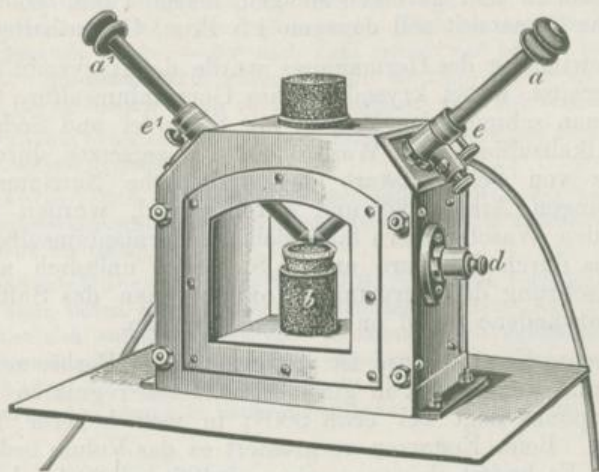


Fig. 110 zeigt einen elektrischen Versuchsschmelzofen (für ca. 100 Ampère), der sich zur Ausführung kleinerer Schmelzoperationen, die man durch dunkle Gläser verfolgen kann, sehr gut eignet. Der Ofen besteht aus einem in Eisen gefassten Mantel von feuerfestem Thon und hat beiderseits Thüren von Glimmerplatten. Durch eine Oeffnung im Boden lässt sich der feuerfeste Block b, welcher den Versuchstiegel trägt, vermittelst einer Stellschraube auf und ab bewegen. In den Tiegel (aus Kohle, Kalk, Magnesit) sind die beiden Kohleelektroden a und a¹

Fig. 110.



gerichtet, in welche der Strom durch die Klemmschrauben e und e¹ eintritt; an den Enden der Elektroden sind hölzerne Knöpfe zur Regulirung angebracht; dem Lichtbogen kann man mit Hilfe eines starken Magneten jeden Weg geben.

17. Germanium.

Ge = 72.5.

Auf das periodische System der Elemente gestützt, hatte Mendelejeff bereits 1871 die Existenz eines Elementes mit dem Atomgewicht 73 vorausgesagt, welches eine zwischen Sicilium und Zinn vorhandene Lücke auszufüllen habe. Dem hypothetischen Elemente legte er den Namen „Ekasilicium“ bei und gab die Zusammensetzung sowie Eigenschaften seiner Verbindungen durch Interpolation aus denjenigen der im System benachbarten Elemente zum voraus an.

Im Sommer 1885 zeigte sich auf der „Himmelfürst-Fundgrube“ bei Freiberg ein noch nicht beobachtetes Silbererz, der Argyrodit, dessen nach dem üblichen Gang vorgenommene Analyse bei sorgfältigster Ausführung mit einem Fehlbetrag von 6 bis 7 Procent abschloss. Cl. Winkler,

welcher diese Untersuchung ausführte, stellte nach einigem Bemühen fest, dass der Verlust von einem noch unbekannten Elemente herrühre, welches er „Germanium Ge“ nannte und das nach der Bestimmung seines Atomgewichts zu 72.5 und dem Studium seiner Verbindungen genau an die Stelle des hypothetischen „Ekasiliciums“ trat.

Der Argyrodit, dessen Vorkommen leider bald erschöpft war, erwies sich als ein Sulfosalz des Germaniums von der Zusammensetzung $\text{GeS}_2 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$. Eine nahezu gleiche Formel hat auch der Confidit $\text{GeS}_2 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}$. In einem anderen seltenen Mineral, dem Euxenit, wurde das Germanium in sehr geringen Mengen, neben Titan, beobachtet. Der amerikanische Samarskit soll dagegen 1.5 Proc. Ge enthalten.

Zur Gewinnung des Germaniums wurde der Argyrodit im Wasserstoffstrome erhitzt, wobei krystallinisches Germaniumsulfür, GeS , sublimirt; oder man schmolz das Mineral mit Schwefel und Soda, löste die gebildeten Alkalisulfosalze in Wasser auf, und zersetzte durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure das sämmtliche Natriumsulfid. Die Verunreinigungen, Arsensulfid und Antimonsulfid, wurden gefällt, im Filtrat und den Waschwässern fand sich das Germaniumsulfid GeS_2 , und wurde daraus durch Salzsäure und H_2S , die es unlöslich machen, gefällt. Zur Isolirung des Germaniums oxydirt man das Sulfid, und reducirt das entstandene Oxyd im Wasserstoffstrome.

Metallisches Germanium ist von grauweisser Farbe, zeigt schönen Metallglanz und krystallisirt in gut ausgebildeten regulären Oktaedern. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 900° ; in weit höherer Temperatur verdampft es. Beim Erstarren vergrössert es das Volum bedeutend und krystallisirt. Es besitzt das spec. Gew. 5.496 bei 20.4° , hat bei 210° die spec. Wärme 0.0772, welche der Atomwärme 5.58 entspricht. — Vor dem Löthrohr schmilzt es zu einer Kugel, die weisse Dämpfe von Dioxyd GeO_2 ausstösst. Es ist unlöslich in Salzsäure, löst sich aber in Königswasser. Von Salpetersäure wird es in weisses Oxyd übergeführt. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in ein wasserlösliches Sulfat. Durch concentrirte Kalilauge wird es nicht angegriffen.

Sauerstoffverbindungen des Germaniums.

Wie der Kohlenstoff und das Zinn, bildet auch das Germanium Oxydul- und Oxydverbindungen: die ersteren gehen unter Sauerstoffaufnahme leicht in die letzteren über.

Germaniumoxydul, GeO . Durch Zersetzung des Chlorürs GeCl_2 mit Alkalilauge und Erhitzen des gelben Niederschlags von Oxydulhydrat im Kohlendioxydstrom als grauschwarzes Pulver. Salzsäure gibt eine energisch reducirende und bleichende Lösung.

Germaniumdioxyd, GeO_2 . Beim Verbrennen des Metalls, dem Rösten des Sulfids oder der Oxydation derselben mit concentrirter Salpetersäure. Am reinsten durch Zersetzen des Chlorids GeCl_4 mit Wasser in der Kälte als dichtes, sandiges weisses Pulver; das feuerbeständige Oxyd hat nach dem Glühen bei 18° das spec. Gew. 4.703. Auch das geglühte Oxyd löst sich noch in Wasser, bei 20° in 247 Theilen, bei 100° in 95 Theilen; durch Verdunsten der Lösung erhält man das Oxyd in kleinen, doppelbrechenden Krystallen. Kalilauge nimmt das Oxyd leicht unter Bildung eines Alkalisalzes auf. Salze des Germaniumdioxyds mit Sauerstoffsäuren konnten bisher ebenso wenig wie Hydrate in reinem Zustand erhalten werden.

Halogenverbindungen des Germaniums.

Germaniumfluorid, GeF_4 . Beim Auflösen von Germaniumdioxid in wässrigem HF erhält man in weissen, warzigen Krystallen ein Hydrat $\text{GeF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, welches beim Eindampfen seiner Lösung in Oxyd übergeht. Beim Erhitzen des Oxyds mit Flussspath und Schwefelsäure entweicht GeF_4 als stechend riechendes, mit Feuchtigkeit Nebel bildendes Gas.

Germaniumchloroform, GeCl_3H . Wird durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Metallpulver oder Sulfür als farblose, dünne Flüssigkeit erhalten, welche bei etwa 72° siedet. Mit Wasser zersetzlich.

Germaniumchlorid, GeCl_4 . Aus Germanium mit Chlor, in welchem fein gepulvertes Metall sich schon bei gewöhnlicher Temperatur entzündet, oder durch Destillation mit dem achtfachen Gewichte Quecksilberchlorid. Farblose, bewegliche an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei -20° noch nicht erstarrt und bei 87° siedet; spec. Gew. 1.887 bei 18° . Die Dampfdichte wurde bei $301^\circ = 7.43$, bis $739^\circ = 7.44$ gefunden, während sich für die Formel $\text{GeCl}_4 = 7.40$ berechnet. Gibt mit Wasser GeO_2 .

Germaniumbromid, GeBr_4 . Bewegliche, stark rauchende Flüssigkeit. Erstarrt bei ca. 0° zu weissen Krystallen.

Germaniumjodid, GeJ_4 . Zerfliessliches gelbes Pulver, das bei 144° schmilzt und zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dampfdichte in siedendem Schwefel gef. 20.43 (ber. 20.02 für GeJ_4).

Germaniumfluorwasserstoff, GeF_4H_2 , bildet sich beim Einleiten des Tetrafluorids in Wasser, neben gelöst bleibendem Germaniumdioxid. Aus der stark sauren Lösung scheidet sich auf den Zusatz eines Kaliumsalzes als durchscheinende Gallerte Kaliumgermaniumfluorid GeF_6K_2 aus, welches wasserfrei ist und getrocknet ein zartes weisses Krystallmehl bildet. Es ist bei 100° schon in 34 Theilen Wasser löslich und krystallisiert beim Erkalten der Lösung in hexagonalen Tafeln, beim Verdunsten in zugespitzten Prismen.

Schwefelverbindungen des Germaniums.

Germaniumsulfür, GeS , entsteht beim starken Erhitzen des Sulfids in einem Wasserstoffstrom und konnte daher direct aus dem Argyrodit gewonnen werden. Sublimirt zu dünnen Tafeln oder gefiederten Krystallgebilden, im auffallenden Lichte grauschwarz und metallglänzend, im durchscheinenden gelbroth und vollkommen durchsichtig. Zerfällt durch sehr heftiges Glühen in Wasserstoff zu Schwefel und schönen Octaedern von Germanium. Dampfdichte des GeS gef. 3.54 bei 1100° , ber. 3.60.

Germaniumsulfid, GeS_2 . Aus stark salzsaurer Lösung des Dioxids mit H_2S als voluminöser, weisser Niederschlag. Ebenso bei Zersetzung eines Sulfosalzes mit einer Mineralsäure. Das Sulfid ist in Wasser nicht ganz unlöslich (in 222 Theilen löslich) und kann daher ohne Verlust nur durch mit H_2S gesättigte verdünnte Säuren ausgewaschen werden, die man durch gleicherweise gesättigten Alkohol verdrängt. Getrocknet bildet das Sulfid ein weisses Pulver. — Seine schwach saure Lösung enthält das Sulfid in colloidalen Zustände und gibt mit Metallsalzen eigenartige Reactionen. Das Germaniumdisulfid zersetzt sich, sowohl gelöst, wie an feuchter Luft unter Schwefelwasserstoffentwicklung. In Alkalien und alkalischen Sulfiden ist es (unter Bildung von Sulfosalzen) leicht löslich. Wie schon bemerkt, ist auch der monoclin krystallisirende Argyrodit (specif. Gew. 6.1) ein solches Sulfosalz. — Da empfindliche und scharfe Reactionen auf Germanium einstweilen nicht bekannt sind, benutzt man zu seiner Erkennung das Sulfid in der bereits oben angegebenen Weise. Zur quantitativen Bestimmung dieses seltenen Elements führt man das Sulfid ins Dioxid über.