

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XVII. Jahrgang 1887.



München.

Verlag der K. Akademie.

1888.

Commission bei G. Franz.

Ueber die mikroskopischen Formen des Germaniumsulfürs und des Germaniumoxydes.

Von K. Haushofer.

(Eingelaufen 7. Mai.)

Die Seltenheit und die geringe Menge, in welcher das von Winkler in Freiberg im Argyrodit entdeckte neue Element Germanium¹⁾ sich findet, hat mich veranlasst, gelegentlich Versuche darüber anzustellen, ob nicht krystallisirte Verbindungen desselben dargestellt werden könnten, aus deren Beschaffenheit, selbst wenn sie nur in kleinen Quantitäten vorliegen, unter dem Mikroskop ein sicherer Anhaltspunkt für die Gegenwart dieses Elementes zu gewinnen wäre. Wesentlich erschwert wird die Aufgabe durch den Umstand, dass das Arsen und Antimon, dessen Verbindungen sich in Gesellschaft des Argyrodit finden, in ihrem chemischen Verhalten mit dem Germanium viel Aehnlichkeit besitzen und sich nur sehr schwierig von demselben trennen lassen.

Meine Untersuchungen beschränken sich vorläufig auf die mikroskopischen Formen des Germaniumsulfürs GeS und seines Oxydationsproductes. Wenn man den Argyrodit im Glaskölbchen, am besten in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas oder Leuchtgas, erhitzt, bildet sich ein in seinem Ansehen dem sublimirten Schwefelantimon sehr ähnliches

1) Ber. d. D. chem. Ges., 1886, 3. Hft. — Journ. f. prakt. Chem. 1886, XXXIV, 117.

Sublimat von Germaniumsulfid, welches indessen, wie schon Winkler angegeben hat, krystallinisch ist und namentlich

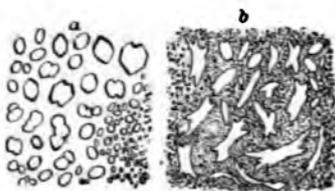


dann, wenn seine Menge nicht gar zu gering ist, sehr charakteristische Formen — oft schon unter der Lupe — erkennen lässt. (Fig. 1.) Dickere Krystalle sind undurchsichtig, von metallähnlichem Glanze; in dünnen Schichten zeigt das Sublimat

eine braunrothe bis granatrothe Farbe. Es bedarf einer viel stärkeren Erhitzung des Argyrodit, um das Schwefelgermanium abzuscheiden, als die Abscheidung des Schwefelantimons, z. B. aus Fahlerzen.

Bei der Behandlung dieses Sublimates von Germaniumsulfür mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Rauchen derselben verwandelt es sich in eine weisse, nicht krystallinische Masse; in der Schwefelsäure löst sich kaum etwas auf; aus einem erkaltenden Tropfen der klaren Säure setzen sich auf dem Objectglase nur einige Stäubchen ab.

Von concentrirter Salpetersäure wird das Sublimat in der Wärme sehr langsam in ein weisses krystallinisches Pulver von Germaniumoxyd GeO_2 verwandelt, welches im Ueberschuss der Säure wenig, leichter in verdünnter Salpetersäure und in Wasser löslich ist. Lässt man die Auflösung lang-



sam bis zur Trockniss (über Schwefelsäure) verdunsten, so bleibt ein Absatz von sehr kleinen dichtgedrängten Krystallkörnern, welche der Mehrzahl nach kugelig oder ellip-

tisch gestaltet sind, aber einheitlich polarisiren; einzelne grössere zeigen anscheinend rhombische Formen mit symmetrisch orientirten Auslöschungsrichtungen (Figur 2 a b).

Zu demselben Körper gelangt man durch Behandlung des auf nassem Wege gewonnenen weissen Germaniumsulfides GeS_2 mit starker Salpetersäure.

Wenn man ein Körnchen Argyrodit in einem offenen Glasröhrchen in guter Hitze röstet, bildet sich ein weisses Sublimat, welches dem auf gleiche Weise aber viel leichter zu erhaltenden Antimonoxyd sehr ähnlich ist. Es unterscheidet sich indessen von letzterem dadurch, dass es sich in einem Tropfen Wasser klar auflöst. Diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten auf einem Objectträger einen weissen Absatz, welcher unter dem Mikroskop keine einheitliche Beschaffenheit zeigt (Fig. 2 b). Der Hauptmasse nach besteht er aus einer dichtgedrängten Masse von feinen anisotropen Krystallkörnern, welche mit dem auf nassem Wege zu erhaltenden Germaniumoxyd übereinzustimmen scheinen. Dazwischen liegen in geringerer Menge grössere, sehr dünne Krystalllamellen von elliptischen Formen, mitunter an den Enden ausgegabelt oder zerfranst. Sie polarisiren nur schwach, zeigen aber gerade Auslöschung. Der ganze Absatz geht in der Regel an seinem äussersten Rande in eine glasige, amorphe Haut über, welche geneigt ist, rissig zu werden und sich vom Glase abzulösen.

In einem Tropfen der wässrigen Lösung des Sublimates lässt sich durch Zusatz von Bleinitrat oder Calciumchlorid die Gegenwart einer nicht unbeträchtlichen Menge von Schwefelsäure nachweisen. Es liegt nahe zu vermuthen, dass das Sublimat ein Gemenge von Germaniumoxyd und einem Sulfat dieses Elementes darstelle.

Die Versuche, durch irgendwelche Reagenzien in dieser Lösung charakteristische Krystallabsätze zu erzielen, haben mir bis jetzt kein befriedigendes Resultat ergeben. In einer Schwefelwasserstoffatmosphäre wird ein Tropfen der Lösung bald trüb und es scheidet sich ein schmutzig weisser flockiger Niederschlag von Germaniumsulfid ab. Bei Zusatz von Silber-

nitrat bildet sich ein flockiger gelblichgrauer Absatz, der in Ammoniak löslich ist, bei Verdunstung des Ammoniaks aber immer nur wieder in Flocken erscheint. Wenn das Sublimat geringe Mengen von Germaniumsulfid enthielt, entsteht zugleich ein geringer Niederschlag von braunem, flockigem Silbersulfid, welches in Ammoniak unlöslich ist.

Das weisse oxydirte Sublimationsproduct des Argyrodit kann, wie gesagt, dem Asehen nach mit Antimonoxyd verwechselt werden. Es unterscheidet sich von demselben durch seine Wasserlöslichkeit, sowie dadurch, dass es, ähnlich wie das Tellurdioxyd, beim Erhitzen zu kleinen wasserhellen Kugelchen zusammenschmilzt. Das Verhalten des Argyrodit in heisser concentrirter Schwefelsäure lässt indessen leicht die Abwesenheit von Tellur erkennen.

Aber auch das Quecksilbersulfid — welches ja in sehr geringer Menge im Argyrodit nachgewiesen ist — gibt bei oxydirendem Erhitzen im Glasrohr neben schwarzem Quecksilbersulfid und neben metallischem Quecksilber einen weissen Beschlag von Mercurosulfat, welcher im Wasser langsam löslich ist. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Verdunsten flache kleine Krystalle dieses Salzes ab, welche bei der Berührung mit Jodkaliumlösung sofort in schmutzig grünes Mercurojodür sich umsetzen, während das Germaniumoxyd von Jodkalium nicht verändert wird.
