

Über die Chemie des Germaniums¹⁾.

Von Prof. Dr. ROBERT SCHWARZ, Königsberg i. Pr.

(Eingeg. 6. März 1935.)

Kein Element ist erst so spät nach seiner Entdeckung einem eingehenden Studium unterzogen worden wie das Germanium. Dies hat seinen Grund darin, daß die kleine Probe Argyrodit, welche Weisbach in der Grube Himmelsfürst bei Freiberg fand und in der Cl. Winkler im Jahre 1886 durch seine bekannten klassischen Untersuchungen das Germanium entdeckte, sehr bald erschöpft war. Der Entdecker des „Eksiliciums“ konnte infolgedessen nur die einfachsten Verbindungen herstellen und eine allgemeine Charakteristik des Elementes geben. Danach ruhte die Arbeit am Germanium lange Zeit fast vollständig.

Erst im Jahre 1921 wurden die Untersuchungen in umfangreichem Maßstabe von L. M. Dennis wieder aufgenommen, nachdem G. H. Buchanan darauf hingewiesen hatte, daß als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Germanium amerikanische Rohzinkoxyde aus den Blenden des Zinkerzgebietes in Missouri und Wisconsin herangezogen werden konnten. Eine Zusammenfassung der von Dennis und seinen Mitarbeitern veröffentlichten Untersuchungen aus den Jahren 1921 bis 1927 ist 1928 erfolgt²⁾.

Meine eigenen Untersuchungen über das Germanium wurden im wesentlichen dadurch veranlaßt, daß es mir nach mehrjähriger Betätigung in der Siliciumchemie gegeben schien, dem nächsten Homologen des Siliciums einige Arbeit zu widmen, um das Gesamtbild der Chemie der 4. Gruppe zu vervollständigen, insbesondere die durch das Germanium gegebene Brücke zwischen den ausgesprochen nichtmetallischen und den metallischen Elementen noch eingehender zu charakterisieren, als dies nach den damals vorliegenden, immerhin schon reichhaltigen Arbeitsergebnissen anderer Forscher möglich war. Unsere Bemühungen wurden dadurch wesentlich erleichtert, daß uns in Gestalt des aus der Tsumeb-Mine der Otavi-Minen- und Eisenbahn-Gesellschaft in Südwestafrika stammenden Minerals Germanit ein an Germanium reiches und relativ billiges Ausgangsmaterial zur Verfügung stand. Das im Jahre 1920 von Schneiderhöhn gefundene Erz enthält nach den Untersuchungen von Pufahl annähernd 6% Germanium. Es liegt in ihm als Eisen-Kupfer-Sulfo-Germanat vor.

Auch wenn man von dem geringfügigen Vorkommen des Germaniums in Form selbständiger Mineralien absieht, ist die Häufigkeit des Elementes nicht so außerordentlich gering, wie sie nach den älteren Untersuchungen von Clarke und Washington³⁾ erscheinen möchte. Nach den Arbeiten von I. und W. Noddack⁴⁾ ist seine Häufigkeit mit etwa 1×10^{-6} in Eruptivgesteinen anzusetzen, und zwar findet es sich in der Lithosphäre nach V. M. Goldschmidt⁵⁾ hauptsächlich im getarnten Zustande als Vertreter des Siliciums in den Silicaten, was auf die ähnlichen Ionenradien (0,39 Å Si zu 0,44 Ge) zurückzuführen ist. Nach V. M. Goldschmidt ist aber das Germanium hauptsächlich in sulfidischen Mineralien zu finden und zählt daher zu den chalkophilen Elementen. Wie man sieht, entspricht das Germanium auch

¹⁾ Nach einem am 11. Februar 1935 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin gehaltenen Vortrag.

²⁾ Z. anorg. alg. Chem. 174, 97 [1928]. — Betreffs sonstiger Literatur (bis 1931) vgl. den Band „Germanium“ in Gmelins Handb. d. anorgan. Chem. 8. Aufl.

³⁾ Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 8, 114 [1922].

⁴⁾ Naturwiss. 18, 758 [1930].

⁵⁾ Ebenda 14, 295 [1926].

betreffs des Vorkommens seiner Mittelstellung zwischen dem lithophilen Silicium und dem chalkophilen Zinn.

Die Aufarbeitung des Germanits gestaltet sich verhältnismäßig einfach. Das Mineral wird mit Salpeterschwefelsäure aufgeschlossen, das Germanium wird als Chlorid im Chlorsalzsäurestrom abdestilliert und nach zweimaliger Wiederholung des Destillationsverfahrens rein, insbesondere frei von Arsen erhalten. Die Hydrolyse des Tetrachlorids führt zum Dioxyd, aus dem das Metall dank der relativ geringen Bildungswärme des Oxyds leicht durch Reduktion zu gewinnen ist. Diese beträgt nach W. A. Roth⁶⁾ 128 Cal (gegen 222 Cal bei Siliciumdioxyd). Nach unseren Erfahrungen ist das Metall am besten durch Reduktion im Wasserstoffstrom zu gewinnen. Es stellt ein silberweißes sprödes Material dar, dessen Schmelzpunkt bei 958° liegt. Da sowohl Silicium wie Zinn als Legierungsbestandteile anderen Metallen wertvolle Eigenschaftsänderungen zu verleihen vermögen, haben wir einige metallische Zweistoffsysteme mit Germanium als Komponente untersucht, in der Hoffnung, abgesehen von der Gewinnung wissenschaftlicher Erkenntnisse, dem Germaniummetall auch eine technische Verwertbarkeit zu verschaffen.

Zur Charakterisierung der Bronzen des Germaniums wurde das Zustandsdiagramm Cu-Ge aufgenommen^{7 XV}). Es wurde gefunden, daß Kupfer unter Bildung von Mischkristallen bis 10% Germanium aufzunehmen vermag. Die Mischkristalle erleiden bei 828° eine peritektische Umwandlung zu β-Mischkristallen, die bei 744° eine neue peritektische Umwandlung erfahren und dabei in γ-Mischkristalle mit etwa 23 At.-% Germanium übergehen. Aus der γ-Phase und der Schmelze erfolgt bei 700° die Ausscheidung der einzigen in dem System gefundenen Verbindung von der Formel Cu₃Ge. Diese Verbindung erfährt bei 615° in festem Zustand eine α-β-Umwandlung. Auf der anderen Seite des Systems findet keine Mischkristallbindung statt, es erfolgt eutektische Ausscheidung. Das reine Eutektikum liegt bei 35 At.-% Ge und 65% Cu und erstarrt bei 650°. Bemerkenswert ist, daß die Legierungen gegen Salzsäure durchweg resistent sind. Sie werden auch von konz. Schwefelsäure nicht angegriffen, lediglich konz. Salpetersäure greift die Legierung bis zu 25% Ge an, darüber hinaus wirkt nur noch Königswasser ein. Die Härte des Kupfers wird durch Zusatz von Ge beträchtlich erhöht, allerdings nimmt auch die Sprödigkeit zu.

Ein weiteres von uns bearbeitetes Diagramm betrifft das System Gold—Germanium. Die Verhältnisse liegen hier sehr einfach, insofern als keine Mischkristallbildung eintritt, vielmehr erniedrigen die Komponenten ihren Schmelzpunkt gegenseitig bis zu einem bei 359° liegenden

⁶⁾ Z. physik. Chem. A, 161, 69 [1932].

⁷⁾ Die bisher erschienenen Beiträge zur Chemie des Germaniums sind an folgenden Stellen veröffentlicht: I. Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2477 [1929]; II. ebenda 63, 296 [1930]; III. ebenda 63, 778 [1930]; IV. ebenda 63, 783 [1930]; V. ebenda 63, 2428 [1930]; VI. ebenda 64, 362 [1931]; VII. ebenda 64, 2352 [1931]; VIII. Z. anorg. alg. Chem. 208, 188 [1931]; IX. ebenda 205, 43 [1932]; X. ebenda 208, 65 [1932]; XI. ebenda 209, 273 [1932]; XII. Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1743 [1932]; XIII. Z. anorg. alg. Chem. 211, 412 [1933]; XIV. ebenda 215, 295 [1933]; XV. ebenda 217, 289 [1934]. An den Untersuchungen waren beteiligt: G. Elstner, H. Giese, F. Heinrich, E. Huf, M. Lewinsohn, W. Reinhardt, P. Royen, P. W. Schenk, G. Trageser.

Eutektikum mit 24 At.-% Germanium. Die starke Schmelzpunktserniedrigung des Goldes läßt die Möglichkeit offen, solche Legierungen als Goldlot zu verwenden.

Bei der Hydrolyse des Tetrachlorids (S.-P. 83,0°) entsteht als wasserhaltiges, aber wenig geliges Pulver das **Germaniumdioxyd**. Bei der isothermen Entwässerung wird das Wasser ohne Stufen abgegeben, so daß die Nichtexistenz von Hydraten offenbar wird^{7VI}). Auch die Hydrolyse des Tetraäthylesters $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ führt im Gegensatz zu den analogen Beobachtungen *Thiessens* beim Silicium nicht zu einem Hydrat. Es zeigt sich vielmehr, daß bereits nach 3 Tagen auf diese Weise erhaltene und bei niederer Temperatur bereitete Präparate kristallin sind und das Gitter des quarzhähnlichen Germaniumdioxyds aufweisen. Wenn in Hinsicht auf die Möglichkeit zur Bildung von Hydraten ein Unterschied zwischen SiO_2 und GeO_2 besteht, so findet sich andererseits eine gute Übereinstimmung betreffs des glasigen Zustandes der Dioxyde. Das Germaniumdioxyd, dessen Schmelzpunkt wir nach der Abschreckmethode zu 1115° bestimmten, erstarrt als Glas, das allerdings etwas leichter als Quarzglas entgleist. Nach den Untersuchungen von *Dennis* ist der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient bis 400° $7,7 \times 10^{-6}$, also größer als der des Quarzglases, auch Brechungs- und Dispersionszahl sind erheblich höher als bei SiO_2 .

Im Gegensatz zu SiO_2 ist GeO_2 in Wasser etwas löslich. Auffallend war, daß die Werte früherer Autoren für die Löslichkeit sehr verschieden ausfielen waren. Eine genauere Untersuchung des Systems $\text{GeO}_2-\text{H}_2\text{O}$ führte zu der Erkenntnis, daß die Löslichkeit von der Vorbehandlung und der Glühtemperatur abhängt, obwohl nach dem Röntgenogramm nur eine Modifikation des Oxyds vorliegt. Es zeigte sich ferner eine Abhängigkeit von der Bodenkörpermenge. In dieser Hinsicht bestand eine Übereinstimmung mit solchen Systemen, bei denen sich der Bodenkörper kolloid im Lösungsmittel verteilt. Derartige von *Hardy*, *Sörensen* und *W. Ostwald* untersuchte Systeme haben zu der Aufstellung der *Ostwaldschen* Bodenkörperregel geführt, welche aussagt, daß bei einer Peptisation die Menge, welche kolloid in Lösung geht, vom Bodenkörper abhängt, und zwar derart, daß der peptisierte Anteil am größten bei einem mittleren Verhältnis Bodenkörper zu Wasser ist.

Die gleichzeitige Messung von kolloidem und molekulardispersem Anteil des Systems in Abhängigkeit von der Bodenkörpermenge ergab nun ein interessantes Diagramm^{7VII}), aus dem hervorging, daß die molekulär gelöste Menge zunächst mit dem Bodenkörper linear ansteigt, dann wird die Löslichkeit geringer, weil gleichzeitig kolloides GeO_2 entsteht, welches zu seiner Peptisation das Germaniumsäureion benötigt und verbraucht. Die Kurve für das Kolloid zeigt zwei Maxima, in denen sich die Bodenkörperregel ausprägt. Der enge Zusammenhang zwischen kolloidem und molekulardispersem Zustand geht daraus hervor, daß, sobald der kolloide Anteil abnimmt, auch die Konzentration an Molekulargelöstem wesentlich langsamer ansteigt. Mit zunehmender Größe des Quotienten Bodenkörper zu Wasser nimmt die kolloide Menge immer mehr zu. Hierzu werden sehr viel Germaniumsäureanionen gebraucht, so daß der molekulare Anteil schließlich stark absinkt. Die so entstehenden kristalloiden Lösungen sind übersättigt, und ihre Konzentration sinkt mit der Zeit ab.

Das Sol, dessen Teilchen negativ geladen sind, ist von geringer Beständigkeit. Es besteht also ein großer Unterschied gegenüber der Kolloidchemie des Siliciumdioxyds, wo die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen, denn hier ist die molekulardisperse Lösung äußerst unbeständig, die kolloide Lösung relativ beständig. Aus Leitfähigkeitsmessungen an den molekulardispersen Lösungen ergab sich die Disso-

ziationskonstante der Germaniumsäure zu $K_1 = 0,5 \times 10^{-7}$. Mit Hilfe der Dialysenmethode konnte gezeigt werden, daß das in alkalischer Medium bestehende GeO_3^{2-} -Ion bei einem pH von 8,4 bis 8,8 zu einem Pentagermaniumsäureanion assoziiert.

Die ausgesprochene Löslichkeitsanomalie des Dioxyds legte es naturgemäß nahe, nach polymorphen Formen zu suchen. Aber solche ließen sich weder auf dilatometrischem noch thermoanalytischem Wege finden. Auch das Röntgenogramm gab keine Hinweise. Es gelingt nun aber unter gewissen Umständen, eine zweite Modifikation des Dioxyds zu erfassen^{7VIII}). Diese ist vollkommen unlöslich in Wasser und muß daher als die stabile Form angesehen werden. Anscheinend wirken ihrer Ausbildung Verzögungerscheinungen entgegen. Sie bildet sich nur, worauf schon *Müller* und *Blanck*⁸⁾ hingewiesen haben, dadurch, daß man eine Lösung langsam eindampft und die sich ausscheidenden Schuppen auf 380° erhitzt. *V. M. Goldschmidt*⁹⁾ hat eine so dargestellte Probe des Dioxyds kristallographisch untersucht und gefunden, daß hier das GeO_2 im Rutiltypus vorliegt. Somit vermag also das Dioxyd des Germaniums getreu seiner Mittelstellung zwischen Silicium und Zinn sowohl dem Quarz wie auch dem Cassiterit gleichartige Gitter zu bilden.

Da, wie eingangs erwähnt, das Germanium in den Silicaten das Silicium vertreten kann, wird man die Existenz analoger **Germanate** voraussetzen können. Dies trifft in der Tat zu. Die Alkaligermanate entstehen analog den Silicaten aus Germaniumdioxyd und Alkalicarbonat in Form schön kristallisierter Verbindungen. Aus den Alkaligermanaten lassen sich dann weiterhin durch Fällung z. B. die Erdalkaligermanate darstellen. Wir untersuchten die Zustandsdiagramme der Lithium-, Natrium- und Kaliumgermanate mit Hilfe der in der Silicatchemie bewährten Abschreckungsmethode nach *Shepherd* und *Rankin* und konnten hierbei die Existenz des Natriummeta-Di- und Tetragermanats und der analogen Kaliumverbindungen erweisen^{7IX}). Das Natriummetagermanat bildet ein Penta- und Hexahydrat, das Lithiumgermanat bildet kein Hydrat. Von Erdalkaligermanaten wurde das Strontium- und Bariummetagermanat dargestellt. Interessant ist, daß das System $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ dem entsprechenden Siliciumsystem vollkommen analog ist, während bei den Natriumverbindungen das Tetragermanat kein Analogon in Form eines entsprechenden Silicates besitzt. Die Alkaligermanate unterliegen in wäßriger Lösung stark der Hydrolyse. So beträgt beispielsweise der vollständige Hydrolysengrad für eine $\frac{1}{10}$ -Lösung 24,4%^{7I}).

Entsprechend den nahe beieinander liegenden Ionenradien war anzunehmen, daß Germanate und Silicate in ausgesprochenem Maße zur Bildung von Mischkristallen befähigt sein würden. Diese Annahme konnte durch die Aufnahme des Schmelzdiagramms Natrium-metagermanat—Natrium-metasilicat bestätigt werden^{7IV}). Es existiert hier eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen zwischen den beiden auch in ihrem Schmelzpunkt nur um 9° auseinanderliegenden Verbindungen.

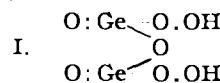
Die Möglichkeit, durch eine doppelte Umsetzung zwischen Aluminiumchlorid und Alkaligermanat in wäßrigem Medium zu einem Aluminiumgermanat zu gelangen, diente uns als ein willkommener Modellversuch für ein Problem der Silicatchemie, nämlich die Frage, welcher Chemismus beim natürlichen Verwitterungsprozeß dem Übergang der Feldspäte in Kaolin zugrunde liegt^{7X}). Versuche mit Alkalisilikatlösungen hatten gezeigt, daß bei der Umsetzung mit Aluminiumsalzen bei einem molaren Ver-

⁸⁾ Müller u. Blanck, J. Amer. chem. Soc. 46, 2358 [1924].

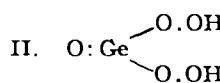
⁹⁾ V. M. Goldschmidt, Z. physik. Chem. B 17, 172 [1932].

hältnis $1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, wie es im Feldspat vorliegt, ein Bodenkörper von der stöchiometrischen Zusammensetzung des Kaolins, also $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, auftritt. Dieser Primärkörper, von uns als „Prokaolin“ bezeichnet, geht durch hydrothermale Behandlung mit verdünnter Salzsäure bei etwa 300° in synthetischen Kaolin über. Die genauere Charakterisierung des Prokaolins als chemische Verbindung ist nun dadurch erschwert, daß der Bodenkörper aus der überstehenden Lösung leicht durch Adsorption kolloide Kieselsäure aufnimmt, eine Komplikation, die bei der Verwendung von Alkaligermanat als Fällungsmittel in Fortfall kommt, da, wie oben bemerkt, das Germaniumdioxydsol sehr instabil ist. Mit der Gefahr, daß GeO_2 ausfällt, ist also bei hinreichender Verdünnung nicht zu rechnen. Es zeigte sich nun, daß man auch bei Anwendung hoher GeO_2 -Konzentration und eines Überschusses an GeO_2 stets nur einen Bodenkörper mit einem Maximalgehalt von 2 Mol GeO_2 entsprechend der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ erhält. Aus diesem Modellversuch konnte geschlossen werden, daß der analoge Körper des Siliciums ebenfalls als eine Verbindung aufgefaßt werden kann. Die Parallele zwischen den beiden Verbindungen geht so weit, daß ebenso wie beim Silicat auch hier die Behandlung mit Lauge zu permutitartigen Verbindungen wie $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$ führt, in denen das Natrium z. B. gegen Silber ausgetauscht werden kann. Auch aus Aluminat- und Germanatlösungen, oder aus dem Schmelzfluß können derartige Germaniumpermutite erhalten werden.

Bei den Elementen der 4. Hauptgruppe sind **Peroxysäuren** und deren Salze zwar bekannt, sie sind aber umständlich darzustellen und recht unbeständig. Im Gegensatz hierzu sind die Elemente der 4. Nebengruppe leicht befähigt, bei Umsetzung mit Wasserstoffperoxyd recht beständige Peroxysäuren zu geben. Das Germanium schließt sich in seinem Verhalten in diesem Punkte mehr den Elementen der Nebengruppe an^{7III)}. Bei der Umsetzung einer konz. Lösung von Kalium-metagermanat bei 0° mit 30%igem Hydroperoxyd bildet sich langsam innerhalb 2 h ein weißer, feinkristalliner Niederschlag aus. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Wir fassen diese Verbindung als ein Salz der Peroxyd germaniumsäure (I) auf



Auch die entsprechende Natriumverbindung ist darstellbar, neben ihr existiert noch eine zweite Verbindung, das Natriumperoxymetagermanat der Formel II



Diese Pergermanate sind bei Temperaturen unter 0° lange Zeit beständig, bei Raumtemperatur zersetzen sie sich allmählich. Eine Nachprüfung der Verhältnisse beim Zinn ergab die Existenz einer analogen Verbindung $\text{Na}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

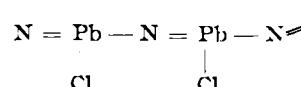
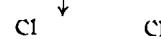
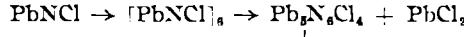
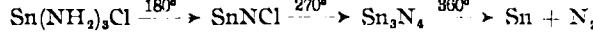
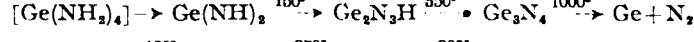
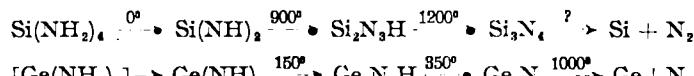
Bei seiner Prognose der Eigenschaften des Eksiliciums hat bekanntlich Mendeleeff vorausgesagt, daß das Sulfid dieses Elementes sich in Schwefelalkalien unter Bildung von **Sulfosalzen** lösen würde. Von Cl. Winkler wurde dann auch in der Tat diese Fähigkeit am Germaniumsulfid festgestellt. Die Darstellung der Sulfosalze war allerdings nicht durchführbar. Wir konnten diese Verbindungsklasse nun dadurch gewinnen, daß wir die konz. Lösungen der Sulfosalze in Aceton eintrugen^{7III)}. Es erfolgt hierbei die Abscheidung eines gelben Öles, das nach einigen Tagen in durchsichtige langnadelige Kristalle umgewandelt wird. Die Alkalisulfogermanate entsprechen der Formel $\text{Na}_8\text{Ge}_2\text{S}_7$, sie zersetzen sich an der Luft bald, indem sich

zunächst die Oberfläche mit einer dünnen gelben Schwefelschicht bedeckt. Setzt man eine wäßrige Lösung der Alkalisulfogermanate mit Silbernitrat um, so erhält man ein Silbersulfogermanat der Formel Ag_8GeS_6 , die mit der Zusammensetzung des natürlichen Argyrodits übereinstimmt. Ihr Zustandekommen beruht darauf, daß das Pyrosulfogermanat in wäßriger Lösung sich in einem Gleichgewicht mit dem Orthosulfogermanation befindet. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor, wie bei manchen Sauerstoffsäuren, die zu einer Kondensation unter Bildung von Isopolysäuren neigen.

Während die Sulfosalze die Verwandtschaft zum Zinn deutlich offenbaren, treten die Beziehungen zum Silicium wiederum, dank der Fähigkeit zur Bildung von **Heteropolysäuren** zutage. Bei der Umsetzung von Molybdat- oder Wolframatlösungen mit Alkaligermanat entstehen Heteropolysäuren vom Typus $\text{H}_8[\text{GeO}_6(\text{MoO}_3)_{12}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$, die sowohl als freie Säuren wie in Form ihrer 8-basischen Guanidinsalze dargestellt werden könnten^{7V)}.

Von den **Stickstoffverbindungen** des Germaniums ist zu bemerken, daß sie stufenweise aus dem primären Produkt der Ammonolyse des Tetrachlorids, dem Imid $\text{Ge}(\text{NH})_2$ erhalten werden können^{7II)}. Dieses bildet sich nach der Gleichung: $\text{GeCl}_4 + 6\text{NH}_3 = \text{Ge}(\text{NH})_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$ bei der Umsetzung zwischen Tetrachlorid und flüssigem Ammoniak. Durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit flüssigem Ammoniak läßt es sich von dem Ammoniumchlorid reinigen. Das Imid ist ungemein wasserempfindlich und wird daher schon an der Luft unter Abgabe von Ammoniak zu Germaniumdioxyd umgesetzt. In Stickstoffatmosphäre auf etwa 150° erhitzt, geht es unter Ammoniakabgabe in das Germanium $\text{Ge}_2\text{N}_3\text{H}$ über. Dieses wiederum zerfällt oberhalb 300° unter Bildung des Nitrides Ge_3N_4 , welches bei 1000° in elementares Germanium und Stickstoff dissoziert.

Da entsprechende Verbindungen bei **Zinn** und **Blei** noch nicht bekannt waren, untersuchten wir auch dieses Gebiet und stellten fest¹⁰⁾, daß entsprechend dem positiveren Charakter als Ammonolysenprodukte beim Zinn zunächst das Amidochlorid $\text{Sn}(\text{NH}_2)_3\text{Cl}$, beim Blei das Nitrolochlorid PbNCI gebildet wird. Die nachstehende Tabelle gibt eine kurze Übersicht über die Verhältnisse bei den Stickstoffverbindungen der Elemente der 4. Gruppe:



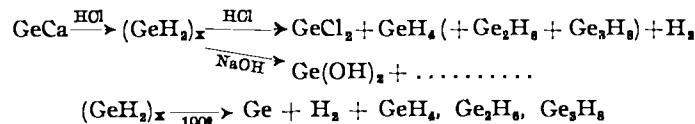
Besonders interessant ist beim Blei die Bildung des außerordentlich explosiven, ringförmig gebauten Körpers der Formel $\text{Pb}_5\text{N}_6\text{Cl}_4$.

Die **Halogenverbindungen** des Germaniums sind hauptsächlich von Dennis und seinen Mitarbeitern eingehend untersucht worden. Wir selbst haben zwei neue Oxychloride dargestellt, Ge_2OCl_6 und GeOCl_2 . Das erstere bildet sich bei 950° aus Tetrachlorid und Sauerstoff nach der Gleichung $4\text{GeCl}_4 + \text{O}_2 = 2\text{Ge}_2\text{OCl}_6 + 2\text{Cl}_2$ als eine leicht zersetzbare Flüssigkeit vom Schmelzpunkt 70°

¹⁰⁾ R. Schwarz u. A. Jeanmaire, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1443 u. 1662 [1932].

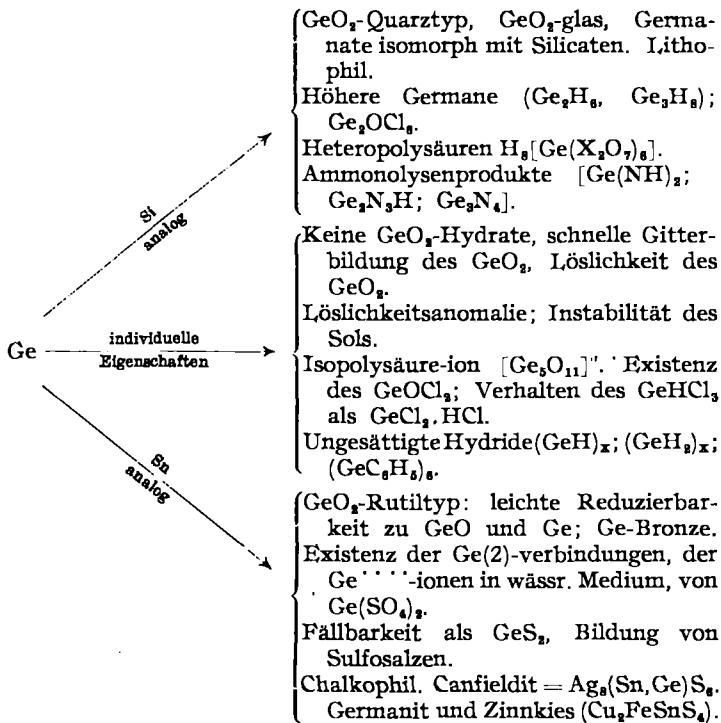
(13 mm)^{7VI}). Das dem Phosgen analoge Oxychlorid (welches beim Silicium nicht bekannt ist) entsteht aus Trichlormonogerman und Silberoxyd nach: $2\text{GeHCl}_3 + 3\text{Ag}_2\text{O} = 2\text{GeOCl}_2 + 4\text{Ag} + 2\text{AgCl} + \text{H}_2\text{O}$ als eine Flüssigkeit mit dem Schmelzpunkt -56° ^{7XI}). Interessant ist, daß mit Wasser eine schnelle Hydrolyse erfolgt, die nicht zu Germaniumsäure, sondern zu dem rostbraunen Ge(OH)_2 führt. Auch bei der thermischen Dissoziation erhält man ein Derivat des zweiseitigen Germaniums, da Spaltung in Chlor und zitronengelbes Germaniummonoxyd eintritt. Dieses gelbe Oxyd stellt eine neue polymorphe Form neben dem schwarzen GeO dar und geht in dieses bei 650° über. Auch bei der Ammonolyse des Oxychlorids wird kein „Germaniumharnstoff“ gebildet, sondern ebenfalls das gelbe Monoxyd^{7XI}.

Ein besonders interessantes Kapitel ist das der **ungesättigten Germaniumhydride**. Bereits L. M. Dennis hatte durch die Hydrolyse des Natriumgermanides NaGe ein Monohydrid der Formel $(\text{GeH})_x$ erhalten. Zu einem Hydrid der Formel GeH_2 gelangten wir vom Calciumgermanid CaGe aus^{7VIII}). Sieht man vom Kohlenstoff ab, so sind dies die ersten definierten ungesättigten Hydride, denen sich erst in neuester Zeit das von uns untersuchte Silen (SiH_2)_x an die Seite stellen läßt¹¹). Das GeH_2 ist ein gelber, fester, hochpolymerer Körper, der ungemein sauerstoffempfindlich ist und an der Luft sogleich entflammt. Bei der Hydrolyse mit Säuren oder Laugen bildet sich aus ihm nach dem Schema



neben Germanium-2-Chlorid oder Germanium-2-Hydroxyd die Reihe der gesättigten Germane. Dieselben Hydride entstehen neben elementarem Germanium und Wasserstoff bei der Verzackung des Hydrids. Der Verlauf der Reaktion ist als ein Aufbrechen einer langen polyoxymethylenartigen Kette zu verstehen^{7XIV}).

Das Verhalten dieses Hydrids ist insofern von besonderer Bedeutung, als es nach Art eines Modellversuches einen weitgehenden Einblick in den komplizierten Chemismus der Silanbildung aus Magnesiumsilicid ermöglicht. Die übliche einfache Formulierung nach $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{HCl} = \text{SiH}_4 + 2\text{MgCl}_2$ entspricht bekanntlich nicht dem wahren Verlauf der Reaktion, weil aus ihr weder die Bildung der höheren Silane, noch die des oxydhydridhaltigen Bodenkörpers hervorgeht. Frühere Untersuchungen hatten nun gezeigt, daß die Hydrolyse stufenweise erfolgt derart, daß zunächst unter Entwicklung von Wasserstoff und ohne Bildung gasförmiger Hydride nach $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{HCl} = \text{SiH}_2 + 2\text{MgCl}_2 + \text{H}_2$ ein ungesättigtes Hydrid entsteht, das allerdings in reiner Form nicht zu fassen war, da es im Sinne der Gleichungen: $2(\text{SiH}_2) + \text{H}_2\text{O} = \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2\text{O}$ und $3(\text{SiH}_2) + \text{H}_2\text{O} = \text{Si}_2\text{H}_6 + \text{SiH}_2\text{O}$ u. s. f. unter Bildung der gesättigten Silane und von Prosiloxan weiter reagiert. Die Auffindung des eben genannten Polygermens (GeH_2)_x und sein Verhalten bei der Hydrolyse oder Verzackung gab jetzt die Möglichkeit, die geschilderte Theorie der Silanbildung in eindrucksvoller Weise experimentell zu stützen¹²). Hervorzuheben ist das unterschiedliche Verhalten des Polygermens und des Polysilens, von denen das erste neben den gesättigten Germanen das Germanium-2-chlorid liefert, das letztere dagegen, sofern es im hochpolymeren Zustand vorliegt, zu Wasserstoff und Silicium-

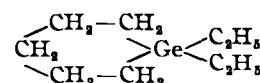


dioxyd hydrolysiert wird. Beim Silicium herrscht also, wie schon so oft beobachtet, die Oxydationsreaktion vor, welche bekanntlich in der Chemie dieses Elementes eine ausschlaggebende Rolle spielt, indem alle Umsetzungen das Bestreben haben, unter Bildung des stabilen Endproduktes, des Siliciumdioxyds, zu verlaufen.

Zum Schluß sei noch einiger **organischer Verbindungen** des Germaniums Erwähnung getan. Es ist in neuerer Zeit, insbesondere durch Dennis, Morgan und Kraus eine größere Zahl einfacher aliphatischer und aromatischer Germaniumverbindungen dargestellt worden. Wir stellten uns zunächst einmal die Aufgabe, eine asymmetrische, optisch aktive Germaniumverbindung darzustellen und lösten sie auf folgendem Wege:

Durch Umsetzung von Tetraphenylgermanium mit Brom im Einschlüßrohr wurde das Dibromid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeBr}_2$ erhalten, dieses mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$ übergeführt, dann mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ das Brom durch Äthyl ersetzt und schließlich einer der Phenylreste durch Brom abgespalten, so daß die asymmetrische Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}$ entstand. Mit dem Silbersalz der Bromcamphersulfosäure wurde das Racemat gespalten und die rechtsdrehende Form erhalten und isoliert^{7VII}).

Eine heterocyclische Verbindung in Form eines 6gliedrigen germaniumhaltigen Ringes konnte aus α,ϵ -Dibrompentan und Germaniumtetrachlorid auf dem Wege über die Grignard-Verbindung als Cyclo-pentamethylen-germaniumdichlorid erhalten werden^{7XII}). Aus diesem entstand mit Äthylmagnesiumbromid die Verbindung



Eine sehr interessante Verbindung entsteht bei der Umsetzung des Phenylgermaniumtrichlorids mit Natrium^{7VII}). Hierbei bildet sich unter Austritt von Chlornatrium eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ge}$, die sich auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen als ein polymerisiertes Radikal von 6facher Molekülgroße erwies. Unsere erste Annahme, daß es sich hier um einen benzolartigen Germaniumring, welcher 6fach phenyliert ist, handeln könne, wird durch neuere Untersuchungen nicht

¹¹⁾ R. Schwarz u. F. Heinrich, Z. anorg. allg. Chem. 221, 277 [1935].

¹²⁾ R. Schwarz u. P. Royen, ebenda 215, 288 [1933].

bestätigt. Die Einwirkung von Brom oder Jod auf die ungesättigte Verbindung zeigt nämlich, daß pro Germaniumatom 1,33 Atome Halogen angelagert werden. Diese dem Faktor $\frac{8}{6}$ entsprechende Zahl beweist, daß es sich um eine offene Kette handeln muß, und daß bei der Bromierung oder Jodierung ein gesättigter Abkömmling des Germaniumhexans C_6H_{14} entsteht, dem die Zusammensetzung $Ge_6(C_6H_5)_6Br_8$ zukommt. Betreffs weiterer organischer Verbindungen sei auf die Originalabhandlungen verwiesen. Nicht unerwähnt möge bleiben, daß wir in Gemeinschaft mit W. Collier (Robert Koch-Institut) eine große Zahl von organischen Germaniumverbindungen in therapeutischer Hinsicht, insbesondere auch auf ihre Wirksamkeit gegen

Carcinom geprüft haben. Klare Erfolge sind hierbei leider noch nicht zutage getreten.

Wenn man zum Schluß das gewonnene experimentelle Material überblickt, so ergibt sich für die Chemie des Germaniums in kurzen Worten folgendes Bild: Das Element schließt sich, seiner Stellung im Periodischen System entsprechend, ebenso an das Silicium wie an das Zinn an. Darüber hinaus entwickelt es aber auch eine größere Zahl durchaus individueller Eigenschaften, und gerade diese sind es, welche die Chemie des Germaniums eigenartig und interessant gestalten. Das Schema auf Seite 222 gibt in gedrängter Form ein ungefähres Abbild der Germaniumchemie.

[A. 25.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Titrimetrische Jodzahlbestimmung durch Bromdampfaddition.

Dr.-Ing. habil. E. ROSSMANN.

(Eingeg. 9. November 1934.

Aus der Versuchsanstalt für Maltechnik der Technischen Hochschule München.

In der Fettchemie bestimmt man ungesättigte Kohlenstoffdoppelbindungen durch Halogenaddition. Da selten chemisch einheitliche Substanzen vorliegen, die Molekülgöße mithin nicht zur Berechnung herangezogen werden kann, gilt als Maß der Ungesättigung die Prozentzahl von angelagertem Halogen, ausgedrückt als reine Jodaddition: die sogenannte Jodzahl.

Da viele der bisher verwendeten Jodzahlmethoden nicht in allen Fällen zum Ziele führen und oft zeitraubend sind, ist eine neue Bromdampf-Titrations-Methode ausgearbeitet worden. Sie verspricht mehr Vollkommenheit. Außerdem vermeidet sie das vom Ausland kommende teure Jod. Es wäre daher sehr zu begrüßen, wenn diese neue Methode trotz der großen Zahl bekannter Jodzahlmethoden schon bald der Nachprüfung von anderer Seite unterzogen würde.

Die Bromdampf-Titrations-Methode beruht auf der von P. Becker¹⁾ vorgeschlagenen und von E. Roßmann²⁾ als Mikromethode modifizierten gravimetrischen Jodzahlbestimmung durch Bromdampfaddition. Sie besitzt nicht nur die Vorteile der Beckerschen Methode: schnelle Erfassung konjugierter Doppelbindungen, Einfachheit und Billigkeit, sondern sie läßt sich auch bei flüchtigen Substanzen anwenden.

Das Prinzip besteht darin, daß genau gewogener Bromdampf auf die feste, flüssige oder gasförmige Substanz kurze Zeit einwirkt und der nicht addierte Bromdampf zurücktitriert wird. Bei dieser neuen Methode ist Überschuß an Bromdampf und Variieren der Einwirkungszeit in weitesten Grenzen ohne Beeinflussung des Ergebnisses möglich. Ebenso wird keine Substitutionsgefahr durch mäßige Temperaturerhöhung hervorgerufen. Blindversuche sind nicht nötig außer anfangs zur Bestimmung des konstant bleibenden Bromtiters. Einfache Doppelbindungen, konjugierte und auch inaktiviere, wie die der Zimtsäure, werden bei genügendem Überschuß ohne Zeitmehrverbrauch restlos erfaßt. Der Methode kommt also universeller Charakter zu.

In Tabelle 1 sind einige Versuchsergebnisse mit der neuen Methode angegeben. Bei Ölsäure als Vertreterin einfacher ungesättigter aliphatischer Stoffe ist der theoreti-

sche Jodzahlwert schon nach 10 min bei einem Halogenüberschuß³⁾ von etwa 100% erreicht. Bei Linol- und Linolsäure mit 2 bzw. 3 Kohlenstoff-Doppelbindungen ist die Halogenabsättigung nach der gleichen Zeit bei etwa 200%igem Überschuß vollständig. Wird die Einwirkungszeit erheblich vergrößert oder der Überschuß stark vermehrt (vgl. Tab. 1), so bleibt die gefundene Jodzahl dennoch konstant. Dies ist sehr bemerkenswert; denn man hat bei dieser Bestimmungsart nur Mindestkonzentration und Mindesteinwirkungszeit zu berücksichtigen, ist aber im übrigen an keine bindende Vorschrift gebunden, so daß diese Bestimmungsmethode den übrigen Arbeiten im Laboratorium sehr leicht eingegliedert werden kann.

Wie schon frühere Arbeiten mit Bromdampf gezeigt haben, sind konjugierte Doppelbindungen der Absättigung durch Bromdampf viel leichter zugänglich als durch Halogenlösungen. Die in Tabelle 1 angegebenen Jodzahlen für Sorbinsäure und 9,11-Linolsäure mit zwei, α - und β -Eläostearinsäure mit drei konjugierten Doppelbindungen bestätigen dies. Man muß allerdings den Überschuß an Brom hoch wählen, wenn man das Ergebnis schon in 10 min erhalten will, andernfalls ist die Einwirkungszeit etwas größer zu nehmen.

Auch sterisch gehinderte ungesättigte Bindungen zeigen vielfach keine Verzögerung der Bromabsättigung, wie z. B. Zimtsäure, Undecylensäure. Dagegen versagt die Methode bei Malein- und 2,3-Ölsäure. Hier versagen allerdings fast alle Methoden⁴⁾.

Halogensubstitution.

Nach den Arbeiten von Sabalitschka und Dietrich⁵⁾ wirkt Bromdampf im Dunkeln auf organische Substanzen nicht substituierend. Diese bei der gravimetrischen Bromdampf-Jodzahlbestimmung gemachte Feststellung wurde von verschiedenen Seiten insofern bestätigt, als sich die bei dieser Bestimmung erhältlichen Bromadditionsgrade mit wenigen Ausnahmen⁶⁾ nicht über die theoretisch geforderten erhoben. Doch konnte eventuell gebildeter Bromwasserstoff nicht leicht direkt festgestellt werden.

¹⁾ Diese Ztschr. **36**, 539 [1923].
²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1847 [1932].
³⁾ Der in den Tabellen angegebene Halogenüberschuß ist berechnet auf die zur Absättigung theoretisch nötige Menge an Halogenen. 100%iger Überschuß besagt also, daß doppelt so viel Brom vorgelegt wurde, wie theoretisch aufgenommen werden konnte.

⁴⁾ Brauchbar erscheint allein die Arbeitsweise von Maryosches u. Hinner, Z. analyt. Chem. **64**, 66 [1924], die sich mit der Bromdampfapparatur sehr leicht durchführen lassen wird, wenn man vor der Bromeinwirkung noch etwas KBr-Lösung zufüllen läßt.

⁵⁾ Pharmaz. Ztg. **69**, 425, 742 [1924].

⁶⁾ H. Oestermann, Pharm. Ztg. **69**, 663 [1924].