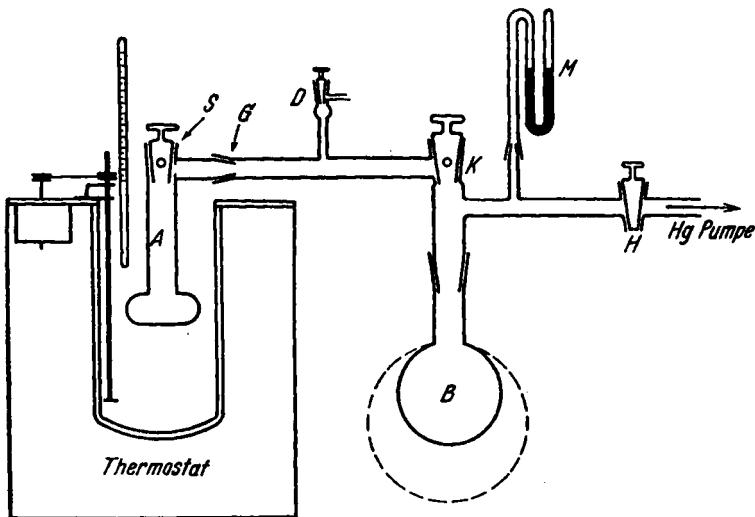


Fig. 2.

der Gustaverschen Anordnung darstellt, benutzt. Die Substanz befindet sich in dem Wägegefäß A, das in einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wird. Die Konstruktion des letzteren ist in der auf S. 368 folgenden Abhandlung von dem einen von uns (Schenk) beschrieben. B ist ein durch Normalschliff auswechselbarer Kolben von 200 resp. 500 ccm

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2039 [1925].

Inhalt. Mit Hilfe dieser beiden Kolben ist man in der Lage, dem Präparat kleinere oder größere Wasser-Mengen zu entziehen. So lange man sich auf dem geraden Stück der Isotherme befindet, wird zwecks Abkürzung der Versuchszeit der größere Kolben, im übrigen aber der kleinere benützt. Am Quecksilber-Manometer M mit Spiegelskala und Ableselupe wird der Druck bis auf 0.1 mm genau abgelesen. Die Handhabung der Apparatur ist im Prinzip dieselbe, wie sie von Gustaver angegeben worden ist. Ihre Beschreibung kann daher hier unterbleiben. Ist die isothermale Entwässerung bis zum Druck Null durchgeführt, so wird von dem entwässerten Präparat eine Restwasser-Bestimmung durch Glühverlust ausgeführt und an Hand der so erhaltenen Daten der jeweiligen Wasser-Mengen im Präparat während des Abbaues die Isotherme entworfen.

Darstellung des Germaniumoxychlorids.

In Vorversuchen wurde zunächst eine kleine Menge Germanium-tetrachlorid durch ein elektrisch geheiztes und mit Quarz-Körnern beschicktes Porzellanrohr hin und her destilliert, wobei dem Tetrachlorid-Dampf Sauerstoff beigemischt wurde. Als günstigste Temperatur für die Bildung des Oxychlorids ergab sich hierbei 950° . Unterhalb 900° blieb das Tetrachlorid unverändert, oberhalb von 950° wird das Tetrachlorid im wesentlichen unter Chlor-Abspaltung in Dioxyd umgewandelt. Um die sehr unbefriedigende Ausbeute zu erhöhen, wurde im Hauptversuch die in Fig. 3 wiedergegebene

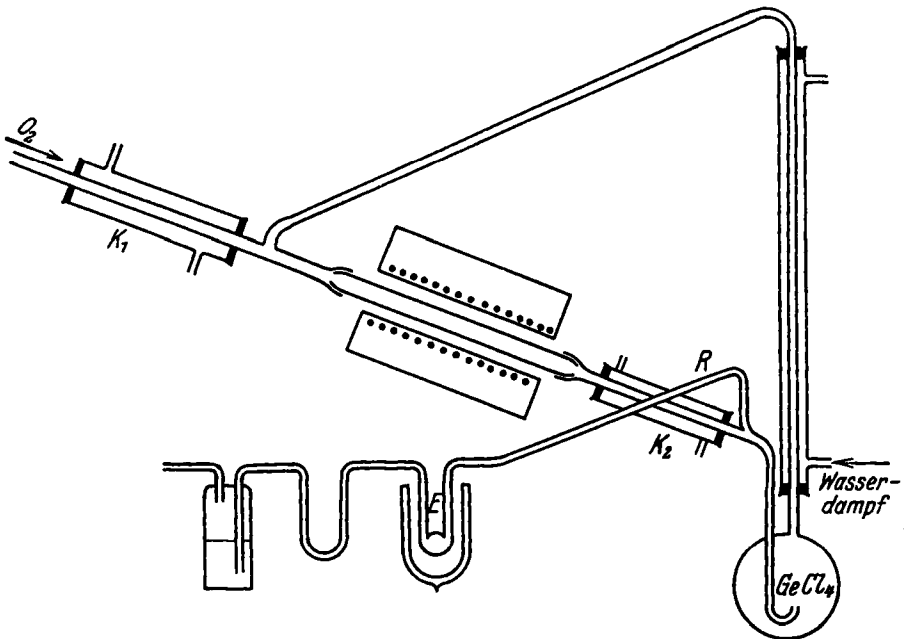


Fig. 3.

Apparatur benützt, deren Aufbau und Wirkungsweise ohne weiteres verständlich ist. An Stelle der Quarz-Körner wurden jetzt Feldspat-Stückchen

verwendet, die wir mit Wasserglas auf ein Porzellan-Stäbchen aufkitteten und so in das Reaktionsrohr einführten. Der bei der Reaktion nicht umgesetzte Sauerstoff, das durch die Reaktion entwickelte Chlor und schließlich der nicht im Kühler K_2 kondensierte Tetrachlorid-Dampf verlassen den Kreisprozeß durch ein seitlich angebrachtes Ableitungsrohr R, durchstreichen eine tiefgekühlte Ente E, ein Chlorcalcium-Rohr und schließlich eine mit Natronlauge beschickte Waschflasche, die die letzten Spuren von Tetrachlorid zurückhält. Bei 12-stdg. Versuchsdauer ließen sich mit Hilfe dieser Apparatur aus 30 g $GeCl_4$ 7.3 g Ge_2OCl_6 gewinnen.

Zur Analyse wurde dieses in ein tariertes Kügelchen eingeschmolzen, gewogen und unter Natronlauge zersetzt. Nach Ansäuern mit Salpetersäure wurde der Chlorgehalt durch Titrieren nach Volhard ermittelt. Im Filtrat der Silbersalze wurde das Germanium in 6-n. Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt.

Angewandte Substanz: 0.1475 (0.1392) g verbrauchen 23.5 (22.32) ccm n_{10} - $AgNO_3$ -Lösung, entsprechend 56.65 (56.87) % Cl und geben 0.0840 (0.0773) g GeO_2 , entsprechend 39.55 (38.58) % Ge.

Berechnet für Ge_2OCl_6	Ge 38.85,	Cl 57.00,	O 4.15.
Gefunden 39.55,	38.58,	.. 56.65, 56.87, .. 3.80, 4.55.

Darstellung des Germaniumsulfates.

Germaniumtetrachlorid und Schwefeltrioxyd werden im Molverhältnis 1 : 6 im Bombenrohr 12–14 Stdn. auf 160° erhitzt. Der Inhalt wird der Fraktionierung unterworfen, wobei bei den jeweiligen Siedepunkten bei 46° SO_3 , bei 86° $GeCl_4$ und zwischen 100° und 140° $S_2O_5Cl_2$ übergeht. Dann erstarrt der Kolben-Inhalt zu einer weißen, pulverigen Masse, die im Vakuum solange erwärmt wird, bis keine Flüssigkeit mehr abdestilliert. Hierauf ist die Substanz staubtrocken und geruchlos.

Angewandte Substanz: 0.1663 (0.1062) g geben 0.0656 (0.0423) g GeO_2 , entsprechend 39.32 (39.80) % GeO_2 und 0.2940 (0.1835) g $BaSO_4$, entsprechend 60.64 (59.27) % SO_3 .

Ber. für $Ge(SO_4)_2$ GeO_2 39.60, SO_3 60.40. Gef. GeO_2 39.32, 39.80, SO_3 60.64, 59.27.

54. P. W. Schenk: Über einen Laboratoriums-Thermostaten für Dauerbetrieb.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 24. Dezember 1930.)

Für die in der voranstehenden Abhandlung beschriebene Untersuchung über das System GeO_2-H_2O wurde ein Thermostat benötigt, der möglichst lange Zeit hindurch auch ohne besondere Kontrolle eine konstante Temperatur beibehält. Um diesen Zweck zu erreichen, wurde eine ursprünglich von A. Magnus angegebene Konstruktion eines elektrisch heizbaren Thermostaten weiterentwickelt und zu einer Apparatur ausgestaltet, die wochenlang ohne besondere Wartung ihre Aufgabe auf das Genaueste erfüllt.

Wenn man von der sozusagen klassischen Thermostaten-Konstruktion Ostwalds, bei der ein von einem Thermo-regulator gesteuertes Gasflämmchen die Heizung übernimmt, zu einem elektrisch geheizten Thermostaten übergeht, muß der Heizstrom intermittierend geschlossen und unterbrochen werden. Hierbei treten sehr leicht infolge Verbrennens der Kontakte des