

288. Fritz Paneth und Edgar Schmidt-Hebbel:
Über Germaniumwasserstoff.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 27. Juni 1922.)

Es ist bis zu einem gewissen Grade auffallend, daß Mendelejeff¹⁾ bei seiner Voraussage der Eigenschaften des Eka-siliciums die Möglichkeit, daß dieses Element eine flüchtige Wasserstoff-Verbindung nach Art seiner Atom-Analogen Silicium und Arsen bilden könne, gar nicht erwähnt, und hierauf ist es wohl auch zurückzuführen, daß Cl. Winkler²⁾ bei der systematischen Erforschung des neuentdeckten Germaniums nach der Wasserstoff-Verbindung zunächst gar nicht gesucht hat. Erst auf eine briefliche Anregung hin³⁾ erwog er die Möglichkeit, daß bei einem zu anderem Zweck angestellten Versuch, nämlich beim Einwerfen von Germaniummetall in geschmolzenes Kaliumhydroxyd, dem entweichenden Wasserstoff ein Germaniumhydrid beigemischt sei. Die angestellten Untersuchungen ergaben ein völlig negatives Resultat⁴⁾, was bei der notwendigen Ähnlichkeit des Germaniumwasserstoffs mit dem Arsenwasserstoff ja selbstverständlich erscheint.

Erst im Jahre 1902 gelang es Voegelen⁵⁾, obwohl ihm nur 0.4 g Germanium zur Verfügung standen, durch Eintragen von Natrium-amalgam oder Zink in eine schwefelsaure Germaniumlösung, also durch Verfahren, die sich auch zur Arsenwasserstoff-Darstellung eignen, gasförmigen Germaniumwasserstoff zu erhalten und durch die Bildung von metallischen Germaniumspiegeln in der Marshschen Röhre einwandfrei nachzuweisen. Weniger erfolgreich war Voegelen bei den Versuchen, die Formel des Gases zu bestimmen, da es sich durch ein Kohlensäure-Äther-Gemisch nicht kondensieren und daher nicht anreichern ließ. Seine Analysenversuche stützten sich darum auf zwei umständliche und ungenaue Verfahren: Beim Durchleiten des Gemisches von Wasserstoff und Germaniumwasserstoff durch eine Silbernitrat-Lösung fiel ein dunkler Niederschlag aus, aus dem sich unter der Annahme, daß man es mit dem Silbersalz des Hydrides

¹⁾ D. Mendelejeff, A. Suppl. 8, 133, 201 ff. [1872].

²⁾ Cl. Winkler, J. pr. [2] 34, 177 [1886]; 36, 177 [1887].

³⁾ Von J. D. Boeke in Alkmaar.

⁴⁾ Cl. Winkler, loc. cit. 36, 207 [1887].

⁵⁾ E. Voegelen, Z. a. Ch. 30, 325 [1902].

zu tun hatte, berechnen ließ, daß mit einem Atom Germanium 5.77 Atome Wasserstoff vereinigt seien. Die zweite Methode bestand darin, daß das Gasgemisch über hellbelichtetes Schwefelpulver geleitet und einerseits die Gewichtszunahme — Festhalten des Germaniums, dafür Abgabe von Schwefelatomen, die mit dem Wasserstoff zu H_2S zusammentreten — andererseits die Menge des gebildeten Schwefelwasserstoffs gemessen wurde. Die beiden nach diesem Verfahren durchgeföhrten Bestimmungen ergaben, daß mit einem Atom Germanium 2.9, respektive 3.43 Atome Wasserstoff verbunden seien. Der Umstand, daß der Mittelwert dieser drei Analysen zufällig annähernd bei 4 liegt, kann kaum als experimentelle Stütze der Formel GeH_4 angesehen werden, die aus theoretischen Gründen allerdings als wahrscheinlich gelten mußte, da sowohl Germaniumchloroform als auch Germanium-tetraäthyl bekannt waren.

Spätere Arbeiten über Germaniumwasserstoff liegen nicht vor¹⁾, wohl aus dem Grunde, weil Germanium meist nur in sehr geringen Quantitäten zur Verfügung stand. Auch wir hatten nach Aufarbeitung geringer Mengen Argyrodit nur etwas über 0.2 g Germanium, glaubten aber doch die Frage nach der stöchiometrischen Zusammensetzung mit größerer Aussicht auf Erfolg als Voegelen in Angriff nehmen zu können, da es nicht zweifelhaft war, daß durch Verwendung von flüssiger Luft statt Kohlensäure-Äther Germaniumwasserstoff sich kondensieren und anreichern lassen würde, und wir schon bei anderer Gelegenheit ein Verfahren zur Analyse kleinstter Mengen von Metallhydriden ausgearbeitet hatten²⁾. Als Ziel mußte uns dabei vorschweben, die Genauigkeit des Verfahrens weit genug zu steigern, um eine Aussage darüber machen zu können, ob Germaniumwasserstoff ein einheitliches Gas ist, oder aus einem Gemisch verschiedener »Germanane« mit einem und mehr als einem Metallatom im Molekül, entsprechend den Silanen und Boranen, besteht. Außerdem war mit Rücksicht auf die beim Bor gemachte Erfahrung, daß die als sicher angesehene Formel BH_3 zu verdoppeln ist³⁾, eine Entscheidung über die Molekülgröße des Germaniumwasserstoffs anzustreben.

¹⁾ Es ist überraschend, daß S. L. Penfield (Amer. Journ. Science 46, 110 [1893]) bei der Untersuchung seines Canfieldits auf Arsengehalt nach der Marshschen Probe keinen Germaniumspiegel bemerkt hat, umso mehr, als kein störender Arsenpiegel auftrat.

²⁾ F. Paneth, M. Matthies und E. Schmidt-Hebbel, B. 55, 775, 782 u. f. [1922].

³⁾ A. Stock und K. Friederici, B. 46, 1959 [1913].

Zunächst beschäftigten wir uns mit der Frage, welche Darstellungsweise für Germaniumwasserstoff die geeignetste sei. Mit Rücksicht auf die geringen zur Verfügung stehenden Mengen und die relativ schlechten Ausbeuten an Hydrid mußte bei jedem Versuch das gesamte Germanium angewandt und daher eine Methode gewählt werden, welche eine leichte und quantitative Regenerierung der Lösung ermöglichte. Unsere Bemühungen, nach Art der bei Tellur¹⁾ und Antimon²⁾ angewendeten Methode, Germanium als Kathode zu verwenden, hatten keinen Erfolg. Es bildeten sich bis zu einer Klemmenspannung von 32 Volt auch nicht Spuren Germaniumwasserstoff. Eine »Funken-Elektrolyse«³⁾, die bei weiterer Steigerung des Potentials eingetreten wäre und, nach den Erfahrungen bei Wismut, Zinn und Blei zu schließen, sicher zum Ziel geführt hätte, war wegen der dabei unumgänglichen Einbußen an Germanium zu vermeiden. Mit sehr geringen Verlusten läßt sich, wie an anderer Stelle schon erwähnt⁴⁾, Germaniumwasserstoff bei der Glimmentladung unter Verwendung von Methan als Katalysator darstellen. Nach einigen Vorversuchen mußten wir aber diese Methode als zur quantitativen Analyse des Gases ungeeignet aufgeben, da der Germaniumwasserstoff wegen seiner großen Beständigkeit (siehe weiter unten) so hoch erhitzt werden muß, ehe er sich zersetzt, daß die unvermeidlichen organischen Beimischungen Störungen verursachen⁵⁾. Immerhin war es möglich, mit Hilfe des für die Zinnwasserstoff-Analyse ausgearbeiteten Verfahrens mit flüssiger Luft und Palladium-Capillare den qualitativen Nachweis von Wasserstoff bei der Zersetzung des Germaniumhydrids zu erbringen. Für die genauen Analysen erschien es uns aber immer noch am einfachsten, das alte Verfahren von Voegelen — Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf schwefelsaure Germaniumlösungen — in Anwendung zu bringen. Wir benutzten entweder nach seinem Vorgang Zink oder, mit besserem Erfolg,

¹⁾ E. Ernyei, Z. a. Ch. 25, 313 [1900]; W. Hempel und M. G. Weber, ebenda 77, 48 [1912].

²⁾ F. Paneth und O. Nörring, B. 53, 1693, 1699 [1920].

³⁾ Siehe die eben erwähnte Arbeit, S. 1699 u. f.; Z. El. Ch. 26, 452, 454 [1920].

⁴⁾ B. 55, 787 u. f. [1922].

⁵⁾ Beim Bleiwasserstoff hat sich aus etwas anderen Gründen die Durchführbarkeit der Analyse gezeigt (s. B. 55, 784 [1922]). Nur beim Zinnwasserstoff, der leichter flüchtig als Bleiwasserstoff, aber leichter zersetzblich als der Germaniumwasserstoff ist, konnten durch geeignetes Fraktionieren und mäßiges Erwärmen Störungen durch die beigemengten organischen Gase vermieden werden.

Magnesium¹⁾). Die Ausbeuten an Hydrid schwankten zwischen 0.2 und 1.5%, so daß wir im besten Fall etwa 3 mg Germaniumwasserstoff erhielten; doch gestattete unsere Methode, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, auch noch mit 0.04 mg eine Analyse durchzuführen²⁾.

Bezüglich der verwendeten Apparatur sei erwähnt, daß das Eintragen von Zink und Magnesium in ähnlicher Weise erfolgte, wie bei den früher beschriebenen Versuchen mit Metallwasserstoffen³⁾. Als Zink verwendeten wir reinstes käufliches granuliertes Zink, das vor der Verwendung geraspelt wurde; das Magnesium destillierten wir, um es von Silicium zu befreien, eigens in einem eisernen Rohr in einem Muffelofen, wodurch wir ein Produkt gewannen, das nur mehr ganz geringe Spuren von Silicium und Kohlenstoff enthielt, wie sich am schwachen Geruch beim Lösen in Säuren, an der minimalen Spiegelbildung im Marshschen Rohr und bei den weiter unten beschriebenen quantitativen Analysen des Gases zeigte. Die Konzentration der Schwefelsäure war 3 bis 4-n. Das aus der Germaniumlösung entweichende Gasgemisch wurde durch gekörntes Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet und durch einen Landsiedl-Apparat, gefüllt mit 50-proz. Kaliлаuge, durch ein U-Rohr, das durch ein Pentan-Bad auf —110° abgekühlt war, und durch noch drei auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlte U-Rohre geleitet. Das in den drei letzten U-Rohren befindliche, schwach sichtbare weiße Kondensat wurde in derselben Weise, wie beim Antimonwasserstoff und Zinnwasserstoff beschrieben⁴⁾, in den Zersetzungsapparat übergeführt und analysiert.

Tabelle 1.
Stöchiometrische Zusammensetzung des
Germaniumwasserstoffs.

Nummer der Analyse	Gewicht des Wasserstoffs	Gewicht des Germaniums	Atom- verhältnis H : Ge	Gehalt %	Ausbeute %
1.	$2.043 \cdot 10^{-6}$ g	$0.036 \cdot 10^{-3}$ g	4.08	ca. 90	0.2
2.	$9.579 \cdot 10^{-6}$ g	$0.175 \cdot 10^{-3}$ g	3.94	34	0.2
3.	$14.90 \cdot 10^{-6}$ g	$0.265 \cdot 10^{-3}$ g	4.05	81	0.2
4.	$98.68 \cdot 10^{-6}$ g	$1.778 \cdot 10^{-3}$ g	3.99	84	1
5.	$141.2 \cdot 10^{-6}$ g	$2.550 \cdot 10^{-3}$ g	3.98	95	1.5
Mittel:		4.008			

¹⁾ vergl. F. Paneth, A. Johannsen und M. Matthies, B. 55, 769 [1922]. — Eine Methode der elektrochemischen Hydridentwicklung an Bleikathoden, die sich für Germanium und für Zinn sehr bewährt hat, haben wir erst nach Abschluß der Germaniumwasserstoff-Analysen ausgearbeitet und werden sie in anderem Zusammenhang besprechen.

²⁾ vergl. die Zinnwasserstoff-Analysen B. 55, 786 [1922].

³⁾ vergl. B. 51, 1731 [1918]; 55, 771 [1922].

⁴⁾ B. 55, 783 ff.

Vorstehende Tabelle läßt erkennen, wie groß bei den 5 ausgeführten Analysen — die nach steigenden Mengen geordnet sind — das Gewicht des ausgesaugten Wasserstoffs und das des Germaniums war; die dritte Spalte gibt an, wie viele Atome Wasserstoff demnach mit je einem Atom Germanium verbunden gewesen sind.

Man sieht, daß die stöchiometrische Zusammensetzung des Germaniumwasserstoffs nach unseren Analysen der Formel GeH_4 entspricht, und zwar können Beimischungen von Ge_2H_6 oder höheren »Germananen«, wenn sie überhaupt vorkommen, nur sehr unbedeutend sein; schon eine Beimengung von etwa 1—2 Molekül-Proz. Ge_2H_6 müßte bei der von uns erreichten Genauigkeit einen merklichen Einfluß haben. Hierbei ist noch besonders zu beachten, daß nach Art unseres Fraktionierungsverfahrens die höheren Germaniumwasserstoffe in der untersuchten Fraktion hätten angereichert sein müssen, da im Pentanbad überhaupt kein Germanium festgehalten wurde, dagegen etwa 15% Germaniumwasserstoff durch die Apparatur unkondensiert hindurchgingen — nach den in der hintergeschalteten Quarzröhre entstandenen Spiegeln geschätzt —, und dieser unkondensierte Teil gewiß nur aus der leichtest flüchtigen Wasserstoffverbindung mit einem Germaniumatom bestanden haben kann. Auf Grund dieses Ergebnisses waren wir schon vor einiger Zeit imstande mitzuteilen, daß im Germaniumwasserstoff-Gas keine höheren Hydride enthalten sind, sondern es aus reinem GeV_4 besteht¹⁾.

Es ist lehrreich, in dieser Beziehung die 4., 5. und 6. Gruppe des Periodischen Systems mit einander zu vergleichen: in derselben Horizontalreihe — Ge, As, Se — verschwindet die in den tieferen Reihen vorhandene Fähigkeit zur Bildung von leichtflüchtigen Hydriden mit zwei oder mehr Atomen des betreffenden Elementes. Namentlich beim tieferen Homologen des Germaniums ist diese Fähigkeit noch sehr stark entwickelt; es sei daran erinnert, daß bei allen Darstellungsmethoden des Siliciumwasserstoffs rund 25 Mol.-Proz. Si_2H_6 und etwa 12 Mol.-Proz. noch höherer Silane gebildet werden²⁾.

Auch über die Molekülgröße des GeH_4 können wir aus unsern Versuchen einen Schluß ziehen. Wenn ein 100-proz. Hydrid vor-

¹⁾ B. 55, 785 [1922] Anm. 2.

²⁾ A. Stock und C. Somieski, B. 49, 111, 155 [1916].

liegt, muß sich bei seiner Zersetzung aus dem Verhältnis der Zunahme zum ursprünglichen Volumen ohne weiteres die Zahl der Wasserstoffatome im Molekül ergeben. Nun kennen wir in unserem Fall wegen der Begleitgase zunächst nicht das ursprüngliche Volumen des Hydrids, wohl aber außer der Zunahme des Volumens auch die Abnahme, die durch die Entfernung des bei der Zersetzung gebildeten Wasserstoffs durch die Palladium-Capillare hervorgebracht wird; und auch das Verhältnis der Volumenzunahme zur Volumsabnahme gestattet Schlüsse auf die Zahl der Wasserstoffatome im Hydrid-Molekül. Voraussetzung ist dabei, daß die Begleitgase während der Zersetzung keine Änderung des Volumens erfahren. Da aber, wie wir bei allen Analysen mit organischen Begleitgasen fanden, während der Erhitzung geringe Volumänderungen, und zwar meist Kontraktionen eintreten, zeigte sich beim Germaniumwasserstoff, daß die Zunahme immer etwas zu klein gefunden wird, daß sich aber das Verhältnis dem richtigen Wert um so mehr nähert, je weniger das Hydrid durch Begleitgase verunreinigt ist.

Tabelle 2 läßt den Prozentgehalt des Gases an Germaniumwasserstoff erkennen, wie er sich bei den 5 Analysen aus dem Gewicht des Germanium-Spiegels — oder des ausgesaugten Wasserstoffs — zu dem Gesamtvolumen des Gases berechnet. Wir haben hier die Analysen nach ihrem Reinheitsgrad geordnet. Die dritte Spalte der Tabelle gibt die Anzahl x der Atome Wasserstoff in einem zersetzten Hydrid-Molekül, wobei wir für die Berechnung von x folgende Formel zu Grunde legen: Es werden n Moleküle zersetzt, von denen jedes x Atome Wasserstoff enthalte; die Zunahme des Volumens durch die Zersetzung, in Molekülen ausgedrückt, sei gleich Z , die Abnahme infolge Wegschaffens des Wasserstoffs gleich A . Dann ist:

$$Z = \frac{x}{2} n - n, \quad A = \frac{x}{2} n, \quad \text{und} \quad x = \frac{2A}{A-Z}.$$

Tabelle 2.

Zahl der Wasserstoffatome in einem Molekül Germanium-wasserstoff.

Nummer der Analyse in Tabelle 1	Prozentgehalt	$x = \frac{2A}{A-Z}$
2	34	2,1
3	81	3,53
4	84	3,55
1	ca. 90	3,85
5	95	3,99

Aus obiger Tabelle geht hervor, daß die Zahl x sich dem Werte 4 um so mehr nähert, je reiner das Gas ist, und daß schon bei etwa 90% Gehalt das Ergebnis eindeutig darauf hinweist, daß jedes zersetzte Molekül 4 Atome Wasserstoff enthält. Eine Verdoppelung der Formel GeH_4 , wie sie beim BH_3 vorgenommen werden mußte, erscheint also völlig ausgeschlossen, und die Formel GeH_4 gibt demnach nicht nur das stöchiometrische Verhältnis, sondern auch die Molekülgröße des Germaniumwasserstoffs wieder.

Von Beobachtungen, die wir während des Arbeitens zu machen Gelegenheit hatten, sei erwähnt, daß die Aufarbeitung des Argyrodits und die Zurückgewinnung des Germaniums aus den für die Analysen verwendeten Lösungen nach den von Cl. Winkler angegebenen Verfahren mit nur geringen Änderungen leicht zu bewerkstelligen war¹⁾.

Bei der Farbe der Germanium-Spiegel beobachteten wir eine viel größere Mannigfaltigkeit, als sie Voegelen angibt, der sie als grün in der Aufsicht und rot in der Durchsicht bezeichnet. Sie zeigten sowohl in Glas- wie in Quarzröhren, solange sie sehr schwach waren, in auffälliger Weise die charakteristischen Farben dünner Blättchen und wurden mit zunehmender Stärke kupferfarben, braunrot bis grauschwarz, bei rascher Abscheidung einer größeren Menge (z. B. aus einem auftauenden Kondensat) oft auch metallisch glänzend. Im durchfallenden Lichte erschienen sie, solange sie noch transparent waren, aber nicht mehr Schillerfarben zeigten, rot. Wie schon an anderer Stelle kurz erwähnt, hängt die Art und Weise der Absetzung sehr von dem Zustand der Oberfläche der Marshschen Röhre und von der Beschaffenheit der Begleitgase ab¹⁾. Häufig bildeten sich an mehreren Stellen des Rohres Germanium-Ringe, die verschiedene Färbung zeigten; wir fanden gelegentlich sowohl einen

¹⁾ Näheres siehe in der Dissertation von E. Schmidt-Hebbel (Hamburg 1922).

²⁾ vergl. B. 55, 788 [1922] Anm. 2. — Der Einfluß der Begleitgase äußerte sich besonders auffallend darin, daß die Art der Spiegelbildung aus einer und derselben Fraktion in verschiedenen Glas- und Quarzröhren stets sehr ähnlich war (relative Stärke des vor und hinter der Flamme abgesetzten Ringes, Farbe usw.). Die Unfähigkeit, sich an der Glaswandung abzusetzen, ging bei einer Analyse so weit, daß das schwer flüchtige Germanium aus dem zur Zersetzung dienenden elektrischen Ofchen, dessen Temperatur wie stets nur etwa 450° betrug, hinausdestillierte, während es sich in allen anderen Fällen im Innern niederschlug.

schwarzen und einen roten Ring, getrennt durch einen durchsichtigen Streifen, als auch drei aneinander anschließende Ringe, einen schwarzen, roten und gelben. Die Identifizierung der Germanium-Spiegel kann — abgesehen davon, daß so starke Farben von keinem andern aus einem zersetzen gasförmigen Hydrid entstehenden Element gezeigt werden — in Zweifelsfällen dadurch erfolgen, daß sich das Metall beim Erhitzen im Sauerstoff-Strom in weißes GeO_2 verwandelt, welches sich durch nachfolgendes Erhitzen im Wasserstoff-Strom wieder zu kupferfarbenem Ge reduzieren läßt und dann in Natriumhypochlorit gelöst werden kann. Arsen, das noch größere Löslichkeit in Natriumhypochlorit zeigt, würde beim Erhitzen im Sauerstoff-Strom vollständig flüchtig sein.

Die Beständigkeit des Germaniumwasserstoffs ist außerordentlich groß. Da er sowohl durch 50-proz. Kalilauge, Phosphorperoxyd usw. nicht merklich zersetzt wird, als auch beträchtliche Temperaturen verträgt, ohne zu zerfallen — die Marshsche Röhre muß zur Sicherheit an mehr als einer Stelle erhitzt werden —, kann die Gewinnung von 100-proz. Germaniumwasserstoff nicht schwer fallen, wenn nur etwa 1 g Germanium zur Verfügung steht.

284. Fritz Paneth und Adolf Johannsen: Über Poloniumwasserstoff. II. Mitteilung¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 30. Juni 1922.)

1. Eignung von Poloniumwasserstoff zu quantitativen Untersuchungen.

Bekanntlich gehört das Polonium zu den wenigen radioaktiven Substanzen, die im chemischen Sinne ein neues Element repräsentieren; die Untersuchung seiner Eigenschaften als einfacher Stoff und in Verbindungen ist daher zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über das periodische System erwünscht. Da zu 1 g Radium nur $2 \cdot 10^{-4}$ g Polonium im Gleichgewicht sind, können wir kaum hoffen, es in Deutschland in wägbaren Mengen zu gewinnen²⁾; auch wäre ein Studium seiner chemischen Verbin-

¹⁾ Erste Mitteilung: B. 51, 1704, 1722 [1918].

²⁾ Aus einem Radiumsalz, in dem während 16 Jahren die Hauptmenge der Emanation zerfallen und kein chemischer Eingriff vorgenommen worden ist, ließe sich auf elektrochemischem Weg leicht ganz reines