

Die Chemie des Germaniums mit besonderer Berücksichtigung der Beziehungen zu seinen Nachbarelementen*)

Von Prof. Dr. ROBERT SCHWARZ, Chemisches Institut der Universität Königsberg i. Pr.

Die treffende Voraussage der Eigenschaften des Eka-Siliciums bedeutete nach *Mendelejffs* Meinung den größten Triumph seines Periodischen Systems der Elemente. Auch wir Heutigen werden nicht zögern, die präzise Prognose der wichtigsten Eigenschaften des Germaniums als bewundernswert zu bezeichnen. Wir erkennen allerdings von unserem erhöhten Standpunkt aus, daß die Möglichkeit einer treffenden Umschreibung des Eka-Siliciums bevorzugt gegeben war dank seiner Stellung in der zentralen Gruppe des Periodischen Systems, in der es als Brücke zwischen den ausgesprochenen Nichtmetallen Kohlenstoff und Silicium und den ausgesprochenen Metallen Zinn und Blei zu fungieren hat. *Clemens Winkler*, der Entdecker des Germaniums, konnte freilich die Eigenschaften seines Elementes nicht abschließend beschreiben. Einmal fehlte es ihm bei der Geringfügigkeit der gefundenen Argyroditprobe bald an dem notwendigen Ausgangsmaterial, dann aber war auch in der damaligen Zeit die experimentelle Methodik in präparativer und physikochemischer Hinsicht noch nicht weit genug entwickelt. Eine Beschreibung der Chemie des Germaniums unter besonderer Berücksichtigung der Beziehungen zu seinen Nachbarelementen und damit also im erweiterten Maßstab eine Charakterisierung des Eka-Siliciums in der Familie der IV b-Gruppe im Sinne *Mendelejffs* ist heute gut durchführbar. Es liegt jetzt nicht nur ein umfangreiches Material über das Germanium selbst vor¹⁾, sondern es ist auch eine Reihe von Versuchen an den übrigen Elementen der IV. Gruppe speziell mit der Zielsetzung angestellt worden, Unterlagen für vergleichende Betrachtungen zu schaffen.

Da es sich bei unserer Betrachtung im wesentlichen um einen Vergleich von Silicium, Germanium und Zinn handelt, wird es zweckmäßig sein, einige wichtige Konstanten, die für vergleichende Betrachtungen von besonderer Wichtigkeit sind, an die Spitze zu stellen.

| | Si | Ge | Sn |
|-------------------------------------|------|------|--------|
| Atomradien | 1,18 | 1,22 | 1,40 Å |
| Ionenradien X^{4+} | 0,39 | 0,44 | 0,74 Å |
| Primäre Ionisierungsspannungen | 8,12 | 8,09 | 7,30 V |

Nach diesen Zahlen steht also das Germanium dem Silicium etwas näher als dem Zinn. In geochemischer Hinsicht ist es freilich nach *V. M. Goldschmidt* trotz seiner Fähigkeit, im getarnten Zustand als Vertreter des Siliciums in Silicaten aufzutreten, im wesentlichen doch zu den chalcophilen Elementen zu zählen. Dieser Zuordnung entspricht das Vorkommen der Mineralien Argyrodit Ag_8GeS_8 bzw. Canfieldit $Ag_8(Sn, Ge)_8S_8$ und Germanit Cu_3FeGeS_4 .

Was zunächst das Metall anlangt, so kann dieses dank der relativ niedrigen Bildungswärme, die nach *W. A. Roth*²⁾ nur 128 kcal gegenüber 208 kcal bei SiO_2 und 138 kcal bei SnO_2 beträgt, leicht durch Reduktion mit Wasserstoff aus dem Oxyd dargestellt werden. Auf seine Darstellung über das Nitrid, die ein besonders reines Material ergibt, soll weiter unten eingegangen werden.

Im reinsten Zustand ist das Germanium ein silberglänzendes, ziemlich sprödes Metall, dessen Schmelzpunkt bei 958° liegt (Schmelzpunkt des Si 1413°, des Sn 232°). Das Germanium kristallisiert wie das Silicium nach dem Diamanttypus. Wie zu erwarten, bilden die beiden Elemente dank ihrer sich nur um 4% unterscheidenden Gitterkonstanten eine lückenlose Reihe von Mischkristallen³⁾. Im System Germanium-Zinn ergibt sich dagegen ein eutektisches Zustandsdiagramm mit einer eutektischen Temperatur von 232°. Die Löslichkeit von Germanium in Zinn und auch die von Zinn in Germanium ist außerordentlich gering.

Von metallischen Zweistoffsystemen mit Germanium als Komponente sind einige bereits untersucht worden, nämlich die Systeme mit Kupfer⁴⁾, Gold⁵⁾, Magnesium⁶⁾, Aluminium⁷⁾,

Silicium⁷⁾, Phosphor⁸⁾, Zinn⁹⁾, Arsen⁹⁾, Antimon⁹⁾ Wismut⁹⁾ und Silber¹⁰⁾. Das komplizierteste ist ebenso wie bei Silicium und Zinn das Germaniumbronzesystem, in dem mehrere Mischkristallphasen zwischen Kupfer und Germanium existieren. Mit der benachbarten kupferärmeren intermetallischen Verbindung bildet das Germanium (und ebenso auch Silicium und Zinn in ihren Systemen) ein Eutektikum. Betrachtlich ist die Erhöhung der Härte des Kupfers durch den Germaniumzusatz und besonders bemerkenswert auch die große Resistenz der Legierungen gegenüber starken oxydierenden Säuren. Einfache eutektische Legierungen kommen in den Systemen des Germaniums mit Gold, Silber, Aluminium, Antimon und Wismut zustande. Im System mit Magnesium bildet sich die Verbindung Mg_2Ge (Übereinstimmung mit Silicium, Zinn und Blei). Im System mit Phosphor existiert die Verbindung GeP , im System mit Arsen die Verbindungen $GeAs$ und $GeAs_2$. Die beiden letzteren Verbindungen haben im Gegensatz zu dem Germaniumphosphid bereits breite Homogenitätsgebiete, weil der metallische Charakter schon etwas stärker ausgeprägt ist.

W. Klemm u. *H. Westlinning* haben in ihrer Arbeit über die Verbindungen des Magnesiums mit den Elementen der IV b-Gruppe⁶⁾ auch die Gitterkonstanten der Verbindungen vom Typus Mg_2X bestimmt und daraus Berechnungen über die Größe der edelgasähnlichen Ionenradien Si^{4-} , Ge^{4-} , Sn^{4-} , Pb^{4-} abgeleitet. Die entsprechenden Größen für die vier Ionen, nämlich 2,50, 2,48, 2,60, 2,54, zeigen einen bemerkenswerten Gang, nämlich Kontraktionen, die auf den Einbau von Zwischenelektronen bei dem Übergang Argon-Krypton- und Xenon-Radon-Konfiguration zurückzuführen sind. Wenn aus dieser Untersuchung folgt, daß Mg_2Ge nicht zwischen Mg_2Si und Mg_2Sn steht, so zeigen auch die Löslichkeiten der Magnesiumverbindungen¹¹⁾ das gleiche abweichende Verhalten. Es liegen beispielsweise bei 500° diese Werte folgendermaßen:

Mg_2Si 3,0, Mg_2Ge 1,3, Mg_2Sn 2,4, Mg_2Pb 0 Mol-%.

In elektrochemischer Hinsicht ist bemerkenswert, daß sich eine quantitative elektrolytische Abscheidung des Germaniums weder aus saurer noch alkalischer Lösung erzielen läßt, dagegen kann es zusammen mit Zinn unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen aus einer alkalischen Oxalatlösung quantitativ niedergeschlagen werden¹²⁾.

Da bei der Aufarbeitung des Germanits nach einem Aufschluß mit Salpeter-Schwefelsäure das Germanium im Chlor-Salzsäure-Strom abdestilliert wird, ist das Germaniumtetrachlorid die erste Verbindung, mit der man beim präparativen Arbeiten in Berührung kommt. Sein Siedepunkt liegt bei 83°, mithin zwischen den Siedepunkten der entsprechenden Silicium- und Zinnverbindungen, die bei 58° und 114° siedend. Höhere Germaniumchloride sind bisher noch nicht bekannt. Es steht zu erwarten, daß bei einer pyrogenen Umsetzung im Abschreckrohr das Germaniumtetrachlorid ähnlich wie das Siliciumchlorid¹³⁾ zur Bildung höherer Homologer wie Ge_2Cl_6 , Ge_3Cl_8 usw. befähigt ist. Eine komplexe Verbindung H_2GeCl_6 vermag das Germanium ebensowenig wie das Silicium im Gegensatz zum Zinn zu bilden¹⁴⁾.

Dagegen läßt es sich im Gegensatz zur Siliciumverbindung durch Überleiten über elementares Germanium zum Dichlorid $GeCl_2$ reduzieren. Dieses Dichlorid ist fest und farblos; beim Erhitzen disproportioniert es in Germanium und Tetrachlorid. Ein Trichlorgerman $GeHCl_3$ wurde schon von *Winkler* in analoger Weise wie das $SiHCl_3$ beim Überleiten von Chlorwasserstoff über metallisches Germanium erhalten. Während aber das Siliciumchloroform zum Silicoameisensäureanhydrid hydrolysiert wird, bildet sich bei der Hydrolyse der Germaniumverbindungen das Germanium-(II)-oxydhydrat. An Oxychloriden existieren beim Germanium zwei, nämlich Ge_2OCl_4 ¹⁵⁾ und $GeOCl_2$ ¹⁶⁾. Die erstere Verbindung entspricht

*) Vorgetragen auf der Tagung „Seltene Elemente“ der Arbeitsgruppe für anorganische Chemie des VDOCh am 15. Mai 1941 in Prag. „XIX. Mitteilung zur Chemie des Germaniums.“

1) Vgl. hierzu die zusammenfassenden Veröffentlichungen von *L. M. Dennis*, Z. anorg. allg. Chem. **174**, 97 [1928], und *R. Schwarz*, diese Ztschr. **48**, 219 [1935].

2) Z. physik. Chem., Abt. A **161**, 69 [1932].

3) *H. Stöhr* u. *W. Klemm*, Z. anorg. allg. Chem. **241**, 305 [1939].

4) *R. Schwarz* u. *G. Elstner*, ebenda **217**, 289 [1934], u. *F. R. Weibke*, Metallwiss., Metalltech. **15**, 299 [1936].

5) *R. Schwarz* u. *W. Klemm*, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 365 [1941].

6) *W. Kroll*, Metall u. Erz **23**, 682 [1936], u. ³⁾.

7) *M. Zumbusch*, *M. Heimbrecht* u. *W. Biltz*, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 237 [1939].

8) *H. Stöhr* u. *W. Klemm*, ebenda **244**, 205 [1940].

9) *Briggs*, *McLuffie* u. *Wilksford*, J. phys. Chem. **42**, 1050 [1938].

10) Nach einer privaten Mitteilung von Herrn *W. Klemm*.

11) *R. Schwarz*, *F. Heinrich* u. *E. Hollstein*, Z. anorg. allg. Chem. **229**, 146 [1936].

12) *R. Schwarz* u. *H. Meckbach*, ebenda **232**, 241 [1937].

13) *R. Schwarz* u. *H. Giese*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2428 [1930].

14) *R. Schwarz*, *P. W. Schenk* u. *H. Giese*, ebenda **64**, 362 [1931].

15) *R. Schwarz* u. *F. Heinrich*, Z. anorg. allg. Chem. **209**, 271 [1932].

dem Siliciumoxychlorid, die zweite findet in der Siliciumchemie kein Gegenstück, sondern hat als Analogon lediglich das Phosgen. Das GeOCl_2 entsteht aus Trichlormonogerman und Silberoxyd; es ist eine Flüssigkeit mit dem Schmelzpunkt -56° . Bemerkenswert ist an ihr, daß die Hydrolyse nicht zum Germaniumdioxyd, sondern zu dem rostbraunen $\text{Ge}(\text{OH})_2$ führt. Auch bei der thermischen Zersetzung erhält man ein Derivat des zweiwertigen Germaniums, da eine Spaltung in Chlor und gelbes Germaniummonoxyd eintritt. Dieses gelbe Oxyd ist eine polymorphe Form des kristallinen schwarzen GeO und geht in dieses bei 650° über.

Nachdem neuerlich durch die Untersuchungen von *Bonhoeffer*¹⁷⁾, *W. Biltz* u. *P. Ehrlich*¹⁸⁾ und *E. Zintl*¹⁹⁾ die Existenz des schon im Jahre 1905 von *H. N. Potter*²⁰⁾ dargestellten Siliciummonoxyds sichergestellt worden ist, ergibt sich, daß alle Elemente der IV. Gruppe Monoxyde zu bilden imstande sind. Läßt man das gasförmige Kohlenmonoxyd außer Betracht, so ist festzustellen, daß die Beständigkeit und Basizität dieser Oxyde mit steigendem Atomgewicht zunimmt. Die Lösung des Germanium(II)-hydroxyds reagiert sauer, die Azidität ist kleiner als die der Essigsäure.

Bei der Hydrolyse des Tetrachlorids entsteht als wasserhaltiges, aber wenig geliges Pulver das Germaniumdioxyd. Bei der isothermen Entwässerung²¹⁾ wird das Wasser ohne Stufen abgegeben, so daß die Nichtexistenz von Hydraten offenbar wird. 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 drei Tagen auf diese Weise erhaltene und bei niedriger Temperatur bereitete Präparate kristallin sind und das Gitter des quarzähnlichen Germaniumdioxys 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 entglast. Nach den Untersuchungen von *Dennis* ist der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient bis 400° $7,7 \cdot 10^{-6}$, 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 ausgefallen waren. Eine genauere Untersuchung des Systems $\text{GeO}_2\text{—H}_2\text{O}$ ²²⁾ führte zu der Erkenntnis, daß die Löslichkeit von der Vorbehandlung und der Glüh Temperatur 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 *Wo. 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.

Das Sol, dessen Teilchen negativ geladen sind, ist von geringer Beständigkeit. Es besteht also ein großer Unterschied gegenüber der Kolloidchemie des Siliciumdioxys, 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 Dissoziationskonstante der Germaniumsäure nach *Pugh* zu $K_1 = 2,6 \cdot 10^{-9}$. Die Stärke der Säure liegt also zwischen Kohlensäure ($K_1 = 3,4 \cdot 10^{-7}$) und arseniger Säure (K_1 für $\text{HAsO}_2 = 6 \cdot 10^{-10}$). Mit Hilfe der Dialysenmethode konnte gezeigt werden, daß das in alkalischen Medium bestehende GeO_3^{--} -Ion bei einem μ von 8,4 bis 8,8 zu einem Pentagermaniumsäureanion assoziiert.

Polymorphe Formen des Dioxys lassen sich weder auf dilatometrischem noch thermoanalytischem Wege finden. Auch das Röntgenogramm gibt keine Hinweise. Es gelingt nun aber unter gewissen Umständen, eine zweite Modifi-

kation des Dioxys zu erfassen. Diese ist vollkommen unlöslich in Wasser und muß daher als die stabile Form angesehen werden. Anscheinend wirken ihrer Ausbildung Verzögerungserscheinungen entgegen. Sie bildet sich nur, worauf schon *Müller* u. *Blanck*²³⁾ hingewiesen haben, dadurch, daß man eine Lösung langsam eindampft und die sich ausscheidenden Schuppen auf 380° erhitzt. *V. M. Goldschmidt*²⁴⁾ hat eine so dargestellte Probe des Dioxys kristallographisch untersucht und gefunden, daß hier das GeO_2 im Rutiltyp vorliegt. Somit vermag also das Dioxyd des Germaniums getreu seiner Mittelstellung zwischen Silicium und Zinn sowohl dem Quarz als 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 erweisen²⁵⁾. Das Natriummeta-germanat bildet ein Penta- und Hexahydrat, das Lithiumgermanat bildet kein Hydrat. Von Erdalkaligermanaten wurden das Strontium- und Bariummetagermanat dargestellt. Interessant ist, daß das System $\text{K}_2\text{O—GeO}_2$ 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 Hydrolysegrad für eine $\frac{1}{2}$ -Lösung 24,4%.

Entsprechend den nahe beieinanderliegenden Ionenradien war anzunehmen, daß Germanate und Silicate in ausgedehntem Maße zur Bildung von Mischkristallen befähigt sein würden. Diese Annahme konnte durch die Aufnahme des Schmelzdiagramms Natriummetagermanat-Natriummetasilicat bestätigt werden. Es existiert hier eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen zwischen den beiden auch in ihrem Schmelzpunkt nur um 9° auseinanderliegenden Verbindungen.

Bei der Umsetzung von Alkaligermanat mit Aluminiumionen in wäßriger Lösung entsteht ein Aluminiumgermanat der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{GeO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, eine dem „Prokaolin“ analoge Verbindung. Durch Behandeln mit Lauge entsteht hieraus ein Germaniumpermutit der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{GeO}_2$, in der das Natrium z. B. gegen Silber ausgetauscht werden kann. Auch aus dem Schmelzfluß können den Siliciumverbindungen entsprechende Germaniumpermutite erhalten werden.

Alkalisilicate, Germanate und Stannate geben bei der Umsetzung mit Wasserstoffperoxyd eine Reihe analoger Peroxyhydrate. Lediglich durch den Wassergehalt unterscheiden sich die Germaniumverbindungen. Dem $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (*F. Krauß*) entspricht das $\text{Na}_2\text{GeO}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, das nach einer neueren Untersuchung mit *F. Heinrich*²⁶⁾ als $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zu formulieren ist, da es mit KJ und Na_2HPO_4 keine Jodausscheidung, sondern nur Sauerstoffentwicklung gibt, demnach auch keine echte Peroxydverbindung ist. Auch die Siliciumverbindung ist als $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufzufassen.

Es existiert ferner eine Verbindung, die sich vom Digermanat als $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ableitet und ihre Parallele in der Zinnverbindung $\text{Na}_2\text{Sn}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ findet.

Bei seiner Prognose der Eigenschaften des Eka-Siliciums hat bekanntlich *Mendelejeff* 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. Es erfolgt hierbei die Abscheidung eines gelben Öles, das nach einigen Tagen in durchsichtige langnadelige Kristalle umgewandelt wird. Die Alkalisulfogermanate

¹⁷⁾ Z. physik. Chem., Abt. A. **131**, 363 [1928].

¹⁸⁾ Naturwiss. **26**, 188 [1938].

¹⁹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **245**, 1 [1940].

²⁰⁾ D. R. P. 189833 [1905].

²¹⁾ R. Schwarz, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2477 [1930].

²²⁾ R. Schwarz u. E. Huf, Z. anorg. allg. Chem. **203**, 188 [1931].

²³⁾ J. Amer. chem. Soc. **46**, 2358 [1924].

²⁴⁾ Z. physik. Chem., Abt. B. **17**, 172 [1932].

²⁵⁾ R. Schwarz u. F. Heinrich, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 48 [1932].

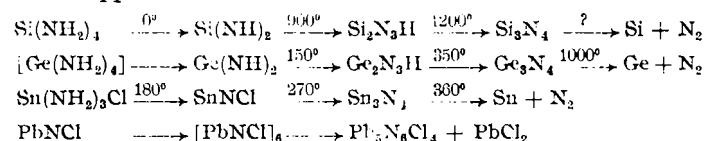
²⁶⁾ R. Schwarz u. F. Heinrich, ebenda **223**, 887 [1935].

entsprechen der Formel $\text{Na}_4\text{Ge}_3\text{S}_7$; 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_3GeS_3 , die mit der Zusammensetzung des natürlichen Argyrodits übereinstimmt. Ihr Zustandekommen beruht darauf, daß das Pyrosulfogermanat in wäßriger Lösung sich in einem Gleichgewicht mit dem Orthosulfogermanat 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 $\text{H}_3[\text{GeO}_3(\text{MoO}_3)_{12}] \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$, die sowohl als freie Säuren als auch in Form ihrer 8-basischen Guanidinsalze dargestellt werden konnten¹⁴⁾.

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. Dieses bildet sich nach der Gleichung $\text{GeCl}_4 + 6 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ge}(\text{NH})_2 + 4 \text{NH}_4\text{Cl}$ 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 Germaniumdioxid umgesetzt. In Stickstoffatmosphäre auf etwa 150° erhitzt, geht es unter Ammoniakabgabe in das Germanium $\text{Ge}_3\text{N}_3\text{H}$ über. Dieses wiederum zersetzt sich oberhalb 300° unter Bildung des Nitrides Ge_3N_4 , welches bei 1000° in elementares Germanium und Stickstoff dissoziiert. Auf diese Weise läßt sich das Germanium in indifferenten Atmosphäre in besonders reiner Form als Metall darstellen.

Entsprechend dem positiven Charakter entsteht als Ammonolysenprodukt beim Zinn zunächst das Amidochlorid $\text{Sn}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$, beim Blei das Nitrilchlorid PbNCl ¹⁷⁾. Die nachstehende Tabelle gibt eine kurze Übersicht über die Verhältnisse bei den Stickstoffverbindungen der Elemente der IV. Gruppe:



Besonders interessant ist beim Blei die Bildung des außerordentlich explosiblen, ringförmig gebauten Körpers der Formel $\text{Pb}_3\text{N}_6\text{Cl}_4$.

¹⁷⁾ R. Schwarz u. A. Jeuniaux, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1443, 1662 [1932].

Über die salzartigen Verbindungen des Indiums*)

Von Doz. Dr. ROBERT JUZA, Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Im folgenden werden die Eigenschaften der salzartigen Verbindungen des Indiums besprochen, soweit sie sich von etwas allgemeineren Gesichtspunkten aus behandeln lassen.

1. Zunächst seien die dreiwertigen Verbindungen des Indiums, und zwar die Trihalogenide erwähnt. Die Herstellung dieser Verbindungen und ihre Untersuchung geht bis auf die Entdecker des Indiums, F. Reich und Th. Richter¹⁾, zurück. Die Trihalogenide sind in der Folge vielfach untersucht worden; neuere Untersuchungen von W. Klemm und Mitarbeitern haben schließlich eine ausführliche Kenntnis dieser Verbindungen vermittelt.

Die Eigenschaften der Trihalogenide des Indiums lassen eine gewisse Sonderstellung der Indiumverbindungen gegenüber den entsprechenden Verbindungen des Galliums und Thalliums erkennen. Die Abb. 1 zeigt einige Eigenschaften der dreiwertigen Ionen, die mit den Eigenschaften der Verbindungen in unmittelbarem Zusammenhang stehen. Bezüglich der Ionenradien (Kurve $\text{JR}_{\text{Me}^{III}}$) ist darauf hinzuweisen, daß

¹⁾ Nach einem Vortrag auf der Tagung „Seltene Elemente“ der Arbeitsgruppe für anorganische Chemie des VJCh in Prag am 15. Mai 1941.

²⁾ J. prakt. Chem. **90**, 174 [1863].

Was die Hydride betrifft, so besteht zwischen Germanium und Silicium weitgehende Übereinstimmung. Das Zinn scheint entsprechend seinem metallischen Charakter zur Bildung höherer und ungesättigter Hydride nicht befähigt. L. M. Dennis zweifelt nicht daran, daß außer den von ihm beschriebenen drei Hydriden GeH_4 , Ge_2H_6 und Ge_3H_8 auch noch höhere Homologe existieren. Sie scheinen aber bei der üblichen Bildung aus Mg_2Ge nur in minimaler Menge zu entstehen. Noch nicht untersucht ist der Chemismus der Bildung der Germane, der ähnlich kompliziert sein dürfte wie der von mir beschriebene Vorgang bei der Entstehung der Silane aus Mg_2Si . Hierauf weist die Tatsache hin, daß die gesättigten Germane über das ungesättigte $(\text{GeH}_2)_x$ sowohl durch Reaktion mit Säure als auch durch Vercrackung entstehen können. In ganz analoger Weise vollzieht sich auch aus $(\text{SiH}_2)_x$ die Bildung der ganzen Reihe der gesättigten Silane.

Zum Schluß mögen noch einige organische Verbindungen Erwähnung finden, die zu einer Gegenüberstellung der Elemente der IV. Gruppe besonders geeignet sind. Zunächst existieren bei allen Elementen vom Kohlenstoff bis Blei optisch aktive Verbindungen. Beim Germanium wurde als asymmetrisches Molekül das Phenyläthylpropylgermaniumbromid dargestellt und das Racemat in seine optisch aktiven Komponenten zerlegt.

Unterschiedlich ist das Verhalten der Elemente in einer ungesättigten Verbindung vom Typus $\text{El}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Sie existiert nur beim Germanium in Form einer definierten Verbindung von hexamerer Molekülgröße. Beim Kohlenstoff ist sie unbekannt, beim Silicium²⁸⁾ ist der Polymerisationsgrad zwischen 6 und 50 schwankend, beim Zinn²⁹⁾ tritt sofortiger Zerfall im Sinne einer Disproportionierung zu elementarem Zinn und $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ein.

Was endlich die radikalartigen Verbindungen anlangt, so fallen Silicium und Germanium aus der Reihe. Denn im Gegensatz zu Hexaaryl-äthan-, -stannan³⁰⁾ und -plumban³¹⁾ dissoziieren Hexaphenyldisilan³²⁾ und Hexaphenyldigerman in Lösung nicht im Sinne des Gomberg'schen Phänomens.

Abschließend kann man sagen, daß das Verhalten des Germaniums seiner Stellung im Periodischen System entsprechend bald an die Chemie des Siliciums, bald an die des Zinns erinnert. Im ganzen gesehen, ist es dem Silicium ähnlicher als dem Zinn. Aber es entwickelt auch eine ganze Anzahl individueller Eigenschaften, die es in charakteristischer Weise vom Silicium absetzen. Und so erscheint denn die Chemie des Germaniums keineswegs, wie oberflächliche Beurteiler wohl gelegentlich meinen, als ein Abklatsch der Siliciumchemie. Sie birgt vielmehr trotz selbstverständlicher Analogien eine Fülle interessanter Sonderheiten.

Eingeg. 7. Juni 1941. [A. 66.]

²⁸⁾ Kipping, Murray u. Maltby, J. chem. Soc. [London] **1929**, 1180.

²⁹⁾ R. Schwarz u. W. Reinhardt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1743 [1932].

³⁰⁾ E. Krause u. R. Becker, ebenda **53**, 173 [1920]; E. Krause u. E. Pohland, ebenda **57**, 532 [1924].

³¹⁾ E. Krause, ebenda **52**, 2165 [1919]; **54**, 2060 [1921]; **55**, 888 [1922].

³²⁾ W. Schlenk u. J. Renning, ebenda **44**, 1178 [1911].

das Ga^{III} -Ion nur wenig größer als das Al^{III} -Ion ist, daß hingegen das In^{III} -Ion, verglichen mit seinen Nachbarn, verhältnismäßig groß ist. Ferner sind die Ionisierungsenergien in der Abb. eingetragen (Kurve $\text{JE}_{\text{Me}^{III}}$); die Ionisierungsenergie des Indiums ist verhältnismäßig klein (in der Abb. sind steigende Ionisierungsenergien von oben nach unten aufgetragen). Schließlich ist der Elektronenaufbau der Ionen in Abb. 1 durch die Elektronenverteilungszahlen angedeutet. Das In^{III} -Ion hat demnach, verglichen mit den ähnlich gebauten Nachbarionen Ga^{III} und Tl^{III} , einen großen Ionenradius und eine kleine Ionisierungsspannung. Man wird also erwarten, daß das Indium im Vergleich zu Gallium und Thallium unedel ist und daß der ionogene Charakter der Bindung bei den dreiwertigen Indiumverbindungen deutlicher ausgeprägt ist als bei den Nachbarverbindungen.

Der verhältnismäßig unedle Charakter des Indiums macht sich im Gang der Bildungswärmen der Trihalogenide²⁾ bemerkbar, wie die Kurve BW_{MeOCl} der Abb. 1 zeigt. Der niedrige Wert der Ionisierungsenergie, die ja mit negativem

²⁾ W. Klemm u. J. Bräutigam, Z. anorg. allg. Chem. **163**, 225 [1927].