

Über Komplexverbindungen des Germaniums mit organischen Hydroxysäuren

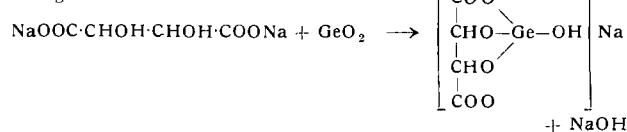
Von Doz. Dr. ANNELORE PFLUGMACHER

und Dr. INGEBORG ROHRMANN

*Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen*

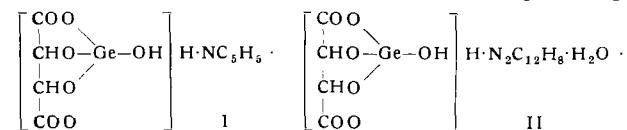
Wässrige GeO_2 -Lösungen und Weinsäure reagieren unter Komplexbildung miteinander, wie erstmals *R. Schwarz* und *E. Hu*¹⁾ auf Grund von Aciditäts- und Löslichkeitserhöhungen folgerten.

Durch potentiometrische Titration und Leitfähigkeitsmessungen kann man erkennen, daß der gebildete Komplex eine starke, einbasische Säure ist und die beiden Komponenten im Verhältnis 1 Ge:1 Weinsäure enthält²⁾. Die Komplexbildung verläuft bei jedem Mischungsverhältnis quantitativ und entspricht für die Reaktion von GeO_2 mit Natriumtartrat folgender Bildungsgleichung:



Die freiwerdende Natronlauge lässt sich quantitativ erfassen.

Während die freie Komplexsäure nicht isoliert werden konnte (konz. Lösungen sind nicht zur Kristallisation zu bringen), gelang die Darstellung einiger Salze, deren Analyse die von uns für den Komplex angenommene Formel bestätigte. Das Pyridinsalz (I) besteht als weißer, schlecht filtrierbarer Niederschlag bei der Zugabe von Pyridin zur konz. Germanium-Weinsäure-Komplexbülung.



Das o-Phenanthrolinsalz (II) enthält zusätzlich 1 Mol Kristallwasser. Die Alkalialsalze stellt man zweckmäßig durch Zusammengeben äquimolekularer Mengen von GeO_2 - und Alkalihydrogentartrat-Lösungen und nachträgliches Verdampfen des Lösungsmittels und Reaktionswassers her.

Der Germanium-Weinsäure-Komplex mit dem Molverhältnis 1 Ge:1 Weinsäure nimmt innerhalb der Komplexverbindungen des Germaniums mit organischen Hydroxy-Verbindungen eine Sonderstellung ein. Die bisher bekannten Verbindungen – z. B. die „Germanioxalsäure“³) und die Komplexsäure aus Germanium und Brenz-
catechin⁴) – sind zweibasische Säuren und enthalten die Komponenten im Verhältnis 1:3. Auch die Mandelsäure gehört hierher. Unsere Untersuchungen ergaben nämlich im Gegensatz zu *O. Vartapelian*⁵), daß die komplexe Germanium-Mandelsäure im gelösten Zustand ebenfalls dem Verhältnis 1:3 entspricht. Beim Eindampfen solcher Lösungen kristallisiert dann die neutrale Verbindung $(C_6H_5CHO-COO)_2Ge$ mit dem Molverhältnis 1 Ge:2 Mandelsäure aus.

Insofern die als Komplexpartner hinzugesetzte organische Hydroxyverbindung nur zwei reaktionsfähige OH-Gruppen besitzt, entsteht demnach eine Verbindung von Typ 1 Ge:3 Hydroxy-Verbindungen; bei der Weinsäure mit mehr als zwei reaktionsfähigen OH-Gruppen bildet sich ein anderer Reaktionstyp. Äpfelsäure und Tartronsäure besitzen drei OH-Gruppen und wurden zum Vergleich auf ihre Komplexbildungsfähigkeit hin geprüft. Hier entstehen in beiden Fällen Komplexsäuren geringer Stabilität, deren molare Zusammensetzung ebenfalls dem Verhältnis 1 Ge:3 Hydroxysäuren entspricht. Eingegangen am 4. November 1957 [Z 533]

- ¹⁾ R. Schwarz u. E. Huf, Z. anorg. allg. Chem. 203, 188 [1931]. —
- ²⁾ Vgl. O. Vartapetian u. A. Tschakirian, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 236, 81 [1953]. — ³⁾ A. Tschakirian, Ann. Chimie 72, 415 [1939]. —
- ⁴⁾ P. Bevillard, Bul. Soc. chim. France 163, 304 [1954]. — ⁵⁾ O. Vartapetian, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 239, 1139 [1954].

Verlauf der Reduktion feinverteilten Kupfer(II)-oxyds mit Wasserstoff

Von Prof. Dr. G. HAASE, Prof. Dr. P. ROYEN, Dipl.-Phys.
E. KORINTH¹) und Dr. rer. nat. R. LOUIS²)

Institut für angewandte Physik und anorganische Chemie
der Universität Frankfurt/M.

Die Reduktion von auf dem Fällungsweg hergestelltem Kupfer(II)-oxyd (Präparate mit spezif. Oberflächen von 20 bzw. 50 m²/g mit Wasserstoff bei 150 °C und teilweise bei 75 °C wurde mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen, röntgenographisch und nach der Methode der charakteristischen B-Punktsdrücke⁹) verfolgt. Dabei zeigten Debye-Scherrer-Diagramme verschieden stark anre-

duzierter Präparate, daß die Reaktion zunächst über die Cu_2O -Stufe läuft. Bei Reduktionsgraden von mehr als 45 % treten neben den Reflexen des Kupferoxyds und des metallischen Kupfers keine CuO -Reflexe mehr auf. Adsorptionsversuche mit Benzol-Dampf bei $16,00 \pm 0,02$ °C zeigten, daß reine CuO - und Cu_2O -Präparate innerhalb der Meßgenauigkeit den gleichen B-Punktsdruck von $8,5 \pm 0,2$ Torr besitzen, während metallisches Kupfer den gut reproduzierbaren B-Punktsdruck von $6,0 \pm 0,2$ Torr hat. In Bild 1

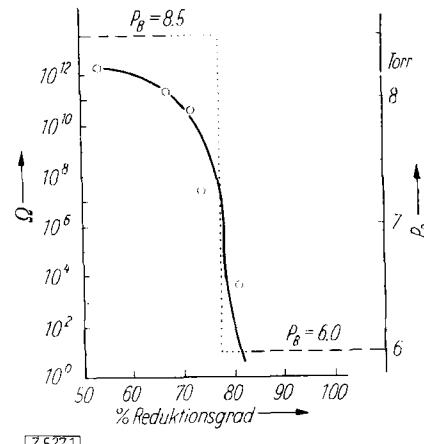


Bild 1 Änderung der Leitfähigkeit und des B-Punktsdruckes

ist der Widerstand von Proben mit Reduktionsgraden von mehr als 50 % eingetragen. Die für die Widerstandsmessung verwendeten Proben waren in einer besonderen Apparatur¹⁾ in einem Quarzröhren von 2 em Länge und 0,6 em Durchmesser untergebracht. Die angegebenen Widerstandswerte sind die unmittelbar an den Proben gemessenen.

Die gestrichelten Linien zeigen die Änderung der B-Punktsdrucke der Proben an. Man sieht, daß in den praktisch nur aus den Komponenten Cu_2O und Cu aufgebauten Pulvern bei den vorliegenden Reduktionsgraden der elektrische Widerstand erst im Gebiet 70 bis 80 proz. Reduktion steil um etwa 8 bis 9 Zehnerpotenzen abstürzt. Oberhalb 80 % Reduktion tritt im Gebiet hoher Leitfähigkeit der für metallisches Kupfer charakteristische B-Punktsdruck von $6,0 \pm 0,2$ Torr auf. Der ganze Verlauf ist völlig analog dem der Reduktion von feinverteilten NiO mit H_2^2). Das mikrokristalline Haufwerk der oxydischen Kristallite wird von Phasenkeimen aus dreidimensional in die Tiefe hinein reduziert. Mit wachsendem Reduktionsgrad vergrößern sich die metallischen Bezirke und es kommt innerhalb eines verhältnismäßig kleinen Intervalls, nämlich zwischen 70 bis 80 % Reduktion, plötzlich zur Ausbildung vieler metallischer Berührungsstellen, wobei schließlich die Oberflächen vorwiegend aus zusammenhängenden metallischen Bezirken bestehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V. gebührt Dank für die großzügige Bereitstellung von Forschungsmitteln.

Eingegangen am 31. Oktober 1957 [Z 527]

¹⁾ Diplomarbeit *E. Korinth*, Frankfurt/M. 1956. — ²⁾ Dissertation *R. Louis*, Frankfurt/M. 1956. — ³⁾ *P. Royen, A. Orth u. K. Ruths*, Z. anorg. allg. Chem. 287, 1 [1955].

Hydrierung von Cyclohexen an Eisen und Eisencarbiden

Von Prof. Dr. P. ROYEN
und Dr. rer. nat. W. BLUMRICH¹⁾

*Institut für anorganische Chemie
der Universität Frankfurt/M.*

Die Hydriergeschwindigkeiten von Cyclohexen wurden an einem Eisenkontakt (Fällungskontakt mit 5,4 % Kupferoxyd) bekannter BET-Oberflächen bei Teildrucken des Cyclohexens von 38, 76 und 152 Torr und einem Gesamtdruck von 765 Torr in einer Kreislaufapparatur gemessen.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ist zwischen 200 und 250 °C stark negativ. Vergleichende Messungen an den durch CO-Behandlung in Häggisches Carbid übergeführten Kontakten ergaben, daß diese zunächst bei 200 °C völlig inaktiv sind und erst bei 250 °C die Hydrierung katalysieren, d. h., wenn wenigstens ein Teil der Oberfläche durch Wasserstoff unter CH_4 -Bildung entcarbidiert ist. (Danach sind sie auch bei 200 °C aktiv.)

Die weitere Rückbildung des freien metallischen Eisens aus dem Carbid verlief neben der Cyclohexen-Hydrierung so langsam, daß die freigelegte metallische Oberfläche über lange Zeiten praktisch konstante Hydriergeschwindigkeit zeigte. Die freigelegten kohlenstoff-freien Oberflächenanteile bewirkten jedoch, anscheinend infolge ihrer mehr oder weniger vom normalen α -Eisen abweichen den Struktur, daß jetzt die Hydrierung mit schwach positivem Temperaturkoeffizienten verläuft. Die im Durchschnitt nur eine, jedoch stellenweise höchstens wenige Atomlagen dicke, auf der carbidischem Unterlage entstandene, infolge ihrer extremen Dünne fest mit ihr verbundene Eisenschicht hat wahrscheinlich nicht die Möglichkeit, überall das normale, dreidimensionale α -Fe-Gitter zurückzubilden.

Bei 250 °C war die Größenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit bei reinem α -Eisenkontakt und bei dem durch Oberflächen-entearbidierung „aktivierten“ Carbid gleich.

Da nach Podgurski und Mitarbeiter²) die durch CO-Behandlung von α -Fe dargestellten Carbide stets geringe, etwa einer monoatomaren Bedeckung entsprechende Sauerstoff-Mengen enthalten, ist es denkbar, daß bei der „Aktivierung“ des Carbids mit Wasserstoff nicht nur Kohlenstoffatome, sondern auch gewisse Anteile an Sauerstoff aus der äußersten Randschicht entfernt werden. Die Entfernung von Sauerstoff ist durch Anwesenheit geringer Mengen von Feuchtigkeit in den nachgeschalteten Kühlfallen nachgewiesen. In jedem Falle entsprechen Wasserstoff-Verbrauch und Gewichtsabnahme der „aktivierten“ Carbid-Kontakte etwa der Freilegung der obersten Katalysatorschicht.

Für die Hydrierung von Cyclohexen an Eisen und an „aktiviertem“ Häggischen Carbid gilt eine Geschwindigkeitsgleichung der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik. Ihre Auswertung ergibt, daß die Ursache für den negativen Temperaturkoeffizienten der Hydriergeschwindigkeit an Eisen der starke Rückgang der Adsorption des Wasserstoffs mit steigender Temperatur ist.

Zementit verhält sich grundsätzlich ähnlich wie Häggisches Carbid, ist jedoch gegenüber der Abhydrierung von Kohlenstoff wesentlich stabiler. Eisennitrid (11,3 % N, vermutlich ζ -Phase) wurde bei beiden Versuchstemperaturen so schnell und vollständig in α -Eisen übergeführt, daß sich über die katalytische Fähigkeit zur Hydrierung der unverhornten Nitrid-Phase keine direkte Aussage machen läßt, obschon im Prinzip sicher ein ähnliches Verhalten wie bei den strukturell ähnlichen Eisencarbiden der Formel Fe_2C zu erwarten wäre. Eisenphosphide zeigten infolge ihrer Stabilität gegen Wasserstoff keine Hydrieraktivität.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie (Verband der Chemischen Industrie e.V.) und der Lurgi-Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H. sei für die großzügige Bereitstellung von Forschungsmitteln bei der Durchführung der Arbeit unser Dank gesagt.

Eingegangen am 31. Oktober 1957 [Z 528]

¹⁾ Dissertation W. Blumrich, Frankfurt/M. 1956. — ²⁾ H. H. Podgurski, J. T. Kummer, T. W. DeWitt u. P. H. Emmett, J. Amer. chem. Soc. 72, 5382 [1950].

Das System Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd

Von Prof. Dr. P. ROYEN
und Dr. rer. nat. K. SWARS¹⁾

Institut für anorganische Chemie
der Universität Frankfurt/M.

Zwischen 650 und 1100 °C wurden Reaktionen von Wismutoxyd mit Eisenoxyd untersucht. Die vorwiegend durch Zusammenschmelzen der oxydischen Komponenten dargestellten Präparate enthielten 0 bis 55 Mol% Fe_2O_3 . Es wurden vier bisher nicht beschriebene Phasen gefunden und röntgenographisch (Zählrohr-Goniometeraufnahmen) identifiziert. In zwei Fällen traten außerdem Schmelzpunktsmaxima auf. Die Phasenbreiten (Strukturbreiten) konnten durch Kombination von Messungen der Gitterkonstanten-Änderung und der Integral-Intensitäten charakteristischer Reflexe in Abhängigkeit von der Ausgangszusammensetzung eingegrenzt werden.

1. Schrekt man geschmolzenes Wismutoxyd (Fp 817 °C) von 825 °C durch Einfallenlassen der in einer Platinfolie eingewickelten Probe in Eiswasser ab, so erhält man nur monoklines α - Bi_2O_3 ²⁾. Durch Abschrecken bei 850 oder etwa 920 °C entsteht das von Sillén aus der Dampfphase erhaltene tetragonale β - Bi_2O_3 bzw. ein Gemisch der α - und β -Phasen, in dem die β -Modifikation vorherrscht. Dieses Verhalten deutet auf ausgeprägte, stark temperaturabhängige Nahordnungen in der Schmelze.

2. Es wurde eine bei 835 °C kristallisierende Phase der Zusammensetzung 20 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ gefunden, deren Röntgendiagramm sich tetragonal mit den Gitterkonstanten $a = 10,44 \pm 0,01 \text{ \AA}$ und $c = 13,54 \pm 0,01 \text{ \AA}$ indizieren ließ. Eine merkliche Phasenbreite war

nicht festzustellen. Die Phase bildet mit reinem α - Bi_2O_3 ein Eutektikum bei 780 °C mit der ungefähren Zusammensetzung 30 Bi_2O_3 : 1 Fe_2O_3 .

3. Zwischen 790 und 810 °C erstarrt eine homogene, entspr. zusammengesetzte Schmelze zu einer intermediären Kristallart mit der ungefähren Phasenbreite (12–13) $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Auch hier gelang eine tetragonale Indizierung der Röntgendiagramme. Die Werte der Gitterkonstanten variierten je nach Zusammensetzung der Präparate zwischen 8,633 und $8,701 \pm 0,008 \text{ \AA}$ für a , und zwischen 9,605 und $9,612 \pm 0,006 \text{ \AA}$ für c . Die kleineren Werte sind den Bi_2O_3 -ärmeren Mischkristallen zuzuordnen.

4. Die unter 2. und 3. genannten Phasen zerfallen unterhalb 765 °C. Durch Reaktionen im festen Zustand entsteht bei dieser Temperatur das von Sillén gefundene „kubisch-raumzentrierte Wismutoxyd“. Für diese intermediäre Kristallart wurde im Gegensatz zu der Angabe Silléns (12 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) die Formel 15 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ aufgestellt. Eine geringe, aber messbare Phasenbreite ist vorhanden, Gitterkonstante: $10,102$ bis $10,111 \text{ \AA} \pm 0,003 \text{ \AA}$ (Sillén: 10,16 \AA), wobei wieder der kleinere Wert dem kleineren Bi_2O_3 -Gehalt entspricht. Der zweitstärkste (321)-Reflex dieser Phase hat für die beiden Zusammensetzungen 15 Bi_2O_3 und 12 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 1 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ein Impulsverhältnis von 100:66, wobei dieses Verhältnis für höhere Bi_2O_3 -Gehalte ebenfalls wieder schnell abnimmt.

5. Aus einer an Eisenoxyd gesättigten Schmelze von Wismutoxyd und festem Fe_2O_3 bildet sich in einer peritaktischen Reaktion bei 935 °C ein „Hochtemperatur-Ferrit“ der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Die Entstehung derselben Phase aus Wismutoxyd und Eisenoxyd bei der Reaktion im festen Zustand wurde ebenfalls röntgenographisch beobachtet. Das Röntgendiagramm (54 Reflexe) wurde tetragonal indiziert, Gitterkonstanten: $a = 11,91 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 13,73 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$. Eine merkliche Phasenbreite war nicht festzustellen.

6. Unterhalb von 825 °C entsteht in einer zweiten peritaktischen Reaktion der ebenfalls eindeutig durch Intensitätsmessungen charakterisierte „Mitteltemperatur-Ferrit“ mit der Zusammensetzung 2 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ aus einer noch Fe_2O_3 -haltigen Schmelze von Wismutoxyd und aus festem „Hochtemperatur-Ferrit“. Das gnt ausgeprägte Röntgendiagramm (49 Reflexe) ließ sich ebenfalls tetragonal indizieren, Gitterkonstanten: $a = 12,102 \pm 0,007 \text{ \AA}$, $c = 17,865 \pm 0,008 \text{ \AA}$. Auch diese Kristallart hat keine merkliche Phasenbreite.

Die Ergebnisse dieser Arbeit und einer großen Zahl von ergänzenden röntgenographischen Messungen gestattete die Aufstellung eines vorläufigen Teil-Zustandsdiagrammes des binären Systems $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V. gebührt Dank für die großzügige Bereitstellung von Forschungsmitteln.

Eingegangen am 31. Oktober 1957 [Z 529]

¹⁾ Dissertation K. Swars, Frankfurt/M. 1957. — ²⁾ L. G. Sillén, Ark. Kem. Mineral. Geol. 12 (A), Nr. 18, 158 [1937], L. G. Sillén, Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr. Abt. A 103, 285 [1941].

Thalliumdithionit

Von Prof. Dr. P. W. SCHENK und WALTER MÜLLER
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

Im Rahmen von Untersuchungen über die dithionige Säure und ihre Salze erschien uns die Darstellung des Thalliumsalzes dieser Säure interessant, da Thalliumsalze erfahrungsgemäß oft kristallwasserfrei ausfallen. Nun fällt nach O. Brunk beim Versetzen von Thallium(I)-Lösungen mit Dithionit in neutraler Lösung in der Kälte ein anfangs rotbrauner, dann violetter und schließlich schwarzer Niederschlag von Thallium(I)-sulfid. Wir fanden diese Angabe zwar bestätigt, stellten aber fest, daß beim Arbeiten in essigsaurer mit Ammonacetat gepufferter Lösung ein zitronengelber Niederschlag erhalten werden kann, der beständig genug ist, um seine Isolierung zu gestatten. Versetzt man eine luftfreie Lösung von $1/100$ Mol Thalliumcarbonat in 50 ml H_2O mit etwas verd. Essigsäure und einer Spatelspitze Ammonacetat unter Stickstoff mit einer luftfreien Lösung von $1/100$ Mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 40 ml Wasser unter Eiskühlung, so entsteht ein zitronengelber Niederschlag, der in einer geeigneten Apparatur unter Stickstoff filtriert, erst mit Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen wird. Zum Schluß wird er im Hochvakuum getrocknet. Das staubtrockene gelbe Pulver besitzt einen Thallium-Gehalt von 75,24 % Tl (ber. f. $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 76,13 %) und einen Schwefel-Gehalt von 11,12 % (ber. 11,94 %). Die Bestimmung des Reduktionswertes gegenüber ammoniakalischer Ag-Lösung ergab ein Verhältnis von $\text{Ti:S:Ag} = 1:0,97:0,91$, was die Erwartung, daß das wasserfreie $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_4$ entstanden ist, bestätigt.

Eingegangen am 4. November 1957 [Z 531]