

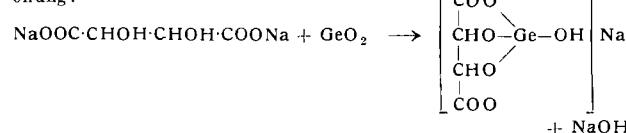
Über Komplexverbindungen des Germaniums mit organischen Hydroxsäuren

Von Doz. Dr. ANNELORE PFLUGMACHER und Dr. INGEBORG ROHRMANN

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

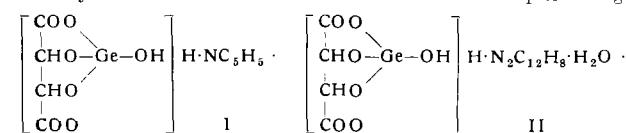
Wässrige GeO_2 -Lösungen und Weinsäure reagieren unter Komplexbildung miteinander, wie erstmals R. Schwarz und E. Hu¹⁾ auf Grund von Aciditäts- und Löslichkeitserhöhungen folgerten.

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 freierwerdende 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) entsteht als weißer, schlecht filtrierbarer Niederschlag bei der Zugabe von Pyridin zur konz. Germanium-Weinsäure-Komplexlösung.



Das o-Phenanthroliinsalz (II) enthält zusätzlich 1 Mol Kristallwasser. Die Alkalosalze stellen man zweckmäßig durch Zusammengeben äquimolekularer Mengen von GeO_2 - und Alkalihydrogentartrat-Lösungen und nachträgliches Verdampfen des Lösungswassers 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 Brenzatechin⁴⁾ – sind zweibasische Säuren und enthalten die Komponenten im Verhältnis 1:3. Auch die Mandelsäure gehört hierher. Unsere Untersuchungen ergaben nämlich im Gegensatz zu O. Vartapetian⁵⁾, daß die komplexe Germanium-Mandelsäure im gelösten Zustand ebenfalls dem Verhältnis 1:3 entspricht. Beim Eindampfen solcher Lösungen kristallisiert dann die neutrale Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO-COO})_2\text{Ge}$ 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 Hydroxsäuren 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. hebdo. Séances Acad. Sci. 236, 81 [1953]. – ³⁾ A. Tschakirian, Ann. Chimie 12, 415 [1939]. – ⁴⁾ P. Bévilard, Bul. Soc. chim. France 163, 304 [1954]. – ⁵⁾ O. Vartapetian, C. R. hebdo. 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) mit Wasserstoff bei 150 °C und teilweise bei 75 °C wurde mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen, röntgenographisch und nach der Methode der charakteristischen B-Punktsdrucke³⁾ verfolgt. Dabei zeigten Debye-Scherrer-Diagramme verschieden stark anre-

dizierter 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 ± 0,02 °C zeigten, daß reine CuO - und Cu_2O -Präparate innerhalb der Meßgenauigkeit den gleichen B-Punktsdruck von 8,5 ± 0,2 Torr besitzen, während metallisches Kupfer den gut reproduzierbaren B-Punktsdruck von 6,0 ± 0,2 Torr hat. In Bild 1

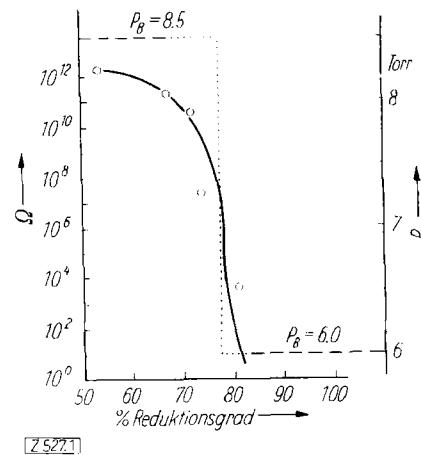


Bild 1
Änderung der Leitfähigkeit und des B-Punktsdruckes im gleichen Reduktions-Intervall

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 Quarzröhrchen von 2 cm Länge und 0,6 cm 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 abfällt. Oberhalb 80 % Reduktion tritt im Gebiet hoher Leitfähigkeit der für metallisches Kupfer charakteristische B-Punktsdruck von 6,0 ± 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 Kristalle 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. 281, 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 Kontaktten 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.)