

Winkler: Mittheilungen über das Germanium. 177

im Verlaufe von zwei Stunden auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des abgekühlten Rohres entwich eine grosse Menge von Bromwasserstoff und das überschüssige Brommethyl. Durch den mit Petroleumäther ausgewaschenen, nicht flüchtigen Rückstand wurde trockene CO₂ bis zum constanten Gewichte desselben durchgeleitet, und darauf die Menge des Broms und des Aluminiums bestimmt.

1. 0,2592 Grm. Subst. gaben 0,446 Grm. AgBr, d. h. 78,21% Br.
2. 0,5188 Grm. Subst. gaben 0,075 Grm. Al₂O₃, d. h. 7,7% Al.

Aus diesen Angaben ist zu folgern, dass bei der Einwirkung von Brommethyl auf Kohlenwasserstoffbromaluminium ein Theil des Wasserstoffs im letzteren durch Methyl ersetzt wird, und es ergibt sich aus denselben unzweifelhaft, dass das Kohlenwasserstoffbromaluminium nach der Einwirkung von Brommethyl mehr Kohlenwasserstoffradical enthält, als vor der Reaction.

Dieser Versuch spricht also für die Unmöglichkeit, ein Kohlenwasserstoffbromaluminium, das weniger Kohlenstoff enthält, als der Formel AlBr₃C₄H₇ entspricht, zu erhalten.

Moscau, Januar 1886.

Mittheilungen über das Germanium;

von

Clemens Winkler.

Im Februar dieses Jahres machte ich Mittheilung¹⁾ über die Auffindung eines neuen Elementes im Argyrodit von „Himmelsfürst Fundgrube“ bei Freiberg, doch vermochte ich zunächst nicht viel mehr zu melden, als die zweifellose Thatsache seiner Existenz. Ueber die Eigenschaften des „Germaniums“, über seinen chemischen Charakter und

¹⁾ Ber. 19, 210.

seine Stellung in der Reihe der Elemente herrschte damals noch so grosse Unsicherheit, dass ich mich hinsichtlich derselben auf eine ganz ungefähre, skizzenhafte Andeutung beschränken musste. Nicht allein der anfängliche Materialmangel war es, welcher die Erforschung des neuen Körpers ungemein erschwerte; in weitaus höherem Maasse trug hierzu das eigenartige Verhalten desselben, oder vielmehr das seiner Verbindungen bei, welche letztere der Mehrzahl nach durch eine gewisse Löslichkeit ausgezeichnet sind. Infolgedessen giebt die Lösung des Germaniums mit Reagentien der verschiedensten Art entweder gar keinen Niederschlag, oder die Fällung ist eine ganz unvollständige, oder endlich der anfänglich gebildete Niederschlag geht, wenn man ihn auszuwaschen versucht, wieder in Lösung über. Arbeitet man nun, wie dies hier anfänglich der Fall war, mit einer geringen Substanzmenge und deshalb mit verhältnissmässig verdünnten Lösungen, so will sich weder eine zuverlässige Reaction, noch überhaupt ein Weg zur Abscheidung des Elementes behufs seiner Erkennung, Darstellung oder quantitativen Bestimmung zeigen. Selbst heute, nachdem, allerdings unter namhaften Verlusten, wohl an hundert Gramm Germanium durch meine Hände gegangen sind, vermag ich dieses Element noch nicht vollkommen zu beherrschen und hieraus ergiebt sich am besten die Schwierigkeit, womit sein erster Nachweis, überhaupt seine Auffindung, verbunden waren. Eine zufällige Entdeckung desselben wäre bei solchem Verhalten und bei dem Mangel eines Flammenspectrums wohl kaum möglich gewesen; es musste mit aller Sorglichkeit gesucht werden, nachdem der Fehlbetrag, welchen die achtmalige Analyse des Argyrodits in der constanten Höhe von 7% ergeben hatte, kaum noch einen Zweifel darüber offen lassen konnte, dass die neue Mineralspecies einen dem üblichen analytischen Gange nicht gehorchenden, mithin unbekanntem Elementarbestandtheil enthalten müsse. Erschwert wurde dessen Erkennung noch ganz wesentlich durch das Vorhandensein von Arsen und Antimon in mehreren den Argyrodit begleitenden Mineralien. Die klar ausgesprochenen Reactionen dieser beiden Elemente traten

immer und immer wieder in den Vordergrund und liessen der scheinbar errungenen Gewissheit nur zu oft den Zweifel auf dem Fusse folgen.

Dass der Argyrodit ein Sulfosalz sei, stand schon im Hinblick auf seinen mineralischen Habitus von Anfang an ausser Frage. Es war somit auch wahrscheinlich, dass der sich so hartnäckig der analytischen Bestimmung entziehende Bestandtheil desselben darin eine ähnliche Rolle spiele, wie Arsen und Antimon in anderen, verwandten Silbermineralien. In solchem Falle lag aber auch die Annahme nahe, dass dieser Bestandtheil beim Schmelzen des Argyrodits mit Schwefel und kohlensaurem Natrium ein in Wasser lösliches Natriumsulfosalz liefern und sich aus dessen Lösung durch Säurezusatz als Sulfid abscheiden lassen werde. In Wirklichkeit erhielt man nun aber, wenn man in solcher Weise operirte, immer nur eine weisse Fällung, die sich nach dem Auswaschen auf dem Filter als reiner, ohne Rückstand verbrennender, in Schwefelkohlenstoff löslicher Schwefel erwies. Im Filtrate aber liess sich weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch andere Reagentien das Vorhandensein eines fällbaren Körpers nachweisen. Erst später gelangte ich zur Klarheit darüber, dass das Germanium in der That in der Schwefelnatriumlösung enthalten sei, dass seine Abscheidung als Sulfid aber nur bei reichlichem Salzsäurezusatz eintrete, weil es in säurefreien Flüssigkeiten beträchtlich löslich ist und deshalb, einmal gefällt, auch nicht ohne Verlust, ja unter Umständen selbst nicht ohne gänzliches Verschwinden, mit Wasser — auch mit Schwefelwasserstoff enthaltendem — ausgewaschen werden kann. Im vorliegenden Falle bildete aber auch das Vorhandensein von viel freiem Schwefel im Niederschlage einen die Erkennung erschwerenden Umstand. Man kann diesem dadurch begegnen, dass man den Niederschlag, ohne ihn vorher auszuwaschen, auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak übergiesst. Unter Rücklassung des Schwefels geht hierbei nur Germaniumsulfid in die Lösung über, und wenn man diese hierauf stark mit Salzsäure ansäuert, erhält man eine weisse, voluminöse Fällung, die durchaus nicht mehr mit einer Schwefelfällung verwechselt

werden kann. Waren, was bei Anwendung unreinen Argyrodits immer der Fall ist, gleichzeitig Antimon und Arsen zugegen, so lösen auch deren Sulfide sich im Ammoniak mit auf, und man erhält bei der Ansäuerung einen mehr oder minder gefärbten Niederschlag, der, wenn man ihn auszuwaschen versucht, sein Volumen stetig vermindert, während die Intensität seiner Farbe zunimmt. Das Germaniumsulfid geht dabei eben in wässrige Lösung über, während Arsen und Antimon auf dem Filter zurückbleiben, ein Umstand, der erklärlicherweise im Anfange ausserordentlich irre führen musste. Versetzt man aber die ammoniakalische Lösung der drei Sulfide nur allmählich, tropfenweise, mit Chlorwasserstoffsäure, so gelangt zuerst das Antimonsulfür und dann das Arsensulfür zur Abscheidung; filtrirt man hierauf, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der sich bei weiterem, reichlichem Salzsäurezusatz schneeweisses Germaniumsulfid abscheidet. Auf solche Weise, also auf dem Wege der fractionirten Fällung, gelang es zuerst, sich der störenden Begleiter zu entledigen und die Existenz des neuen Elementes mit voller Zweifellosigkeit darzuthun.

Wie sehr das Verhalten des Argyrodits auch noch in anderer Hinsicht Anlass zur Täuschung zu geben vermag, zeigte sich beim Erhitzen des Minerals in einem Strom von Wasserstoffgas. Das Glasrohr bekleidete sich dann dicht hinter der erhitzten Stelle mit einem glänzenden, schwarzen Spiegel, der in einen rothbraunen Ring auslief, an welchen sich wieder eine Ablagerung von rothbraunem, amorphem Staube anschloss. Verstärkte man den Gasstrom, so vermehrte sich auch die Menge dieses Staubes; derselbe schlug sich dann theils auf dem Boden des Glasrohrs nieder, diesen auf die Länge eines Meters und weiter hinaus als dünne, rothbraune Schicht bedeckend, theils trat er als wirbelnder, röthlicher, an sublimirendes Selen erinnernder Nebel aus der Rohrmündung. Neben dem Geruch nach Schwefelwasserstoff machte sich hierbei noch ein anderer Geruch bemerkbar, der gewissen flüchtigen Germaniumverbindungen eigen zu sein scheint und sehr oft beobachtet wurde, ohne dass es bis jetzt möglich gewesen wäre, seine Ursache festzustellen.

Derselbe ist schwierig zu beschreiben und erinnert etwas an denjenigen sehr verdünnten Acroleins.

Der auf solche Weise erhaltene flüchtige Beschlag war in Kalilauge löslich, und seine Lösung gab beim Zusatz von Salzsäure eine orangerothe, dem Antimonsulfür ähnliche Fällung. Er löste sich aber auch in Schwefelammonium, und diese Lösung wurde durch Salzsäure nicht farbig, sondern weiss gefällt. Obwohl nun dieses Verhalten darauf hindeutete, dass hier unmöglich Antimon vorliegen könne, so wurde ich doch wieder unsicher, als ich etwas Antimonglanz in ganz gleicher Weise im Wasserstoffstrom erhitze. Die hierbei auftretenden Erscheinungen waren den beim Argyrodit beobachteten überaus ähnlich; auch hier entstand hinter der erhitzten Stelle ein dunkler Spiegel, auch hier bildete sich die nämliche, nur etwas dunkler gefärbte, rothbraune, sich auf die ganze Rohrlänge erstreckende Staubablagerung, um sich bei beschleunigtem Gasstrom am Austrittsende der Röhre ebenfalls zum röthlichbraunen Nebel zu gestalten.

Nur ein Unterschied war zu bemerken: das Sublimat, welches der Antimonglanz lieferte, gab, man mochte es mit Kalilauge oder mit Schwefelammonium behandeln, Lösungen, die in dem einen, wie dem anderen Falle durch Salzsäure orangeroth gefällt wurden. Die dort beobachtete weisse Fällung trat niemals ein, das aus dem Argyrodit erhaltene Sublimat musste somit, trotz der überraschenden Aehnlichkeit beider Beschläge, von dem unter Anwendung von Antimonglanz erzeugten verschieden sein. Heute ist nun festgestellt, dass das Germanium sich in zwei Verhältnissen mit dem Schwefel verbindet, dass es ein braunrothes Sulfür und ein weisses Sulfid bildet. Das Sublimat, welches beim Erhitzen von Argyrodit im Wasserstoffstrom entsteht, ist das farbige Sulfür, welches in Kalilauge unverändert löslich ist, bei der Behandlung mit Schwefelammonium aber Gelegenheit zum Uebergang in Sulfid findet. Hieraus erklärt es sich, dass Salzsäurezusatz in der einen Lösung einen orangerothern, in der anderen einen weissen Niederschlag erzeugte.

Es braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden, dass dieses Gleichverhalten des Argyrodits mit Antimonglanz und anderen Antimonmineralien ungemein verwirrend wirkte, und dass es die Auffindung des Germaniums umsomehr erschwerte, als der Argyrodit selbst durch natürliche Antimonverbindungen verunreinigt zu sein pflegt. Aber weniger deshalb, als aus einem anderen Grunde muss derselben hier Erwähnung gethan werden. Gab es doch den ersten Anlass zu der Annahme, dass der neue Elementarbestandtheil des Argyrodits sich seinem chemischen Charakter nach dem Antimon anreihen müsse, dass er voraussichtlich im periodischen System seine Stelle zwischen Antimon und Wismuth finden, dass er mit einem Worte das „Ekaantimon“ Mendelejeff's sein werde. Für diese Annahme sprachen anfänglich auch noch andere, insbesondere mineralogische Gründe, sowie das Zusammenvorkommen des Argyrodits mit natürlichen Sulfosalzen des Antimons und Arsens.

Wenn ich nun in meiner ersten Notiz über das Germanium einer derartigen Vermuthung Ausdruck gegeben habe, so war dies entschieden verfrüht, wenigstens mangelte es damals noch vollkommen an Unterlagen zur Begründung derselben. Aber ebensowenig würde man anfänglich gewagt haben, den Argyrodit für ein Sulfosalz mit vierwerthigem Säureradical zu halten, weil es für eine solche Voraussetzung vollkommen an Analogien fehlt. Der vorliegende Fall zeigt aber recht deutlich, wie trügerisch es sein kann, auf Analogieen zu bauen, denn die Vierwerthigkeit des Germaniums ist inmittelst zur unumstösslichen Thatsache geworden, und es kann keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das neue Element nichts Anderes, als das vor fünfzehn Jahren von Mendelejeff prognosticirte „Eksilicium“ ist.

Diese Identität ist auf Grund der anfangs von mir gegebenen, kurzen und noch sehr unvollkommenen Charakteristik des Germaniums zuerst, und zwar mit vollster Entschiedenheit, von V. v. Richter¹⁾ behauptet worden. Fast gleich-

¹⁾ V. v. Richter, Brief, Breslau, d. 25. Februar 1886.

zeitig äusserte sich Mendelejeff¹⁾, der verdienstvolle Schöpfer des periodischen Systems, dahin, dass zwar mehrere der von mir angegebenen Eigenschaften des Germaniums an diejenigen des Ekasiliciums gemahnten, dass aber die beobachtete Flüchtigkeit des Elementes auf die Möglichkeit hindeute, es an anderer Stelle in das periodische System einreihen zu müssen. Lothar Meyer²⁾ erklärte das Germanium von Anfang an als Ekasilicium, hinzufügend, dass dasselbe der von ihm gegebenen Atomvolumcurve zufolge³⁾, Mendelejeff's⁴⁾ Annahme entgegen, leicht schmelzbar und wohl auch leicht verdampfbar sein müsse. Damals war das Germanium noch nicht im regulinischen Zustande dargestellt worden; um so beachtenswerther ist es, dass, wie sich unten zeigen wird, Lothar Meyer's Voraussetzung in gewissem Grade wirklich eingetroffen ist.

Hat man es nun im Germanium an sich schon mit einem sehr merkwürdigen Elemente zu thun, dessen Studium hohen Genuss gewährt, so bildet die Ergründung seiner Eigenschaften noch insofern eine ungewöhnlich fesselnde Aufgabe, als sie thatsächlich zum Prüfstein des menschlichen Scharfsinns wird. Denn einen schlagenderen Beweis für die Richtigkeit der Lehre von der Periodicität der Elemente, als den, welchen die Verkörperung des bisher hypothetischen „Ekasiliciums“ in sich schliesst, kann es kaum geben, und er bildet in Wahrheit mehr, als die blosse Bestätigung einer kühn aufgestellten Theorie, er bedeutet eine eminente Erweiterung des chemischen Gesichtsfeldes, einen mächtigen Schritt in's Reich der Erkenntniss.

Man sollte meinen, dass angesichts dieser Errungenschaft keine andere Empfindung Platz greifen könnte, als die der lautersten Freude. Und doch ist auch hier die Anfechtung nicht ausgeblieben, denn der Name des neuen Elementes, der Name Germanium, hat das unerwartete Schicksal gehabt, zum Stein des Anstosses zu werden. Ich würde

¹⁾ D. Mendelejeff, Brief, St. Petersburg, d. (14.) 26. Febr. 1866.

²⁾ Lothar Meyer, Brief, Tübingen, d. 27. Februar 1866.

³⁾ Ders., die modernen Theorien der Chemie. 5. Aufl., 149.

⁴⁾ Mendelejeff, Ann. Chem. Suppl.-Bd. 8, 201.

dieses an sich bedeutungslosen Umstandes an dieser Stelle nicht Erwähnung thun, wenn nicht der Herausgeber des *Moniteur scientifique*, Herr Quesneville¹⁾ in Paris, aus aller Objectivität heraustretend, an mich öffentlich die Aufforderung gerichtet hätte, den Namen Germanium, von dem er sagt: „Qui a un goût de terroir trop prononcé“, fallen zu lassen und an seiner Stelle die von Mendelejeff interimistisch in das periodische System eingeführte Bezeichnung „Ekasilicium“ zu setzen.

Gewiss kann man darüber rechten, ob der internationale Charakter der Wissenschaft eine patriotische Namengebung, wie die vorliegende, statthaft erscheinen lässt, und ob es nicht angemessener ist, den zu wählenden Namen der Mythe oder sonst einem als neutral geltenden Gebiet zu entlehnen. Es muss andererseits aber auch berücksichtigt werden, dass die Eigenthümlichkeiten eines Elementes nicht immer gleich anfänglich scharf genug hervortreten, um die Grundlage für die Ableitung eines sachlich zutreffenden Namens zu bilden. Im Allgemeinen kommt auch auf die Wahl des Namens insofern wenig an, als kleinliche Kritik schliesslich an jedem Namen etwas auszusetzen finden wird. Wie z. B. gerade Herr Quesneville dazu kommt, mir eine Zumuthung wie die obengenannte zu stellen, ist um so unbegreiflicher, als sich doch viel früher in Frankreich bei der Entdeckung des Galliums eine ebensolche patriotische Namengebung vollzogen hat. Soll Lecoq de Boisbaudran sein Gallium nachträglich „Ekaaluminium“, oder L. F. Nilson sein Scandium fortab „Ekabor“ nennen? Hr. Quesneville schweigt darüber und so wird er auch mir gestatten, über seinen eben so ungerechtfertigten, wie unpraktischen Antrag mit Stillschweigen hinwegzugehen.²⁾

¹⁾ Quesneville, *Moniteur scientifique*, Juni 1886, S. 691.

²⁾ Es möge hier Gelegenheit genommen werden, einen in der französischen Litteratur aufgetauchten Irrthum richtig zu stellen. In Louis Figuiet, *L'Année scientifique et industrielle 1885* (erschienen 1886) p. 168, findet sich die Mittheilung, dass im Jahre 1885 zwei neue Metalle entdeckt worden seien, nämlich das Indium durch M. Websky und das Norwegium durch T. Dahl. Da der Name Indium mehr-

Vorkommen des Germaniums.

Anfangs September 1885 wurde auf „Himmelsfürst Fundgrube“ unweit Freiberg in einer Tiefe von 459 M. unter Tage, d. i. 27 M. über der im Niveau des Ostseespiegels liegenden 12. Gezeugstrecke, ein bisher nicht vorgekommenes Silbererz aufgefunden, welches A. Weisbach als eine neue Mineralspecies erkannte und mit dem Namen *Argyrodit* belegte. Ueber das Auftreten dieses Erzes hat E. W. Neubert¹⁾ neuerdings eingehende Mittheilung gemacht, derzufolge der neue, „*Argyrodit-Spat*“ benannte Gang in der Nähe des Gangkreuzes eine offene, 5 Cm. bis 30 Cm. weite Spalte bildet, deren unebene Wandungen mit unregelmässig ausgebildeten Eisenspathkrystallen besetzt sind, auf denen silberleerer Eisenkies und als dünner Ueberzug *Argyrodit* vorkommt. In den Drusenräumen liegen lose, theilweise zwischen den Eisenspathkrystallen hängend, Stücke von silberarmem Schwefelkies, welche einen 1 Mm. bis 3 Mm. dicken Ueberzug von *Argyrodit* tragen. Zumeist haben diese Stücke, wenigstens an einer Seite, ein tropfsteinähnliches Ansehen, zuweilen ist auch der Schwefelkies selbst von ganz feinen, mit blossem Auge kaum sichtbaren Aederchen von Rothgiltigerz und Glaserz, möglicherweise auch von *Argyrodit*, durchzogen, wodurch demselben ein bläulicher Schimmer verliehen ist, und er an der Luft sehr bald anläuft. Ebenso kamen in diesen Hohlräumen vereinzelte Stücke von Glas- und Rothgiltigerz bis zur Faustgrösse vor, welche ebenfalls mehr oder minder von *Argyrodit* überzogen waren. Kleinere Stücke davon hatten unter einer Kruste von 2 Mm. bis 3 Mm. *Argyrodit* einen Kern von Schwefelkies, Silberschwärze oder

mals wiederkehrt, so liegt kein Druckfehler vor; es ist aber offenbar nicht das von F. Reich und Th. Richter entdeckte Metall, sondern das im Jahre 1884 aufgefunden, noch nicht näher gekannte *Idunium* M. Websky's gemeint. Die vermeintliche Entdeckung des *Norwegium* dagegen fällt bereits in das Jahr 1879 und hat sich längst als Täuschung erwiesen.

¹⁾ E. W. Neubert, Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen im Königr. Sachsen 1886, S. 84.

Glaserz. Bei manchen Stücken fehlte der Kern ganz, dann war aber das Innere des Hohlraumes gewöhnlich mit kleinen Rothgiltigerzkrystallen besetzt.

Bis jetzt hat sich das Argyrodit-Vorkommen auf gedachtem Gange auf eine Länge von 12 M. erstreckt, wobei die Mächtigkeit des Ganges theilweise bis zu 40 Cm. angewachsen ist. Die geförderte Quantität Argyrodit ist mithin durchaus keine geringfügige gewesen. Lässt man den Theil des Erzes ausser Betracht, welcher noch auf der Grube ansteht, sowie den nicht unbeträchtlichen, welcher in den Mineralienhandel übergegangen ist, setzt man also nur die Erzmengung in Rechnung, welche zur Hütte geliefert worden ist, so ergibt sich aus dem 325 Kil. betragenden, in der Hauptsache als Argyrodit darin auftretenden Silberinhalt die Quantität von ungefähr 30 Kil. Germanium. Es ist Aussicht vorhanden, einen nicht unbeträchtlichen Theil dieses Germaniums der ferneren Forschung erhalten zu können, denn das Königliche Oberhüttenamt in Freiberg hat sich durch seinen Vorstand, Herrn Oberbergrath Merbach, in überaus dankenswerther Weise bereit finden lassen, die reichsten der gelieferten Erzposten einer Vorschmelzung zu unterwerfen, deren Zweck es sein wird, dem Argyrodit das Germanium so gut als möglich zu entziehen, bevor die eigentliche Verhüttung auf Silber vorgenommen wird. Der Betriebsleiter der Halsbrückner Hütte, Herr Oberhüttenmeister Bauer, bringt dieser Arbeit in gewohnter Weise das grösste Interesse entgegen, und so erachte ich es denn für Pflicht, den genannten Herren auch an dieser Stelle den schuldigen Dank auszusprechen.

A. Weisbach¹⁾ giebt die Charaktere des Argyrodits an, wie folgt: „Metallischer Glanz. Farbe: Auf Krystallflächen stahlgrau, auf frischem Bruche in's Röthliche geneigt und derjenigen des Famatinit, resp. Luzonit am nächsten stehend, mit der Zeit mehr violett werdend und dann der eines in gewissen Stadien des Anlaufens begriffenen

¹⁾ A. Weisbach, Neues Jahrb. f. Mineralogie 1836, 2. 67, sowie Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Königr. Sachsen 1836, 89.

Buntkupferkieses nicht unähnlich. Grauschwarzer, schimmernder Strich; gestrichene Stellen ziemlich glänzend. Opak. Härte $2\frac{1}{2}$, spec. Gew. 6,085 (bei 15°) nach Th. Richter, 6,093—6,111 (bei 12°) nach A. Weisbach. Spröd, in's Milde geneigt. In Krystallen keine Spaltbarkeit zeigend und in derben Massen von dichtem, bisweilen flach muscheligem Bruche. Krystalssystem monoklin.“

Hinsichtlich der krystallographischen Bestimmung des Argyrodits, welche der Kleinheit der Krystalle und ihrer verworrenen Gruppierung halber beträchtliche Schwierigkeiten darbot, sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Bei einer vorläufigen Untersuchung des Argyrodits vor dem Löthrohre fand Th. Richter darin als Hauptbestandtheile Silber und Schwefel, ausserdem aber eine kleine Menge Quecksilber, was insofern bemerkenswerth ist, als das Auftreten dieses Metalles bis jetzt noch nie auf den Freiburger Erzgängen beobachtet wurde. Ueber das Verhalten des Argyrodits vor dem Löthrohre macht Th. Richter folgende von A. Weisbach (a. a. O.) publicirte Angaben:

„Der Argyrodit giebt beim Erhitzen im einseitig geschlossenen Glasröhrchen ein glänzendes, schwarzes Sublimat, welches die grösste Aehnlichkeit mit Schwefelquecksilber hat. Die Leichtschmelzbarkeit der Schwefelantimon und Schwefelarsen haltenden Silbermineralien zeigt das Mineral nicht, es beginnt vielmehr erst nach stärkerem Erhitzen des Röhrchens mit der Löthrohrflamme zu schmelzen. Eine Veränderung des Sublimats findet hierbei nicht statt, wohl aber verschwindet dasselbe nach dem Abschneiden des unteren Theiles der Röhre und dem Erhitzen unter Luftzutritt. Es setzt sich dann oberhalb als schwacher Metallspiegel wieder ab; ein mit letzterem in Berührung gelassenes Stückchen Blattgold färbt sich weiss.

„In der offenen Glasröhre bemerkt man schweflige Säure; oberhalb der erhitzten Probe bildet sich ein schwacher metallischer Anflug, der hauptsächlich aus Quecksilber zu bestehen scheint.

„Auf Kohle schmilzt das Mineral zur Kugel; zuerst zeigt sich zunächst der Probe ein schwacher weisser Beschlag,

welcher Aehnlichkeit mit der tellurigen Säure hat, bei Berührung mit der äusseren Flamme aber letztere nicht färbt. Nach längerem Blasen legt sich auf diesen Beschlag ein citrongelber und endlich bleibt ein Silberkorn zurück. Der gelbe Beschlag ertheilt beim Berühren mit der äusseren Flamme derselben ebenfalls keine Färbung, wie dies bei Blei der Fall sein würde, verlässt aber hierbei seine Stelle.

„Die charakteristische Rosafärbung des Beschlags, wie dieselbe stets bei Gegenwart von Blei oder Wismuth oder Antimon nach längerem Schmelzen von Silber auf Kohle entsteht, ist nicht wahrzunehmen, nur die der Probe zunächst gelegenen Stellen des Beschlages färben sich ockergelb bis bräunlich. Die Asche der Kohle zeigt einen zarten Silberüberzug. Ein zweiter, entfernter und schwacher grülicher Beschlag rührt jedenfalls von entweichendem Quecksilber her.

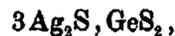
„Ein besonderer Versuch auf Wismuth mittelst Jodkalium ergiebt die Abwesenheit dieses Metalles.

„Der Silbergehalt wurde nach zwei übereinstimmenden Proben zu 73,5% gefunden.“

Dass die von mir zu wiederholten Malen mit ausgesucht reinem Material vorgenommene Analyse des Argyrodits zu keinem befriedigenden Abschluss führen wollte, bis das Mineral endlich als die Verbindung eines neuen Elementes erkannt wurde, ist oben bereits mitgetheilt worden. Inmittelst habe ich versucht, ausser den übrigen Bestandtheilen auch den Germaniumgehalt unter Anwendung einer allerdings noch mangelhaften Methode zu bestimmen, und kann nun die Zusammensetzung des Argyrodits angeben, wie folgt:

Silber . .	74,72
Germanium . .	6,93
Schwefel . .	17,13
Eisen . .	0,66
Zink . . .	0,22
Quecksilber . .	0,31
	<hr/>
	99,97

Diese Zusammensetzung führt auf die Formel:



welche erfordert:

6 Ag	645,96	73,56
Ge	72,32	8,23
5 S	159,90	18,21
	<u>878,18</u>	<u>100,00</u>

Der Argyrodit wäre hiernach ein Sulfosalz von ganz eigenartiger Constitution, für welche die Mineralogie meines Wissens keine Analogie aufweist. Nicht unmöglich erscheint es aber, dass sich unter den Sauerstoffsalzen der verwandten Elemente, also unter den titan- und kieselsauren Salzen, entsprechend zusammengesetzte und dann wohl auch isomorphe Verbindungen werden ausfindig machen lassen.

Beim Erhitzen unter Luftabschluss oder in einem Strome von Kohlensäuregas bleibt der Argyrodit unverändert und liefert nur ein geringes Sublimat von schwarzem Schwefelquecksilber. Nimmt man die Erhitzung bei Luftzutritt vor, so entweicht schweflige Säure, und es zeigt sich ein schwacher, nur dem bewaffneten Auge deutlich erkennbarer Beschlag von Quecksilbertröpfchen. Sehr charakteristisch ist dagegen die Erscheinung, welche beim Erhitzen des Argyrodits im Wasserstoffstrom eintritt; wie oben bereits beschrieben worden ist, bildet sich dann unter Entweichen von Schwefelwasserstoff dicht hinter dem Mineral ein dunkler glänzender Spiegel von krystallinischem Germaniumsulfür, an den sich eine rothbraune Staubablagerung anschliesst, welche aus der nämlichen Verbindung im amorphen Zustande besteht. Der Rückstand ist im Wesentlichen metallisches Silber.

Wie die den Argyrodit begleitenden Mineralien, insbesondere der in vorwiegender Menge vorhandene Schwefelkies, fast frei von Silber sind, so scheinen sie auch kein Germanium zu enthalten. Aber ihre zernagte Beschaffenheit deutet darauf hin, dass sie einem Auslaugungsprocess unterworfen gewesen sind, aus dem aller Wahrscheinlichkeit nach der Argyrodit als jüngeres Gebilde hervorgegangen ist. Herr Betriebsdirector Neubert auf „Himmelsfürst Fundgrube“ hatte die Gefälligkeit, mir eine grössere Menge des Grubenwassers zuzustellen, welches in der Nähe des Argyrodit-Spates auftritt und diesen aller Wahrscheinlichkeit nach durchsickert hat. Dasselbe erwies sich als verhältnissmässig

arm an gelösten Stoffen; beim Abdampfen von 20 Lit. wurden nur 6,912 Grm. = 0,084% Rückstand erhalten, aber es war in diesem weder Germanium noch Silber aufzufinden. Allerdings fehlt es zur Zeit noch an einer scharfen Reaction auf Germanium, und dieser Umstand lässt es möglich erscheinen, dass das neue Element eine viel grössere Verbreitung hat, als man jetzt anzunehmen berechtigt ist. Eine Beobachtung, welche Herr Gustaf Kobb in Stockholm bei der Untersuchung des Funkenspectrums des Germaniums (s. unten) machte, schien diese Muthmaassung anfänglich zu bestätigen. Es zeigten sich nämlich in diesem Spectrum unter anderen mehrere Linien, die mit gewissen schwachen Antimonlinien zusammenfielen, während die stärksten Antimonlinien nicht zu finden waren. Somit war der Schluss nicht ungerechtfertigt, dass das bei der früher stattgehabten Untersuchung des Antimonspectrums verwendete Antimon germaniumhaltig gewesen sei. Herr Kobb hat jedoch durch fortgesetzte Beobachtungen festgestellt, dass die erwähnte Coincidenz thatsächlich nicht stattfindet.

Verarbeitung des Argyrodits.

Die Verarbeitung des Argyrodits zum Zwecke der Gewinnung des Germaniums wurde auf sehr verschiedenartige Weise versucht, so z. B. durch Erhitzung des Minerals im Wasserstoffstrom, durch Schmelzen desselben mit Soda, oder mit Soda und Salpeter oder mit Cyankalium oder mit einem Gemenge von Soda und Schwefel, bei welchen Schmelzungen man beabsichtigte, das Germanium in ein wasserlösliches Oxy- oder Sulfosalz überzuführen. Es wurde ferner versucht, den Argyrodit durch Behandlung mit Salpetersäure, Brom oder Chlor zu zersetzen, aber in allen Fällen war der Erfolg ein unbefriedigender. Da das Germanium mit alkalischen Schwefelmetallen lösliche Sulfosalze giebt, so stand zu hoffen, dass es auch durch Glühen des Argyrodits mit schwefelsaurem Barium und Kohle in extrahirbare Form übergehen werde, und man sich durch hinterherigen Zusatz einer eben ausreichenden Menge von Schwefelsäure des mit in Lösung gegangenen Bariums

wieder entledigen könne. Diese Erwartung erwies sich jedoch als trügerisch. Denn als ein Gemenge von

100	Theilen	Argyrodit,
40	„	schwefelsaurem Barium,
10	„	Bariumhydroxyd,
15	„	Stärkemehl,

mit kochendem Wasser zur Paste geformt, und diese nach dem Trocknen, mit grober Holzkohle bedeckt, im Windofen heftig geglüht wurde, erhielt man eine homogen geschmolzene Masse von fast metallischem Glanze, aber dabei eigenthümlich röthlich brauner Farbe, die grossblättrigen Bruch zeigte und offenbar sehr zur Krystallisation neigte. Die Bestandtheile des Argyrodits waren also mit dem entstandenen Schwefelbarium zu einer Art metallischen Steins zusammengetreten, und wenn dieser auch durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung Zersetzung erlitt, so blieb er doch bei der Behandlung mit Wasser vollkommen unangegriffen. Es wurde deshalb später doch vorgezogen, das Mineral durch Schmelzen mit Schwefelnatrium zu zerlegen. Allerdings bildet sich auch hierbei ein steinartiges Produkt, welches unter Umständen noch ziemlich reich an Germanium sein kann, aber der grösste Theil des letzteren wird auf solche Weise doch in wasserlösliches Natriumsulfosalz übergeführt.

Durch das überaus dankenswerthe Entgegenkommen des Grubenvorstandes von „Himmelsfürst Fundgrube“ und des Herrn Betriebsdirectors Neubert war ich in den Stand gesetzt worden, eine über 5 Kil. betragende Quantität des schon durch seinen hohen Silbergehalt kostbaren Argyrodits auf Germanium zu verarbeiten. Das Erz war auf der Grube so rein als möglich ausgeschlagen worden, doch enthielten die kleinen Stücke, in denen es mir übergeben wurde, noch immer einen Kern von Schwefelkies und ausserdem machten sich als begleitende Mineralien etwas Rothgiltigerz und Glaserz bemerklich. Dem Silberausbringen nach zu schliessen, kann das Erz nicht mehr als 50% bis 60% Argyrodit enthalten haben, dem Ausbringen an Germanium nach musste sein Argyroditgehalt noch beträchtlich geringer sein.

Nach zahlreichen Vorversuchen wurde folgender Verarbeitungsweg eingeschlagen:

Das möglichst fein zerriebene Mineral wurde mit dem nämlichen Gewichte eines Gemenges von gleichen Theilen calcinirter Soda und Schwefelblumen innig gemengt, und das Gemenge in einem hessischen Tiegel der Schmelzung bei mässiger Rothglühhitze unterworfen. Die Erhitzung musste, damit kein Uebersteigen eintrete, anfänglich sehr behutsam vorgenommen werden; in dem Maasse, als der Tiegelinhalt einschmolz, wurden weitere Antheile des Gemenges nachgetragen und das Ganze zuletzt noch eine Stunde lang im glühenden Fluss erhalten. So nahm bei Anwendung von 2 Kil. Erz eine Schmelzung ungefähr vier Stunden Zeit in Anspruch. Der dünnflüssige Tiegelinhalt wurde hierauf schnell in einen vorgewärmten eisernen Mörser ausgegossen, im bedeckten Zustande der Erkaltung überlassen und schliesslich in noch warmem Zustande pulverisirt. Beim Zerschlagen der Schmelze zeigte sich, dass sie aus zwei Schichten bestand, deren untere durch einen strahlig-krystallinischen, silber- und eisenreichen Stein von dunkelgrauer Farbe gebildet wurde, während die obere im Wesentlichen aus Natriumpolysulfid bestand und das Germanium in wasserlöslicher Form enthielt. Das hygroskopische Pulver dieser Schmelze wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht und die jedesmal entstehende dunkelgelbe Schwefelnatriumlösung nach erfolgter Abklärung mit dem Heber abgezogen. So erzielte man bei Verarbeitung von je 2 Kil. Argyrodit 10 Lit. Flüssigkeit, die in unten zu beschreibender Weise weiter verarbeitet wurde.

Der nach dem Auskochen der Schmelze verbliebene Rückstand enthielt noch viel Germanium; er wurde nochmals mit seinem gleichen Gewichte des erwähnten Gemenges von Soda und Schwefel geschmolzen, und die Schmelze in der nämlichen Weise behandelt, wodurch eine weitere Quantität Germanium in Lösung überging. Aber auch der jetzt erhaltene Rückstand war noch nicht ganz erschöpft, doch erzielte man bei einer dritten Schmelzung nur noch eine geringe Ausbeute, und diese wurde auch nicht wesentlich

vermehrt, als man bei einem anderen Versuche ein letztes Schmelzen unter Zuschlag von blosser Soda vornahm, in der Absicht, das vorhandene Schwefelsilber zu zersetzen. Man erhielt dann drei Schichten: Die unterste bestand aus regulinischem Silber, die darüber befindliche aus einem silber- und eisenreichen Stein, die oberste aus einem Gemenge von Natriumsalzen, in denen kohlensaures Natrium und Schwefelnatrium vorwalteten, und welches überdies den Rest des Germaniums enthielt.

Erhöht man von Anfang an den Soda-Schwefel-Zuschlag auf das Doppelte bis Dreifache vom Gewichte des Argyrodits, so lässt sich mit einer Schmelzung auskommen, aber die flüssige Masse wirkt dann sehr angreifend auf die Tiegel, und es würde sich in solchem Falle wenigstens empfehlen, an Stelle von Thontiegeln Graphittiegel zu verwenden.

Die beim Auskochen der Schmelze entstehende Schwefelnatriumlösung enthält neben Germanium nicht unbeträchtliche Mengen Arsen und Antimon und diese müssen nun zunächst zur Abscheidung gebracht werden. Es geschieht dies auf dem Wege der fractionirten Fällung und zwar in folgender Weise:

Die gesammte Flüssigkeit wird innig gemischt, und ihr Volumen ermittelt. Man hebt hierauf eine kleine Quantität derselben, z. B. 10 Ccm., mit der Pipette ab, versetzt dieselbe mit einer genau gemessenen, überschüssigen Menge Normalschwefelsäure, erhitzt zum Kochen, um den Schwefelwasserstoff auszutreiben und titrirt den Schwefelsäure-Ueberschuss mit Normalkalilauge zurück. Man erfährt auf diese Weise die Schwefelsäuremenge, welche zur Neutralisation der Schwefelnatriumlösung erforderlich ist. Nun wägt oder misst man die auf das Gesamtvolumen der Flüssigkeit berechnete Menge gewöhnlicher Schwefelsäure von 66° ab, verdünnt dieselbe mit etwas Wasser und fügt sie langsam, unter stetem Umrühren zur Schwefelnatriumlösung. Diese Operation muss beim Arbeiten im grösseren Maassstabe in einem offenen Gefässe mit weiter Mündung, also z. B. in einem Steinguttopfe (nicht aber in einer Flasche mit engem Halse) und unter einem Abzuge vorgenommen werden; denn

es entwickelt sich dabei unter heftigem Aufschäumen reichlich Schwefelwasserstoff, und namentlich gegen das Ende hin kann leicht Uebersteigen eintreten. Zuletzt überzeugt man sich, dass die Flüssigkeit wirklich schwach saure Reaction angenommen hat und lässt sie hierauf bis zum folgenden Tage stehen. Der gebildete, aus Schwefel und den Sulfiden des Arsens und Antimons bestehende Niederschlag gelangt in dieser Zeit zum Absitzen, während die darüber stehende, stark nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit nur ganz schwach weisslich getrübt erscheint. Bisweilen beobachtet man auch, dass der Niederschlag von einem dünnen Hauche weissen Germaniumsulfids überlagert ist, welches sich hinterher abgeschieden hatte. Diese Erscheinung deutet entweder auf etwas zu starken Säurezusatz oder auf zu langes Stehen hin, aber sie giebt auch Gewähr für die vollkommene Ausfällung von Arsen und Antimon. Uebrigens kann man durch späteres vorsichtiges Abrösten des Schwefelniederschlags das etwa mit ausgefallene Germanium in Gestalt unreinen Oxydes zurückgewinnen und es einer späteren Schmelzung mit begeben.

Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit enthält das Germanium als Sulfid gelöst und durch weiteren reichlichen Zusatz einer Mineralsäure lässt sich dasselbe zur Abscheidung bringen. Am vollkommensten erfolgt die Ausfällung bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure, mit deren Zusatz man so lange fortfahren muss, bis eine klare Probe der Flüssigkeit dadurch keine Trübung mehr erleidet.

Man leitet sodann Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und lässt über Nacht stehen. Der Niederschlag ist vollkommen weiss und sehr voluminös, von fast schwammig zu nennender Beschaffenheit. Derselbe lässt sich ohne Mühe filtriren, darf aber nicht mit Wasser oder Salzlösungen ausgewaschen werden, wenn man nicht durch Auflösung desselben ausserordentlich grosse Verluste gewärtigen will. Die beste Waschflüssigkeit ist ein schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, dem man etwa ein Viertel seines Volumens Chlorwasserstoffsäure zugesetzt hat. Bei Anwendung dieses Gemisches geht so gut wie kein Germanium in Lösung, aber

das Auswaschen selbst geht langsam von Statten und der Niederschlag erleidet während desselben eine bedeutende Volumenabnahme durch Verdichtung. Hat man die anhaftenden Salze nach Möglichkeit entfernt, so muss die Chlorwasserstoffsäure noch verdrängt werden. Hierzu dient gewöhnlicher Alkohol von 90^o/_o, der vorher mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden war. Es ist ungemein schwierig, eine vollkommene Entsäuerung zu erreichen, und doch muss diese nach Möglichkeit angestrebt werden, wenn man nicht beim hinterherigen Trocknen des Niederschlags Verluste durch Verflüchtigung von Germaniumchlorid erleiden will. Das schliesslich erhaltene weisse, lockere Germaniumsulfid wird in kleinen Parteen bei niedriger Temperatur abgeröstet, hierauf mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, und das so erhaltene Oxyd nach dem Abrauchen des Säureüberschusses stark geglüht, wobei Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Den Rest der hartnäckig anhaftenden Schwefelsäure entfernt man durch wiederholtes Digeriren mit concentrirtem Ammoniak, Eintrocknen und Glühen.

Man kann auch die Ausfällung des Germaniumsulfids durch stark überschüssige Schwefelsäure bewirken, hierauf die Behandlung mit Schwefelwasserstoff vornehmen und den filtrirten Niederschlag mit verdünnter, schwefelwasserstoffhaltiger Schwefelsäure auswaschen. Wenn man denselben hierauf vom Filter abspült, die breiige Masse auf dem Sandbade abdampft und die reichlich vorhandene Schwefelsäure abraucht, so geht das Sulfid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Oxyd über, welches man nur noch zu glühen, mit Ammoniak zu behandeln und auf's Neue zu erhitzen hat. Letztere Methode führt rascher und bequemer zum Ziele, als die erstgenannte; allerdings scheint Schwefelsäure die Ausfällung des Germaniumsulfids nicht mit der bei der Anwendung von Salzsäure beobachteten Vollkommenheit zu bewirken, dafür erfolgt aber das Auswaschen leichter, und man hat keine Verluste durch Verflüchtigung von Chlorid zu befürchten.

Es empfiehlt sich, sämtliche Filtrate und Waschwässer aufzubewahren und längere Zeit mit metallischem Zink in

Berührung zu lassen. Das etwa noch in Lösung verbliebene Germanium wird dann als brauner Schlamm abgeschieden, den man, da er sehr unrein zu sein pflegt, am besten einer späteren Argyrodit-Schmelzung zugiebt.

Das so erhaltene Germaniumoxyd kann bei Rothglühhitze im Wasserstoffstrom reducirt werden. Handelt es sich um die Reduction grösserer Mengen, so mengt man es besser mit 10% bis 15% Stärke, knetet das Gemenge mit kochendem Wasser zum Teige an, bringt letzteren in einen mit Deckel versehenen Porzellantiegel und setzt diesen in einen grösseren hessischen Tiegel ein, den Zwischenraum mit grobem Holzkohlenpulver ausfüllend. Durch hinterheriges mässiges Glühen erhält man das Germanium in Gestalt eines dunkelgrauen Pulvers, welches zur Darstellung von Germaniumpräparaten dienen, oder auch durch stärkeres Erhitzen in unten zu beschreibender Weise in regulinischen Zustand übergeführt werden kann.

Mendelejeff's „Ekasilicium“.

Bevor ich mich nun über die Eigenschaften des Germaniums und seiner Verbindungen eingehender verbreite, wird es zweckmässig sein, auf die Schilderung zurückzugreifen, welche Mendelejeff¹⁾ seiner Zeit von dem damals noch hypothetischen Ekasilicium entworfen hat. Der geistvolle Schöpfer des periodischen Systems sagt darüber im Wesentlichen Folgendes:

„Das Ekasilicium mit dem Oxyde EsO_2 nimmt die Mittelstelle zwischen Ekaaluminium (dem damals noch nicht entdeckten Gallium) und Arsen einerseits, sowie zwischen Silicium und Zinn andererseits ein. Sein Atomgewicht²⁾

¹⁾ Ann. Chem. Suppl. 8, 200. (1872.)

²⁾ J. A. E. Newlands erinnert in der Sitzung der Chemical Society in London vom 20. Mai 1886 daran, dass er bereits in einer Abhandlung in den Chemical News vom 30. Juli 1864 darauf hingewiesen habe, dass in der Kohlenstoff, Silicium, Titan und Zinn umfassenden Gruppe ein Element mit dem Atomgewicht 73 fehle. Es sei dieses dasselbe, welches Mendelejeff später als Ekasilicium vorhergesagt habe. (Sitzungsber. der Chem. Soc. v. 20. Mai 1886; Chem. Ztg. 1886, 677.)

wird ungefähr 72, sein specifisches Gewicht 5,5, sein Atomvolumen annähernd 13 sein.

„Das Ekasilicium wird flüchtige metallorganische und Chlor-Verbindungen geben, jedoch mehr saure Eigenschaften besitzen, als das Titan. Das Metall muss leicht zu erhalten sein durch Reduction mit Kohle oder Natrium. Die Schwefelverbindung wird in Wasser unlöslich, in Schwefelammonium aber wahrscheinlich löslich sein, das durch Natrium aus EsO_3 oder K_2EsF_6 reducirte Ekasilicium wird Wasserdampf schwierig zersetzen, auf Säuren nur schwach einwirken, leichter auf Alkalien. Dasselbe wird ein schwer schmelzbares, dunkelgraues Metall vorstellen, welches beim Glühen in pulverförmiges, schwer schmelzbares Oxyd EsO_3 übergehen wird. Das specifische Gewicht des Oxydes wird gegen 4,7 sein, entsprechend dem Volumen, welches nach dem Volumen von SiO_2 und SnO_2 zu urtheilen, ungefähr 22 sein wird. Im äusseren Ansehen, wahrscheinlich auch in den Krystallformen, in den Eigenschaften und den Reactionen wird dasselbe TiO_2 nahe stehen. Da die sauren Eigenschaften sowohl in TiO_2 , als auch SnO_2 nur schwach, wenn auch deutlich zu bemerken sind, so wird auch EsO_3 denselben Charakter besitzen und zwar eine deutlichere Säure als TiO_2 sein. In diesen und ähnlichen Fällen kommt folgende Proportion zu Hilfe: $\text{Es}:\text{Ti} = \text{Zn}:\text{Ca} = \text{As}:\text{V}$, nach welcher die basischen Eigenschaften in EsO_3 noch schwächer vertreten sein werden, als in TiO_2 und SnO_2 , jedoch deutlicher als in SiO_2 . Daher steht ein in Säuren lösliches Hydrat von EsO_3 zu erwarten, obgleich eine solche Lösung leichte Zersetzbarkeit unter Abscheidung eines unlöslichen Metahydrates besitzen wird. Wie man sieht, entsprechen diese Eigenschaften auch TiO_2 . Doch wird EsO_3 aus sauren Lösungen leichter abzuschneiden sein, als TiO_2 , aus alkalischen schwieriger. Es unterliegt keinem Zweifel, dass Es eine Reihe mit entsprechenden Salzen von Si, Ti, Zr und Sn isomorpher Fluordoppelsalze K_2EsF_6 liefern wird. Das Kaliumsalz wird grössere Löslichkeit als das entsprechende Si-Salz besitzen. Das Fluor-Ekasilicium wird natürlich in Uebereinstimmung mit TiF_4 , ZrF_4 , SnF_4 nicht gasförmig

sein, was bei den anderen erwähnten Fluorsalzen wahrscheinlich durch polymere Uebergänge bedingt sein wird. Die Zusammensetzung und Grösse des Moleküls von Fluorkiesel ist SiF_4 , von Fluortitan wahrscheinlich Ti_2F_8 . Das Ekasiliciumchlorid EsCl_4 wird dagegen eine bei 100° siedende (wahrscheinlich etwas niedriger) flüchtige Flüssigkeit sein, weil SiCl_4 bei 57° und SnCl_4 bei 115° siedet. In dieser Eigenschaft wird ein practisches Mittel zur Trennung des Ekasiliciums von Titan gegeben sein, denn TiCl_4 siedet bei 136° . In den übrigen Eigenschaften wird EsCl_4 mit TiCl_4 übereinstimmen, d. h. es wird den Charakter eines Säurechloranhydrids besitzen. Die Dichte von EsCl_4 wird ungefähr 1,9 (bei 0°) sein, das Volumen 113, weil die Volumina von $\text{SiCl}_4 = 112$ und $\text{SnCl}_4 = 115$ sind (das spec. Gew. von $\text{TiCl}_4 = 1,76$). Ein schwacher Unterschied zwischen Es und Ti wird darin bestehen, dass Es , wie Si und Sn , flüchtige metallorganische Verbindungen, z. B. 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 EsAe_4 bei 160° siedet und eine Dichte von ungefähr 0,96 besitzen.“

„Die erwähnte Eigenschaft wird bei der Trennung von Ti , Zr , Nb , falls dasselbe von letzteren begleitet sein sollte, zu benutzen sein. Meiner Meinung nach sind Es und einige andere noch nicht entdeckte Elemente zu allererst in jenen zahlreichen und doch ungenügend untersuchten Mineralien von complicirter Zusammensetzung zu suchen, welche Ti , Zr und Nb enthalten. Die nahe Uebereinstimmung in den Eigenschaften von Es und Ti macht sogar die Annahme möglich, dass Es bei Untersuchung titanhaltiger Substanzen der Beobachtung entgangen sein kann, obgleich es sich in denselben vorfindet, eine Annahme, für welche die verschiedenen Angaben über das Titanäquivalent sprechen.“

Die bis jetzt erlangte Kenntniss von den Eigenschaften des Germaniums und seiner Verbindungen ist eine noch viel zu mangelhafte, als dass es heute schon möglich wäre, ein Urtheil darüber zu fällen, bis zu welchem Grade Mendelejeff's Voraussage Bestätigung finden wird. In vielen,

wenn auch bei Weitem nicht in allen Stücken dürfte dieselbe jedoch zutreffend sein. Insbesondere gilt dies von den Eigenschaften des Oxydes und des Chlorides, vielleicht auch von denjenigen anderer Verbindungen, welche, wie diejenigen mit Fluor oder mit Aethyl, noch nicht dargestellt worden sind. Weniger ist es der Fall hinsichtlich der auf eine grosse Aehnlichkeit mit dem Titan hinweisenden Schilderung des Elementes selbst. Wie aus der sogleich zu gebenden Beschreibung des Germaniums hervorgehen wird, entsprechen dessen Eigenschaften weit mehr den Erwartungen, die sich aus Lothar Meyer's¹⁾ graphischen Darstellungen ableiten lassen. Aus der gegebenen Atomvolumen-Curve, deren Verlauf deutlich darlegt, dass die Raumerfüllung der isolirten Elemente im starren Zustande eine periodische Function ihres Atomgewichtes ist, wird ersichtlich, dass das Germanium ein leichtflüssiges und flüchtiges, electronegatives, sprödes Element sein müsse; aus der Schmelzbarkeitscurve ergiebt sich, dass sein Schmelzpunkt bei ungefähr 630° in absoluter, von -273° an gezählter Temperatur, also bei 357°, liegen müsste, was allerdings von dem thatsächlichen Befunde sehr weit abweicht.

Eigenschaften des Germaniums.

Das pulverförmige Germanium, wie es bei der Verarbeitung des Argyrodits erhalten wird, lässt sich über dem einfachen Bunsenbrenner nicht, im Hempel'schen oder Rössler'schen Gasofen leicht zum Regulus zusammenschmelzen. Sein Schmelzpunkt entspricht annähernd demjenigen des Silbers (954° Vielle), scheint aber noch etwas niedriger, als dieser, also bei etwa 900° zu liegen.

Ohne Beigabe eines Schmelzzuschlages schmilzt das pulverförmige Germanium nicht gut zu einem einzigen Regulus zusammen, auch erleidet man dann leicht Verlust durch Verflüchtigung. Man muss sich aber hüten, alkalische Schmelzzuschläge, wie Soda oder Cyankalium anzuwenden,

¹⁾ Lothar Meyer, die modernen Theorien der Chemie, 5. Aufl. S. 144 u. 148.

wenn man nicht beträchtliche Verschlackung gewärtigen will. Das beste Flussmittel ist Boraxglas; unter ihm vereinigen sich die Partikel des Germaniums schnell zu einem dünnflüssigen Regulus, doch vermag auch die Boraxdecke die Verdampfung nicht gänzlich zu hindern. Es scheint der Verdampfungspunkt des Germaniums wenig über seinem Schmelzpunkte zu liegen, denn während des Schmelzens durchbricht der Dampf desselben in Gestalt langsam aber stetig aufsteigender Blasen den Borax, und jeder Blase folgt ein schwaches, gelbliches Flämmchen von verbrennendem Germanium. Ueberlässt man den Tiegel mitsammt seinem flüssigen Inhalte der Abkühlung, so vermag man zu beobachten, wie mit der eintretenden Erstarrung des Germaniums aus dessen Mitte eine höckerartige Auftreibung emporwächst, welche zuweilen den vollen Durchmesser des Regulus zu erreichen und dann sogar die Boraxdecke zu durchbrechen vermag. Diese beträchtliche Volumenvermehrung ist die Folge der sich vollziehenden Krystallisation. Das Germanium ist ganz ausserordentlich zur Krystallisation geneigt und zwar krystallisirt es gleich Kohlenstoff und Silicium regulär. So zeigte sich z. B. einmal die Auftreibung, welche eine sehr kleine, kaum ein Grm. betragende Menge Germanium bildete, aus deutlichen Octaëdern von 3,5 Mm. bis 4 Mm. Kantenlänge bestehend. Dagegen liessen sich durch Zusammenschmelzen des Elements mit überschüssigem Zink oder Aluminium und hinterherige Entfernung dieser Metalle durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure keine gut ausgebildeten Krystalle erhalten. Auch bei der Erhitzung von Germaniumsulfid im Wasserstoffstrom bildet sich in Folge eintretender Reduction in der Wölbung der Verbrennungsröhre ein schimmernder grauer Beleg, welcher sich dem bewaffneten Auge als aus einer Unzahl prachtvoll ausgebildeter Octaëder darstellt. Sollte man später in die Lage kommen, grössere Mengen Germanium zu schmelzen, so wird man zweifellos ausserordentlich schöne Krystallisationen erhalten.

Trotz dieser ausgesprochenen Neigung, symmetrische Gestaltung anzunehmen, haben sich bis jetzt auf den Bruchflächen des Elementes keine deutlichen Krystallgebilde wahr-

nehmen lassen. Das Germanium ist ungemein spröde; schon beim vorsichtigen Zerschlagen des Tiegels, in welchem es geschmolzen worden war, zerklüftet es und es zeigt sich dann eine einzige, durch den ganzen Regulus gehende, glänzende und dichte Bruchfläche, die möglicherweise eine Spaltungsfläche ist. Es gelingt auch nicht, den Regulus als Ganzes von den Tiegelwänden und der Boraxdecke loszulösen, vielmehr klüftet und spaltet er hierbei allenthalben. Umhüllt man ein Stück Germanium mit Papier und schlägt dann mit dem Hammer darauf, so zerfällt es in viele Trümmer und Splitter von ausgezeichnet muscheligen Bruch und im Stahlmörser lässt es sich auf das Leichteste zu Pulver zermalmen.

Das Germanium besitzt vollkommenen, sogar sehr schönen Metallglanz; seine Farbe ist grauweiss, beträchtlich weisser, als diejenige des Zirkoniums. Das spec. Gew. bestimmte Herr P. Mann bei $20,4^{\circ}$ zu 5,469, also übereinstimmend mit Mendelejoff's Berechnung, derzufolge es ungefähr 5,5 betragen sollte.

Erhitzt man ein Stück Germanium auf Kohle vor dem Löthrohre, so schmilzt es zur glänzenden Kugel, die unter Ausstossung eines weissen Rauchs und Bildung eines weissen Beschlages in treibende Bewegung geräth. Lässt man die lebhaft glühende Kugel auf eine Papierunterlage fallen, so zerspringt sie, gleich dem Antimon, in viele kleine Kügelchen, die sich hüpfend weiter bewegen und auf dem Papiere Bahnen in Gestalt brauner hellpunktirter Linien zurücklassen. So schön wie beim Antimon tritt jedoch die Erscheinung nicht ein, weil der Schmelzpunkt des Germaniums viel höher liegt und die einzelnen Tröpfchen demgemäss rascher als dort erstarren.

Auf einer Unterlage von Platinblech erhitzt, breitet sich das Germanium mit eintretender Verflüssigung aus, sich mit dem Platin legirend und dasselbe brüchig, spröde und schmelzbar machend.

Von Chlorwasserstoffsäure wird das Germanium nicht, von Königswasser wird es leicht gelöst. Salpetersäure verwandelt dasselbe unter Stickoxydentwicklung in ein weisses

Oxyd, concentrirte Schwefelsäure giebt beim Erhitzen damit einen regelmässigen Strom von schwefliger Säure, während sich weisses, in Wasser lösliches Sulfat abscheidet. Concentrirte Kalilauge ist ohne Wirkung, wirft man aber pulverisirtes Germanium auf in glühendem Flusse befindliches Kaliumhydroxyd, so tritt eine von Geräusch, heftigem Aufschäumen und blauweisser Flammerscheinung begleitete Verpuffung ein. Auch mit salpetersauren und chlorsauren Salzen giebt es verpuffende Gemenge.

Von grösstem Interesse musste es sein, das Atomgewicht des Germaniums festzustellen. War dasselbe doch vor Allem entscheidend in der Frage über die Identität des neuen Elementes mit Mendelejeff's Ekasilicium. Die erste Untersuchung des Germaniumchlorids GeCl_4 hatte auf das Atomgewicht 72,75 geführt, aber selbstverständlich konnte diese von mir auch nicht öffentlich bekannt gegebene Zahl nur Anwartschaft auf ungefähre Richtigkeit haben. Zahlreiche spätere Bestimmungen, welche auf der Ermittlung des Chlorgehaltes jenes Chlorides und derjenigen des Schwefelgehaltes des gut krystallisirenden Sulfurs GeS fussten, lieferten durchaus keine constanten, sondern sogar ganz erheblich differirende Werthe, offenbar weil das Germanium gleich dem Zinn Neigung hat, theilweise mit in die Niederschläge von Chlorsilber und schwefelsaurem Barium überzugehen. Der Versuch, feingepulvertes Germanium durch Oxydation mit Salpetersäure oder durch Erhitzen mit salpetersaurem Quecksilber in wägbares Oxyd überzuführen, gewährte ebenfalls keine Sicherheit, weil sich leicht ein Theil des Elementes der Oxydation entzog, und eben so zweifelhaft war das Ergebniss, wenn man reines Oxyd durch Wasserstoff zu reduciren und das gebildete Wasser zur Wägung zu bringen suchte, wohl weil die Reduction nicht immer vollständig eintrat. Alle diese hier nur kurz anzudeutenden Misserfolge, welche die Ermittlung des Atomgewichts auf dem Wege der Gewichtsanalyse mit sich brachte, führten endlich dazu, die Bestimmung auf maassanalytischem Wege und zwar durch Titrirung des im Tetrachlorid enthaltenen Chlors nach J. Volhard's Methode vorzunehmen.

Frisch dargestelltes, durch Schütteln mit Quecksilber vom Chlorüberschuss befreites und mehrmals über Quecksilber und Phosphorsäureanhydrid umdestillirtes Chlorid wurde in kleinen, dünnen Glaskügelchen mit langer capillarer Spitze zur Aufsaugung gebracht, die Spitze der Capillare zugeschmolzen, und das Gewicht der Kugeln vor und nach der Füllung bestimmt. Bevor die Wägung der gefüllten Kugeln vorgenommen werden konnte, war es nöthig, dieselben mit dünnem Schwefelammonium und dann der Reihenfolge nach mit Wasser, Alkohol und Aether abzuspielen, um auf solche Weise die dünne äusserliche Bechachtung mit basischem Chlorid zu entfernen. Die gewogenen Glaskugeln wurden sodann unter einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium zertrümmert, die Flüssigkeit nach erfolgter Umsetzung bis zur vollständigen Lösung des anfänglich ausgeschiedenen Oxyds erwärmt und nach dem Wiedererkalten mit einem gemessenen, überschüssigen Volumen titrirter Silberlösung versetzt. Nach Ansäuerung mit Salpetersäure und Hinzufügung von Eisenaunlösung titrirte man hierauf den Ueberschuss des Silbers durch sulfocyanosaures Ammonium zurück. Die angewendeten Titerflüssigkeiten besaßen genau gleichen Wirkungswerth, ihr Titer wurde mit Hülfe von Chlornatrium bestimmt, auf dessen Reindarstellung die grösste Sorgfalt verwendet worden war. Dass alle Messungen in genau geprüften, mit Schwimmer versehenen Büretten unter Beobachtung der Temperatur vorgenommen wurden, braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden.

Auf diese Weise gelangte man zu folgenden Ergebnissen:

Angewendetes Chlorid	Gefundenes Chlor		Atomgewicht
	Grm.	Proc.	
0,1067	0,076112	66,177	72,31
0,1258	0,089212	66,146	72,41
0,2228	0,147186	66,188	72,27
0,2904	0,192190	66,182	72,29
			Mittel 72,32

Obwohl sich die Richtigkeit des so gefundenen Atomgewichts in Rücksicht auf die angewendete Methode noch nicht unbedingt verbürgen lässt, so stimmt dasselbe doch

mit der von Mendelejeff für Ekasilicium berechneten so nahe überein, dass die Identität des Germaniums mit letzterem nicht zu bezweifeln ist.

Herr Lecoq de Boisbaudran¹⁾ in Paris hatte die Güte, mir mitzuthellen, dass er das sehr schöne Funkenspectrum des Germaniums dargestellt und versucht habe, aus der Wellenlänge der beiden glänzendsten im Blau und Violett gelegenen Linien das Atomgewicht des Elementes abzuleiten. Die Rechnung führte auf die Zahl 72,28, welche allerdings in überraschender Weise mit dem durch Titrirung gefundenen Werthe übereinstimmt. Das Nähere über diese höchst interessanten Untersuchungen ergibt sich aus der in den Comptes rendus erscheinenden Originalabhandlung.

Zu grossem und aufrichtigem Danke fühle ich mich den Herren L. F. Nilson, Otto Pettersson und Gust. Kobb in Stockholm verpflichtet für die Bereitwilligkeit, mit welcher sie sich zu Studien über das Germanium auf einem Gebiete herbeiliessen, auf welchem sie unbestritten Meister sind. Ihre Untersuchungen erstreckten sich auf die specifische Wärme, die Dampfdichte²⁾ und das Funkenspectrum des Germaniums und mehrerer seiner Verbindungen. Die für dieselben verwendeten Präparate waren durch mich mit ganz besonderer Sorgfalt dargestellt worden und zwar unter Anwendung von mehrmals umdestillirtem, ganz reinem Chlorid und dem durch dessen Zerlegung mit Wasser erhaltenen Oxyd.

Ohne dem später über diese und andere Untersuchungen zu erwartenden Originalberichte vorgreifen zu wollen, mache ich doch gern von der Erlaubniss Gebrauch, die mir überlassenen Daten den vorliegenden Mittheilungen einzuverleihen und habe nur hinzuzufügen, dass die darin aufgeführten Zahlenwerthe, soweit sie aus dem anfänglich und vorläufig angenommenen Atomgewichte von 72,0 abgeleitet worden sind, nur auf das inmittelst bestimmte Atomgewicht von 72,92 umgerechnet worden sind.

¹⁾ Lecoq de Boisbaudran, Brief, Paris, 10. Juni 1886.

²⁾ Die Dampfdichte des Germaniumchlorids ist inzwischen mit gleichem Resultat auch von Ferd. Tiemann bestimmt worden. (Brief, Berlin, 5. August 1886.)

Die Herren L. F. Nilson und Otto Pettersson gaben unter dem 11. Juni 1886 folgende vorläufige Mittheilung „über einige physikalische Constanten des Germaniums“:

„1. Specifische Wärme-Bestimmungen. — Die specifische Wärme wurde mit dem von den Verfassern früher benutzten Escalorimeter ermittelt. Als Erhitzungsdämpfe dienten 1. Wasser 100°, 2. Nitrobenzol 211°, 3. Diphenylamin 301,5° und 4. Schwefel 440°.

Für das freie Element betragen die gewonnenen Werthe im Mittel mehrerer sehr übereinstimmenden Versuche:

	1.	2.	3.	4.
Specifische Wärme	0,0787	0,0772	0,0768	0,0757
Atomwärme (Ge = 72,32)	5,88	5,58	5,55	5,47

„Wie man ersieht, steigt die Atomwärme des neuen Grundstoffs kaum merkbar mit den angewandten Wärme-graden und wird nicht einmal bei 440°—0° normal, was um so mehr befremden muss, als gleichzeitig ausgeführte Versuche mit dem dem Germanium so nahe verwandten Titan zeigten, dass dasselbe, wie Germanium, zwar bei 100°—0° eine etwas zu niedrige Atomwärme hat, die jedoch schon bei 211°—0° normal wird, um bei noch höheren Temperaturen sich weit über den normalen Werth 6,4 zu steigern.

„Die specifische Wärme des Germaniumbioxyds betrug im Mittel von vier bei 100°—0° ausgeführten Versuchen 0,1293, aus welcher Zahl sich die Molekularwärme ($\text{GeO}_2 = 104,24$) = 13,48 berechnet, ein Werth, der mit denjenigen von übrigen in dieser Hinsicht untersuchten Bioxyden¹⁾ vollkommen übereinstimmt.

„2. Dampfdichte-Bestimmungen. — Die Dampfdichte von Germaniumchlorid und Germaniumjodid wurde mittelst der von den Verfassern vor Kurzem beschriebenen Methode²⁾ bestimmt, welche eine exacte Schätzung der beim Experiment herrschenden Temperatur zulässt.

¹⁾ Ber. 13, 1461. (1880.)

²⁾ Dies. Journ. [2] 33, 1. (1886.)

„Die Dampfdichte des bei 86° siedenden Chlorids GeCl_4 betrug:

a) bei 301,5° (in Diphenylamindampf)	7,48
b) „ 305,5° „ „ „	7,46
c) „ 739° (in Perrot's Ofen) . .	7,44

während der aus der Formel $\text{GeCl}_4 = 213,80$ berechnete Werth 7,40 ist.

„Bei einem Versuche in Diphenylamindampf mit dem orangefarbenen Jodid des Elementes GeJ_4 trat kaum merkbare Vergasung ein. Mit Anwendung eines Wärmegrades von 658° in Perrot's Ofen ergab diese Verbindung wieder die Dampfdichte 17,19, welche von dem berechneten Werthe 20,02 beträchtlich abweicht, was auf einer dabei stattfindenden Dissociation derselben beruht. An den Wänden des aus böhmischem Glas angefertigten Reservoirs fand man nämlich nach dem Erkalten über dem Jodide schön ausgebildete, in Wasser und Jodkalium mit rothbrauner Farbe leicht lösliche Jodkrystalle. Das Gefäss selbst war ausserdem noch mit violetten Joddämpfen erfüllt. Da möglicherweise zwischen den erwähnten Temperaturgrenzen ein Wärmegrad zu treffen wäre, welchen das Jodid im gasförmigen Zustande ohne Zersetzung vertragen könnte, so wurde ein Versuch im Schwefeldampf ausgeführt und bei diesem Hitzegrad besitzt in der That das Jodidmolekül = 506,16 ein ganz normales spec. Gew. Es wurde nämlich dann gefunden die Dampfdichte 20,43 (anstatt berechnet 20,02).“

Herr Gustav Kobb, welcher vor Kurzem erst unter Anwendung der auf dem directen Vergleich des Funkenspectrums mit den Sonnenlinien beruhenden Methode Thälén's die Spectra des Antimons, Zinns und Berylliums revidirt hatte und mit denselben somit auf das Genaueste vertraut ist, hatte die Güte, auch das Funkenspectrum des Germaniums in das Bereich seiner Untersuchungen zu ziehen. Er fand als besonders hervortretend und messbar eine Linie im Orange, eine im Gelb, vier im Violett und zwölf im Grün und Blau liegend. Sein Bericht vom 13. Juni 1886 lautet, wie folgt:

„Der benutzte Spectralapparat war von Duboscq in

Paris construirt und hatte sechs Prismen, die mittelst eines Hebels auf das Minimum von Ablenkung eingestellt werden konnten. Als Messvorrichtung dient eine Mikrometerschraube, mit welcher eine feine Bewegung dem Beobachtungsfernrohr ertheilt werden kann. Das Ocular ist von Hilger in London construirt und hat als Index eine bis in das halbe Gesichtsfeld reichende Stahlspitze, die von oben mittelst eines kleinen Spiegels beleuchtet wird. Durch Drehung des Spiegels kann die Intensität der Beleuchtung regulirt werden. Ich kann diese Vorrichtung als sehr praktisch empfehlen.

„In dem mit diesem Instrumente erzeugten Sonnenspectrum sieht man, wenigstens bei guter Luft, im weniger brechbaren Theile die meisten Linien der Ångström'schen Tafeln, im Blau und Violett dagegen eine Fülle von Linien, die dort nicht zu finden sind.

„Die von einem grossen Inductor von Charpentier in Paris erzeugten Funken schlugen zwischen einer Elektrode von Germanium und einer von Platin über. Die Platinlinien sind nicht störend, da sie nur einen Theil des Gesichtsfeldes einnehmen und dadurch leicht erkennbar sind.

„Die Germaniumlinien wurden mittelst mikrometrischer Messung des Abstandes von zwei in der Nähe davon liegenden Sonnenlinien nach dem von Herrn Prof. Thalén angewandten Methode in das Sonnenspectrum einregistirt.

„Ich gebe in der folgenden Tabelle die Wellenlängen der gemessenen Linien bis auf eine halbe Einheit:

6336	—	5131	breit, diffus
6020	sehr stark	4919	breit, diffus
5882	sehr stark	4742	breit, diffus
5255,5	—	4684,5	scharf, schwach
5228,5	—	4291	diffus, schwach
5209	—	4260,5	diffus, schwach
5177,5	breit, diffus	4225,5	—
5134	—	4178	diffus, schwach.“

Verbindungen des Germaniums.

Von den Verbindungen, welche das Germanium mit anderen Elementen eingeht, sind bis jetzt nur wenige dargestellt und genauer untersucht worden. Mit Sicherheit

bekannt sind zwei Oxydationsstufen, zwei Sulfide, zwei Chloride, jedoch nur ein Jodid. Die im Hinblick auf bestehende Analogien wichtige und interessante Frage, ob sich das Germanium mit dem Fluor und den Alkoholradicalen verbinden lässt, hat noch keine Erörterung finden können.

Viele Germaniumverbindungen sind durch Löslichkeit, manche durch Flüchtigkeit ausgezeichnet. In der Flamme des Bunsenschen Brenners zum Verdampfen gebracht, ertheilen sie dieser weder eine Färbung, noch verrathen sie sich durch eine Spectralreaction; ihre Lösungen werden durch gewisse wasserzersetzende Metalle, insbesondere durch Zink, langsam gefällt, wobei sich Germanium als dunkelbrauner, leichter Schlamm abscheidet. Die elektrolytische Fällung gelang bis jetzt nur schwierig und unvollkommen, am besten erfolgte sie noch aus einer mit Weinsäure versetzten ammoniakalischen Lösung, doch ist das abgeschiedene Germanium auch in diesem Falle zusammenhanglos und bildet auf der Platinelectrode einen braunen, matten Ueberzug. Bei Einwirkung von Reductionsmitteln erleiden die meisten Germaniumverbindungen in höherer Temperatur verhältnissmässig leicht Zersetzung.

Oxyde des Germaniums.

Das regulinische Germanium zeigt bei gewöhnlicher Temperatur nicht die mindeste Neigung, sich zu oxydiren und behält in trockener wie in feuchter Luft seinen Glanz unverändert bei. In compacten Stücken lässt es sich sogar bis nahe zum Glühen erhitzen, ohne dass Oxydation eintritt, erst, wenn das Glühen wirklich beginnt, läuft auch die glänzende Oberfläche an und es bildet sich eine dünne Oxydhaut. Dagegen geräth das pulverförmige, noch nicht geschmolzen gewesene Germanium, wie es durch Reduction des Oxydes bei einer unter dem Schmelzpunkte des Elementes liegenden Temperatur erhalten wird, schon beim gelinden Erhitzen an der Luft in's Glimmen und glüht in einem Strome von reinem Sauerstoff lebhaft auf, sich in Oxyd verwandelnd. Erhitzt man ein kleines Stück Germanium auf Kohle vor dem Löthrohr zum Schmelzen, so

bedeckt sich die Kohle mit einem weissen Beschlag, und von der glühenden Kugel steigt weisser Dampf auf. Unterbricht man das Blasen, so glüht die Kugel unter Rauchbildung noch einige Zeit freiwillig weiter, ähnlich wie dies beim Antimon der Fall ist, aber das gebildete Oxyd scheint keine Neigung zur Krystallisation zu haben. Auch durch Behandlung feinpulverigen Germaniums mit concentrirter Salpetersäure lässt sich dasselbe in Oxyd überführen; die Einwirkung ist anfänglich eine stürmische, aber die vollkommene Oxydation nimmt trotzdem lange Zeit in Anspruch. In allen diesen Fällen entsteht die höchste Oxydationsstufe GeO_3 , welche allem Vermuthen nach den Charakter eines Säureanhydrids besitzt, vorläufig aber noch als Germaniumoxyd oder Germaniumdioxid bezeichnet werden möge.

Die Oxydationsstufen, deren Existenz bis jetzt mit Sicherheit festgestellt worden ist, sind:

Germaniumoxydul, GeO ,

Germaniumoxyd, GeO_2 .

Germaniumoxydul, GeO , entsteht durch Zersetzung des Chlorürs GeCl_2 mittelst Alkalien. Ammoniak ist hierzu am wenigsten geeignet, weil es die Zersetzung schwierig vollkommen bewirkt, dagegen führt die Anwendung von Kalilauge oder kohlensaurem Natrium zum Ziele. Man bringt das Chlorür zunächst mit Wasser zusammen, wobei ein basisches Salz zur Abscheidung gelangt, macht hierauf die Flüssigkeit durch kohlensaures Natrium alkalisch und erhitzt zum Kochen oder verdampft auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne, worauf man die vorhandenen Salze durch Auswaschen zu entfernen sucht. Der anfänglich gelbe Niederschlag nimmt beim Erhitzen der Flüssigkeit rostrothe Farbe an, wie manche basische Eisenoxydsalze sie zeigen. Die Ausfällung ist keine vollkommene und mit fortschreitendem Auswaschen scheint der Niederschlag selbst bis zu gewissem Grade mit gelber Farbe in Lösung zu gehen. Das Auswaschen erfolgt sehr schwierig; nach zwei- bis dreimaligem Aufgiessen von heissem Wasser findet das Absitzen nur noch unvollkommen statt, und bringt man ihn jetzt auf's Filter, so erleiden dessen Poren bald Verstopfung. Dabei

zeigt der Niederschlag, namentlich wenn er kalt gefällt worden war, entschiedene Neigung zur Oxydation und wird in Folge dessen beim Stehen im feuchten Zustande oberflächlich weiss. Sobald die Hauptmenge der Salze durch Wasser entfernt ist, muss man das Auswaschen unter Anwendung der Saugpumpe mit Alkohol fortsetzen, diesen durch Aether verdrängen und die Trocknung schliesslich im Vacuum bewirken.

Das so erhaltene Produkt ist Germaniumhydroxydul, wahrscheinlich von der Formel $\text{Ge}(\text{OH})_2$. Es ist bis jetzt noch nicht analysirt worden, weil es nicht gelingen wollte, ihm den letzten Rest anhaftender Salze zu entziehen. Selbst im getrockneten Zustande vermag man es nicht mit Wasser auszuwaschen, weil es damit eine gelbe, sich höchst langsam abklärende und auch trübe durch's Filter gehende Milch giebt. Beim gelinden Erhitzen im Kohlensäurestrom geht die Verbindung in grauschwarzes Germaniumoxydul, GeO , über, dessen Eigenschaften noch nicht genau festgestellt worden sind.

Schmilzt man pulverförmiges Germanium oder besser ein Gemenge desselben mit Germaniumoxyd unter einer Decke von Baraxglas zusammen, so ist die erhaltene Schlacke unter Umständen sehr reich an Germaniumoxydul. Wenn man dieselbe pulvert und sie dann mit Wasser auskocht, so scheiden sich bedeutende Mengen des erwähnten gelbrothen Niederschlags ab und auch das von gelöstem Oxydul gelb gefärbte Filtrat giebt beim Stehen diese Ausscheidung.

Das Germaniumoxydul löst sich nicht merklich in verdünnter Schwefelsäure, leicht dagegen in Chlorwasserstoffsäure. Diese Lösung, welche das Element als Chlorür enthält, entsteht auch beim Erwärmen von Germaniumsulfür mit Salzsäure. Die so erhaltene Oxydullösung giebt einige charakteristische Reactionen. Durch kaustische oder kohlensaure Alkalien wird sie gelb, in der Wärme orangefarbig, durch Ferrocyankalium weiss, durch Schwefelwasserstoff rothbraun gefällt; ferner ist sie dadurch ausgezeichnet, dass sie energisch reducirend wirkt. So führt sie Chromsäure in Chromoxydsalz, Uebermangansäure in Mangan-

oxydulsalz über, Goldlösung fällt sie braun, aus Quecksilberchlorid scheidet sie erst Calomel, dann metallisches Quecksilber ab und Lackmus bleicht sie augenblicklich. Ob das Germaniumoxydul im Stande ist, Sauerstoffsalze zu bilden, hat bis jetzt nicht festgestellt werden können; nur die Existenz eines weissen Phosphates ist beobachtet worden.

Germaniumoxyd (Germaniumsäure?), GeO_2 .

Das Germaniumoxyd entsteht beim Verbrennen des Elementes in Sauerstoff und beim Abrüsten seiner Sulfide. In beiden Fällen kann man die Oxydation auch durch Salpetersäure bewirken, nur muss man deren Einwirkung in der Wärme ziemlich lange andauern lassen. Auch durch Erhitzen von Germaniumsulfid mit Schwefelsäure, Abrauchen bis zur Trockne und Glühen des Rückstandes erhält man ein allerdings schwefelsäurehaltiges Oxyd, aus welchem man den Schwefelsäuregehalt durch hinterherige Digestion mit Ammoniak, Abdampfen und erneutes Glühen entfernen muss. In völlig reinem Zustande erhält man die Verbindung durch Zersetzung des Chlorides mit Wasser, wobei sich an der Berührungstelle dicke, weisse Krusten abscheiden. Die Umsetzung, welche von Erhitzung begleitet ist, muss durch häufiges Umrühren befördert werden, weil die beiden Flüssigkeiten sich nicht mischen und die Zwischenlagerung von Oxyd die gegenseitige Einwirkung aufhält. Am besten ist es, letzterer bis zum nächsten Tage Zeit zu lassen. Die Ausbeute ist eine mangelhafte, denn es bleibt viel Germanium in der Lösung. Das Oxyd erscheint dicht, fast sandig und knirscht unter dem Glasstabe. Etwas besser wird das Ausbringen, wenn man nach erfolgter Umsetzung Ammoniak bis zum Eintritt der alkalischen Reaction zufügt, wodurch der Niederschlag allerdings etwas ammoniakhaltig ausfällt. Aber auch in diesem Falle ist die Abscheidung bei Weitem keine vollständige. Erhitzen muss, da es die Löslichkeit des Oxyds vermehrt, vermieden werden.

In Folge seiner dichten Beschaffenheit lässt sich das Oxyd leicht filtriren, doch zeigt es während des Auswaschens Neigung, trübe durch's Filter zu gehen, und ausserdem ge-

212 Winkler: Mittheilungen über das Germanium.

lingt es schwierig, es völlig chlofrei zu erhalten. Während des Auswaschens geht sehr viel Oxyd in Lösung, und das Filter erscheint nach dem Trocknen hart, spröde und brüchig. Durch starkes Glühen des Niederschlags erhält man, jedenfalls unter Verflüchtigung von etwas Chlorid, unter allen Umständen ein völlig chlorfreies Oxyd.

Das Germaniumoxyd ist ein weisses, dichtes Pulver, dessen specifisches Gewicht bei der Wägung im Pyknometer unter Anwendung von Aether bei 18,0° zu 4,703 bestimmt wurde. Es scheint vollkommen feuerbeständig zu sein; jedenfalls verträgt es helle Glühhitze, ohne Veränderung und ohne Gewichtsabnahme zu erleiden.

Seine Zusammensetzung wurde durch mehrtägiges Behandeln feingepulverten Germaniums mit Salpetersäure, Abdampfen und Glühen des gebildeten Oxydes bestimmt. Sie ergab sich, wie folgt:

	berechn.:	gefund.:
Ge = 72,82	69,38	70,38
2O = 31,92	30,62	29,62
<hr/>	<hr/>	<hr/>
104,74	100,00	100,00

Vertheilt man das geglühte Oxyd in einer grösseren Menge Wasser, so klärt sich die Flüssigkeit nach dem Umschütteln anfänglich schnell ab, weil das darin suspendirte Oxyd in Lösung geht. Setzt man aber das Schütteln fort, so erfolgt die Abklärung immer langsamer und zuletzt hört sie ganz auf. So wurde nach viertägiger Berührung eine weisse Milch erhalten, die mehrere Wochen zur Abklärung bedurfte und auch dann noch schwach opalisirte. Erhitzt man aber die trübe Flüssigkeit zum Kochen, so wird sie sofort klar, weil die Löslichkeit des Oxydes sich mit der Temperatur steigert. Bemerkenswerth ist aber, dass die heiss gesättigte Lösung beim Wiedererkalten klar bleibt, woraus man vielleicht den Schluss ziehen darf, dass das Germaniumoxyd bei Siedetemperatur Umwandlung in eine andere, löslichere Modification erleidet. Der Geschmack der Lösung ist wenig auffallend, haftet aber ziemlich lange an der Zunge; ihre Reaction ist deutlich sauer. 1 Thl. Germaniumoxyd bedarf zur Auflösung

bei 20° 247,1 Thl. Wasser

„ 100° 95,3 „ „

Ueberlässt man die Lösung der Verdunstung, so bilden sich mikroskopisch kleine, anscheinend würfelförmige Krystalle, welche sich indessen nach Herrn P. Mann's Untersuchung im polarisirten Lichte als doppelbrechend, somit als nicht dem regulären System angehörig, erweisen. Die Auslöschungsrichtung fällt mit den Diagonalen der anscheinend quadratischen Flächen zusammen. Einigermassen zuverlässige Winkelmessungen konnten der Kleinheit der Krystalle halber nicht vorgenommen werden. Es lassen die gemachten Beobachtungen entweder auf rhombische Combinationen oder auf sehr würfelähnliche Rhomboëder schliessen.

Durch Wasserstoff oder Kohle erleidet das Germaniumoxyd bei mässiger Glühhitze Reduction zu pulverförmigem Germanium; vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, lässt es sich im Reductionsfeuer, wenn auch etwas schwierig, in regulinisches Germanium überführen, nur muss man dabei die Anwendung alkalischer Zuschläge vermeiden. Gleichzeitig bildet sich auf der Kohle ein weisser Beschlag von Oxyd. Nach Herrn E. Ziessler löst sich das Germaniumoxyd leicht und reichlich in der Boraxperle zu einem in der Hitze und der Kälte farblosem Glase, welches sich im Reductionsfeuer nicht verändert; in der Phosphorsalzperle löst es sich zwar etwas schwieriger, aber ebenfalls vollständig und ohne Farbe. Zusatz von Zinn bringt in der Perle keine Veränderung hervor. Mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht, nimmt das Oxyd keine Farbe an, mit Jodkalium und Schwefel erhitzt, geben weder Oxyd noch Element einen gefärbten Beschlag.

Die Löslichkeit des Germaniumoxyds in Säuren ist eine geringe, doch sind Andeutungen für die Existenz von Sauerstoffsalzen, in denen es die Rolle der Basis spielt, vorhanden. Sein eigentlicher Charakter ist jedoch entschieden derjenige einer Säure, dafür spricht schon seine Löslichkeit in Alkalien, die namentlich dann zu Tage tritt, wenn man dasselbe mit den Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalimetalle zum Schmelzen erhitzt. Es wird von diesem in reichlicher Menge

und mit so grosser Lebhaftigkeit aufgenommen, dass das Vorhandensein von Alkalien sogar seine Reduction durch Kohle oder Wasserstoff verhindert. Die so erhaltenen alkalischen Schmelzprodukte lösen sich klar in Wasser; die Lösung giebt, nur wenn sie concentrirt ist, beim Ansäuern eine Ausscheidung von weissem Oxyd, im andern Falle bleibt sie unverändert. Eine derartige schwach angesäuerte Lösung zeigt nur wenig ausgesprochene Reactionen. Kalilauge bewirkt darin keine Fällung, Ammoniak, kohlensaures und saures kohlensaures Natrium, ebenso kohlensaures Ammonium, geben damit weisse Niederschläge, doch ist die Fällung eine sehr unvollständige. Im Ueberschuss des Fällungsmittels sind diese Niederschläge in der Kälte nicht, wohl aber beim Erwärmen löslich, gelangen jedoch während des Erkaltes unter stets wachsender Trübung der Flüssigkeit wieder zur Abscheidung.

Germaniumhydroxyd von der Formel $\text{Ge}(\text{OH})_4$ müsste bei der Erhitzung 25,64%, die Verbindung $\text{GeO}(\text{OH})_2$ dagegen 14,69% seines Gewichtes durch Wasserabgabe verlieren. Derartige Verbindungen sind jedoch bis jetzt noch nicht erhalten worden. Die Gewichtsabnahmen, welche z. B. das bei der Zersetzung des Chlorides durch Wasser erhaltene, vollkommen ausgewaschene Oxyd beim Glühen erlitt, betrug, wenn dessen Trocknung vorgenommen worden war bei

20° (über Schwefelsäure)	3,63%
100°	3,19 "
200°	2,32 "
250°	1,74 "

Dagegen sind die durch Fällung mit kaustischem Ammoniak oder kohlensauren Alkalien erzeugten Niederschläge theils alkali- theils kohlensäurehaltig, und schon aus diesem Grunde wollte das Ergebniss ihrer Analyse die Ableitung einer wahrscheinlichen Formel nicht gestatten, so dass auch nach dieser Richtung hin das Untersuchungsfeld noch offen liegt.

Sulfide des Germaniums.

Auch mit dem Schwefel verbindet sich das Germanium leicht, wenn man über dasselbe bei beginnender Glühhitze einen Strom von Schwefeldampf leitet. Es existiren zwei Sulfide:

Germaniumsulfür, GeS ,
Germaniumsulfid, GeS_2 .

Germaniumsulfür, GeS , wird erhalten, wenn man das Sulfid im Gemenge mit überschüssigem, pulverförmigem Germanium im Kohlensäurestrom zum Glühen erhitzt. Das Gemenge bedeckt sich dann mit flimmernden, grauschwarzen Krystallen, während das Glasrohr sich über und hinter dem Schiffchen, in welchem die Erhitzung vorgenommen wird, mit einem glänzenden, braunschwarzen Spiegel belegt, auf den der ganzen Rohrlänge nach die Ablagerung desselben braunrothen Staubes folgt, dessen Bildung man auch bei der Erhitzung des Argyrodits im Wasserstoffstrom beobachtet, und welcher an der Austrittsstelle des Rohres Anlass zum Auftreten eines rothen, wirbelnden Nebels giebt.

Besonders schön wird das krystallisirte Sulfür erhalten, wenn man Germaniumsulfid in einem langsamen, regelmässigen Strome von Wasserstoffgas längere Zeit hindurch im mässigen Glühen erhält. Unter Entweichen von Schwefelwasserstoff entstehen dann dicht hinter der erhitzten Stelle prachtvolle dünne Tafeln oder gefiederte, an die Krystalle eines Bleibaums erinnernde Krystallgebilde, die bei auffallendem Lichte, dem Jod oder Eisenglanz vergleichbar, fast metallischen Glanz und grauschwarze Farbe zeigen, im durchfallenden Lichte aber lebhaft roth oder gelbroth erscheinen, vollkommen durchsichtig sind und ein braunrothes Pulver geben. Die Form dieser Tafeln hat sich noch nicht mit Bestimmtheit feststellen lassen; nach A. Weisbach sind dieselben doppelbrechend und rhombisch oder monoklin. Ihre Zusammensetzung wurde durch Bestimmung des Schwefelgehaltes ermittelt; diese ergab:

	berechn.:	gefunden:	
Ge = 72,32	99,34	68,88	69,32
S = 31,98	30,66	31,12	30,68
104,30	100,00	100,00	100,00

Die rothe Farbe der grossen und meist sehr dünnen Tafeln zeigt sich am besten, wenn man dieselben unter das Mikroskop bringt. Dann beobachtet man auch zuweilen, dass auf denselben ganz vereinzelt prachtvoll ausgebildete Octäeder von

Germanium aufsitzen, die durch zu weit gehende Einwirkung des Wasserstoffs entstanden sind. Das Sulfür ist nämlich durch Wasserstoff reducirbar; erhitzt man es in diesem Gase zum lebhaften Glühen, so gelangt es zwar grösstentheils zur Verflüchtigung, aber an der heissesten Stelle bedeckt sich das Glasrohr mit einer grauen, schimmernden Kruste von elementarem, in trefflich ausgebildeten Octäedern auftretenden Germanium.

Vor der Verflüchtigung schmilzt das Germaniumsulfür zur dunklen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Beim Erhitzen an der Luft geht es unter Bildung von schwefeliger Säure in Oxyd über, mit Salpeter giebt es ein heftig verpuffendes Gemenge, in schmelzenden Alkalien löst es sich ruhig auf.

In Kalilauge ist das Sulfür, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich. Ein etwa verbleibender Rückstand besteht in der Regel aus mikrokrySTALLINISCHEM Germanium. Versetzt man die so erhaltene alkalische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure in geringem Ueberschuss, so entsteht ein an das Antimonsulfür erinnernder, jedoch mehr rothbraun als orange gefärbter Niederschlag von amorphem Germaniumsulfür, welcher sich ziemlich gut filtriren und auswaschen lässt und zu braunrothen Stücken von glänzendem, muschligem Bruch zusammentrocknet. In concentrirter, heisser Salzsäure löst sich dieser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu Chlorür auf und wird aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff aufs Neue mit braunrother Farbe gefällt. Dagegen scheint das krystallisirte Sulfür der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure beträchtlichen Widerstand entgegenzusetzen. Auch in Schwefelammonium ist das amorphe, nicht aber das krystallinische Sulfür löslich, und zwar geht es hierbei in Sulfid über, welches sich bei hinterherigem Säurezusatz als weisse, voluminöse Fällung ausscheidet.

Das aus der alkalischen Lösung gefällte Germaniumsulfür hat nach vollkommenem Auswaschen ausgesprochene Neigung in colloidalen Zustand überzugehen. Schon während des Auswaschens beginnt das Filtrat sich zu trüben; schüttelt man aber den noch nassen Niederschlag in Wasser auf, so

zeigt sich, dass eine bräunlich-orangerothe, schwach opalisirende Lösung entstanden ist, die sich in gut verschlossenen Gefässen unverändert hält, bei Luftzutritt aber durch Oxydation Entfärbung erleidet. Säurezusatz bewirkt in dieser Lösung sofortige Ausscheidung von braunrothem, voluminösen Germaniumsulfür. Durch Abdampfung einer im Laufe von sechs Wochen zur Abklärung gelangten und ausserdem noch sorglich filtrirten derartigen Lösung mit Salpetersäure und Wägung des entstandenen Oxydes wurde ermittelt, dass 1 Thl. Germaniumsulfür 402,9 Thle. Wasser zur Lösung erfordert.

Germaniumsulfid, GeS_2 . Das Germaniumsulfid erhält man am besten durch Fällung einer Germaniumoxydlösung durch Schwefelwasserstoff oder durch Zerlegung seiner Sulfosalze mittelst einer Säure. Es entsteht dann ein voluminöser weisser Niederschlag, wie derselbe auch bei der Verarbeitung des Argyrodits erhalten wird und, da er charakteristisch für das neue Element ist, zu dessen erstem Nachweis Anlass gab. Die Abscheidung des Sulfids tritt jedoch nur ein bei Gegenwart einer beträchtlichen Menge freier Säure, dann vermag sie sich aber auch zu einer vollständigen zu gestalten. Leitet man z. B. in die wässrige Lösung des Germaniumoxydes Schwefelwasserstoff, so tritt weder bei vollständiger Sättigung, noch beim längeren Stehen irgendwelche Fällung ein. Fügt man aber zu der so behandelten Lösung tropfenweise eine Mineralsäure, so entsteht eine weisse Trübung, die sich bei vermehrtem Säurezusatz steigert und schliesslich in eine voluminöse Fällung übergeht. Essigsäure und, wie es scheint, auch andere organische Säuren bewirken diese Ausscheidung nicht. Eine schwach angesäuerte Lösung des Germaniumoxydes erleidet bei fortgesetzter Behandlung mit Schwefelwasserstoff nach und nach Trübung, aber die Anfüllung schreitet sehr langsam vorwärts und ist keine vollständige. Selbst wenn man die wässrige Lösung des Oxyds mit dem zehnten Theil ihres Volumens Salzsäure von 1,124 spec. Gew. versetzt hatte, beginnt die Anfüllung erst nach etwa zehn Minuten; nach einer Stunde ist sie reichlich geworden, aber der Niederschlag gelangt

erst nach mehrstündigem Stehen zum Absitzen, während er sich bei Zugabe einer grösseren, etwa ein Drittel des Volumens betragenden Salzsäuremenge sofort reichlich ausscheidet und auch rasch zum Absitzen gelangt.

Hatte man das Germanium auf irgend eine Weise in lösliches Sulfosalz übergeführt, so muss dessen Zersetzung ebenfalls unter Anwendung einer stark überschüssigen Menge Salzsäure oder Schwefelsäure vorgenommen werden, wenn die Ausfällung des Sulfides eine vollkommene sein soll. Auch empfiehlt es sich, die bereits von Niederschlag erfüllte Flüssigkeit hinterher noch mit Schwefelwasserstoff zu sättigen und längere Zeit stehen zu lassen, weil das Sulfid dann dichter wird und sich besser filtriren und auswaschen lässt. Die Wände des Gefässes pflegen sich dann mit einer dünnen, weissen, irisirenden Haut von Sulfid zu bekleiden, ein Beweis für die allmählich eintretende Ausfällung.

Die Filtration des auf solche Weise erhaltenen Germaniumsulfides bietet keine Schwierigkeiten, wohl aber beginnen diese sich einzustellen, wenn man den Niederschlag auszuwaschen versucht. Wasser lässt sich überhaupt nicht als Waschflüssigkeit anwenden, weil dasselbe, auch wenn es mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, überaus lösend einwirkt. Salzlösungen, z. B. eine Lösung von essigsäurem Ammonium, scheinen fast noch stärker lösende Wirkung auszuüben. Dagegen kann man den Niederschlag mit verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Salzsäure oder Schwefelsäure fast ohne Verlust auswaschen und muss nur hinterher für Verdrängung dieser Säuren Sorge tragen. Hierzu dient am besten mit Schwefelwasserstoff gesättigter Alkohol, der gleichzeitig auffallend verdichtende Wirkung äussert, anfänglich jedoch gewöhnlich trübes Durchlaufen verursacht. Empfehlenswerth ist es, den Alkohol schliesslich durch Aether zu verdrängen und hierauf die Trocknung des Niederschlags im Vacuum vorzunehmen.

Man erhält auf solche Weise ein weisses, mildes, stark abfärbendes Pulver, welches von Wasser schwierig benetzt wird und deshalb auf demselben zu schwimmen oder in trockenen Klumpen niederzufallen pflegt, ähnlich wie man

dies an Chlorkalk oder arseniger Säure beobachtet. Häufig enthält der Niederschlag etwas freien Schwefel, den man durch Erhitzung desselben im Kohlensäurestrom zu entfernen vermag. Dabei tritt gewöhnlich der schon erwähnte unangenehme Geruch auf und unter starker Schwindung nimmt das Sulfid gelbliche oder graugelbe Farbe an. Steigert man die Erhitzung bis zum hellen Glühen, so tritt Verflüchtigung ein, die sich durch Bildung eines weissen Beschlags verräth. Auch Andeutung von Krystallisation wurde wahrgenommen, im Allgemeinen aber scheinen Flüchtigkeit und Krystallisirbarkeit nur im geringen Maasse vorhanden zu sein.

Die Analyse des Sulfids konnte sich nur auf die Bestimmung des Schwefelgehaltes erstrecken und ergab:

	berechn.: gefunden:	
Ge = 72,32	53,07	53,78
S = 63,96	46,93	46,22
<u>136,28</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Wie erwähnt ist die Löslichkeit des Germaniumsulfides eine so beträchtliche, dass der Niederschlag beim Auswaschen mit säurefreiem Wasser sich immerwährend vermindert und, wenn seine Menge nicht gross war, wohl schliesslich ganz verschwindet. Allerdings beruht die Volumenverminderung zum Theil auch auf der eintretenden Verdichtung des anfänglich schwammigen Niederschlags. Das Filtrat beginnt sich, wenn die Hauptmenge der Säure entfernt ist, zu trüben und giebt bei erneutem Säurezusatz sofort eine reichliche weisse Fällung von sich wieder abscheidendem Sulfid. Setzt man nun, unbekümmert um den eintretenden Verlust, das Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser so lange fort, bis im Filtrat keine Spur der zur Fällung verwandten Säure mehr nachzuweisen ist, und spült den Niederschlag hierauf mit reinem Wasser vom Filter, so sieht man ihn sich zu einer Emulsion vertheilen, welche viele Wochen zur Abklärung braucht und bei starker Verdünnung den bläulichen Schein wässriger Milch zeigt. Diese Flüssigkeit scheint das Sulfid zum Theil in colloidalem Zustande zu enthalten; ihre Reaction ist schwach, aber entschieden sauer. Auch nach möglichster Abklärung oder wiederholter Filtration

zeigt sich noch ein schwaches Opalisiren. Durch Abdampfen einer bekannten Menge der thunlichst geklärten Lösung unter Zusatz von Salpetersäure und Wägung des geglühten Oxydes erfuh man, dass 1 Thl. Germaniumsulfid 221,9 Thle. Wasser zur Lösung bedarf.

Dass das Germaniumsulfid sich wirklich als solches und nicht etwa erst in Folge eingetretener Oxydation löst, ergibt sich aus dem Umstand, dass seiner Lösung eigenartige Reactionen zukommen. So fällt dieselbe die Lösungen verschiedener Schwermetalle mit folgenden Farben:

Blei: Orangeroth, bald braunroth, dann schwarz werdend.

Quecksilber: Braunschwarz.

Silber: Schwarz.

Kupfer: Braun, sich rasch schwärzend.

Wismuth: Rothbraun, rasch dunkelnd.

Cadmium: Weiss.

Zinn (Chlorür): Gelb, rasch orangeroth, dann rothbraun werdend.

Zinn (Chlorid): Gelb.

Antimon: Gelb.

Arsen: Gelb.

Eisenoxydsalze werden unter Schwefelabscheidung reducirt, Goldchlorid färbt sich schwarzbraun, ohne dass Fällung eintritt.

Die Lösung des Germaniumsulfides unterliegt rasch der Zersetzung, indem das Wasser seine chemische Einwirkung geltend macht und Schwefelwasserstoff daraus entbindet. Auch das trockene, selbst das geglühte Sulfid unterliegt unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit dieser Zersetzung und zeigt in Folge dessen hepatischen Geruch. Versucht man feuchtes Germaniumsulfid auf dem Wasserbade zu trocknen, so wird die Schwefelwasserstoff-Entwicklung so stark, dass der Niederschlag zu spritzen beginnt. Noch lebhafter gestaltet sich diese Entwicklung bei gleichzeitiger Gegenwart von Säuren. Namentlich durch Abdampfen mit Schwefelsäure bis zum Wegrauchen des Schwefelsäure-Ueberschusses erhält man leicht ein allerdings auch nach dem Glühen nicht ganz schwefelsäurefreies Oxyd, welches bei der hinterherigen Reduction im Wasserstoffstrom neben Germanium einen

braunschwarzen, flüchtigen Spiegel von Sulfür liefert. Beim Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure dagegen erleidet man starken Verlust durch Entweichen von Germaniumchlorid. Salpetersäure wirkt lebhaft oxydirend auf das Sulfid ein und verwandelt dasselbe in mit viel Schwefel gemengtes, schwefelsäurehaltiges Oxyd, während Königswasser endlich dasselbe leicht und unter Schwefelabscheidung in Lösung überführt.

Durch Abröstung des Sulfides an der Luft gelingt es nicht, dessen Oxydation vollkommen zu erreichen. Es scheint sich dabei ein zur Sinterung, ja zur Schmelzung neigendes Oxydsulfid zu bilden, welches ein Toigigwerden der ganzen Masse herbeizuführen vermag. Erwärmt man abgeröstetes Sulfid mit Salpetersäure, so tritt lebhafte Reaction unter Entwicklung von Stickoxyd ein, ein Beweis, wie unvollständig die Oxydation gewesen war.

Beim Erhitzen des Sulfides im Wasserstoffstrom geht dasselbe unter Entweichen von Schwefelwasserstoff in Sulfür über, welches seinerseits theilweise Reduction zu Germanium erleidet.

In Kalilauge ist die Verbindung leicht löslich; Zusatz von Chlor oder Brom zu dieser Lösung bewirkt unter Schwefelabscheidung Bildung von Oxyd. Auch Ammoniak nimmt das Sulfid leicht und reichlich auf und eine derartige Lösung wird durch Wasserstoffsperoxyd unter Erwärmen ohne jedwede Abscheidung oxydirt. Beim Abdampfen der Flüssigkeit erhält man krystallinische Krusten eines Oxydes, welches nach dem Wegwaschen der Schwefelsäure und dem Trocknen bei 100° einen Wassergehalt von 1,22% besass.

Das Germaniumsulfid ist eine ausgesprochene Sulfosäure, als deren natürliches Sulfosalz der Argyrodit anzusehen ist. Alkalische Schwefelmetalle bilden damit lösliche Sulfosalze, deren Studium bis jetzt noch nicht möglich war, und die aus den Lösungen der Schwermetalle unlösliche Sulfogermaniate niederzuschlagen scheinen.

Chloride des Germaniums.

Germanium in regulinischen, compacten Stücken behält bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorgase seinen Glanz

und erleidet scheinbar keine Veränderung. Beim gelinden Erhitzen dagegen entzündet es sich und verbrennt mit blauweisser Flamme zu dampfförmigem Tetrachlorid, welches sich im kühleren Theile des Rohres zur Flüssigkeit verdichtet und regelmässig abtropft. Die Erscheinung ist derjenigen vollkommen gleich, welche beim Verbrennen von Zinn im Chlorstrom eintritt. Pulverförmiges Germanium vermag sich im Chlorgase freiwillig zu entzünden. Unter allen Umständen entsteht bei der directen Vereinigung beider Elemente die höchste Chlorirungsstufe des Germaniums.

Bekannt sind zwei Chloride:

Germaniumchlorür, GeCl_2 ,

Germaniumchlorid, GeCl_4 .

Germaniumchlorür, GeCl_2 , erhält man durch Ueberleiten von Chlorwasserstoffgas über erhitztes pulverförmiges Germanium oder über dessen Sulfür, wobei im ersten Falle Wasserstoff, im anderen Schwefelwasserstoff entweicht. Die Einwirkung beginnt mit dem Auftreten weisser Nebel und bald darauf sammelt sich in der Vorlage eine trübe Flüssigkeit. Man muss für gute Kühlung Sorge tragen, denn der Gasstrom führt leicht viel Chlorür mit sich fort und wenn man denselben dann zum Zweck der Absorption in Wasser leitet, so entsteht darin eine reichliche Ausscheidung von braunrothem Germaniumoxydul.

Die dem Destillate eigene Trübung haftet demselben hartnäckig an und lässt sich auch durch Umdestillation über Phosphorsäureanhydrid nicht beseitigen. Dieselbe wird verursacht durch das minimale Vorhandensein einer andern noch nicht näher gekannten flüssigen Verbindung, die sich beim längeren Stehen unter Klärung des Destillates in Gestalt weniger gelblicher Oeltropfen abscheidet. Von letzteren gesondert, stellt das Chlorür ein farbloses, dünnes Liquidum dar, welches an der Luft erheblich stärker dampft, als das Tetrachlorid. Sein Dampf beschlägt Glasflächen mit trübem Hauche und färbt Korkverschlüsse intensiv roth. Das specifische Gewicht konnte noch nicht bestimmt werden, der Siedepunkt liegt befremdlicherweise schon bei ungefähr 72° , also niedriger, als derjenige des Chlorids, was der Ver-

muthung Raum giebt, dass die fragliche Verbindung, deren Zusammensetzung und Dampfdichte noch ermittelt werden müssen, gar nicht das Dichlorid ist, sondern möglicherweise dem Siliciumchloroform, mithin der Formel GeHCl_3 , entspricht.

Setzt man zu dem Chlorür Wasser in beschränkter Menge, d. h. das drei- bis vierfache Volumen, so scheidet sich unter Erhitzung ein völlig weisser, dichter, sich leicht absetzender Niederschlag ab, der ein Oxychlorid zu sein scheint und sich nicht mit Wasser, wohl aber mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und dann mit Alkohol auswaschen lässt. Versetzt man die überstehende Flüssigkeit wiederum mit ihrem drei- bis vierfachen Volumen Wasser, so erfolgt aufs Neue die Ausscheidung eines Niederschlags, der indessen lebhaft gelb gefärbt ist. Bei noch weiter gesteigertem Wasserzusatz nimmt diese Farbe an Intensität zu, beim Erhitzen zum Kochen geht sie in Orange bis Rothbraun über, indem das Oxychlorid sich in Oxydul umwandelt. In gleicher Weise erleidet auch der anfänglich abgeschiedene weisse Niederschlag in Berührung mit einer grösseren Wassermenge Zersetzung. Durch Salzsäurezusatz lässt sich der gelbe Niederschlag in Lösung bringen und auch das ursprüngliche Chlorid wird von Salzsäure unter Erhitzung aufgenommen, ohne dass dann die Abscheidung eines weissen oder farbigen Niederschlags erfolgt; nur bei hinterheriger Verdünnung tritt die erwähnte Gelbfärbung und darauf die Abscheidung von Oxydul ein.

Die salzsaure Lösung des Chlorürs wirkt kräftig bleichend, äussert überhaupt stark reducirende Wirkung und giebt die beim Oxydul beschriebenen Reactionen. Die nämliche Lösung erhält man auch durch Behandlung von amorphem Germaniumsulfür mit erwärmter Chlorwasserstoffsäure.

Germaniumchlorid, GeCl_4 . Dieses Chlorid entsteht, wie bereits erwähnt worden ist, durch directe Vereinigung von Germanium mit Chlor unter Feuererscheinung. Auf diesem Wege dargestellt, ist es immer stark mit freiem Chlor beladen, welches man ihm durch öfteres Schütteln mit Quecksilber und darauf folgende Umdestillation entziehen

kann. In völlig reinem Zustande erhält man es ohne Weiteres, indem man pulverförmiges Germanium mit dem Achtfachen seines Gewichtes gut getrocknetem Quecksilberchlorid mischt und das Gemenge der gelinden Erhitzung unterwirft. Es destillirt dann auf das Leichteste über, nur empfiehlt es sich, für gute Kühlung Sorge zu tragen und nach Befinden Rectification über Phosphorsäureanhydrid vorzunehmen.

Das Tetrachlorid ist eine farblose, dünne Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht nach der von Herrn P. Mann vorgenommenen Bestimmung bei 18,0° 1,887 beträgt und die bei -20° noch nicht erstarrt. Ihr Siedepunkt liegt bei 86°, doch neigt sie schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr zur Verdunstung. An der Luft dampft sie beträchtlich, jedoch weniger stark als das Chlorür. Ihr Dampf beschlägt die Wandung von Glasgefässen mit einem trüben Hauche. Bewahrt man die Flüssigkeit in mangelhaft verschlossenen Gefässen auf, so setzen sich in der Nähe der Oberfläche kleine wasserklare Krystalle an, die wahrscheinlich ein Hydrat sind. Das Durchschnittsergebniss mehrerer Chlorbestimmungen, die zum Zwecke der Ermittlung des Atomgewichts des Germaniums vorgenommen wurden, führte auf die Zusammensetzung:

	berechn.:	gefunden:
Ge = 72,32	33,88	33,83
4Cl = 141,48	66,17	66,17
<hr/>	<hr/>	<hr/>
213,80	100,00	100,00

Hieraus und aus dem specifischen Gewichte des Germaniumchlorids ergibt sich sein Volumen = 113,3, während von Mondeljeff das specifische Gewicht von EsCl_4 zu ungefähr 1,9, das Volumen zu 113, der Siedepunkt als wahrscheinlich etwas unter 100° liegend vorausberechnet worden war.

Beim Eingiessen des Germaniumchlorides in kaltes Wasser sinkt es sofort als schwere Schicht zu Boden, aber an der Berührungsstelle erfolgt gleichzeitig die Bildung einer durchscheinenden Haut, die einzelne Tropfen auf der Oberfläche des Wassers schwebend erhält und bald zu einer weissen dichten, sich stetig verstärkenden Oxydkruste

anwächst. Gleichzeitig tritt starke Erwärmung ein, und es wird ein knackendes Geräusch hörbar, welches bei Anwendung grösserer Mengen stundenlang fortdauert. Die Umsetzung vollzieht sich verhältnissmässig langsam, weil die entstehende Oxydhülle sehr dicht ist. Auch gelangt bei Weitem nicht alles Germanium in Gestalt von Oxyd zur Abscheidung, ein sehr beträchtlicher Theil bleibt vielmehr in Lösung.

Leitet man den Dampf des Chlorids im Gemenge mit Wasserstoff durch eine glühende Röhre, so bedeckt sich deren Wandung an der erhitzten Stelle mit einem grauen Spiegel von Germanium, und es zeigt sich wohl auch vorübergehend eine fahle Flamme. Die Reduction ist aber eine ganz unvollkommene; der grösste Theil des Chlorids destillirt neben etwas gebildetem Chlorür unzersetzt über und kann durch Abkühlung wieder condensirt werden.

Die Flüchtigkeit des Germaniumchlorids zeigt sich auch, wenn man die aus der Zersetzung desselben mit Wasser hervorgegangene Lösung zur Trockne verdampft. Die entweichenden Dämpfe beschlagen dann ein darüber gehaltenes Uhrglas mit einer harten, weissen, festsitzenden Oxydkruste. Fügt man ferner der wässrigen Lösung des Germaniumoxyds Chlorwasserstoffsäure zu und dampft hierauf im Wasserbade zur Trockne, so bleibt nicht der mindeste Rückstand, weil alles Germanium sich als Chlorid verflüchtigt. Man erleidet demnach unter solchen Umständen, wie überhaupt beim Verdampfen salzsäurehaltiger Germaniumlösungen, ganz ausserordentliche Verluste.

Germaniumjodid, GeJ_4 .

Schliesst man Germaniumchlorid mit Jodkalium in ein Rohr ein, so erfolgt unter Erhitzung bis zu gewissem Grade, immerhin aber sehr unvollständig, Umsetzung unter Bildung von Germaniumjodid. Gleiches Verhalten zeigt auch Bromkalium. Das entstandene Product lässt sich aber hinterher nicht durch fractionirte Destillation von dem unzersetzt verbliebenen Chlorid trennen, vielmehr erhält man ein braunes,

flüssiges Destillat, welches eine Lösung des Jodids im Chlorid ist.

Besser erhält man das Germaniumjodid durch directe Vereinigung der Elemente, indem man pulverförmiges Germanium in einem langsamen Kohlensäurestrome zum beginnenden Glühen erhitzt und dann in demselben Jod zur Verdampfung bringt. Der violette Joddampf verwandelt sich dann in Berührung mit dem Germanium in ein dunkelgelbes Gas, welches sich im kühleren Theile des Rohres zur braunrothen Flüssigkeit verdichtet, während sich weiterhin eine Ablagerung von gelbem, staubförmigem Jodid bildet, die sich bis an das Ende des Rohres fortsetzt und vom Gasstrom wohl auch noch weiter getragen wird. Zuweilen bilden sich auch gelbe Krystallfitter, die jedoch grosse Zartheit besitzen und sich deshalb nicht gut sammeln lassen.

Die Bildung des Jodids erfolgt bei Weitem nicht so leicht, wie diejenige des Chlorides; selbst wenn man das Germanium in bedeutendem Ueberschuss anwendet, mengt sich dem Produkt noch freies Jod bei, und nur durch wiederholtes Umsublimiren im Kohlensäurestrom lässt sich dieses Jod entfernen. Am vollkommensten gelang die Entfernung, wenn man den Dampf des Jodids durch eine Schicht erhitzter, mit Germanium überzogener Glasstücke leitete, wie solche durch das Zerschlagen von Verbrennungsröhren, die zur Reduction von Sulfid gedient hatten, erhalten werden. Auf solche Weise wurde u. A. das für die Dampfdichtebestimmung gewählte Präparat von jedem Jodüberschuss befreit.

Das Germaniumjodid ist orangefarbig, in Pulverform gelb. Es schmilzt bei 144° und scheint zwischen 350° und 400° zu sieden. Sein Dampf ist gelb; nach der jedesmaligen Verdichtung desselben zeigt sich ein schwacher Rest von violetter Joddampf, offenbar weil das Jodid stark zur Dissociation neigt. Wie L. F. Nilson bei Gelegenheit der Dampfdichtebestimmung feststellte, tritt die Dissociation bei 440° noch nicht ein, ist bei 658° aber schon eine beträchtliche. Gerechtfertigt dürfte es sein, aus diesem Verhalten auf die Existenz eines bis jetzt noch nicht dargestellten Jodürs zu schliessen. Das geschmolzene Jodid bildet eine

Winkler: Mittheilungen über das Germanium. 227

braunrothe Flüssigkeit, die beim Erstarren unter starker Volumenverminderung krystallisirt und sich dann von selbst vom Glase ablöst. Sein Dampf bildet beim Austritt in die freie Luft einen gelben Qualm. Der Dampf ist entzündlich, ja er vermag im Gemenge mit Luft bei Annäherung einer Flamme schwach zu verpuffen, wobei unter düster rother Flammerscheinung Germaniumoxyd und Joddampf entstehen.

Die Bestimmung des Jodgehaltes führte auf folgende Zusammensetzung:

	gefunden:	berechn.:
Ge = 72,32	12,50	13,88
4J = 506,12	87,50	86,67
578,44	100,00	100,00

Das Germaniumjodid ist in hohem Grade hygroskopisch. An der Luft zerfließt es zu einer von freiem Jod braun gefärbten Flüssigkeit, die allmählich unter Verflüchtigung von Jod und Wasser zu weissem Oxyd eintrocknet. Demgemäss findet anfänglich Gewichtszunahme, später Gewichtsabnahme statt. Wie gross die Gewichtsveränderung ist, ergibt sich aus folgenden Zahlen:

Anfängliches Gewicht	100,0
Gewicht nach 1 Tg.	155,2
" " 2 Tgn.	175,8
" " 16 "	26,8.

Das Jodid kann im starren und geschmolzenen Zustande mit Wasser zusammengebracht werden, ohne dass lebhaftere Reaction eintritt. Die orangefarbene Masse wird dann oberflächlich trübe, und es scheidet sich weisses Oxyd ab, welches bei hinlänglichem Wasserzusatz in Lösung übergeht. Die Lösung ist meist gelb gefärbt, was auf das Vorhandensein von etwas freiem, wohl aus der Zersetzung der Jodwasserstoffsäure hervorgegangenem Jod hindeutet.

Erkennung und Bestimmung des Germaniums.

Bis jetzt hat sich eine scharfe Reaction auf Germanium nicht ausfindig machen lassen. Das beste Erkennungsmittel bildet noch immer die Entstehung des weissen Sulfids beim Zusatz von etwas Schwefelammonium zu einer alkalischen

Germaniumlösung und hinterherigem reichlichem Salzsäure-zusatz.

Dieses Sulfid stellt auch die einzige Form dar, in welche man das Germanium zum Zwecke seiner quantitativen Bestimmung zunächst überzuführen hat. Man bewirkt seine Ausfällung am besten auf die Weise, dass man das Germanium in alkalische Lösung überführt, zu dieser Schwefelnatrium oder Schwefelammonium setzt, sodann einen starken Ueberschuss von Schwefelsäure zugiebt und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff sättigt. Nach zwölfstündigem Stehen filtrirt man durch ein nicht zu grosses Filter, wäscht den Niederschlag mit verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Schwefelsäure aus, spült ihn sodann vom Filter herunter und extrahirt dieses mit wenig Ammoniak. Die erhaltene ammoniakalische Lösung bringt man sammt Waschwasser in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockne, fügt die Hauptmenge des mit Schwefelsäure durchtränkten Niederschlags hinzu, dampft ab und raucht den Schwefelsäureüberschuss auf dem Sandbade weg. Der Rückstand wird hierauf schwach geglüht, mit concentrirter Salpetersäure behandelt, abermals zur Trockne gebracht und geglüht und endlich noch längere Zeit mit concentrirtem Ammoniak digerirt. Hierdurch wird ihm der letzte, fest anhaftende Rest von Schwefelsäure entzogen und nach erneutem Eintrocknen und starkem Glühen kann das nun reine Oxyd zur Wägung gebracht werden.

Da das Germanium zu derjenigen Gruppe von Elementen gehört, welche in alkalischen Schwefelmetallen lösliche Sulfide bilden, so gesellt es sich dem analytischen Gange nach zum Arsen, Antimon und Zinn. Hat man es mit diesen als Sulfosalz in Lösung, so verdünnt man letztere zum Zweck der vorzunehmenden Trennung auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 1 Lit., bestimmt an einem mit der Pipette abgehobenen und in Abzug zu bringenden Theile der Flüssigkeit durch Kochen mit überschüssiger Normalsäure und Rücktitriren mit Normalkali die zur Neutralisation der gesammten Flüssigkeit erforderliche Menge Schwefelsäure, fügt diese hinzu und lässt das Ganze mit Papier bedeckt zwölf Stunden lang stehen. Sodann filtrirt man die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn ab,

dampft das Filtrat auf ein beträchtlich kleineres Volumen ein, setzt Ammoniak und Schwefelammonium und nach dem Erkalten sehr reichlich Schwefelsäure zu und vervollständigt schliesslich die Ausfällung des Germaniumsulfides durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, worauf man dieses in bereits beschriebener Weise in wägbares Oxyd überführt.

Freiberg, Laborat. d. Königl. Bergakademie, Juli 1886.

Beiträge zur Kenntniss der wasserhaltigen Natriumsulfide;

von

Christian Göttig.

Das Natriummonosulfid wurde bisher für analytisch chemische Zwecke meistens nach Vauquelin und Berzelius durch Vermischen einer mässig concentrirten wässrigen Natronhydratlösung mit der gleichen Menge einer mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigten Natronlösung von gleichem specifischem Gewicht und darauf folgende Concentration des Gemenges durch Abdampfen im Vacuum als Hydrat von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Bei Anwendung einer Natronlauge von sehr hohem specifischem Gewicht beobachtete Finger¹⁾ auch ohne Concentration im Vacuum bei partieller Sättigung mit Schwefelwasserstoff eine krystallinische Ausscheidung von wasserhaltigem Natriumsulfid. Böttger²⁾ benutzte eine alkoholische

¹⁾ Ann. Phys. 128, 635.

²⁾ Ann. Chem. 228, 335.