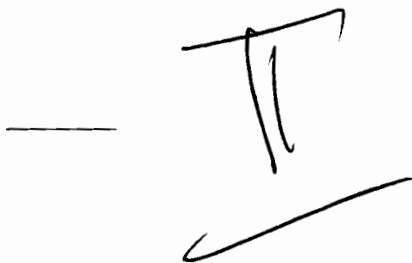


# Mittheilungen über das Germanium

VON

**Clemens Winkler.**



Separat-Abdruck aus dem

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge, Band 36.

1887.

# Mittheilungen über das Germanium;

von

Clemens Winkler.

## Zweite Abhandlung.

Seit der Veröffentlichung meines ersten Berichtes über das Germanium<sup>1)</sup> hat die Erforschung dieses neuen Elementes verhältnissmässig geringe Fortschritte gemacht, aber, was durch sie festgestellt wurde, ist von hohem wissenschaftlichen Werthe, denn es bestätigt in geradezu glänzender Weise die Richtigkeit der auf das periodische Gesetz gegründeten theoretischen Speculation. Deshalb möge, ungeachtet der Lückenhaftigkeit des Gebotenen, mit der weiteren Berichterstattung nicht gezögert werden.

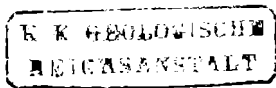
## Vorkommen des Germaniums.

Hemmend und erschwerend wirkte auf die Fortsetzung der Untersuchungsarbeiten über das Germanium namentlich der leidige Mangel an Material. Das Vorkommen von Argyrodit auf „Himmelsfürst Fundgrube“ bei Freiberg ist nur ein vorübergehendes gewesen, das Erz ist im Wesentlichen abgebaut und hat sich bis jetzt nicht wieder zeigen wollen. Nun hat zwar die Grubenverwaltung in dankenswerther Fürsorge die besten Argyroditstufen zurückgestellt, so dass tatsächlich noch ein ziemlicher Vorrath davon vorhanden ist, aber theils sind die Stücke mineralogisch werthvoll, theils besitzen sie einen unverhältnissmässig grossen Silberinhalt, weil sie im Wesentlichen aus Rothgiltig- und Glaserz bestehen und nur einen dünnen Ueberzug von Argyrodit tragen. Der Preis des Erzes ist deshalb ein hoher (0,18 M. pro Gramm), die Ausbeute an Germanium aber eine nur geringe.

Ueberhaupt giebt das Vorkommen des Argyrodits viel zu denken. Offenbar ein jüngeres Gebilde, tritt dieses Mineral

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 34, 177. (1886.)



als mehr oder minder dünne Incrustation auf und breitet sich deshalb zumeist über eine grosse Oberfläche aus. Man fragt sich unwillkürlich, unter welchen Bedingungen sich die Entstehung dieses merkwürdigen, ein bisher unbekannt gewesenes Element enthaltenden Gebildes vollzogen haben mag, zumal dasselbe ganz plötzlich und unvermittelt erschienen und jetzt schon wieder verschwunden ist. Vielleicht wird sich das Germanium, falls es gelingen sollte, eine scharfe Reaction auf dasselbe ausfindig zu machen, in allgemeinerer Verbreitung auf den Freiburger Erzgängen und anderwärts nachweisen lassen, bis jetzt ist das jedoch noch nicht möglich gewesen. So wurde u. A. im Hinblick auf die That- sache, dass seltenere, an sich oder in Gestalt von Verbindungen flüchtige Elemente sich in dem bei der Erzröstung entstehenden Flugstaub und in der aus Röstgasen dargestellten Schwefelsäure anzusammeln pflegen, das von der Reinigung der Kammersäure durch Schwefelwasserstoff her- rührende Schwefelarsen von Muldener Hütten bei Freiberg der Untersuchung auf Germanium unterworfen. Dasselbe schien mir deshalb besonders hierzu geeignet, weil es sich innerhalb einer sehr sauren Flüssigkeit, also unter Beding- ungen bildet, welche der Ausfällung des Germaniums be- sonders günstig sind. Aber obwohl 170 Grm. des getrock- neten Niederschlags in Arbeit genommen wurden, vermochte man doch nicht die geringste Menge Germanium daraus zu erhalten.

Auch die Erwartung, dass das Germanium gleich den meisten anderen vierwerthigen Elementen in Gemeinschaft mit Niob und Tantal vorkommen könnte, hat sich, wie aus der Untersuchung des Fergusonits durch Gerhard Krüss und L. F. Nilson<sup>1)</sup> hervorgeht, bis jetzt nicht bestätigt.

Ebenso liegt das Untersuchungsfeld noch nach der von Mendelejeff<sup>2)</sup> angedeuteten Richtung hin offen, derzufolge das „Ekasilicium“ möglicherweise in Titan, Zirkonium und

<sup>1)</sup> Gerhard Krüss u. L. F. Nilson, Oefvers. af k. Swenska Vetenskaps Akademiens Förhandlingar 1887, No. 5; Ber. 20, 1696 (1887).

<sup>2)</sup> Mendelejeff, Ann. Chem. Suppl. 8, 200 (1872) u. dies. Journ. [2] 34, 198 (1886).

Niob enthaltenden Mineralien vorkommt. Dass sein Auftreten zuerst in Gestalt einer Schwefelverbindung, eines Sulfosalzes, beobachtet werden würde, hätte man wohl am wenigsten erwartet.

### Gewinnung des Germaniums.

Wie in meinem letzten Berichte S. 186 erwähnt worden ist, hatte der Vorstand des Königlichen Oberhüttenamtes in Freiberg, Herr Oberbergrath Merbach, sich in entgegenkommendster Weise bereit erklärt, mit dem zur Hütte gelieferten Argyroditerz eine auf die Gewinnung des darin enthaltenen Germaniums gerichtete Vorarbeit vornehmen zu lassen. Es stand somit zu hoffen, dass es gelingen werde, das neue Element seiner Hauptmenge nach in einem Nebenprodukt anzusammeln und es so der weiteren Erforschung zugänglich zu machen. Gedachte Vorarbeit hat denn auch unter der bewährten Leitung des Hrn. Oberhüttenmeisters Bauer auf der Halsbrückener Hütte mit aller Sorglichkeit stattgefunden, aber leider ist das Ausbringen weit hinter der Erwartung zurückgeblieben, weil das Argyroditerz, trotz seines hohen Silbergehaltes und seines vielversprechenden Aussehens, in der Hauptsache offenbar aus anderen Silbermineralien bestanden und nur einen ganz dünnen Argyroditüberzug getragen hat.

Durch die Grubenverwaltung von „Himmelsfürst Fundgrube“ waren zur Halsbrückener Hütte geliefert worden:

1.	316 Kil. Argyroditerz mit 24,62 % Ag =	77,77 Kil. Ag
2.	669 „ „ „ 13,58 „ „ =	90,79 „ „
3.	1893 „ „ „ 9,10 „ „ =	172,24 „ „
4.	205 „ „ „ 22,50 „ „ =	46,12 „ „
	<hr/> 3083 Kil. Argyroditerz mit	<hr/> 286,92 Kil. Ag.

Von diesen vier Erzposten wurden nur Nr. 1 und Nr. 4, als die muthmasslich den meisten Argyrodit enthaltenden, in Arbeit genommen. Man mengte das feingepochte Erz mit seinem gleichen Gewichte Soda und ebensoviel Schwefel und trug das Gemenge allmählich in einen grossen, 10 Ctr. Silber fassenden Graphittiegel ein, welcher im Windofen

bereits zum mässigen Glühen erhitzt worden war. Anfänglich zeigte sich starkes Aufschäumen, so dass der Tiegel nur nach und nach vollgelegt werden konnte, was etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunde in Anspruch nahm; nach 2 bis  $2\frac{1}{2}$  Stunden war ruhiger Fluss eingetreten, die Schmelze befand sich im Rothglühen und konnte nun mit Hilfe eiserner Kellen in einen vorgewärmten eisernen Schlackentiegel geschöpft und in diesem bedeckt der Erkaltung überlassen werden. Die Ueberführung des im Erze enthaltenen Germaniums, Arsens und Antimons in lösliche Sulfosalze wurde durch diese einmalige Schmelzung vollkommen erreicht, wie man sich denn auch durch besondere Versuche davon überzeugte, dass weder ein höherer Soda-Schwefel-Zuschlag, noch eine Wiederholung der Schmelzung mit dem später erhaltenen Auslaugrückstand nothwendig sei.

Die Schmelze wurde hierauf der Auslaugung mit kaltem Wasser unterworfen. Nachdem man sie in grobe Stücke zerschlagen hatte, brachte man sie auf einen Rahmen mit Leinwandboden und senkte diesen soweit in einen ausgebleiten, mit Wasser gefüllten Holzkasten ein, dass derselbe mit seinem Inhalte eben unter den Wasserspiegel tauchte. So konnte sich die Sättigung der Flüssigkeit freiwillig, ohne dass Umrühren nothwendig wurde, vollziehen und während der silberreiche Auslaugrückstand auf dem Leinwandboden verblieb und hinterher noch mehrmals ausgewaschen werden konnte, erhielt man eine gelbe Schwefelnatriumlösung, die vorläufig auf gewöhnliche Säureballons abgezogen und wohlverschlossen aufbewahrt wurde. So lieferte z. B. die Erzpost Nr. 1 12 Ballons solcher Lauge, und ähnlich gestaltete sich das Ausbringen später.

Die Verarbeitung der Schwefelnatriumlauge auf ein germaniumhaltiges Sulfidgemenge erfolgte auf Grund von Vorversuchen durch Zusatz eines bedeutenden Ueberschusses von Schwefelsäure zu derselben. In je 5 Vol. Lauge liess man unter starkem Umrühren 1 Vol. Kammer Säure einfliessen, eine Arbeit, die von starker Schwefelwasserstoffentwicklung begleitet war, so dass für flotten Abzug in den Schornstein Sorge getragen werden musste. Der erhaltene gelbe Nieder-

schlag wurde in einem Filtrirkasten gesammelt und unter Anwendung einer Giesskanne mit kleinen Wassermengen vollständig ausgewaschen (Niederschlag I), da jedoch hierbei etwas Germanium in Lösung übergeführt wurde, so unterliess man später das Auswaschen des aus dem an Argyrodit ärmeren Erze erhaltenen Niederschlags und trocknete ihn, unbekümmert darum, dass ihm eine bedeutende Menge Glaubersalz und freie Schwefelsäure anhaftete (Niederschlag II). Sicherheitshalber waren sämtliche Filtrate und Waschwässer aufbewahrt worden; um das darin enthaltene Germanium nicht verloren gehen zu lassen, sättigte man die Flüssigkeit im Fällthurm der Schwefelsäurefabrik mit Schwefelwasserstoff und brachte den hierbei erhaltenen Niederschlag nach dem Abfiltriren ebenfalls direct zur Trocknung (Niederschlag III). Das zuletzt erhaltene, sehr saure Filtrat gab auch bei fortgesetzter Behandlung mit Schwefelwasserstoff keine weitere Fällung und, da sich darin überhaupt kein Germanium mehr nachweisen liess, so konnte dasselbe abgesetzt werden.

Wenn nun auch bei der im Vorstehenden beschriebenen Verarbeitung des Argyrodits ziemlich beträchtliche Mengen Sulfidniederschlag erhalten worden sind, so ist doch dessen Gehalt an Germanium ein so geringer, dass das Ausbringen leider als ein recht unbefriedigendes, weit hinter den anfänglichen Erwartungen zurückstehendes bezeichnet werden muss. Es enthielten nämlich die erwähnten drei Niederschläge:

	I.	II.	III.
GeS <sub>2</sub>	= 1,12 (0,59 Ge)	0,11 (0,06 Ge)	0,19 (0,10 Ge)
As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	= 26,49	13,15	15,63
Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	= 22,96	6,64	Spur
CuS	= 0,04	0,06	0,81
Ag <sub>2</sub> S	= Spur	Spur	—
PbS	= 0,30	0,42	4,12
FeS	= 5,92	—	0,09
S	= 31,58	10,35	34,16
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	= 1,81	18,56	6,09
FeSO <sub>4</sub>	= —	10,02	3,57
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	= —	16,40	17,01
SiO <sub>2</sub>	= 1,49	0,92	—
H <sub>2</sub> O	= 8,42	22,37	16,33
	<hr/> 100,13	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Hieraus berechnet sich, wenn man das Gewicht der Niederschläge in Rücksicht zieht, folgendes Ausbringen an Germanium:

Niederschlag I.	18 Kil.	mit	0,59%	Ge =	106,2	Grm.	Ge
„	II. 48	„	0,06	„	=	28,8	„
„	III. 21	„	0,10	„	=	21,0	„
		87 Kil. mit				156,0	Grm. Ge

Da ein wesentlicher Verlust an Germanium nicht stattgefunden haben kann, so ergibt sich aus Vorstehendem, dass der Gehalt des zur Verarbeitung gelangten Argyroditerzes nicht mehr als 0,03% Ge betragen hat. Der Argyrodit kann darin eben nur an einzelnen Stellen compacter aufgetreten sein, muss aber im Uebrigen einen hauchdünnen Ueberzug auf den anderen Silbermineralien und dem Schwefelkies gebildet haben, aus denen das Erz sich zusammensetzte. Diese Ausbreitung des Argyrodits über eine grosse Oberfläche liess das Erz viel reicher daran erscheinen, als es in Wirklichkeit war; eine vorherige Untersuchung desselben auf seinen Germaniumgehalt war aber nicht möglich, weil sie die hüttenmännische Zugutemachung auf Silber zu lange aufgehalten haben würde. Aus den in die Schwefelnatriumschmelze und dann in den Sulfidniederschlag übergegangenem Mengen Germanium, Arsen und Antimon, sowie aus dem Silberinhalt des Erzes lässt sich berechnen, dass letzteres bestanden haben muss aus ungefähr:

0,36 %	Argyrodit,
3,12	„ Antimonsilberblende,
6,07	„ Arsensilberblende,
19,24	„ Silberglanz,
71,21	„ Schwefelkies u. anderen Mineralien.

Wenn es nun auch bedauerlich erscheinen muss, dass der Gehalt der obengenannten Sulfid-Niederschläge an Germanium sich als ein so unerwartet niedriger erwiesen hat, so ist es doch andererseits von grossem Werthe, eine für die weitere Erforschung ausreichende Quantität des neuen Elementes geborgen und der Wissenschaft zugänglich gemacht zu sehen. Dem Königlichen Oberhüttenamte zu Freiberg gebührt für solche Fürsorge lebhafter Dank, dem an dieser Stelle Ausdruck zu geben, mir gestattet sein möge.

Jedenfalls werden, um ein einheitliches Produkt zu erzielen, jene drei Posten Sulfid-Niederschlag nach nochmaligem oberflächlichem Auswaschen vereinigt werden. Durch das Königliche Hüttenlaboratorium in Freiberg, an welches man sich im Bedarfsfalle wenden wolle, soll sodann ihre Abgabe an Interessenten zu einem die Darstellungskosten annähernd deckendem Preise erfolgen.

### Verarbeitung des Sulfid-Niederschlages von Halsbrücke.

Der Niederschlag wird, um ihn gleichmässig zu benetzen und die darin enthaltenen harten Partikeln möglichst zu zerkleinern, mit wenig Wasser zu einem homogenen Brei zerrieben, dieser nach weiterer Wasserzugabe zum Sieden erhitzt, und nun solange Kalilauge zugefügt, bis die vorhandenen löslichen Sulfide in Lösung übergegangen sind. Man erhält eine dunkelgelbe, an der Luft Schwefel abscheidende Flüssigkeit, die man durch freiwillige Klärung von dem verbliebenen, die Sulfide der Schwermetalle enthaltenden Niederschlage trennt, worauf man letzteren durch Decantation auswäscht.

Die gelbe, alkalische Flüssigkeit versetzt man sodann mit soviel verdünnter Schwefelsäure, dass die gelösten Sulfide beinahe, aber nicht ganz, zur Abscheidung gelangen, derart, dass eine abfiltrirte Probe bei weiterem Säurezusatz eben noch eine ganz schwache Fällung von gelbem Schwefelarsen liefert. Ist dieser Punkt erreicht, so erhitzt man zum Kochen und filtrirt den reichlichen gelben Niederschlag ab. Derselbe enthält alles Antimon, fast alles Arsen, viel freien Schwefel, aber kein Germanium. Zur Sicherheit kann man ihn nochmals der gleichen Behandlung unterwerfen, oder ihn doch aufbewahren.

Das Filtrat wird sodann mit Schwefelsäure mässig angesäuert, wobei Schwefelarsen ausfällt. Man filtrirt dasselbe, wenn es sich abgesetzt hat, ab und giebt es, da es etwas Germanium enthalten kann, einer späteren Verarbeitung zu.

In der Lösung ist jetzt neben ziemlich viel schwefelsaurem Kalium nur noch Germanium enthalten. Man ver-



setzt dieselbe mit sehr viel Schwefelsäure, mehr, als zur Ueberführung des neutralen Kaliumsulfates in saures nöthig ist, und verdampft auf dem Sandbade, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Das ist nöthig, um die niederen Säuren des Schwefels zu zerstören, welche die Ausfällung des Germaniums durch Schwefelwasserstoff verhindern würden; es wird aber auch dabei vorausgesetzt, dass die angewendeten Reagentien sämmtlich frei von Chlor seien, weil man anderenfalls Verluste durch Verflüchtigung von Germaniumchlorid erleiden würde. Die abgedampfte saure Masse behandelt man mit einer zu ihrer Lösung ausreichenden Menge heissen Wassers und sättigt sodann die wieder erkaltete, meist von Germaniumoxyd getrübe Flüssigkeit, ohne sie vorher zu filtriren, mit Schwefelwasserstoff. Den erhaltenen Niederschlag filtrirt man ab, wäscht ihn mit verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure auf 9 Vol. Wasser) aus, spült ihn vom Filter in einen geräumigen Porzellantiegel, dampft zur Trockne, raucht die vorhandene Schwefelsäure ab und erhitzt den Rückstand an der Luft zum Glühen. Zuletzt befeuchtet man denselben mit concentrirter Salpetersäure, dampft wieder ab und glüht aufs Neue.

Das so erhaltene, noch unreine Germaniumoxyd übergiesst man in einem Platingefäss mit mässig starker Fluorwasserstoffsäure, filtrirt, wenn nöthig, die erhaltene Lösung und versetzt sie im concentrirten Zustande mit Fluorkalium. So erhält man eine reichliche Fällung von Kaliumgermaniumfluorid, während die vorhandenen Verunreinigungen in Lösung bleiben. Der feinkrystallinische, durchscheinende Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, mehrmals mit kleinen Wassermengen gedeckt und zuletzt mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Er pflegt vollkommen rein zu sein, kann aber auch noch dem Umkrystallisiren unterworfen werden.

Da das Kaliumgermaniumfluorid nicht ganz unlöslich ist, so geht ein kleiner Theil desselben ins Filtrat über. Um ihn nicht zu verlieren, versetzt man dieses mit etwa  $\frac{1}{10}$  seines Volumens Schwefelsäure und sättigt es mit

Schwefelwasserstoff. Der erhaltene, meist arsenhaltige Niederschlag wird einer späteren Verarbeitung zugegeben.

Es bleibt natürlich nicht ausgeschlossen, den so geringhaltigen Sulfidniederschlag von Halsbrücke vor der hier beschriebenen Verarbeitung einer Anreicherung zu unterwerfen. Diese erfolgt am besten auf dem Wege der Abröstung, wobei unter eintretender Schmelzung oder doch Erweichung der freie Schwefel und der grösste Theil des Schwefelarsens herausbrennt. Auf solche Weise liess sich das Gewicht des Niederschlags I um 85% vermindern, so dass der Gehalt an Germanium von 0,59% auf fast 4% stieg. Die Abröstung wurde bei anfänglich möglichst niedriger, später gesteigerter Temperatur in einem schief liegenden hessischen Tiegel vorgenommen, und der schwach an die Tiegelwandung angefrittete Rückstand sodann im nämlichen Tiegel mit einem Gemenge von gleichen Theilen Soda und Schwefel bei Rothglühhitze geschmolzen. Die beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser erhaltene Schwefelnatriumlösung wurde dann genau so behandelt, wie die durch directes Auflösen des ursprünglichen Sulfidniederschlags in Kalilauge erhaltene Flüssigkeit. Ein Verlust an Germanium scheint bei der Abröstung nicht einzutreten.

### Verarbeitung von Argyrodit.

Die Schwerlöslichkeit des Kaliumgermaniumfluorids kann man auch sehr zweckmässig bei der Verarbeitung des Argyrodits verwerthen. Der in solchem Falle einzuschlagende Weg ist folgender:

Eine Gemenge von 5 Thln. feingepulvertem Argyrodit, 6 Thln. Kalisalpeter und 3 Thln. kohlensaurem Kalium vertheilt man in kleine Papierpatronen und wirft diese, die jedesmalige schwache Verpuffung abwartend, eine nach der anderen in einen in Rothgluth befindlichen, geräumigen hessischen Tiegel. Zuletzt erhitzt man einige Zeit zum hellen Rothglühen und giesst dann die völlig flüssige Masse in ein angewärmtes eisernes Gefäss aus. Nach dem Erkalten zeigen sich zwei Schichten, von denen die eine aus

regulinischem Silber, die andere aus der alkalischen Salzmelze besteht. Letztere enthält alles Germanium. Sie wird zerstoßen und mit Wasser ausgekocht, wobei Eisenoxyd zurückbleibt, welches man abfiltrirt. Zu dem klaren Filtrat setzt man 7 Theile concentrirte Schwefelsäure und dampft ab, bis man der völligen Austreibung der Salpetersäure sicher ist. Die erhaltene saure Salzmasse löst man in kaltem Wasser und überlässt die Flüssigkeit der Abklärung. Der grösste Theil des Germaniums setzt sich dabei als weisses, dichtes Oxyd ab. Nach erfolgter Filtration fällt man mit Schwefelwasserstoff, wobei man einen im Wesentlichen aus Arsen- und Germaniumsulfid bestehenden Niederschlag erhält, den man abröstet und durch Behandlung mit Salpetersäure in unreines Oxyd überführt, welches man nach dem Glühen dem ersterhaltenen beigiebt. Dieses Oxyd löst man in Fluorwasserstoffsäure, filtrirt, wenn nöthig, und versetzt das concentrirte Filtrat mit Fluorkalium, worauf das erhaltene Kaliumgermaniumfluorid in der oben beschriebenen Weise ausgewaschen wird.

#### Ueberführung des Kaliumgermaniumfluorids in Germanium.

Das Kaliumgermaniumfluorid lässt sich zwar durch Erhitzen mit Schwefelsäure unter schliesslicher Abscheidung von Germaniumoxyd zersetzen, aber diese Art der Zerlegung ist, wenn es sich nicht gerade um das Arbeiten in ganz kleinem Maassstabe handelt, auf das Dringendste zu widerrathen, da man dabei sehr erhebliche Verluste durch Verflüchtigung von Germaniumfluorid erleiden kann. Die Reduction des Salzes durch Wasserstoff ist des entweichenden Fluorwasserstoffs halber unbequem, diejenige mit Natrium führt ebenfalls zu Verlusten und liefert das Germanium in Pulverform, in welcher es sich schwierig von dem schwerlöslichen Fluornatrium trennen lässt. Ungleich besser gelangt man zum Ziele, wenn man das Doppelfluorid durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium und Schwefel oder durch längere Digestion mit Schwefelammonium in lösliches

Sulfosalz überführt, dessen Lösung mit einem bedeutenden Ueberschuss an Schwefelsäure versetzt und sodann die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff sättigt. Der so erhaltene weisse Niederschlag von Germaniumsulfid wird mit verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Schwefelsäure (1 Vol.  $H_2SO_4$  : 9 Vol.  $H_2O$ ) ausgewaschen, wobei man ihn zweckmässig nach jedesmaligem Abtropfen vom Filter spült, ihn mit einer neuen Quantität der Waschflüssigkeit gehörig durchrührt und dann auf das Filter zurückbringt. Ist das Auswaschen beendet, so führt man den Niederschlag mit Hilfe der Spritzflasche in eine Porzellanschale über und bringt die breiige Masse auf dem Sandbade zur Trockne, zuletzt bis zum Wegrauchen der Schwefelsäure erhitzend. So erhält man ein Gemenge von Germaniumoxyd und Germaniumsulfid, welches man im Porzellantiegel nach Möglichkeit abröstet und sodann längere Zeit mit Salpetersäure erwärmt, worauf man den Säureüberschuss durch Abdampfen entfernt. Das erhaltene Oxyd wird geglüht, hierauf zur Beseitigung der darin enthaltenen Schwefelsäure mit concentrirtem Ammoniak digerirt und das Glühen nach vorhergegangenem Trocknen wiederholt.

Kleine Mengen des so erhaltenen Oxyds kann man durch Erhitzung im Wasserstoffstrom in Germanium überführen, grössere reducirt man zweckmässiger mit Kohle. In letzterem Falle mengt man das Oxyd innig mit 15—20% Stärkemehl, erhitzt das Gemenge in einer Porzellanreibschale auf dem Wasserbade und befeuchtet es unter Drücken und Kneten mit wenig siedendem Wasser, bis ein plastischer Teig entstanden ist, der sich zwischen den Fingern eben zu kleinen Kugeln formen lässt. Diese trocknet man in ganz gelinder Wärme, schichtet sie in einem Tiegel mit Holzkohlenpulver und setzt sie etwa eine Stunde lang voller Rothglühhitze aus. Nach dem Erkalten findet man eine jede dieser Kugeln in einen mehr oder minder deutlich geflossenen Regulus von Germanium umgewandelt. Man entfernt hierauf die anhaftende Kohle durch Abspülen mit Wasser, bringt das Germanium in einen Porzellantiegel, überschichtet es mit gepulvertem Boraxglas und erhitzt im Gasofen zum Schmelzen. So erhält man einen einzigen, äusserst spröden

Regulus, der auch bei sehr vorsichtigem Zerschlagen des Tiegels zu zerklüften pflegt. Seine Aussenseite ist meist krystallinisch und aus der Mitte seiner Oberfläche erhebt sich eine aus Octaëdern gebildete Auftreibung. Das Boraxglas enthält zuweilen nicht unbedeutliche Mengen Germaniumoxydul und kann entweder verarbeitet oder für spätere Schmelzungen aufbewahrt werden.

### Verbindungen des Germaniums.

Die Untersuchungen, über welche im Nachstehenden Bericht erstattet werden soll, erstreckten sich namentlich auf die Verbindungen des Germaniums mit einwerthigen Körpern, wie den Halogenen, den Alkoholradicalen und dem Wasserstoff. Dieselben sind noch lückenhaft, bieten aber doch zahlreiche Anhaltspunkte für die weitere Forschung dar und verbreiten vor Allem volles Licht über den chemischen Charakter des Germaniums.

#### Verbindungen des Germaniums mit dem Chlor.

Germaniumchlorür,  $\text{GeCl}_2$ . Diese Verbindung hat bis jetzt im reinen Zustande noch nicht dargestellt werden können. Wahrscheinlich wird sie durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf erhitztes Germaniumsulfür erhalten, was jedoch noch des bestimmten Nachweises bedarf. Hier möge nur berichtigend und ergänzend nachgetragen werden, dass das beim Erhitzen von Germanium im Chlorwasserstoffstrom entstehende Produkt, der früher bereits geäußerten Vermuthung entsprechend<sup>1)</sup>, nicht das Dichlorid, sondern das Germaniumchloroform ist.

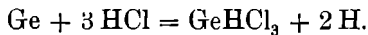
Germaniumchlorid,  $\text{GeCl}_4$ , wird nicht allein nach den früher bereits beschriebenen Methoden<sup>2)</sup>, sondern auch durch gelindes Erhitzen eines Gemenges von Germaniumsulfid und Quecksilberchlorid erhalten, wobei Zinnober im Rückstande bleibt. Die Flüssigkeit, deren Eigenschaften

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 34, 222. (1886.)

<sup>2)</sup> Das. S. 223.

schon beschrieben worden sind, widersteht hohen Kältegraden und lässt sich in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether, also bei etwa  $-100^{\circ}$ , noch nicht zum Erstarren bringen.

Germaniumchloroform,  $\text{GeHCl}_3$ . Als gepulvertes, in einem Porzellanschiffchen befindliches Germanium in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas gelinde erhitzt wurde, begann es darin zu erglühen, und zwar dauerte die Glüherscheinung auch nach Entfernung der Lampe noch eine Zeit lang fort. Man musste dann auf's Neue erhitzen, doch genügte eine ganz geringe Erwärmung, um die Verbrennung im Gange zu erhalten. Immerhin vollzog sich dieselbe, von vorn nach hinten vorwärts schreitend, ziemlich langsam, so dass sie bei Anwendung von 3 Grm. Germanium  $1-1\frac{1}{2}$  Stunde Zeit beanspruchte. Das entweichende Wasserstoffgas konnte über Kalilauge aufgefangen und deutlich als solches erkannt werden; die Reaction verlief somit nach dem Vorgange:

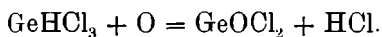


Der mit überschüssigem Chlorwasserstoff gemengte Dampf des Germaniumchloroforms liess sich nur schwierig zur vollkommenen Condensation bringen. Man leitete ihn durch zwei viel Oberfläche darbietende, mit Eis und Kochsalz gekühlte Vorlagen, aber trotzdem ging noch eine beträchtliche Menge des Produkts in die den Schluss des Apparates bildende, mit Wasser gefüllte Waschflasche über.

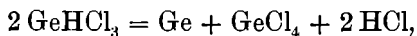
Man erhielt zwei Flüssigkeiten von verschiedener Beschaffenheit und verschiedenem Verhalten. Die eine war dünn, leicht zusammenfliessend, leichtflüchtig; die andere floss träger, scheinbar ölig, haftete lange am Glase und schien bedeutend höheren Siedepunkt und grösseres Lichtbrechungsvermögen zu besitzen, als die erste. Die dünnere Flüssigkeit war das Germaniumchloroform, sie waltete ihrer Menge nach beträchtlich vor und war durch die zweite, ein Oxychlorid, milchig getrübt. Bei längerem Stehen trat jedoch eine Sonderung ein; es erfolgte die Abscheidung von Oeltröpfchen, die sich zuerst auf die Oberfläche begaben,

aber, wenn sie sich dort vereinigt hatten, in Gestalt grösserer Tropfen zu Boden sanken, woraus sich schliessen lässt, dass das specifische Gewicht beider Verbindungen nahezu das gleiche sein muss. Es wurde versucht, diese Flüssigkeiten durch Destillation zu trennen, aber trotz seiner offenbar geringeren Flüchtigkeit ging bei 110° ein Theil des Oxychlorids mit dem Germaniumchloroform über, dieses auf's Neue milchig trübend. Zuletzt blieb ein rothgefärbter, im Wesentlichen aus Oxydul bestehender Destillationsrückstand, der bei fortgesetztem Erhitzen unter stetem Steigen des Thermometers nahezu schwarz wurde, während vorwiegend öliges Oxychlorid überdestillirte.

Man suchte nun das Germaniumchloroform durch freiwillige Klärung in einer engen Hahnröhre von dem beigemenkten Oxychlorid zu befreien. Das gelang auch vollkommen; die Oeltröpfchen stiegen im Verlauf von mehreren Tagen an die Oberfläche, und das darunter befindliche Germaniumchloroform konnte nun durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes zum Abfluss gebracht werden. Aber sowie es mit der äusseren Luft in Berührung kam, trat wieder milchige Trübung ein, ein Beweis dafür, dass die Flüssigkeit in hohem Grade oxydabel ist und sich mit dem Sauerstoff der Luft umsetzt, wahrscheinlich nach der Gleichung:



Schliesslich gelang ihre Isolirung noch dadurch, dass man nach erfolgter Abklärung die lange capillare Spitze einer mit Kohlensäure gefüllten, vorher erwärmten Glaskugel vorsichtig in die Hahnröhre einsenkte und nach erfolgter Aufsaugung die Capillare abschmolz. Die erhitzte Stelle nahm dabei dunkle Färbung an; die Verbindung scheint eben in hohem Grade veränderlich und zersetzbar zu sein und zwar vollzieht sich in höherer Temperatur die Zersetzung wahrscheinlich analog derjenigen des Siliciumchloroforms nach der Gleichung:



so dass also die Schwärzung durch ausgeschiedenes Germanium verursacht wird. Im Uebrigen sind die Eigenschaften

dieser Verbindung, soweit sie bis jetzt ermittelt werden konnten, bereits beschrieben worden.<sup>1)</sup>

Trotz der Schwierigkeit seiner Darstellung war das Präparat sehr rein ausgefallen, wie seine Untersuchung zeigte. Es erstreckte sich diese nur auf die Bestimmung des Chlorgehaltes durch Titriren. Man zertrümmerte ein mit der Verbindung gefülltes Glaskügelchen unter einer Lösung von kohlensaurem Natrium, wobei gelbrothes Oxydul zur Ausscheidung gelangte, säuerte mit Salpetersäure an, fügte titrirte Silberlösung in gemessenem Ueberschuss zu und erhielt dabei einen sich unter Ausscheidung von Silber rasch schwärzenden Chlorsilberniederschlag. Nach dem vollständigen Absetzen desselben goss man die Flüssigkeit ab, brachte das Chlorsilber durch Ammoniak in Lösung, wusch das verbleibende Silber aus, löste es in Salpetersäure und vereinigte diese Lösung, sowie die ammoniakalische des Chlorsilbers, mit der zuerst erhaltenen salpetersauren Flüssigkeit, worauf sich rein weisses Chlorsilber abschied. Der in Lösung verbliebene Silberüberschuss wurde mit Schwefelcyanammonium zurücktitirt.

Es ergab sich, dass 0,2416 Grm. Germaniumchloroform 40,50 Cem.  $\frac{1}{10}$   $\text{AgNO}_3$  verbraucht hatten, was auf einen Gehalt von 59,29% Chlor führt.

	Berechnet:	Gefunden:
Ge = 72,32	40,31	—
H = 1,00	0,56	—
3Cl = 106,11	59,13	59,29
<u>179,43</u>	<u>100,00</u>	

Aus der Formel  $\text{GeHCl}_3$  berechnet sich die Dampfdichte der Verbindung zu 6,21, während diejenige des Germaniumchlorürs,  $\text{GeCl}_2$ , nur 4,95 sein würde. Herr Victor Meyer<sup>2)</sup> in Göttingen hatte die besondere Gefälligkeit, in Gemeinschaft mit Herrn Justus Mensching die Dampfdichte des Germaniumchloroforms in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff experimentell festzustellen. Das Ergebniss dieser Bestimmung, welche bei 178° vorgenommen wurde,

<sup>1)</sup> Dies Journ. [2] 34, 222. (1886.)

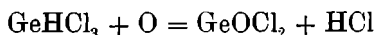
<sup>2)</sup> Victor Meyer, Brief, Göttingen, 30. Juli 1887.



weicht von der berechneten Dampfdichte erheblich ab, vielleicht weil die Verbindung dabei eine theilweise Zersetzung erlitt, wie ein auf der Wandung des Glaskügelchens aufsitzen der rother Beschlag verrieth. Die beobachteten Daten waren folgende:

Substanz . . . . .	0,5304 Grm.
Volumen . . . . .	83 Ccm.
Temperatur . . . . .	23°
Barometerstand . . . . .	754 Mm.
Dampfdichte . . . . .	5,55

Germaniumoxychlorid,  $\text{GeOCl}_2$  (?). Wie oben mitgetheilt worden ist, trübt sich das Germaniumchloroform in Berührung mit der Luft unter Abscheidung feiner, allmählich zusammenfliessender Tröpfchen, die nichts Anderes als ein Oxychlorid sein können und deren Bildung wahrscheinlich nach dem Vorgange



erfolgt. Leitet man durch Germaniumchloroform einen durch eine feine Capillare austretenden Luft- oder Sauerstoffstrom, so tritt Erhitzung ein, während gleichzeitig reichlich Salzsäuregas entweicht und eine bedeutende Menge der Verbindung dampfförmig mit sich fortführt. Dabei beobachtet man eine stetig zunehmende Trübung der Flüssigkeit, die gebildeten Oeltröpfchen vereinigen sich nach und nach zu grösseren, die erst auf der Oberfläche schwimmen, sich aber später zu Boden senken. Die Reindarstellung der Verbindung und die Feststellung ihrer Eigenschaften hat sich bis jetzt noch nicht ermöglichen lassen und ein Versuch, welchen die Herren Victor Meyer und Justus Mensching zum Zwecke ihrer Dampfdichtbestimmung zu unternehmen die Güte hatten, ist leider durch Springen des Apparates vereitelt worden. Es erscheint das Germaniumoxychlorid als eine farblose, nicht rauchende Flüssigkeit, welche weit über 100° siedet, sich nicht mit dem Germaniumchloroform mischt und grössere Consistenz als dieses besitzt. Auf Glasflächen breitet es sich, ölige Streifen bildend, unter starker Adhäsion aus, bei der Destillation scheint es keine Zersetzung zu erleiden.

## Verbindungen des Germaniums mit dem Brom.

Germaniumbromid,  $\text{GeBr}_4$ , ist bis jetzt nur in kleiner Menge dargestellt worden. Germanium entzündet sich beim gelinden Erhitzen im Bromdampf und verbrennt mit fahlem, gelblichen Lichte zu einer leicht verdichtbaren, von überschüssigem Brom gelb gefärbten Flüssigkeit, der man durch Umdestilliren mit Quecksilber das freie Brom entziehen kann. Durch Erhitzen eines Gemenges von pulverförmigem Germanium mit Quecksilberbromid erhält man die Flüssigkeit ohne Weiteres im farblosen Zustande; sie bildet ein leichtbewegliches, stark rauchendes Liquidum, welches bei  $0^\circ$  oder wenig darunter zur weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Beim Eingiessen derselben in Wasser erfolgt unter Erhitzung Ausscheidung von weissem Oxyd. Die Bestimmung des Siedepunktes und des specifischen Gewichts war der Unzulänglichkeit des Materials halber bis jetzt nicht möglich.

## Verbindungen des Germaniums mit dem Fluor.

Im Hinblick auf die Lehre von der Periodicität der Elemente war es von grosser Wichtigkeit, die Verbindungen des Germaniums mit dem Fluor kennen zu lernen. Mussten doch deren Eigenschaften in weitgehendem Grade ausschlaggebend für die dem neuen Elemente zukommende Stellung sein und namentlich über die Beziehungen desselben zum Silicium und Zinn, wie andererseits zum Titan und Zirkonium entscheiden.

Germaniumfluorür,  $\text{GeF}_2$ . Diese Verbindung ist noch nicht rein dargestellt worden, doch sind Anzeichen für ihre Existenz vorhanden. Erhitzt man nämlich Kaliumgermaniumfluorid gelinde im Wasserstoffstrom, so bildet sich eine dunkelfarbige Masse, die bei der Behandlung mit Wasser unter Rücklassung von reducirtem pulverförmigem Germanium eine Lösung giebt, aus welcher Schwefelwasserstoff braunrothes Sulfür niederschlägt. Es scheint also die Reduction unter Umständen nur bis zur Bildung einer niederen Verbindungsstufe vorzuschreiten. Germanium wird

auch im feingepulverten Zustande und im Contact mit Platin nicht von Fluorwasserstoffsäure angegriffen.

Germaniumfluorid,  $\text{GeF}_4$ . Uebergiesst man Germaniumoxyd mit rauchender Fluorwasserstoffsäure von 40% Gehalt, so tritt eine so heftige Reaction ein, dass die Masse verstäubt und umhergeworfen wird. Auch minder concentrirte Säure von 20% Gehalt wirkt noch sehr kräftig und löst das Oxyd im Augenblicke unter Zischen und Erhitzung auf. Will man die Lösung in etwas grösserem Massstabe vornehmen, so ist es, wenn man nicht Verluste erleiden soll, nöthig, das Oxyd mit etwas Wasser zum Brei anzurühren und dann erst die Fluorwasserstoffsäure zuzusetzen.

Eine derartige, unter Anwendung von überschüssigem Oxyd bereitete, also von Fluorwasserstoff freie Lösung liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure eine klare, dickliche Flüssigkeit, welche mit grosser Begierde Wasser anzieht, bei mehrtägigem Verweilen im Exsiccator aber zu erstarren beginnt und sich nach und nach vollkommen in eine weisse, durchscheinende, aus undeutlich ausgebildeten, warzigen Krystallen bestehende Masse verwandelt. Dieses Verhalten ist demjenigen des Titanfluorids ähnlich, nur mit dem Unterschiede, dass dieses, wie auch das Zirkoniumfluorid, beim Auflösen in Wasser unlösliches Oxyfluorid abscheidet, während die Germaniumverbindung eine klare Lösung giebt. Jene Krystalle sind im hohen Grade zerfliesslich, bilden sich aber unter dem Exsiccator immer wieder. In Glasgefässen kann man sie nicht aufbewahren, weil sie dieselben angreifen. Aus der Menge des angewendeten Germaniumoxyds und dem Gewichte des erhaltenen krystallisirten Fluorids ergab sich, dass die Verbindung Krystallwasser enthält und, entsprechend dem Zirkoniumfluorid, nach der Formel  $\text{GeF}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt ist. Die Zusammensetzung ist eine constante und sie kommt auch schon dem erwähnten Syrup vor Eintritt der Krystallisation zu. Sie würde entsprechen:

	Berechnet:	Gefunden:	
$\text{GeF}_4$ = 148,72	73,40	74,61	74,08
$3\text{H}_2\text{O}$ = 53,88	26,60	25,39	25,92
	<hr/> 202,60	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Beim gelindesten Erwärmen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser; versucht man, es durch fortgesetztes Erhitzen auf dem Wasserbade zu entwässern, so bedeckt es sich, so wie das Zirkoniumfluorid, mit einer weissen Oxydhaut, während Fluorwasserstoff entweicht. Steigert man die Erhitzung auf dem Sandbade, so nimmt die Oxydbildung stetig zu, und das Salz löst sich nun nicht mehr klar in Wasser auf; ist die Siedetemperatur der Schwefelsäure erreicht, so beobachtet man, dass die Oxydecke von deutlich sichtbaren, weisslichen Dämpfen durchbrochen wird, die aus Fluorwasserstoff, aber auch aus Germaniumfluorid bestehen, und treibt man die Erhitzung schliesslich bis zum Glühen, so bleibt nur noch Germaniumoxyd zurück, dessen Menge jedoch nur etwa halb soviel beträgt, als man zur Darstellung des Fluorids verwendet hatte. Aus diesen Beobachtungen geht unleugbar hervor, dass das Germaniumfluorid flüchtig ist.

Mendelejeff<sup>1)</sup> spricht in seiner Schilderung des Eka-siliciums die Erwartung aus, dass Fluor-Ekasilicium in Uebereinstimmung mit den analogen Verbindungen des Titans, Zirkoniums und Zinns nicht gasförmig sein werde, ohne damit seine Verdampfbarkeit in Abrede zu stellen. Gerhard Krüss und L. F. Nilson<sup>2)</sup> erhielten beim Abdampfen einer mit Schwefelsäure versetzten Auflösung von Germaniumoxyd in Fluorwasserstoffsäure die angewendete Oxydmenge verlustlos wieder und ziehen daraus den Schluss, dass hierbei kein Fluorid entweiche. Da ihre Versuche jedoch nur mit geringen Mengen vorgenommen wurden, so waren die Verhältnisse der Bildung von Oxyd vielleicht besonders günstig; in Wirklichkeit vermag unter geeigneten Umständen die Verflüchtigung von Germaniumfluorid wenigstens theilweise einzutreten, namentlich wenn kein Wasser zugegen ist, oder dessen Wirkung durch stark hygroskopische Substanzen abgeschwächt wird. Dies ergibt sich zweifellos aus folgenden Versuchen:

---

<sup>1)</sup> Mendelejeff, Ann. Chem. Suppl. 8, 200. (1872); dies. Journ. [2] 34, 197. (1886.)

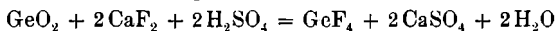
<sup>2)</sup> Gerhard Krüss u. L. F. Nilson, Ber. 20, 1698. (1887.)

1. Krystallisirtes, wasserhaltiges Germaniumfluorid,  $\text{GeF}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , wurde in ein Platinschiffchen gebracht, dieses in ein Platinrohr mit rechtwinkliger Abbiegung eingeschoben und unter Durchleiten eines sehr langsamen, die Zersetzungsprodukte abführenden Stromes von Kohlensäure bei allmählich gesteigerter Temperatur zuletzt bis zum Rothglühen erhitzt. Als Vorlage diente eine kleine, mit wenig Wasser gefüllte Platinschale, und zwar liess man das Rohr unmittelbar über dem Wasserspiegel ausmünden. Anfänglich trat schwach rauchendes Fluorwasserstoffgas, später ein nebeliger Dampf auf, der indessen vom Wasser schwierig verschluckt wurde. Auch als man die Rohrmündung in das Wasser eintauchen liess, war die Absorption eine mangelhafte, und jede Gasblase verursachte die Bildung eines Dampf-wölkchens. Im Wasser fand sich nur wenig Germanium gelöst, die Verflüchtigung war also eine geringe gewesen; das angewendete Fluorid erwies sich nach der Erhitzung als vollständig in reines fluorfreies Germaniumoxyd übergegangen.

2. Germaniumoxyd und Flussspath, beide von ausgezeichneter Reinheit, wurden im feingepulverten und frischgeglühten Zustande innig gemengt, das Gemenge in einem Platintiegel mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure übergossen und sehr langsam erst bis zum Verdampfen der Schwefelsäure, zuletzt bis zum Glühen erhitzt. Auf 0,1417 Grm. Germaniumoxyd wendete man 0,2649 Grm. (statt theoretisch 0,2117 Grm.) Flussspath, also einen kleinen Ueberschuss, an und hätte nun, vorausgesetzt, dass kein Germanium sich verflüchtigte, 0,6034 Grm. eines Gemenges von 0,1417 Grm.  $\text{GeO}_2$  und 0,4617 Grm.  $\text{CaSO}_4$  erhalten müssen. Statt dessen wog der Rückstand nach dem Glühen 0,4685 Grm., so dass also nur noch 0,0068 Grm., das sind 4,79% des angewendeten Germaniumoxyds darin enthalten waren, während die Hauptmenge sich als Fluorid verflüchtigt haben musste.

3. Derselbe Versuch wurde, um die Entstehung freien Fluorwasserstoffs zu verhindern, unter Anwendung von überschüssigem Germaniumoxyd in einem kleinen Destillirapparate aus Platin vorgenommen, wodurch es möglich wurde, das

entstehende flüchtige Produkt auf seine Beschaffenheit zu prüfen. Der Gleichung:



entsprechend, würde man auf die angewendeten 0,8100 Grm. Germaniumoxyd 1,2099 Grm. Flussspath nöthig gehabt haben; statt dessen brachte man nur 0,9508 Grm. in Anwendung und erhitzte das Gemenge mit 5 Ccm. concentrirter Schwefelsäure, also einem zur Wasserbindung sicher ausreichenden Ueberschusse. Schon beim gelinden Erhitzen entwichen saure Dämpfe von heftig stechendem Geruch, die beim Austritt an die Luft einen weissen Qualm bildeten. Man leitete diese Dämpfe unter Wasser, welches sich in einem zur Hälfte damit gefüllten Platintiegel befand; sie wurden davon lebhaft aufgenommen, doch erfüllte sich der Tiegel über dem Wasserspiegel dabei mit jenem dicken, weissen, wogenden Qualm und beim Zerplatzen der einzelnen Gasblasen lösten sich daraus oft schöne Wirbelringe los. Der Rückstand enthielt noch viel Germaniumoxyd, wie das, da ein Ueberschuss desselben zur Anwendung gekommen war, ja auch nicht anders sein konnte. Die Eigenschaften des aus der Einwirkung des Germaniumfluorids auf das Wasser hervorgegangenen Wasserstoffgermaniumfluorids sollen weiter unten Besprechung finden.

4. Erhitzt man Kaliumgermaniumfluorid mit verdünnter Schwefelsäure bis zum vollkommenen Verjagen des Ueberschusses der letzteren, so entweicht ebenfalls Germaniumfluorid in nicht unbeträchtlicher Menge, während ein anderer Theil des Germaniums als Oxyd, mit schwefelsaurem Kalium gemengt, im Rückstande bleibt. So wurden u. A. 0,5460 Grm. reinstes, wiederholt umkrystallisirtes Fluordoppelsalz mit verdünnter Schwefelsäure gelinde erwärmt, der Säureüberschuss sodann abgeraucht, der Rückstand schliesslich erst für sich, dann nach dem Durchfeuchten mit Ammoniak und darauf folgendem Trocknen zum Rothglühen erhitzt. Wenn hierbei kein Germaniumfluorid entwichen wäre, so hätte die angewendete Salzmenge 0,5746 Grm. Rückstand, aus 0,2154 Grm.  $\text{GeO}_2$  und 0,3592 Grm.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bestehend, ergeben müssen; in Wirklichkeit betrug dessen Gewicht aber

nur 0,5450 Grm., es waren also 0,0296 Grm. = 5,42% des Germaniumoxydes in Gestalt von Fluorid verflüchtigt worden.

Diese Wahrnehmung steht nicht im Einklange mit der von Gerhard Krüss und L. F. Nilson gemachten Angabe, der zufolge bei der erwähnten Behandlung des Kaliumgermaniumfluorids der volle Betrag des darin enthaltenen Germaniums in Gestalt von Oxyd zurückerhalten wird. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass, wie viele Versuche gezeigt haben, der Ausfall ein sehr verschiedener sein kann, je nach dem Verdünnungsgrade der angewendeten Schwefelsäure, dem langsameren oder schnelleren Verlauf der Verdampfung und dem Massstabe, in welchem die Zersetzung des Salzes vorgenommen wird. Die Verflüchtigung von Germanium in Gestalt von Fluorid kann unter Umständen eine noch weitaus beträchtlichere sein, als die im vorstehenden Falle beobachtete, und ich habe, als mir dieses Verhalten noch nicht bekannt war, bei der Zersetzung grösserer Mengen des Fluordoppelsalzes wiederholt ganz namhafte Verluste an Germanium erlitten.

Die Eigenschaften des reinen Fluorids sind bis jetzt noch nicht festgestellt worden, doch soll nach Beschaffung der dazu erforderlichen Platinapparate versucht werden, die Verbindung zu isoliren.

Wasserstoffgermaniumfluorid,  $H_2GeF_6$ . Als man die Dämpfe des Germaniumfluorids, wie sie bei Versuch 3 (S. 196) erhalten wurden, in Wasser leitete und sie solcher-gestalt zur Absorption brachte, erhielt man eine farblose, klare Flüssigkeit von stark saurer Reaction, die Lösung einer der Kieselfluorwasserstoffsäure entsprechenden Germaniumverbindung. Abscheidung von Germaniumoxyd (vielleicht besser und richtiger Germaniumsäure oder Germansäure) trat dabei nicht ein, weil dasselbe relativ bedeutende Löslichkeit besitzt. Ueberliess man die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung, so hinterblieb ein dickliches, geruchloses, sehr saures Liquidum, aus welchem sich kleine Krystallnadeln von Germaniumoxyd absetzten. Es scheint, dass das Wasserstoffgermaniumfluorid schon bei gewöhnlicher Temperatur zu verdunsten vermag, denn während mehrtägigen Verweilens

im Exsiccator wurde dessen Glasglocke angegriffen und ihr Innenraum erfüllte sich mit einem sauer und stechend riechenden Dunst, der allerdings theilweise auch von gebildetem Fluorsilicium herrühren konnte. Der Siedepunkt des Wasserstoffgermaniumfluorids liegt über demjenigen des Wassers, aber im Vacuum lässt es sich schon aus dem Wasserbade abdestilliren und man würde dasselbe auf solche Weise rein darstellen können, freilich nur in Platingefässen, da es auf Glas angreifende Wirkung äussert.

Zusatz von wenig Ammoniak lässt die Flüssigkeit unverändert, mehr erzeugt darin einen weissen, voluminösen Niederschlag von Oxyd, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten wieder abscheidet. Kalilauge und Kaliumsalze bewirken sofort eine reichliche Fällung von Kaliumgermaniumfluorid, äussern also ein ähnliches Verhalten, wie gegen die Kieselfluorwasserstoffsäure.

Kaliumgermaniumfluorid,  $K_2GeF_6$ . Von den Salzen des Wasserstoffgermaniumfluorids ist bis jetzt nur das Kaliumsalz eingehender untersucht und bereits von Gerhard Krüss und L. F. Nilson (a. a. O.) beschrieben worden. Auch ich habe bei Fortsetzung meiner Arbeiten über das Germanium dieser Verbindung in erster Linie Aufmerksamkeit geschenkt, denn ihre Existenz beweist auf das Schlagendste die Zugehörigkeit des Germaniums zur Gruppe der vierwerthigen Elemente und bestätigt in geradezu glänzender Weise die Voraussage Mendelejeff's, welche lautet:

„Es unterliegt keinem Zweifel, dass Ekasilicium eine Reihe mit entsprechenden Salzen von Silicium, Titan, Zirkonium und Zinn isomorpher Fluordoppelsalze liefern wird. Das Kaliumsalz wird grössere Löslichkeit als das entsprechende Siliciumsalz besitzen.“

Das Kaliumgermaniumfluorid ist von mir in der immerhin beträchtlichen Menge von etwa 150 Grm. dargestellt worden, leider aber habe ich bei der Weiterverarbeitung desselben durch Verflüchtigung von Germaniumfluorid grosse Verluste erlitten. Man erhält das Salz auf das Leichteste, indem man 2 Thle. Germaniumoxyd in 12 Thln. Fluorwasserstoffsäure von 20% Gehalt löst und eine concentrirte Lösung



von 3 Thln. Chlorkalium zuzügt. Die Flüssigkeit verwandelt sich hierbei im ersten Augenblick in eine dicke, durchscheinende Gallerte, ähnlich der Kieselgallerte, so dass das Ganze zum Erstarren kommt. Aber schon beim Umrühren verliert die Masse an Consistenz, wird wieder flüssig und das Salz geht in ein zartes, dichtes Krystallmehl über. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen scheidet sich das Salz allmählich als durchscheinender Niederschlag ab. Derselbe erinnert dann in seiner Beschaffenheit an das Kaliumsiliciumfluorid, besitzt aber keine Fluorescenz. Sehr verdünnte Lösungen werden nicht gefällt, erst nach starkem Zusatz von Alkohol beginnt die Ausscheidung des Doppelfluorids, und in diesem Falle besitzt dasselbe die gallertartige, durchscheinende Beschaffenheit in besonders hohem Grade und behält sie auch beim Abfiltriren. Das Auswaschen des Kaliumgermaniumfluorids bewirkt man auf dem Filter durch wiederholte kleine Aufgüsse von Wasser, dann von verdünntem, zuletzt von reinem Alkohol. Beim Trocknen erhält man das Salz in Gestalt eines zarten, weissen Krystallmehls.

Das Kaliumgermaniumfluorid ist gleich der entsprechenden Siliciumverbindung wasserfrei, während die Doppelfluoride des Titans, Zirkoniums und Zinns bekanntlich 1 Mol. Wasser enthalten. Die Analyse desselben beschränkte sich auf die Bestimmung seines Gehaltes an Kalium; zu diesem Zwecke wurde das mehrfach umkrystallisirte und längere Zeit unter dem Exsiccator aufbewahrt gewesene Salz bis zur vollkommenen Lösung mit verdünntem Schwefelammonium behandelt, hierauf ein beträchtlicher Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure zugefügt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das erhaltene Germaniumsulfid abfiltrirt. Man wusch dasselbe mit Schwefelwasserstoffwasser aus, dem ein Fünftel seines Volumens Salzsäure zugesetzt worden war, verdampfte das Filtrat zur Trockne, verflüchtigte die Ammoniumsalze durch gelindes Erhitzen und führte den Rückstand in neutrales Kaliumsulfat über. Hierbei gaben:

1. 0,3306 Grm. Kaliumgermaniumfluorid 0,2180 Grm.  $K_2SO_4$ .
2. 0,3091 Grm. Kaliumgermaniumfluorid 0,2042 Grm.  $K_2SO_4$ .

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des Salzes, wie folgt

	Berechnet:		Gefunden:	
2K =	78,04	29,53	29,60	29,66
Ge =	72,32	27,37	—	—
6F =	113,88	43,10	—	—
	<u>264,24</u>	<u>100,00</u>		

Das Kaliumgermaniumfluorid ist in kochendem Wasser ziemlich reichlich, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol nicht löslich. Um die Löslichkeit zu bestimmen, brachte man die bei einer bestimmten Temperatur gesättigte, überschüssiges Salz enthaltende Lösung in einer gewogenen Glaskugel mit langem, capillarem Rohransatz zur Aufsaugung, wobei die Spitze der Capillare, behufs Rückhaltung der festen Salzpartikel mit einem darüber gebundenen Baumwollfilter versehen wurde. Nachdem die gefüllte Glaskugel gewogen worden war, zertrümmerte man sie und führte die Lösung in einen gewogenen Platintiegel über, in welchem man sie auf dem Wasserbade zur Trockne brachte. Die Uebereinstimmung der gefundenen Beträge war keine ganz befriedigende; im Mittel ergab sich, dass 1 Thl. Kaliumgermaniumfluorid an Wasser zur Lösung erfordert:

	nach Krüss u. Nilson	
bei 18°	173,98 Thle.	184,61 Thle.
„ 100°	34,07 „	38,76 „

Das Kaliumgermaniumfluorid krystallisirt hexagonal. Aus der heiss gesättigten Lösung wurden beim Erkalten kleine, gut ausgebildete Krystalle erhalten, welche nach Hrn. P. Mann eine Combination der hexagonalen Säule mit der Basis darstellen, während beim Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure sich im Verlaufe mehrerer Wochen sechsseitige Täfelchen und Blättchen abgesetzt hatten, die sich als Combination der vorherrschend ausgebildeten Basis mit der hexagonalen Pyramide erwiesen.<sup>1)</sup>

Concentrirte Schwefelsäure wirkt unter Freiwerden von

<sup>1)</sup> Vergl. hierüber auch die Mittheilungen von G. Krüss u. L. F. Nilson (Ber. 20, 1699 (1887)), denen zufolge die vollkommene Isomorphie des Kaliumgermaniumfluorids mit dem Ammoniumsiliiciumfluorid erwiesen ist.

Fluorwasserstoff ziemlich kräftig auf das Kaliumgermaniumfluorid ein. Verdünnt man dieselbe mit ihrem gleichen Volumen Wasser, so tritt beim darauf folgenden Erhitzen die Entwicklung des Fluorwasserstoffgases unter mässigem Aufschäumen ein, und später beginnt auch Germaniumfluorid sich mit zu verflüchtigen. Der dickflüssige Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, krystallinisch-strahligen, anscheinend homogenen Salzmasse, die jedoch beim Uebergiessen mit kaltem Wasser ein weisses, sandiges, oft halbdurchsichtige Schalen und Krusten bildendes Oxyd abscheidet, während schwefelsaures Kalium nebst etwas Germanium in Lösung geht. Zuweilen ist dieses Oxyd noch fluorhaltig; es geräth dann noch unter der Glühhitze in teigigen Fluss und man beobachtet dabei das Entweichen weisser Dämpfe.

Bezüglich des Verhaltens des Kaliumgermaniumfluorids beim Erhitzen stimmen meine Wahrnehmungen nicht mit denen von G. Krüss und L. F. Nilson überein. Letzteren zufolge kann man das Salz zum Rothglühen erhitzen, ohne dass es schmilzt oder Gewichtsabnahme zeigt. Als ich 0,2395 Grm. der sorgfältig im Exsiccator getrockneten Verbindung über dem Gasbrenner zum ganz dunklen Glühen erhitzte, trat keine Schmelzung ein, aber beim mässigen Rothglühen schon erfolgte diese. Es entstand ein weisses Email, welches sich beim Erkalten stark zusammenzog und sich unter Knistern von der Wandung des Platintiegels ablöste. Wurde volle Rothglühhitze angewendet, so zog sich die flüssige Masse an der Tiegelwandung empor, auch beobachtete man deutlich das Entweichen weisslicher Dämpfe, während das Salz seine emailartige Beschaffenheit beibehielt. Nach einstündigem Erhitzen erschien die Masse in der Hitze glasig und durchsichtig, und auch beim Erkalten trat nur schwache Trübung ein. Mit Wasser behandelt, schied sie weisses Germaniumoxyd ab, während die Flüssigkeit alkalische Reaction annahm. Die Gewichtsabnahme war während des Glühens eine stetig wachsende, sie betrug:

- 1 Min. ganz dunkles Glühen bei bedecktem Tiegel 0,41 %.
- 1 Min. schwaches Rothglühen bei bedecktem Tiegel 3,75 %.
- 1 Min. volles Rothglühen bei bedecktem Tiegel 9,14 %.

10 Min. volles Rothglühen bei bedecktem Tiegel 19,04 %.

10 Min. volles Rothglühen bei offenem Tiegel 24,30 %.

1 Stunde volles Rothglühen bei offenem Tiegel 29,01 %.

Erhitzt man das Kaliumgermaniumfluorid in einem Strome von trockenem Wasserstoff gelinde, so entweicht reichlich Fluorwasserstoff, und es bleibt eine dunkelfarbige Substanz zurück, in welcher neben Germanium jedenfalls Germaniumfluorür enthalten ist. Natrium bewirkt in höherer Temperatur vollständige Reduction, aber dieselbe ist mit Verlust an Germanium verbunden, auch wenn man einen verdünnenden Zusatz von Chlorkalium giebt. Als ein Gemenge von 1 Thl. Doppelfluorid mit 2 Thln. Chlorkalium und 0,4 Thln. zerschnittenem Natrium, auf welches man eine Decke von 2 Thln. Chlorkalium gegeben hatte, im Gasofen erhitzt wurde, trat ohne bemerkbares Geräusch Schmelzung zum dünnen Bade ein, aber sowohl Tiegelwandung wie Tiegeldeckel waren mit einem schwarzen Beschlag bedeckt, der beim späteren Erhitzen an der Luft in weisses Germaniumoxyd überging. Die Schmelze gab bei der Behandlung mit Wasser einen schwarzen, aus kleinen Kügelchen von regulinischem Germanium bestehenden Rückstand, der durchaus nicht zum Zusammenfliessen zu bringen war. Die Lösung reagirte alkalisch und enthielt etwas Germanium. Als ferner Kaliumgermaniumfluorid unter einer Decke von Chlorkalium mit Aluminium zusammengeschmolzen wurde, entstand ein dunkelfarbiger Regulus, der bei der Behandlung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure schwarzes, pulverförmiges Germanium hinterliess, an welchem auch unter dem Mikroskop Krystalle nicht wahrgenommen werden konnten.

#### Verbindungen des Germaniums mit den Alkoholradicalen.

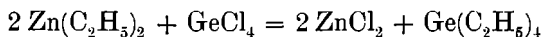
Entscheidend für die Stellung, welche das Germanium in der Reihe der vierwerthigen Elemente einnimmt, war vor Allem die Frage, ob dasselbe im Stande sei, gleich den Silicium und dem Zinn mit Alkoholradicalen in Verbindung zu treten, oder ob ihm, wie dem Titan, diese Fähigkeit nicht

zukomme. Das Prognostikon, welches in dieser Hinsicht Mendelejeff<sup>1)</sup> in seiner epochemachenden Arbeit dem Eka-silicium stellt, lautet:

„Ein schwacher Unterschied zwischen Eka-silicium und Titan wird darin bestehen, dass Es, wie Si und Sn, flüchtige metallorganische Verbindungen, z. B.  $\text{EsAe}_4$ , liefern können, während Ti, als aus einer unpaaren Reihe des Systems, keine solchen Verbindungen giebt. Nach den Eigenschaften von Sn und Si zu urtheilen, wird  $\text{EsAe}_4$  bei  $160^\circ$  sieden und eine Dichte von ungefähr 0,96 besitzen.“

Um gedachte wichtige Frage zu entscheiden, bin ich bestrebt gewesen, zunächst die Aethylverbindung des Germaniums darzustellen und kann über den Ausfall meiner Versuche Folgendes berichten:

Germaniumäthyl,  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . Der Einwirkung des Zinkäthyls auf die Chloride der dem Germanium nahe stehenden Elemente nach zu schliessen, hätte sich zwischen Zinkäthyl und Germaniumchlorid eine Umsetzung nach der Gleichung



vollziehen müssen. Diesem Verhältniss entsprechend wurde in einem kleinen, mit Kohlensäuregas gefüllten Destillirapparat 1 Vol. Germaniumchlorid mit 2 Vol. Zinkäthyl zusammengebracht. Die beiden Flüssigkeiten mischten sich anfänglich ruhig, aber gleich darauf trat Erwärmung und Gasentwicklung ein, die sich zu grosser Heftigkeit steigerten, so dass schleunigst äussere Abkühlung nöthig wurde. Sobald man diese anwandte, hörte die Reaction scheinbar auf, es trat sogar, wie man an dem in Quecksilber tauchenden Ausgangsrohre des Apparates wahrnehmen konnte, Unterdruck ein. Als aber die äussere Kühlung wieder unterbrochen wurde, begann das Sieden auf's Neue und erreichte plötzlich solche Heftigkeit, dass der grösste Theil der Flüssigkeit durch dessen Quecksilberschluss aus dem Apparat

<sup>1)</sup> Mendelejeff, Ann. Chem. Suppl. 8, 200 (1872); vergl. auch dies. Journ. [2] 34, 198. (1886.)

herausgeschleudert wurde, während im nämlichen Momente der Rest des Gefässinhaltes zur festen Masse erstarrte.

Soweit das Destillat nicht durch Verdampfung verloren gegangen war, erwies es sich als zum grossen Theile aus Germaniumchlorid bestehend. Mit Wasser zusammengebracht, schied es reichlich weisses Oxyd ab, gleichzeitig aber wurde ein schwacher, an Aethylsulfid oder Senföl erinnernder Geruch bemerkbar, der jedenfalls von gebildetem Germaniumäthyl herrührte. Beim Uebergiessen des im Destillationsgefässe verbliebenen Rückstandes mit Wasser trat reichliche Gasentwicklung, wohl von Aethan herrührend, ein; es musste wiederum sogleich gekühlt werden, weil sonst das Aufkochen bedenklich heftig wurde. Nach längerem Stehen zeigten beide Flüssigkeiten fettige Beschaffenheit und auf ihrer Oberfläche liess sich deutlich das Vorhandensein von Oeltröpfchen erkennen. Sie wurden deshalb der Destillation unterworfen, wobei der ölige Körper mit dem Wasser überging. Da es nicht gelingen wollte, denselben von dem grossen Wasserüberschuss zu trennen, so wurde das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, und dieser hierauf bei gewöhnlicher Temperatur zur Verdunstung gebracht. Dabei blieb eine gelbliche Flüssigkeit von schwachem, aber charakteristischem Geruch zurück.

Nach diesen Vorerörterungen wurde der Versuch in etwas grösserem Massstabe wiederholt, aber dabei von Anfang an der Möglichkeit einer zu weitgehenden freiwilligen Erhitzung vorgebeugt. Das vorher mit Kohlensäure gefüllte Destillirgefäss wurde mit 5 Ccm. Germaniumchlorid und 10 Ccm. Zinkäthyl beschickt, dabei aber in ein grosses Volumen kalten Wassers eingesenkt. Diesmal setzten sich die beiden Flüssigkeiten langsam und ohne bemerkenswerthe Reaction, völlig ruhig um, und nach  $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden war gänzliche Erstarrung eingetreten. Unter fortgesetzter äusserlicher Kühlung liess man jetzt langsam Wasser zufließen, wobei sich die Masse unter starker Gasentwicklung fast völlig klar löste. Aber auf der entstandenen wässrigen Lösung schwamm eine dünne Oelschicht, welche man nach dem Waschen mit Kalilauge und dann mit Wasser wiederum

in Aether aufnehmen musste, weil eine unmittelbare Trennung derselben von der wässerigen Flüssigkeit nicht ohne sehr grosse Verluste ausführbar gewesen wäre. Die ätherische Lösung liess man abdunsten, wobei das Germaniumäthyl nebst einigen Tropfen Wasser zurückblieb. Man fügte deshalb etwas Chlorcalcium zu, welches in Berührung mit dem Wasser zerfloss, brachte die Chlorcalciumlösung in einer Kältemischung zum Erstarren, führte die flüssig gebliebene Aethylverbindung in ein etwas Chlorcalcium enthaltendes Schenkelrohr über, schmolz dieses nach vorherigem Evacuiren zu und destillirte das Germaniumäthyl nach dreitägiger Berührung mit dem Chlorcalcium bei  $160^{\circ}$  ab. Um endlich jede Spur von etwa noch anhaftendem Aether zu entfernen, erhitzte man das Destillat gleich im nämlichen Rohre eine Stunde lang auf  $100^{\circ}$ , während der andere Röhrenschenkel stark gekühlt wurde, und schmolz hierauf das Rohr an der Krümmungsstelle durch Ausziehen zu.

Das auf solche Weise erhaltene Germaniumäthyl bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem, lauchartigem Geruch. Mit Wasser ist es nicht mischbar, es steigt, wenn man es in dasselbe eingegossen hatte, sehr langsam in Gestalt kleiner Tropfen darin empor, ein Beweis dafür, dass sein specifisches Gewicht dem berechneten im Betrage von 0,96 ganz nahe kommen muss. Das Gleiche gilt von seinem Siedepunkte, der in der That, wie vorhergesagt, zu etwa  $160^{\circ}$  gefunden wurde. Indessen neigt die Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Verdunstung, und einen einzelnen, auf einem Uhrglas befindlichen Tropfen derselben sieht man deshalb in einiger Zeit durch freiwillige Verdunstung verschwinden.

Der Sauerstoff der Luft ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf das Germaniumäthyl, aber es lässt sich dasselbe leicht entzünden und verbrennt dann mit düster-gelbrother Flamme unter Ausstossung eines weissen Rauches von Germaniumoxyd. Mit Sauerstoff giebt sein Dampf ein heftig verpuffendes Gemenge. Auch als die Verbindung der Elementaranalyse unterworfen wurde, zeigten sich mehrmals explosionsartige Entflammungen, ohne

dass jedoch die Richtigkeit der Arbeit dadurch gefährdet wurde.

Bei der von Hrn. P. Mann ausgeführten Analyse lieferten 0,1730 Grm. Substanz 0,3180 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1759 Grm. H<sub>2</sub>O. Dies führt auf die Formel Ge(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, welche erfordert:

Ge = 72,32	38,45	—
8C = 95,76	50,92	50,13
20H = 20,00	10,63	11,32
188,08	100,00	

Somit liegt hier unzweifelhaft die gesättigte Aethylverbindung des Germaniums vor und die Zusammengehörigkeit des letzteren mit Silicium und Zinn ist durch diese Thatsache erwiesen.

Den Herren Victor Meyer<sup>1)</sup> und Justus Mensching in Göttingen fühle ich mich zu lebhaftem Danke verpflichtet für die Bereitwilligkeit, mit welcher sie die Bestimmung der Dampfdichte auch des Germaniumäthyls übernahmen. Es erfolgte diese bei 230° und ergab:

Substanz . . . . .	0,2470 Grm.
Volumen . . . . .	25,2 Ccm.
Temperatur . . . . .	21°
Barometerstand . . . . .	748 Mm.
Dampfdichte . . . . .	8,50.

Dieser Befund stimmt freilich nicht mit dem berechneten Werthe von 6,51 überein, eine Erklärung für diese Abweichung kann aber ebenso wenig gegeben werden. Jedenfalls war das verwendete Präparat, wie seine Analyse zeigt, rein.

### Germaniumwasserstoff.

Eine Verbindung des Germaniums mit dem Wasserstoff konnte trotz vieler darauf gerichteter Versuche bis jetzt nicht erhalten werden. In meiner ersten Abhandlung<sup>2)</sup> hatte ich mitgetheilt, dass pulverförmiges Germanium beim Aufwerfen auf glühendflüssiges Kaliumhydroxyd eine von Ge-

<sup>1)</sup> Victor Meyer, Brief, Göttingen, 30. Juli 1887.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 34, 202. (1886.)



räusch, heftigem Aufschäumen und blauweisser Flammenerscheinung begleitete Verpuffung herbeiführe, und diese Notiz hatte bei Herrn J. D. Boeke<sup>1)</sup> in Alkmaar die Vermuthung wachgerufen, dass gedachter Erscheinung vielleicht die Bildung einer gasförmigen, brennbaren Wasserstoffverbindung zu Grunde liege.

Um hierüber zur Gewissheit zu gelangen, wurde in einer flachen Silberschale Kaliumhydroxyd in rothglühenden Fluss gebracht, und an Stelle des früher angewendeten Pulvers ein compactes Stück Germanium darauf geworfen. Die dabei eintretende Erscheinung erinnerte an die Verbrennung von Kalium oder Natrium auf Wasser. Das Stück gerieth, ohne zu schmelzen, sofort in lebhaft kreisende Bewegung, sich unter knatterndem Geräusch mit einem Kranze von lebhaft hervorbrechenden Gasflämmchen umgebend. Dabei ward dasselbe stetig kleiner und verschwand endlich ganz. Aber das sich hierbei entwickelnde Gas brannte mit nahezu farbloser, nichtleuchtender, nur die Kaliumreaction zeigender Flamme und ohne Bildung eines sichtbaren, festen Verbrennungsproduktes, woraus man schliessen muss, dass dasselbe nichts Anderes als blosser Wasserstoff war.

#### Germanium-Ultramarin.

Aller Wahrscheinlichkeit nach vermag das Germanium das Silicium im Ultramarin zu ersetzen und zwar unter Entstehung einer ebenfalls tief blau gefärbten Verbindung. Es lässt sich das daraus schliessen, dass Porzellantiegel, in welchen Germaniumsulfid in bekannter Weise abgeröstet und durch Behandlung mit Salpetersäure in Oxyd übergeführt worden war, eine ultramarinblaue Färbung annehmen, wenn man hinterher ein Gemenge von Soda und Schwefel darin schmilzt und die Schmelze durch Auslaugen mit Wasser entfernt. Auch bildet sich oft, an der Tiegelwandung lose anhaftend, ein tiefblauer Staub, welcher reich an Germanium ist. Trotz vielfacher Bemühungen ist es mir aber bis jetzt

<sup>1)</sup> J. D. Boecke, Brief, Alkmaar, 10. Mai 1887.

nicht gelungen, ein eigentliches Germanium-Ultramarin darzustellen, doch wird das vielleicht beim Einsetzen einer geeigneten Beschickung in den Ultramarinofen möglich werden. Ich gedenke diesen Versuch demnächst vorzunehmen; heute möchte ich nur auf jene oft beobachtete Blaubildung hinweisen, gleichzeitig aber auch einer mir kürzlich zugegangenen Aeussung des Herrn Mendelejeff<sup>1)</sup> gedenken, welche sich mit der erwähnten Beobachtung merkwürdig deckt, obwohl der genannte Forscher keine Kenntniss von derselben gehabt hat. Jene Aeussung lautet:

• „Von grossem Interesse würde ein genaues Studium des Germaniumsulfids sein. Es sollte, ich meine es, die Geschichte des Ultramarins beleuchten, wo die Bestandtheile des Siliciumsulfids eine so charakteristische Rolle spielen. Ich meine, Sie haben in ihren Händen die Mittel, die Fragen über das Ultramarin, das Siliciumsulfid und Siliciumoxysulfid durch das Studium der entsprechenden Verbindungen des Germaniums endgiltig zu lösen. Ich würde sehr erfreut sein, wenn auch dieser Gedanke durch Ihre Untersuchungen sich bestätigte.“

Freiberg, Sachsen, Laboratorium der Königl. Bergakademie, August 1887.

---

<sup>1)</sup> Mendelejeff, Brief, St. Petersburg, 21. April 1887.