

目 录

有关锗化学的研究进展.....	E. 加斯亭格 (1)
锗及其应用.....	H. П. 薩 仁 (36)
硅的化学.....	R. 施瓦尔茨 (42)
硅及其应用.....	金 子 秀 夫 (53)
微量硼的定量方法.....	村 木 勇 夫 (67)

有关锗化学的研究进展

加斯亭格

Ekkehard Gastinger, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **3** 603—656(1955)

I 緒論

1872年 Менделеев 預言一种“类硅”元素及其化合物的性質。1885年 Weisbach 發現一种矿物硫銀锗矿(Argyrodite), 1886年 Winkler 分析此矿物时發現锗。他立即認為这就是 Менделеев 所預言的“类硅”。由于所預言的性質与事实上所發現的性質完全一致, 使得 Winkler 的这一發現成为科学上有重大意义的事件, 因为 Менделеев 正就是把这“类硅”作为驗證他的元素週期表是否正确有效的一个試金石。因此锗一經被發現, 立刻便在自然科学的發展上佔了重要地位。

嗣后由于硫銀锗矿資源非常缺少, 甚至中断, 锗的研究几乎不可能进行。此后所發現的其他含锗矿物也很稀少, 使得锗的供应問題不易解决。直至1920年 Schneiderhöhn 在非洲西南部渥太維綠磷酸鉛銅矿中(Tsumeb-Mine in Otavi), 發現一种新的矿物, 硫銅锗矿(Germanite), 該地資源比較丰富, 而且含锗量达8%左右。几乎同时 Buchanan 指出: 可以从美国密苏里和威斯康星兩州所产閃鋅矿的粗氧化鋅中提取锗。因此为开展锗的研究提供了物質基础。1921年起在美国研究锗的, 主要有 L. M. Dennis, 自1928年起在德国有 R. Schwarz。这些研究活动涉及锗的無机和有机化合物的制备与說明, 及其比較的、系統的研討。当时锗及其化合物还没有实用意义。在1937年以后的几年內锗化学的研究起初还有些倒退。但随后锗突然又变成在科学与工艺方面具有重大意义的元素。

高频技术的新發展日益趋向于短波范围。由于电极間本征电容和电感作用, 电子管只能应用到几十厘米的波長。令人想起晶体檢波器还值得再試試。在研究过程中曾發覺锗是一种制备晶体整流器的特別好的材料。1948年美国培尔公司實驗室首先报导关于發明了晶体放大器, 三極管的消息。有一个深入的決定性步驟即制成具有所謂“ $p-n$ 結”的晶体, 这样便将整流作用的位置从晶体表面移至晶体內部。于是也有可能構成非点接触式的晶体整流器和放大器。锗晶体在适当排列下具有显著的光电导作用, 可用以構成光晶体放大器, 用它来制成灵敏度很高, 無須在真空下工作的光电管。半导体物理和工艺正在迅速發展中, 其給予高频工艺和电工上的影响尚未可限量。锗檢波器目前年产量已达八百万具。

在半导体物理学新發展中, 何以恰巧锗佔了这样重要地位, 根源如下: 1931年 Wilson 發表“能帶模型”理論, 給予無極性(共价鍵)半导体能量理論的基础。人們在探索工業上应用的半导体中, 首先找到週期系統第IV分族的半导体金屬上。由于它們具有簡單的結構, 就有可能应用 Wilson 理論, 借以將物理現象定量說明。相反地, 在实用方面的研究工作倒是在現有的理論指导下进行, 頗著成效。Benedicks 早在1915年已經确定, 锗和硅相似具有整流作用, 自此以后作为無極性半导体, 首先要算是 Ge 和 Si。最初看来锗似乎比硅还要优越: 锗具有較高的电子迁移率, 特別是在技术处理上比較容易。锗比硅便于提純, 不仅由于锗的氧化物可以在 600° 至 700°C 之間通氫气还原, 而且锗的熔点比硅低 (Ge: 959°C ; Si: 1440°C)。还有锗可以在

石墨容器中熔融而不生成碳化物；相反地，硅則不然。因此現在所积累的有關無極性半导体方面的新知識几乎都是关于鍺的居多。这些工作在美国最有研究者为 Lark-Harowitz, Shockley 和 Bardeen。

一个無極性半导体的电学性質，在頗大程度上受其中所含極少量的某些特定杂質的影响。如果在 10^8 份鍺中引入 1 份銻，鍺的电导率可以加倍^[249]；如果在 10^5 个原子硅中引入 1 个原子硼，硅的电导率可以加强 10^3 倍^[185]。現代半导体物理中所要求的鍺是在 10^{12} 个原子鍺中只含有 1 个杂質原子，即鍺的純度为 99.999999999%Ge，因此这一純度的要求，比那用作測定原子量所要求的純度不知要超过多少倍。在工業規模上要精制到这样純度，这問題首先获得解决的是鍺：1952 年 Pfann 創造了一个全新的提純方法，分区熔化法，在原理上这个方法适用于一切能由熔融体結晶的物質。这是在化学上具有全新观点。这样有效的提純方法，在現代自然科学研究上所起巨大意义一言难尽^[292]。

鍺在物理上和工艺上的重要意义，使得鍺不仅在物理方面而且在化学方面，都要特別加强研究。这个元素需用日益增加，要求發展地質化学研究以开辟新的矿区。也要求發展新的提取方法。另一方面十分精密的純制方法，必然更要求同样精細的分析方法。因此不仅是制备化学，而且分析化学包括痕量分析，也随着最新的發展而大大地被促进。同样鍺的合金也要特別加以研究。有关物理化学方面的工作，如平衡的測量，热化学数据的測定等現有資料还不很丰富。又关于鍺的生理化学研究的結果更为缺乏。一般說来，仍然是由于鍺在元素週期系統中处在中間地位，因而促起人們作比較性的研究，並使得鍺在化学研究上有这样大的价值^[252]。

事实上目前所有提煉出来的鍺都用在制造半导体器件上，虽然該元素应用于这种目的不能說沒有一点缺点。按所謂“禁帶”寬度，鍺为 0.75 电子伏特，而硅为 1.12 电子伏特。就是說硅在較高的温度时其本征的导电性才和鍺一样。所以用硅制成檢波器和放大器，其电学性能受温度改变較少，与鍺的情形不同。最近經努力結果，已克服了以往在应用硅时所遇到的技术上的困难，可以用硅来代替鍺了。还有那些由于 Welker 的創作^[304]而引入注意的 $A^{III}B^V$ 化合物（由週期系統中 III V 分族的元素所組成的化合物）。例如銻化銻 InSb，也具有令人感兴趣的半导体性能，將來或能获得实用意义。

最后提一下鍺及其化合物还有另外一些可能用途。

鍺酸鎂可以做螢光灯的發光材料^[178]。

用二氧化鍺代替部分的二氧化硅所制成的玻璃具有較高的折射率，且对于紅外光透过率較大，这在某些特定光学目的上可能有重大意义。

鍺的加入对于合金性質的影响未經充分研究，但它可能有足以令人注意的新用途。金鍺合金由于熔点低可作金的鍍药以及应用于牙科方面。在某些硬鋁中加入少量的鍺可以提高其材料强度^[179]。

鍺对酸和碱都具有高度稳定性，可考虑用它做制造化学仪器的材料。

在薄銀片上鍍一層鍺的膜可以造成 1000 欧姆以至几百万欧姆的电阻，它具有一种極好的温度系数 ($0.0001/1^\circ\text{C}$)。

有关鍺化学的研究趋向，本文提供了一个概要。篇末仅举出特別重要的著作，沒有將其全部文献都列上。鍺化合物的晶体結構和分子結構以及为数不多的生物化学的研究，本文皆不拟述及。

Jacqueline Hermann 女士和 Paul Opitz, Alexander Vassilieff 兩位先生一些尚未在其他地方發表的研究資料，曾在本文中予以引用。尤其 H. W. Kohlshütter-Darmstadt 教授給予十分有价值的建議，使本文得以順利編成，为此我在此謹致謝意。

II 锗的化学性质及其在元素周期系统中位置

锗在干燥和潮湿空气中都很稳定。紧密块状的锗仅在烧至赤热时才蒙盖一层氧化物。相反，用锗粉灼热则容易生成氧化物，但甚至在氧气气氛中此种变化是不完全的。硫和卤素在微热中容易同锗化合。

锗同水、盐酸和浓硫酸在室温都不起反应。相反，在加热时，锗有些受浓硫酸侵蚀，并能溶于硝酸和王水中。50% 氢氧化钠溶液甚至在 90°C 不起反应。锗在过氧化氢中先生成氧化物而被溶解。另一种溶剂是硝酸和氟氢酸的混合酸。如果先在表面上生成一层氧化物，则总是有显明的溶解现象发生；因此时氧化物溶解于溶液中^[142, 73]。

锗对于氢气没有显著的溶解能力^[116]。锗在周期系统中明显的中间位置，决定了该元素的化学性质。锗位于硅和锡之间，由非金属过渡到金属的位置。因而锗同时具有像硅也像锡的性质。一个值得举出的例子是二氧化锗：它既可以像 SiO_2 一样结晶成石英型结晶，又可以像 SnO_2 一样结晶成金红石型结晶。 GeO_2 熔融后凝固成玻璃状如 SiO_2 。它可以像 SnO_2 一样在氢气流中加热还原，还原反应是通过 GeO 再变成元素锗的。

锗同硅及灰锡相似，结晶成金刚石型。碳是一种明显的非金属，硅和锗是典型的半金属，锡和铅是真正的金属。只有锡的一种变型——灰锡，具有半金属性质；在灰锡状态下它是一种半导体。

锗同碳及硅相似，是具有正四价和负四价的元素。锗同硅相似，和氢气容易生成挥发性氢化物。锗的硫族化合物和卤族化合物是四价的，但也有两价的。两价锗化合物的性质可以与两价锡化合物的性质相比拟。两价锗化合物虽则没有两价锡化合物那样稳定，但比相应的硅化合物稳定些。两价锗的化合物同两价硅的相似，容易发生歧化分解作用，例如：



二碘化锗带有较大的极性，因而接近第IV族卤化物。相反， GeCl_2 和 GeBr_2 是比较类似于非极性的四卤化物 GeCl_4 和 GeBr_4 。所以就二价锗卤化物的性质看来，足以表明锗元素处在中间位置的性质。

二价锗化合物，犹如二价锡化合物，是很强的还原剂；锗很容易变为四价状态。

四价锗除了 $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$ ，难以生成真正的二元盐*；相反地却生成显然非极性化合物如氢化物和四卤化物。后者为酰基卤化物性质，遇水彻底水解。而 GeF_4 同 SiF_4 相似，遇水生成络合酸 $\text{H}_2[\text{GeF}_6]$ 。 GeCl_4 对于液体氨所起反应好像无极性的酰基氯化物，不像盐类化合物。借氨化作用得到的是二亚胺锗 $\text{Ge}(\text{NH})_2$ 并非胺盐^[263]。

在周期系统一个族里面元素由原子序数较低的元素到原子序数较高的元素，生成酸性物的倾向降低，生成碱性物的倾向增加，就同一个元素论生成酸性物倾向，高价的大于低价的。周期系统第IV族有下面这些事实：

碳和硅是显明的成酸元素，四价锗也如此。

二价锗生成酸的倾向弱于四价锗。

四价锡基本上是成酸元素，而二价锡是两性的。

二氧化锗是一种酸酐能生成锗酸盐，它与相应的硅酸盐类质同晶体，这很容易由锗和硅的晶格常数相近来解释（见表1）。

锗酸同硅酸相似，能和钨酸及钼酸生成杂多酸，而类似相当的硅化合物。锗硫化物又和锡

*硫酸锗是锗盐中锗以阳离子形式存在的一个实例——译者注。

硫化物一样, 具有生成硫代鹽类的性能. 鍺还同硅和錫相似, 容易生成相应的有机化合物.

就相同原子直接化合形成鍵的傾向論, 由碳而硅而鍺逐漸下降, 至錫則完全消失. 按照 Skinner^[274], 从光譜数据所算出的鍵能: Si—Si 鍵能 51.3 千卡, Ge—Ge 鍵能 34 千卡. 我們知道有很長的直鏈的碳氫化物. 相反, 硅烷最高同系物仅到己硅烷 Si_6H_{14} ; 而鍺烷, 就确知的而論, 仅到丙鍺烷 Ge_3H_8 .

表 1 晶 格 常 数 $\text{\AA}$ ^[46]

碳 (金 鋼 石)	硅	鍺	錫
3.56	5.42	5.65	6.46

对氧的亲合力在硅化学中是一个决定性的要素, 相反在碳的化学和鍺的化学中不是这样; 各相当的二氧化物的生成热如表 2.

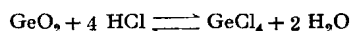
表 2 第 IV 分族元素二氧化物的生成热函^[181]

($-\Delta H$) 千卡/克分子

碳 (金 鋼 石)	硅	鍺	錫	鉛
94.1	208.3	160.0	138.0	65.0

如果將硅酸鹽溶液酸化, 則硅酸分解成游离状态, 起初留在溶液中視实验条件而定, 經過一些時間而絮凝成团. 酸化鍺酸鹽溶液, 則粉末狀的二氧化鍺立即沉淀而出. 它的晶格形成很快, 並無水合物形成.

二氧化鍺在水中生成膠体溶液和真溶液, 含有鍺酸根离子. 二氧化鍺在鹽酸溶液中形成下列水解平衡:



从这种溶液中可以將容易揮發的四氯化鍺蒸餾出来, 这在制备和分析化学上都很重要. (見第 V 和第 IX 节). 就此而論, 鍺与砷是一样的.

按 Zintl 和 Kaiser 研究^[308], 鍺可以像錫和鉛那样, 在液体氮中生成杂多陰离子.

鍺的中間位置也可以从它作为合金組分时的性質看得出来. 例如硅和鉛無論在固态中在液态中都不能混和. 鍺和鉛在熔融时可以混和; 冷却后鍺再析出. 相反, 錫和鉛無論在液态中在固态中都是可以混和的.

鍺处在半金屬到金屬的轉折点上. 試一面比較鍺化合物同其他半金屬的化合物, 另一面比較硅的, 則得出关于各种半金屬性質, 其彼此之間有一个值得注意的論点^[106]: 如果成化合物的二元素是非金屬性質, 則所生成的化合物成当量配合而且是稳定的. 成化合物的二元素愈帶有金屬性質, 則生成化合物愈不穩定, 也不再是按当量組成. 硅和鍺同氮生成無色氮化物具有分子式 Si_3N_4 ; 其磷化物 SiP 和 GeP 有色並有非金屬性質(GeP 較 SiP 为甚), 这与鍺具有較多金屬性質相适应. 硅和鍺同砷生成定比組成的砷化物 SiAs_2 , SiAs , GeAs_2 和 GeAs , 而鍺的砷化物均相範圍較寬. 硅和鍺同鉍不生成化合物; 硅同鉍甚至在液态也不混和, 鍺鉍体系可生成一种低熔点合金.

III. 鍺的物理性質

鍺是一种銀白色具有金屬光澤, 像硅一样很脆的半金屬; 鍺也像硅一样, 在結晶状态形成一种金鋼石晶格. 按 Straumanis 和 Aka^[280] 新近用非对称的方法, 測得鍺的晶格常数在 25°C 时: $5.65748 \text{ \AA}$. 由是算得在 25°C 时其比重为 5.3234 ± 0.0025 克/厘米³, 原子量为 72.593 ± 0.037 , 同現在化学上通用的原子量 72.60 相一致. Herman 和 Callaway^[128] 並闡明了鍺的电

子結構。

锺也有一种無定形状态。由于这方面的实验材料还是很缺少的，不能作出定論。借锺蒸气在冷却的表面冷凝，例如岩鹽表面，可得到無定形状态的锺。关于結構方面的研究，主要有 Fürst, Glocker 和 Richter^[98,281] 及 Hendus^[127]等。Nitka^[208] 借 Debye-Scherrer 吸收光谱，确定锺在温度范围 20°至1110°绝对温度下，沒有同素異形变化發生。

Kubaschewski 及其同事^[180] 对锺熔点的新測定，測得为 959°C，又其熔化热为 7.3 ± 0.25 千卡/克原子。

Searcy^[239] 按照 Knudsen 气体扩散方法測量，在 1510 和 1882°C 之間測定熔融锺的蒸汽压。液态锺的蒸發过程中自由能与温度关系可以方程式

$$\Delta F = 87490 + 2.00 T \ln T - 45.5 T (T = \text{绝对温度})$$

表示之。锺的昇华热在 289.15°绝对温度时为 84.0 ± 1.5 千卡/克原子。

Honig^[134] 借助于質譜分析，研究第 IV 分族元素的蒸發过程，發現锺蒸發时不仅以簡單的原子或离子蒸發而是含有高至 7 个原子的聚集体的形式。近来这位学者測定 Ge_1 昇华热为 89 ± 2 千卡/克分子，又其在 1400°绝对温度时蒸發热为 79 ± 2 千卡/克分子。他發現 Ge_2 数值为 83 ± 3 千卡/克分子， Ge_3 为 81 千卡/克分子及 Ge_4 为 70 千卡/克分子^[135]。

按 Klemm 及其同事們測量^[169] 锺在熔化时是收縮的。恰在熔点时所起收縮达 5.5%。按点滴法測定熔融锺的表面張力为 600 达因/厘米^[161]。

有关在锺及其他無極性半导体中的导电机构近来有許多綜合报导。Trendelenburg^[292] 做过簡單介紹。Heywang, Henker^[129] 以及 Madelung^[194] Kittel^[165] 作过較詳細的报导，其最徹底的是 Spenke^[276]。

最后，有关锺的重要物理常数彙列在表 3 中。

表 3 锺的物理常数

	常 数	文 献
原子量	72.60	[286]
同位素		
質量数 70(20.4%), 72(27.4%)		
73(7.8%), 74(36.6%), 76(7.8%)		[113]
折射率	4.068—4.143	[32]
硬 度 (Mosh)	6.25	[196]
密 度 (25°C 时)	5.32	[280]
比容积 (25°C 时)	0.188	
融 点	959°C	[180]
沸 点	2700°C(?)	[205]
熔化潜热	7.3 千卡/克原子	[180]
蒸發潜热	79 千卡/克分子(?)	[135]
比 热 (25°C 时)	0.086 卡/克	[163]
电阻率	60 欧姆-厘米	[186]

VI 锺的资源 and 地質化学

Goldschmidt 和 Peters^[111] 測定过許多岩石及矿物的含锺量。他們应用一种比較精細的光譜分析法，锺含量在 0.0001% 还可以鑑定。几乎所有岩漿質的和火成的岩石和矿物都含有一些锺。锺基本上是亲硫的。这种亲硫特性特別表現于它常在砷和錫的硫化物中伴生，所以锺主

要是存在于硫化物矿中。Urbain^[295] 首先指出了閃鋅礦中含鍺, 是一种有实际价值的资源。当这种硫化矿物被加工时, 結果鍺被留在工業廢料中。以閃鋅矿作为提炼鍺的资源是具有極重大意义的。

表 4 离 子 半 徑 Å^[126]

离 子	数 值	
	Pauling	Goldschmidt
Si ⁴⁺	0.41	0.39
Ti ⁴⁺	0.68	0.64
Ge ⁴⁺	0.53	0.44
Sn ⁴⁺	0.71	0.74

Goldschmidt(107)从硅和鍺离子半徑及电离势(见表 4 和表 5)的近似性得出結論: 很可能硅化合物和鍺化合物有相似的晶体結構。事实上他通过粉末反应可以制成一类鍺酸盐, 例如, Mg_2GeO_4 , 其晶格常数比較 Mg_2SiO_4 或 Zn_2GeO_4 的晶格常数只大 2 %; Zn_2GeO_4 的結構与軸比和相应的 Zn_2SiO_4 完全一样。又人造長石中的硅可以用鍺代替^[112]。

表 5 电离势(以电子伏特計)^[135]

	I	II	III	IV	V
C	11.27	24.8	47.9	64.5	342.0
Si	8.15	16.4	33.5	45.2	165.9
Ti	6.84	13.6	27.6	43.3	99.4
Ge	8.13	16.0	34.2	45.7	93.5
As	10.50	20.0	28.3	50.1	62.6
Sn	7.30	14.6	30.7	39.4	86.9
Pb	7.42	15.0	31.9	42.1	69.4

由于鍺和硅在結晶化学方面彼此相近, 晶格常数近似以及二氧化鍺能結晶成石英型結晶等关系, 因此石英和硅酸盐中隐藏有鍺是可以理解的。所以 Goldschmidt^[108] 报导鍺具有一些亲岩石的性質。在地质学家眼光中也認为鍺是介乎亲岩石的硅和亲硫族的錫之間。还有一些鍺化合物不与相应的硅化合物, 而与鈦和錫的化合物类質同晶型。这里鍺在結晶化学上所处位置是介乎 Si^{4+} 离子和較大的 Ti^{4+} 与 Sn^{4+} 离子之間^[109]。

新近地质化学的研究和無数的矿石分析, 未曾改变这个鍺的地质化学观点。

Goldschmidt^[110]观察到多数煤中含有相当份量的鍺, 这是很重要的。由于 GeO_2 在水中远比 SiO_2 为易溶, 据 Goldschmidt 意見, GeO_2 較易被硅酸盐中所含水份所浸析, 为煤吸附因而富集。鍺似乎是与煤中的有机物质結合的, 因为苏联学者發現含鍺的煤, 其灰份含量愈少, 則鍺含量愈高^[299]。Goldschmidt 借光譜分析找到許多煤样中含鍺 0.001 至 0.01 %。而煤灰中含鍺量高至 0.01~0.1 %; 甚至有达到 0.5 % 者, 一般說鍺在煤灰中的含量比在煤中高些。鍺在烟道灰塵和烟囱的烟黑中含量是特別多的(0.01 至 0.1 %)。煤經焦化后, 鍺則留在煤焦油和煤瀝青中。

Goldschmidt 因是指出了工業燃料中出来的煤灰和烟(道灰)塵可以用作提取鍺的原料。Morgan 和 Davies^[198] 为了証实这一問題, 曾用英国的煤作过系統研究。于是他們指出了由于 GeO 和 GeS 在 $700^\circ C$ 左右可以揮發, 当煤在較高温下, 尤其是在还原条件下加工时, 鍺可能有严重的损失。但从另一方面看, 用适当燃燒和气化的方法, 一定可以使鍺在烟囱和烟道的沉

积物中富集起来。事实上据 Morgan 和 Davies 的分析, 原煤中只含 0.003% Ge, 而其烟塵中高至 1.4% Ge! 于是証实了从煤来提取锗是可能的(見第 V 节)。

及至本世紀 30 年代以后, 各国都展开了关于煤中含锗量的大量而广泛的研究, 尤其是在苏联^[268]和美国^[123, 277]。煤中含锗量, 甚至在同一煤床里, 出入很大。褐煤含锗量比較白煤低些。但其中也有某些品种的煤, 含锗量如此之低, 甚至当它在煤灰中富集之后只到 $10^{-6}\%$ 数量級, 例如奧斯脫勞卡爾文地区(Ostrau-Karwiner Revier, 捷克斯洛伐克)所出产的煤^[269]。

由于 GeO_2 在水中具有比較高的溶解度, 所以在許多泉水和矿泉水中都含有锗, 这已由 Bardet^[15] 首先指出。随后經過無数次研究証实了他的观察。由于 GeO_2 在水中的可溶性, 故锗在冲积物中和在植物中也是含有着的^[103]。

据 Noddak^[209] 意見, 锗在地壳中和隕石中常常發現, 其出現的机会远过于人們最初所料想之多。地壳每吨約含 4~7 克锗^[2]。

真正锗的矿物不多。已知的有:

硫銀锗矿(Argyrodite) $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$, 含 7% Ge; 近来沒有再被發現。

硫銀鉛锗矿(Ultrabasil) $11\text{Ag}_2\text{S} \cdot 28\text{PbS} \cdot 3\text{GeS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$; 曾同硫銀锗矿一起在夫賴堡城(Freiburg)發現过。

黑硫銀錫矿(Canfieldite) $\text{Ag}_8(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_6$, 属于硫銀锗矿一类, 其中一部份锗为錫同晶体所取代; 产于波利維亞(Bolivien, 南美共和国)。

锗石或称硫銅锗矿(Germanit), 为一种锗磺酸鉄銅, 其分子式尚不肯定; 在非洲西南部产量比較丰富, 含锗有时达 8—9%, 是最重要的锗矿。

硫砷銅锗矿(Renierite), 一种絡合的 Cu-Fe-Ge-As -硫化物; 新近在比屬岡果發現, 因其含锗量較高(6.4~7.8%), 可能成为一种重要锗矿^[296]。

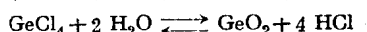
V. 锗的提取和精制

A. 锗的提取

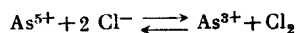
1948 年世界上锗的产量总计不过 500 公斤, 但由于該元素日趋重要, 产量一直在上昇。到 1956 年锗的产量可能达到 20 吨^[212]。作为煉锗的原料除锗石以外, 在美国用粗制的鋅氧粉(这是从密苏里, 俄克拉何馬和堪薩斯等州的鋅矿制成的), 在英国用烟(道灰)塵和煤灰。从鋅氧粉提煉锗的方法之所以便宜經濟, 只是因为閃鋅矿的精煉过程中可以設法將锗富集。提取 1 公斤锗至少需 2.5 吨鋅矿。用煤作起始原料时的情况也是这样。

a) 从鋅矿提煉^[212] 閃鋅矿借一般方法选矿將矿皮分开。所得精矿已含有 0.01~0.015% 锗, 將它焙燒而成粗制的鋅氧粉。將粗制鋅氧粉与食鹽和煤混合並在高温下熔結。此时锗成为揮發性的化合物(GeO)而蒸發, 鋅及其他混雜物質亦然。此揮發物可用靜电除塵器沉积起来。熔結的鋅氧粉可按一般方法繼續加工为金屬鋅。

將含锗灰塵溶解于濃鹽酸中, 將四氯化锗从其中蒸餾出来。由于前述的水解平衡关系



故酸的濃度必須相当高^[64]。 GeCl_4 蒸餾宜在氯气流中进行, 使其中的砷成五价状态留在溶液中^[97]。就是說, 必須通以相当过量的氯气使下列平衡



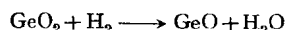
尽量向左移动; 否則, 所有的砷又成为 AsCl_3 同 GeCl_4 一起餾出。不过要用这个方法使四氯化锗和砷完全分开是不可能的, 因为即使通了过量氯气, 溶液中总还是有少量的 AsCl_3 存在。其原

因一方面是为了要抑減水解作用,則需有高濃度的 HCl, 另一方面 As^{5+} 离子在这样分餾溫度下已有相当份量被还原了。

粗氯化物用分餾柱精餾純制后,用冷水水解为二氧化鍺,經過濾干燥,然后在 650°C 通氫气流还原:



二氧化鍺如果被部份还原,則生成一氧化鍺:



它在 $\sim 700^{\circ}\text{C}$ 时显著地揮發,而且在还原过程中当溫度升至 650°C 以上时, GeO 已經有些損失。故一俟所有氧化物都已还原为元素时,便須將此鍺粉在惰性气氛中熔融並澆鑄成小条。

b) 从煤灰和烟(道灰)塵提取^[224] 將烟塵和煤灰同 CaO , CuO , Na_2CO_3 及煤粉混合並熔融。在熔渣中形成熔塊,几乎所有的鍺都含在这熔塊里。通着氯气將它溶解在 FeCl_3 溶液中。在所得溶液中加入 H_2SO_4 与 HCl , 直至 HCl 濃度达到 7 N。將 GeCl_4 由此溶液中分餾出。餾出物形成兩層: 上層大部份是 HCl (1:1) 並且几乎含有全部的砷,成 AsCl_3 状态。而下層是粗氯化鍺,其中也含有不少 AsCl_3 。粗氯化鍺用分餾柱分餾之后,还含有 1~2% 砷。可以將它在銅屑上迴流加热除去这最后微量的砷。再次分餾后所得四氯化鍺就差不多是純的。然后將它水解並按上述方法加工为元素鍺。

c) 从鍺石提取 从鍺石及其他硫化矿物制备鍺有种种方法。Goldschmidt^[97]建議,將矿物在中性的,还原性的或含硫的气氛中加热到 $400\sim 1200^{\circ}\text{C}$, 使 GeO 和 GeS 由其中揮發出来。按 Johnson, Foster 和 Kraus^[150]意見,可先將鍺石在氮气中加热到 800°C , 以除去大部份的砷;然后將余留产物在氫气流中加热至 815°C 使 GeS 升华。Patnode 和 Work^[216]將鍺石在氫气流中加热,分离出 GeCl_4 。按照 Keil^[162]是先將矿物在濃 H_2SO_4 与濃 HNO_3 混合酸中分解;在此溶液中通入氯气流讓 GeCl_4 分餾出来。

Sebba 和 Pugh^[243]首創一种最合适的方法: 先將矿石磨至極細,用 50% 碱液加热分解並蒸發至干。用热水瀝取后過濾。殘渣含有 CuS , FeS 等,濾液含有硫代砷酸鹽和硫代鍺酸鹽。濾液加 H_2SO_4 調节至 $\text{pH}=8$, 于是加适量 HNO_3 使該溶液含有 5% 游离酸。于是砷形成 As_2S_3 沉淀,濾去之。濾液用 NaOH 調节至 $\text{pH}=3$ 並且煮沸;于是形成砷酸鍺鈉沉淀。過濾后,濾液加氨水使成弱碱性,再濾去沉淀出来的 GeO_2 。將 GeO_2 溶解于濃 HCl 中,將 GeCl_4 由此溶液蒸餾出来。

B. 鍺 的 純 制

由上述方法所得到的鍺已經很純淨。为着特殊目的之用,例如原子量的測定,可按照 Hönigsschmid 和 Wintersberger^[136]所指出的,將此氯化物再加分餾精制。但作为半导体材料所要求的純度用一般化学方法尚难达到。为此 Pfann 創造了一种“分区熔化法”,它所根据的原理就是連續的分步結晶^[292,129,285,230,217,218,300]。起始原料本身愈純,則分区熔化愈有效。故务須先用化学精制法將工業产品的鍺再加提純,其純度應該达到 99.999%。

鍺的高純度化学精制总是通过四氯化鍺的形式来实现的: 或用分級精餾法,或按 Fischer^[86]用四氯化碳提取法,或按 Morrison, Dorfman 和 Cosgrove^[200]用濃鹽酸提取法。由于提取分配法比較簡便而有效,最近在精制作業上將有可能取代分餾法^[125]。

VI. 鍺的無机化合物

关于鍺的化合物中已知的有氢化物,氮化物,硫族化合物和鹵化物。反之,相当于碳化硅

SiC 的碳化锗, 至今还没有制造成功^[73].

Johnson^[148, 147]写过锗化合物的总结性评论.

A. 锗氢化合物

已知的有:

a) 饱和锗氢化物: 甲锗烷 GeH_4 及其较高级同系物乙锗烷 Ge_2H_6 及丙锗烷 Ge_3H_8 .

b) 不饱和锗氢化物: 聚锗烯 $(\text{GeH}_2)_x$ 及聚锗炔 $(\text{GeH})_x$.

最近还有人叙述了锗氘化合物 GeD_4 , Ge_2D_6 及 Ge_3D_8 (307).

对于锗氢化物虽然有了许多研究, 但其生成机构特别是热分解的机构, 还是没有完全明了的.

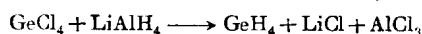
甲锗烷 GeH_4 (熔点: -164°C ; 沸点 -88.5°C) 是很稳定的. 可以借下列方法制备之:

1. 锗化镁和稀盐酸起分解作用, 并在斯托克(Stock)装置中将混合气体分馏^[59].

2. 按 Paneth 法将 GeO_2 在 H_2SO_4 中的溶液, 在铅电极间电解^[214].

3. 按 Kraus 和 Carney 法^[174]: 将锗化镁 Mg_2Ge 用溴化铵在液体氨中的溶液处理. 这样可得甲锗烷 GeH_4 及其他高级锗烷, 特别是乙锗烷 Ge_2H_6 , 收获率比较高. 将这气体混合物通到金属钠在液体氨中的溶液, 则生成锗化物 NaGeH_3 和 Na_2GeH_2 ; 它们可溶于液体氨中; 加入溴化铵则它们又生成锗烷, 纯度 99.7%.

4. 按 Schlesinger 法^[84]甲锗烷可以借 LiAlH_4 和 GeCl_4 在乙醚溶液中起反应制成:

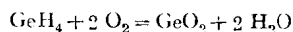


甲锗烷加热分解生成一种锗镜^[204]. Hogness 和 Johnson^[132]在温度 374° 和 283°C 之间研究过这个热分解的动力学. 其分解速度为

$$\frac{dp}{dt} = K \cdot p^{\frac{1}{2}},$$

此处 p 是甲锗烷的分压. 锗的表面对于热分解起催化作用.

Emeléus 和 Gardner^[79]研究过甲锗烷(及乙锗烷)在 160° 和 183°C 之间所起缓慢的氧化作用



这里压力的下降较之按该方程式所能期望的大; 可见有一部份水分被反应生成物所吸收. 它在器壁上造成一层的沉积物, 并对氧化反应的进行起催化作用.

Glusius 和 Faber^[48]在 10 至 185° 绝对温度之间测量甲锗烷的分子热, 发现了固体甲锗烷有三种变体, 相应于分子热曲线上的三个突变点. 由于在 70° 绝对温度下进行的测量, 只有在预先经过一定的热处理时才有重现性, 似乎还有其他未知的变化也是可能的.

聚锗烷:

乙锗烷 Ge_2H_6 (熔点: -109°C ; 沸点: 29°C)

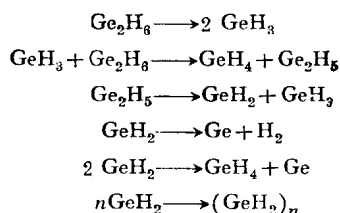
丙锗烷 Ge_3H_8 (熔点: -105.6°C ; 沸点: 110.5°C)

更高级的聚锗烷的存在似乎也是可能的, 不过还没有证实.

聚锗烷可借锗化镁同稀盐酸在氢气气氛中起分解作用制成^[59], 继而用分馏法分出之. 借溴化铵在液体氨溶液中同 Mg_2Ge 起反应以制取聚锗烷的方法也已经提到过^[174]. 聚锗烷在空气中变为固体, 此物加热则分解而生成锗镜.

Emeléus 和 Jellinek^[80]研究了乙锗烷的热分解作用, 由研究的结果作出结论: 乙锗烷在 195 至 222°C 之间热分解的动力学, 同乙烷或二硅烷热分解的动力学相似. 此反应看来是均相一

級反应。其反应过程可設想如下, 当然这还不是完全肯定了:



聚鍺烯 $(\text{GeH}_2)_x$:

Royen 和 Schwarz^[236,237]制备过聚鍺烯化合物。它們是帶黃色的、不溶于有机溶剂的物質, 可借鍺化鈣与鹽酸反应生成:



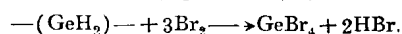
聚鍺烯同氫氧基及鹵素起反应时不遵守一定的化学計算量的关系, 想是由于鏈式高聚物的存在所引起的,



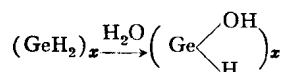
只有在鏈的兩端能够被氫或鹵素所置換:



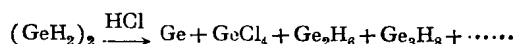
聚鍺烯具有不飽和的性質, 它可以和溴起加成反应:



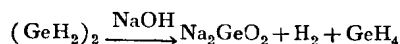
鹵素或氫氧基的置換最后可导致長鏈的断裂。聚鍺烯經用水在 100°C 加压下处理后, 生成橙紅色聚羟基化合物:



將它同 HCl 一起加热, 結果生成鍺烷, 氫和元素鍺等物*:



將它与濃碱液一起加热, 結果生成亞鍺酸鈉, 甲鍺烷和氫气:



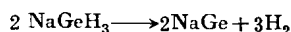
將聚鍺烯加热首先生成氫和揮發性的鍺氫化物。热到 220°C 时則完全分解, 而余留下来的就是鍺。

聚鍺炔 $(\text{GeH})_x$:

Dennis 和 Skow^[71]用水將鍺化鈉分解而得到一种深棕色固体, 並設想其分子式为 $(\text{GeH})_x$ 。其結構式尚不知道。將該化合物在空气中干燥时發生爆炸而分解。它具有强烈的还原性, 同鹵素化合生成鹵生鍺。

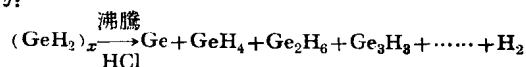
甲鍺烷的取代產物:

甲鍺烷同金屬鈉在液体氮中的溶液起反应, 生成鈉氫鍺化物 NaGeH_3 , 这是一种白色固体, 能溶于液体氮中, 而不溶于乙胺中。在較高温度分解如下:



NaGeH_3 在液体氮溶液中結晶形成帶有六分子氮的結晶体; $\text{NaGeH}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 。此化合物能經

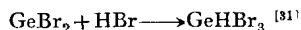
* 根据文献[148]該反应式为:



过 $\text{NaGeH}_3 \cdot 4.5\text{NH}_3$ 和 $\text{NaGeH}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ 阶段而逐步裂解。

甲锗烷所可能有的各种卤化衍生物如一、二及三卤素取代产物都是已知的。其相应的碘化合物似乎尚無純制品分离出来。

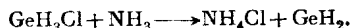
三氯锗烷即“锗氯仿” GeHCl_3 (熔点: -71°C ; 沸点: 75.2°C) 及三溴锗烷 GeHBr_3 这两样化合物的制备, 最好用 HCl 或 HBr 同相当的二卤化锗起加成反应:



锗在 HCl 气流中加热也生成 GeHCl_3 [308], 锗和 HBr 加热除生成 GeHBr_3 外还有 GeBr_4 [31]。 GeHCl_3 和 GeHBr_3 具有象兩价锗化合物一样的性质: GeHCl_3 加热到 175°C 分解成为 GeCl_2 和 HCl , 用水水解则得橙色 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ [31]。我們至少可以在形式上把 GeHCl_3 当作是 HCl 加成到 GeCl_2 上面所成的加成物; 该化合物具有强烈的还原性 [29]。Delwaulle 和 Francois [53, 56, 57, 48] 借 Raman 光谱做过研究来阐明它的结构。純的 GeHCl_3 和溶解在氯仿中的 GeHCl_3 的光谱是一样的。相反的, 溶解在盐酸中的 GeHCl_3 的光谱却与此完全不同, 因此可以认为此处有一种 $[\text{GeCl}_3]^-$ 离子存在。 SiHCl_3 只有非极性的结构, 而 GeHCl_3 具有显著的极性, 这是大大不同的。Delwaulle [49] 同样用 Raman 光谱证明在 GeHCl_3 和 GeHBr_3 混合物中卤原子間可能發生交換作用: GeHCl_2Br 和 GeHClBr_2 互相成平衡。

上述甲锗烷的卤素衍生物, 都可在有 AlCl_3 或 AlBr_3 存在时用 GeH_4 同 HCl , HBr 起反应而制成 [65]。

卤化锗烷和相当的卤化硅烷相似, 都能与 NH_3 起剧烈反应。当氨在 -78° 至 -50°C 同 GeH_3Cl 起反应时, 得到固体反应物 (NH_4Cl) 及 GeH_2 。这里 GeH_3Cl 中所有的氯同 NH_3 起反应, 其反应式大概是



此不飽和锗烷再歧化分解为:



在 -50°C 所殘留的固体無疑的是一种锗氢化物, 因为当加热时它分解生成锗鏡。

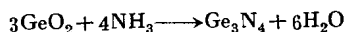
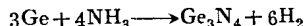
GeH_2Cl_2 同 NH_3 作用生成一种顏色很深的反应物, 經証实其中含有單質的锗 [74]。

B. 锗氮化合物

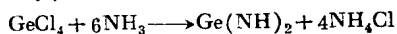
已知锗氮化物有四价和兩价的: Ge_3N_4 和 Ge_2N_2 。对于这两种化合物是比较有研究。

氮化锗 (IV), Ge_3N_4 , 純淨状态無色 [146]; 具有騙人石型結構, 亦即为典型的硅酸鹽結構 [60] (Phenakit 騙人石是一种有玻璃光澤的硅酸鉍, 其結晶为斜方六面体——譯註)。

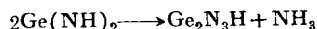
Ge_3N_4 不能由锗在氮气中加热制得, 但可在氨的气流中加热至 700°C 得到。也可以將二氧化锗 GeO_2 和 NH_3 起反应得到 [146]:



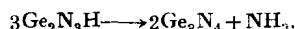
其他制备 Ge_3N_4 方法, 有 Schwarz 和 Schenk [263] 所报导的方法: 將 GeCl_4 和液体氨起反应, 生成一种白色無定形的粉末二亞胺锗 $\text{Ge}(\text{NH})_2$:



二亞胺锗在氮气 (氛) 中加热至 150°C , 生成一种锗氮氢化物 (Germanam) $\text{Ge}_2\text{N}_3\text{H}$:

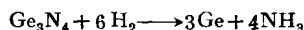


$\text{Ge}_2\text{N}_3\text{H}$ 加热至 300°C 以上, 分解为 NH_3 和 Ge_3N_4 :

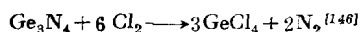


硅也有这样的反应,只是硅的相应化合物对温度较为稳定.又相应于氨基硅 $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ 这样的鍺的化合物似乎是不存在的.

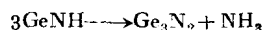
Ge_3N_4 在 900°C 迅速分解为其组成元素. Ge_3N_4 在 700°C 和氢起反应:



Ge_3N_4 在沸点时也不受 HNO_3 或 H_2SO_4 侵蚀,然而在氧气中热到 $800\sim 900^\circ\text{C}$,即易氧化为 GeO_2 . 氯气在 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 将氮化物分解:



氮化鍺 (II), Ge_3N_2 , 为棕色粉末,可以借一亚胺鍺 GeNH 在 200 至 300°C 的热分解制得^[154]:



Ge_3N_2 容易还原和水解;它在 800°C 迅速分解为 Ge 和 N_2 两种组份.

一亚胺鍺, GeNH , 是一种淡黄色的粉末,不溶解于液态氨中,可借碘化鍺 (II) GeI_2 起氨解作用以制得^[152].

C. 鍺的硫族化合物

a) 鍺的氧化物 已知的有: 二氧化鍺 GeO_2 (IV) 及一氧化鍺 GeO (II)

二氧化鍺, GeO_2 , 有两种晶体和一种无定形的变体^[190]:

1. 金红石型:

四方晶体;比重: 6.239, 熔点: $1086 \pm 5^\circ\text{C}$; 几不溶于水, HCl 和 HF ; 在 100°C 时仅缓慢地溶解于 5N NaOH 中.

2. 石英型:

六方晶体;结晶像石英的低温变体. 比重: 4.228; 熔点: $1116 \pm 4^\circ\text{C}$; 在 25°C 时, 100 克水能溶解 0.435 克 GeO_2 ; 同 HF 和 HCl 起反应溶解, 并分别生成 $\text{H}_2[\text{OeF}_6]$, GeCl_4 ; 在 100°C 时很快地溶解于 5N NaOH 中.

3. 无定形玻璃状的氧化物:

比重. 3.627; 无固定熔点; 在 30°C 时, 100 克水能溶解 0.5184 克. 容易溶解于 HF 和 HCl 中, 也容易溶解于 5N NaOH 中.

可溶性的六方晶体的二氧化鍺, 最好借四氯化鍺起水解作用或将鍺酸钠溶液酸化以制备之, 将所生成的粉末状沉淀过滤烘干: 得一种细结晶粉末 GeO_2 .

要使六方晶体完全转变为四方晶体, 可将 GeO_2 和氟化铵溶液加在一起, 蒸发至干并在 380°C 加热若干小时. 也可以让 GeO_2 在加压力下与水共热至 350°C , 在 4 至 5 天内可以制得金红石型变体. 根据 Schwarz 和 Haschke^[256], 如果制剂是很纯的, 则上述这种转变很慢, 并指出氟化铵能起着矿化剂作用.

二氧化鍺可熔融为一种透明玻璃体^[66,58]. 透明消失后又生成六方晶体.

正如 Schwarz 和 Huf^[260] 指出, 经高温灼烧过的各种 GeO_2 试样, 其溶解度随其灼烧温度升高而降低. 经同样预处理的制品的溶解度又和溶液中的固体沉淀的量有关. 符合于 Ostwald 固体沉淀溶解定律. 溶液中含有成分子分散的和成胶体溶解的 GeO_2 ; 该分子分散的相是经过胶体溶液而形成的, 其真正溶解的份量是随其胶态溶解的量而定.

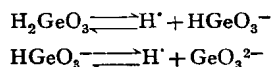
Schwarz 及其同事们^[261] 确定 GeO_2 并无固定组成的水合物. 含水的 OeO_2 脱水时是连续放出水份的. Brauer 和 Renner^[28] 指出, 以前屡经人们断言成固态存在的 $5\text{GeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或

$\text{H}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ (五锗酸) 这样的水合物并不存在. Laubengayer 和 Brandt^[188] 发现, 用 CO_2 将正锗酸钠 Na_4GeO_4 溶液沉析或将四乙基锗 $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 在酒精溶液中加入化合量的水使起水解作用, 可以生成一种稳定的锗胶, 具有强大的吸附能力.

关于用氢气还原 GeO_2 已经在第 V 节中提过.

锗酸和锗酸盐:

GeO_2 是一种酸酐, 其水溶液含有锗酸, 呈酸性反应. Pugh^[227] 借锗酸钠 Na_2GeO_3 溶液和鹽酸的电位滴定, 发现其中和作用是经过下列两个步骤:



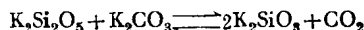
该锗酸是二价酸.

Pugh 测定其离解常数如下:

$$\begin{aligned}K_1 &= \frac{[\text{H}^+][\text{HGeO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{GeO}_3]} = 2.6 \times 10^{-9} \\ K_2 &= \frac{[\text{H}^+][\text{GeO}_3^{2-}]}{[\text{HGeO}_3^-]} = 1.9 \times 10^{-13}\end{aligned}$$

GeO_2 碱性溶液的离子状态尚未十分确定. Schwarz 和 Huf^[260] 认为可以假定在 $\text{pH}=8.4$ 至 8.8 时有 $(\text{Ge}_5\text{O}_{11})^{2-}$ 离子存在.

借 GeO_2 和强碱性金属氧化物熔结或熔融生成偏的和正的锗酸盐. Schwarz^[253] 作出 GeO_2 - Li_2O 体系熔点相图; 获悉有 Li_4GeO_4 和 Li_2GeO_3 两种化合物. Schwarz 和 Heinrich^[257] 发现在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 或 $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 体系中有下列一些化合物: Na_2GeO_3 , $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ 及 $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ 等. 按 Pugh^[226] 报导, 锗偏酸钾 K_2GeO_3 不能借 K_2CO_3 和 GeO_2 放在一起熔融制得. 此处锗的情形是和硅同样的:



Li_2GeO_3 不形成水合物. 相反, Schwarz 和 Heinrich 发现有水合物 $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 又 K_2GeO_3 不能由水溶液中结晶出来.

加硝酸银于偏锗酸钠溶液即沉淀析出偏锗酸银 Ag_2GeO_3 ^[226]. 将 GeO_2 水溶液中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 即得到高分散性锗胶, 若加 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 则析出 BaGeO_3 , 部份地成结晶状态^[203].

若有氨存在时将 Mg^{++} 离子* 加入 GeO_2 溶液, 则沉析出白色无定形的正锗酸镁 Mg_2GeO_4 ^[202]. Na_2GeO_3 溶液加氯化铝得无定形沉淀, 其组成为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^[267].

Nowotny 和 Wittmann^[211] 借偏锗酸盐 Me_2GeO_3 的水解作用制得碱金属锗酸盐 MeH_3GeO_4 , 以及锗酸铷 $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$.

亚锗酸钠 Na_2GeO_2 可以借 NaOH 和聚锗烯 $(\text{CH}_2)_x$ 起反应得到^[237].

按 Schwarz 和 Giese^[264] 加过氧化氢于碱金属锗酸盐溶液可以制备过氧锗酸盐水合物: $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 这些化合物都是 H_2O_2 和锗酸盐的加成产物.

在含有锗酸根离子的溶液中加入钼酸及钨酸, 则生成八价杂多酸, 与相当的硅化合物相似: $\text{H}_8[\text{Ge}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{H}_8[\text{Ge}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$. 它们容易生成结晶^[265]. 对这些络合物较有研究的学者为 Brukl 和 Hahn^[34-36] 及 Tchakirian, Souhay 等^[290]. Iwanow-Emin 曾报导

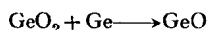
* 原文为 NH_4^+ 离子, 根据文献^[202]是镁混剂, 故更正为 Mg^{++} 离子——译者注.

过一种分子式为 $H_8[Ge(MO_2O_7)(V_2O_6)]H_2O$ 的杂多酸^[188].

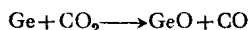
若在热水中加有多元醇(甘油,甘露醇等),则二氧化锗的溶解度大为增加.按 Tchakirian 看法^[286,288]该溶液含有络合酸,它们比普通锗酸要强些.又经证明与别的有机酸如草酸^[16]及酒石酸^[293],也生成络合物.

一氧化锗:

一氧化锗可以借 GeO_2 和 Ge 的混合物在氮气流中加热到 $850^\circ C$ 以制备之^[58]:

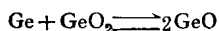


比较简单的方法是将在 CO_2 气流中加热到 $800 \sim 900^\circ C$, 并将 GeO 沉积在一个冷却的表面上^[99].



GeO 在 $700^\circ C$ 已有显著的挥发性,而且加热至超过 $600^\circ C$ 时即开始分解. Hock 和 Johnson^[180] 借伦琴射线在高温下研究 GeO_2 -Ge 体系,证明了 GeO 是不稳定的.把 GeO 在气相中很快地冷凝而沉淀成细末,这样它是淡黄色无定形的^[38].

Jolly 和 Latimer^[157] 按照 Knudsen 扩散法研究此种平衡

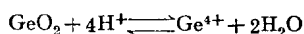


GeO 的出现曾被引用来说明锗在氧气中的氧化作用, Bernstein 和 Cubicciotti^[21] 做过这方面动力学的研究.氧化速度是由一氧化锗气化的速度来确定的.含水的一氧化锗可以用 H_3PO_2 将 GeO_2 盐酸溶液还原并在完全隔绝空气的条件下加氨沉淀以制得^[62],或借三氯锗烷 $GeHCl_3$ 起水解作用以制得^[119].生成的沉淀是黄色至赤色,其颜色随水份含量及颗粒大小而定,亦即视实验条件而定^[89].加热则连续地放出水份,渐渐形成黑褐色的 GeO^[62].GeO 具有酸性,可以溶解于热的氢氧化钠溶液,而不溶解于水中^[119].

b) 锗的硫化物 已知的有二硫化锗和一硫化锗.

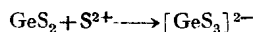
二硫化锗 GeS_2 :

无定形的白色二硫化锗^[58]可以借 GeO_2 的强酸溶液和硫化氢起反应,而定量地沉淀出来.此处需要有高的 H^+ 离子浓度,以保证下列平衡



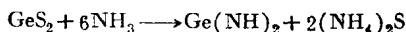
继续向右移动,使得 Ge^{4+} 离子有足够的浓度,以达到硫化锗的溶解度积.

结晶状的 GeS_2 ^[228] 可以用于法让 GeS 在硫蒸气中升华以制备之. GeS_2 熔点为 $800^\circ C$, 几不溶于水,但很容易溶于氨水和硫化铵中而生成硫代锗酸盐:

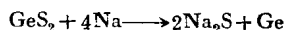


Schwarz 和 Giese^[264] 从硫代锗酸盐溶液中析出了两种焦性硫代锗酸盐 $Na_6Ge_2S_7 \cdot 9H_2O$ 和 $K_6Ge_2S_7 \cdot 9H_2O$. GeS_2 与热水起水解反应.用浓 HNO_3 加热可以使 GeS_2 转变为氧化物.

用液体氨和 GeS_2 起反应得二亚氨基锗^[156]:

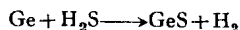


用钠在液体氨中的溶液和 GeS_2 起反应生成元素锗:



一硫化锗 GeS :

此化合物可以借 GeO_2 在 H_2 和 H_2S 混合气体中加热到 $700^\circ C$ 制得^[228],最简单的方法是借锗在 H_2S 气流中加热到 $700 \sim 900^\circ C$ 制得^[100]:

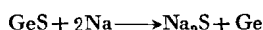


借上述反应而生成的 GeS (它在 $600^\circ C$ 时已经显著地挥发),可由气相在冷却表面上被析为灰黑色有金属光泽的晶体.在这里比较适当的,是用一种惰性气体稀释以降低 H_2S 浓度,

否则在冷却器上会有硫析出。

无定形 GeS 可以借含有 GeCl₂ 的溶液和 H₂S 起反应, 沉淀而生成^[62]。

GeS 和液体氨不起反应, 但和钠在液体氨中的溶液能起反应^[156]。



c) 硒化锗 二硒化锗 GeSe₂ 和一硒化锗 GeSe 都可以按 Iwanow-Emin 法^[139]借 GeO₂ 鹽酸溶液和硒化氢沉淀生成, 或将元素锗在硒化氢中加热到 500°C 合成之。

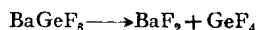
GeSe₂ 是黄色, GeSe 黑褐色。这两样硒化物都可溶于碱性溶液中; HNO₃ 可以将它氧化为 GeO₂。

用硒化氢将 GeO₂ 碱性溶液饱和, 然后再加丙酮, 即可将硒代锗酸鹽 Na₆Ge₂Se₇·9H₂O 和 K₆Ge₂Se₇·9H₂O 析出, 它們是与硫代锗酸鹽类似的化合物。

D. 锗的卤化物

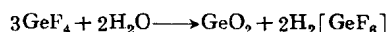
四价和兩价锗的一切可能有的卤化物都是已知的。除二氟化锗 GeF₂ 外, 几乎全部 卤化物都有了相当研究。

a) 锗的氟化物 四氟化锗 GeF₄ 是无色气体, 此物最好借 BaGeF₆ 在 700°C 起热分解反应制备之^[67]。



按照 Emeléus 和 Woolf^[81], GeF₄ 可借 BrF₃ 和 GeO₂ 起反应以制得。据 Schumb 和 Breck^[250,251]指出, GeF₄ 在 200 至 600°C 同 AlCl₃, MgCl₂ 及 FeCl₃ 起反应生成 GeCl₄ 及相应的金属氟化物。

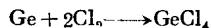
四氟化锗象 SiF₄ 一样容易吸收水份。于是生成氢锗氟酸 H₂[GeF₆]:



此酸尚未知有以游离状态存在的; 但其鹽类为已知, 如 K₂GeF₆, Na₂GeF₆ 和 BaGeF₆ 等。Dennis 和 Staneslow^[72] 制备和鑑定过一系列其他的鹽类, 例如 (NH₄)₂GeF₆, (NH₂OH)₂H₂GeF₆, (N₂H₄)₂·H₂GeF₆, (C₆H₅NH₂)₂·H₂GeF₆ 等。*

b) 锗的氯化物 已知的有四氯化锗 GeCl₄ 和二氯化锗 GeCl₂; 此外近来也有提到一氯化锗 (GeCl)_x 及六氯化二锗 Ge₂Cl₆。四氯化锗 GeCl₄ (熔点: -51.8°C; 沸点: 84°C) 是最重要的锗化合物, 特别因为它是用于锗的制备及化学提純的。四氯化锗是合成有机锗化合物用的原料並且在锗的分析化学中起着重要作用(見第 VII 和第 IX 节)。

制备 GeCl₄ 可用锗在氯气中燃烧:

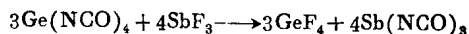


在通 HCl 气流下将 GeO₂ 的濃鹽酸溶液蒸餾可制得很純的四氯化锗^[95]。此法所根据的原理是水解平衡, 关于該平衡的意义前面已經說明。

將醋酸酐和 GeCl₄ 起溶剂分解作用得醋酸锗 (IV) Ge(OAc)₄^[245]。在密封管内和 SO₃ 加热到 160°C 得硫酸锗 (IV) Ge(SO₄)₂^[261]。此物亦可以借 GeCl₄ 和 SO₃ 在 SO₂Cl₂ 中的溶液起反应以制得^[122]。

GeCl₄ 溶解在苯中和 AgNCO 生成異氰酸锗 Ge(NCO)₄。此外还有氰酸锗 Ge(OCN)₄ 生成^[191,93]。Anderson^[8] 用異氰酸锗进行过一些有兴趣的化学反应; 例如, 可借以生成另外的異氰酸鹽:

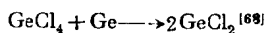
* 該分子式等根据文献^[72]校正过的——譯者註。



將 GeCl_4 在 6 N HCl 中的溶液电解时, 鍺向陽極迁移, 因此可以認為有一种 $[\text{GeCl}_6]^{2-}$ 离子生成. 此氯鍺酸尚不知有在游离状态存在的, 但知可从 GeCl_4 的强鹽酸溶液用 CaCl_2 沉淀生成 $\text{Ca}_2[\text{GeCl}_6]$ [187].

GeCl_4 蒸气和氧气加热生成 Ge_2OCl_6 ; 与 GeHCl_3 和 Ag_2O 共热生成 GeOCl_2 . 此兩化合物都是無色液体 [261, 258].

二氧化鍺 GeCl_2 可使 GeCl_4 蒸气通过加热的鍺制得:

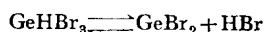


制成的 GeCl_2 为棕色. 將它加热即起歧化分解作用 [63].

最近 Schwarz 和 Baronetzki 將 GeCl_4 蒸气和氫气在裂解管中加热, 制得兩样新的氯化物: 一氯化鍺 $(\text{GeCl})_x$ 和六氯化二鍺 Ge_2Cl_6 [254].

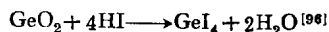
c) 鍺溴化物 四溴化鍺 GeBr_4 是白色有光澤的晶体. 最好借鍺和溴或二氧化鍺和溴水起反应制得 [30, 18].

二溴化鍺 GeBr_2 是無色晶体. 其制备法是將鍺在 HBr 气流中加热至 400°C . 所生成的 GeHBr_3 和 GeBr_4 混合物, 可以用 Zn 还原之. 亦可利用鍺溴仿的解离作用来制备. 將 HBr 抽去使平衡反应

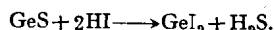


向右移动. GeBr_2 即可被冻结成固体 [31].

d) 鍺的碘化物 四碘化鍺 GeI_4 是橙色至黄色晶体. 其制备法最好借碘和鍺在 560°C 合成 [60]. 亦可使 GeO_2 和碘化氫起反应制得:



二碘化鍺 GeI_2 最好借一硫化鍺 GeS 和碘化氫起反应制得 [90].



Jolly 和 Latimer [158] 近来詳細地研究过这个反应平衡 $2\text{GeI}_2(\text{固}) \rightleftharpoons \text{Ge}(\text{固}) + \text{GeI}_4(\text{气})$.

e) 鍺的混合卤化物 鍺的混合卤化物, 例如 GeCl_3Br , 可以借 AlCl_3 作触媒將 GeCl_4 和 GeBr_4 互相分解制成. 这方面工作贡献較多的是 Anderson [92, 91, 9, 12]. Booth 和 Morris [26] 借 SbCl_5 作触媒用 SbF_3 將四氯化鍺氟化制得氯氟化物如 GeFCl_3 , GeF_2Cl_2 及 GeF_3Cl 等. Delwaulle 和 François 借助于 Raman 光譜研究混合卤化物, 它們是与 GeCl_4 和 GeBr_4 的混合物处于平衡状态的 [54, 50, 51]. 同样也形成氯碘化物. 若將 GeCl_4 , GeBr_4 和 GeI_4 混合則生成混合卤化物如 GeClBr_2I 及 GeCl_2BrI [53, 52].

f) 鍺卤化物的加成化合物 鍺卤化物容易与别的分子起加成反应. GeCl_4 特別容易与胺类及有机碱类生成这种化合物 [291, 293].

Sisler 及其同事們曾进行过有关 GeCl_4 同脂族和芳香族醚类体系平衡的研究 [271, 270, 273].

GeBr_4 和 GeI_4 也与胺类生成加成絡合物 [155], 兩价鍺的卤化物也是如此. 例如, 已知的有 $\text{GeI}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ 和复鹽 $(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{GeBr}_2$ 及 $3\text{Ge}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{GeBr}_2$ [82].

GeCl_4 同 AsCl_3 不生成加成化合物並且沒有恒沸点混合物. 这两样化合物可以借分級蒸馏分离开来 [272, 242]. GeCl_4 同液体二氧化硫也沒有加成化合物 [25].

VII. 鍺的有机化合物

鍺有机化合物的化学和硅有机化合物的化学二者之間没有什么不同. 鍺有机化合物一般可分类如下: