

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



QUIMICA ANALITICA DEL GERMANIO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A

ROCIO SOLIS LEDEZMA

México, D. F.

1979



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

LAB TESIS 1979
ABO M.T. 308
FECHA 331
PROG _____
3 _____



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE	PROF. CARLOS KOBEB HEDERE
VOCAL	PROF. ALICIA BENITEZ DE A.
SECRETARIO	PROF. ALBERTO OBREGON PEREZ
1er. SUPLENTE	PROF. JORGE MENCARINI PENICHE
2o. SUPLENTE	PROF. MARTHA RODRIGUEZ PEREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE QUIMICA	U.N.A.M.
BIBLIOTECA DEL INSTITUTO DE QUIMICA	U.N.A.M.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

ROCIO SOLIS LEDEZMA

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

PROF. ALBERTO OBREGON PEREZ

**Con mi más profundo agradecimiento
al ser que me ha dado todo
sin esperar nada
mi madre**

**A mi padre
con el cariño y respeto
que siempre le he profesado**

A mis hermanos
Jesús, Jacaranda
Lupita y Tere
Por nuestra niñez
sin secretos

A mi abuelita
Por el recuerdo de mis años
infantiles a su lado

**Con toda mi ternura
para aquellos a quienes
amo antes de conocer:
mis hijos**

**Adrián
Con todo mi amor para tí,
que una vez fuiste solo un sueño
y hoy una realidad,
por los momentos de cada día.**

A MI MAESTRO:

ING. ALBERTO OBREGON P.

**Sin cuya dirección no hubiera
sido posible la realización
de este trabajo.**

A todas y cada una de las personas
que sin mencionarlas estuvieron -
ligadas para la consecución de esta
meta.

I N D I C E

	PAG.
I. - INTRODUCCION	1
II. - GENERALIDADES	2
1. - HISTORIA	2
2. - ABUNDANCIA EN LA NATURALEZA	2
3. - PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS	3
4. - MINERALES O ESTADO NATURAL	10
5. - OBTENCION	12
6. - TECNICAS ANALITICAS	21
7. - COMPUESTOS	22
8. - USOS	29
9. - TOXICOLOGIA	32
III. - INDICES CRUZADOS	34
IV. - EXTRACTOS SELECTOS	47
V. - BIBLIOGRAFIA	78

CAPITULO I

INTRODUCCION

I. - INTRODUCCION

El presente trabajo tiene por objeto reunir la información referente a la Química Analítica del Germanio que se encuentra dispersa en el Analytical Abstracts, se hace una revisión de los artículos reseñados en dicha revista en los últimos cinco años.

Los resultados obtenidos se presentan en una serie de cuadros (uno por cada volumen) de la revista Analytical Abstracts de los años antes mencionados, en los que se presenta: Material analizado y técnica empleada para ello, proporcionándose el número del extracto correspondiente.

En la última sección se presentan los extractos que en mi concepto son de mayor interés.

Este trabajo forma parte de una colección integrada de diversas revisiones para cada uno de los elementos de la tabla periódica.

CAPITULO II

GENERALIDADES

II. - GENERALIDADES

1. - HISTORIA

En 1864 John A. R. Newlands observó la falta de un elemento en la tabla periódica entre el silicio y el estaño, en 1871 D. I. Mendeleev predijo su existencia basándose en las propiedades de los elementos adyacentes en dicha tabla periódica, y finalmente fue aislado por C. Winkler en 1886, a partir del mineral argirodita ($4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$) obtenido de una mina en Freiberg (Alemania) y lo denominó por el nombre de su país natal "Alemania" - "Germanio".

De acuerdo con H.A. Rowland, las líneas del germanio aparecen en el espectro solar, indicando la presencia de este elemento en el sol.

Los análisis de C. Winkler fueron ratificados por S. L. Penfield, U.M. Golschmidt, F. Kolbeck, A. Frenzel, G. T. Prior y L. J. Spener, los cuales demostraron en diferentes lotes de argirodita que contenían 4.99 a 5.05% de germanio y que la fórmula del mineral debería de ser mejor considerada como $(4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2)$ - mientras que C. Winkler había dado al principio $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$.

La primera producción industrial del elemento libre empezó en 1942.

2. - ABUNDANCIA EN LA NATURALEZA

Su riqueza es de 7g. por tonelada en la corteza terrestre.

J. H. L. Vogt estimó que las rocas ígneas en la corteza terrestre contenían $1 \times 10^{-12}\%$ de este elemento. F. W. Clark y H. S. Washington hicieron una estimación similar.

G. Urbain examinó los espectros de ultravioleta de 64 diferentes mezclas de zinc y encontró que el germanio estaba presente en 38 de ellas, además apreciables cantidades fueron encontradas en cinco muestras provenientes de los siguientes lugares: Webb City, Missouri; Stolberg, Aix-La-Chapelle; Turquía en Europa; Raible, en Corinto y México.

A. del Campo y Cerdán también examinaron 68 mezclas de zinc y encontraron germanio presente en 50 de ellas.

También se ha encontrado germanio en muestras de zinc tomadas de diferentes minas de los estados de Kentucky, - Missouri, Idaho, Colorado, Nevada y Utah en los Estados Unidos. J. Bardet reportó que el germanio se encontraba presente en las aguas de Vichy en una parte por 40 millones

E. Cornek detectó trazas de germanio en las cenizas de la planta marina llamada Laminaria.

3. - PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Hay una considerable discrepancia en los valores reportados para muchas de las propiedades.

A. Propiedades Físicas

Es un elemento gris metálico con la misma estructura que el diamante, aunque mucho menos compacta, tiene una

constante reticular de 5.657 Å, es opaco a la luz visible y ultravioleta pero es transparente a la radiación infrarroja, de longitudes de onda superiores a 2 micras.

Es quebradizo, estable a la temperatura ordinaria, pero se oxida en su superficie en cuanto se calienta.

Las propiedades eléctricas del germanio observadas por primera vez en 1922, lo colocan entre los metaloides cuya característica principal es la de que su resistividad eléctrica disminuye cuando la temperatura aumenta.

La resistividad depende de la cantidad y clase de las impurezas presentes y de la temperatura, para el producto puro - la resistividad es de 60 ohmios-cms a 25°C.

Fórmula	Ge
Número atómico	32
Peso atómico (mezcla natural de isótopos)	72.6
Configuración electrónica	1 S ₂ 2 S ₂ 2 P ₆ 3 S ₂ 3 P ₆ 3 D ₁₀ 4 S ₂ 4 P ₂
Estado físico	Sólido
Color	Plateado
Isótopos y su abundancia	
Masa 70	20.4%
Masa 72	27.4%
Masa 73	7.8%

Masa 74	36.6%
Masa 76	7.8%
<u>Estructura</u>	<u>Octaedral</u>
<u>Indice de refracción</u>	<u>4.068 - 4.143</u>
<u>Dureza (escala en mohs)</u>	<u>6.25</u>
<u>Densidad a 25°C</u> (77.0°F) (g/cm ³)	<u>5.32</u>
<u>Ductibilidad</u>	<u>No ductil</u>
Volumen específico a 25°C	0.188
Punto de fusión	936°C (1717°F)
Punto de ebullición	2700° (Aprox)
Calor latente de fusión Cal/g.	111.5
Calor latente de vaporización cal/g	1200
Calor específico a 25°C (77°C) (cal/g)	0.086
Conductividad térmica (cal/cm ²) (cm) (seg) (°C)	0.14
Resistividad eléctrica microhmios/cm	89 x 10 ⁷
Radio atómico (Å)	1.225
Electronegatividad, escala de Pauling	1.8

Potencial de electrodo	
$\text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-0.15 estimado
Potencial de electrodo Ge	
$\text{Ge}^{2+} + 2\text{e}^-$	0.0
Volumen atómico (ml) / mol)	13.2
Potencial de la. ioniza ción ev	8.13
Radio iónico (Å) M^{2+}	0.93
M^{4+}	0.73
Calor de atomización K cal/mol 0.25°C	90.0
Estados de oxidación	-4 +2 +4
Peso específico	5.36
Volumen atómico ml/mol	13.5

B. Propiedades Químicas

En cuanto sus propiedades químicas se tiene que, debido a su localización en el grupo IV de la tabla periódica, ocupa un lugar intermedio entre el silicio y el estaño y entre el galio y el arsénico.

De acuerdo a su número de oxidación, forma compuestos germaniosos con la valencia +2 compuestos germánicos con la valencia +4 y -4.

El germanio se clasifica entre los metales, aunque sus propiedades son intermedias entre los metales y no metales- por lo que puede muy bien llamarse metaloide.

atacado por:

El germanio es un elemento muy estable que no es

- a) El aire a 25°Centígrados
- b) El ácido clorhídrico concentrado o diluído
- c) El hidróxido de sodio al 50%
- d) El agua y las soluciones diluídas de álcalis

Sin embargo, el ácido sulfúrico concentrado, y el ácido nítrico concentrado lo disuelven lentamente, a diferencia de los álcalis fundidos como el hidróxido de sodio que lo disuelve rápidamente.

Además es rápidamente oxidado por el peróxido de hidrógeno alcalino y por la solución de hipoclorito de sodio y las mezclas de ácido fluorhídrico y nítrico.

El platino puede ser atacado por el germanio por lo que se recomienda usar para la fusión de éste, crisoles de níquel.

El germanio puede existir en 3 formas:

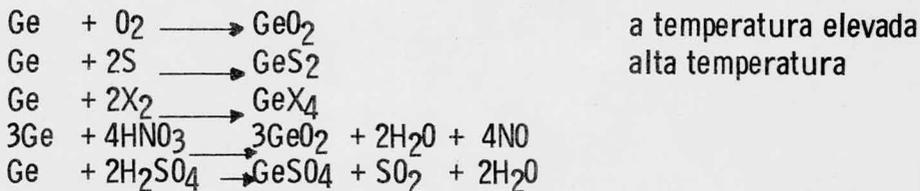
- 1) Ión germanio
- 2) Dióxido de germanio
- 3) Complejos de germanio

1) Ión germanio. - El germanio se alea con buen número de elementos entre ellos el oro, dichas aleaciones constituyen verdaderas soluciones, sólidos o compuestos intermetálicos forman también eutécticos.

El sistema de germanio - oro (con 12% de germanio) constituye un eutéctico con punto de fusión de 356°C. El oro a - 358°C disuelve a 0.8% de germanio.

Parece que no existen compuestos de germanio-plata.

Reacciones importantes:



2) Dióxido de germanio. - El dióxido de germanio es encontrado frecuentemente en trabajos analíticos ya sea como compuesto obtenido en la muestra original, o un precipitado durante el análisis o como un compuesto pesado al final.

Se caracteriza por 2 formas diferentes; los llamados tipos solubles y los insolubles. Las propiedades son presentadas en la siguiente tabla:

PROPIEDADES DEL DIOXIDO DE GERMANIO

	SOLUBLE	INSOLUBLE
Estructura de cristal	Hexagonal	Tetragonal
Densidad	4.7	6.2
Solubilidad en agua (25°C)	0.45%	0.00045%
Acción al ácido clorhídrico	Reacciones a forma soluble GeCl_4 ó H_2GeCl_6	No
Acción de solución de NaOH	Reacciones a forma soluble Na_2GeO_3	No

La precipitación de soluciones de germanio por neutralización con ácidos o álcalis (en ausencia de agentes reductores) dará un dióxido de germanio hidratado.

Si el precipitado es calcinado a 380°C ; será obtenida una muestra soluble de dióxido de germanio.

Hay fuerte evidencia que los halogenuros y sulfuros de germanio no existen verdaderamente en solución, pero forman germanato o complejos. El Tetracloruro de germanio puede ser destilado sólo cuando la acidez es aproximadamente 6N, punto en el cual el complejo de cloro es formado. Debajo de este punto es conocido que el germanio tiende a hidrolizarse.

El tetracloruro de germanio puede ser formado por la reacción del dióxido soluble con ácido clorhídrico, la solución deberá ser suficientemente ácida.

La acidez óptima en HCL es aproximadamente 6N.

El tetracloruro de germanio hierve a 83.1°C , puede ser extraído con ácido clorhídrico 9N, con cloroformo, benceno, éter y algunas cetonas.

3) Complejos de germanio. - En soluciones de ácido clorhídrico fuerte 8N el tetracloruro de germanio forma complejos clorados de la fórmula H_2GeCl_6 .

El germanio en solución bajo las condiciones apropiadas, formará muchos complejos con los ácidos tartárico y oxálico.

Los ácidos molibdico y túngstico, forman complejos solubles con el germanio. Los complejos son usualmente llamados ácidos molibdo-germánicos y ácidos tungsto-germánicos.

Los ácidos pueden ser precipitados con bases orgánicas tal como piridina, oxima, cinconina o hexametilentetramina.

Si el complejo molibdicogermánico es reducido a azul de molibdeno, puede ser estimado colorimétricamente.

El tetrafluoruro de germanio es gaseoso a temperatura ambiente, cuando se disuelve en agua forma un complejo ácido fluoro germánico H_2GeF_6 .

El germanio en solución cuando es tratado con ácido sulfihídrico, forma complejos de ditiogermanatos y es necesario ácido sulfúrico concentrado para la precipitación del sulfuro de germanio y el complejo es roto por esta acidez.

La tendencia del germanio en algunos casos para actuar como coloide es ilustrada por la precipitación con tanino o hidróxido férrico. Para la eliminación completa de germanio de la solución se requieren un gran exceso de agentes precipitantes.

El hidróxido de germanio IV o ácido germánico es poco definido, por su estado coloidal (como los ácidos silícicos).

4. - MINERALES O ESTADO NATURAL

El germanio es encontrado en pequeñas cantidades en varios tipos de minerales en algunos casos se encuentra dentro de estos minerales, íntimamente mezclado. En otros casos parece ser una impureza del mineral básico. En muestras de germanita han sido encontradas ciertas cantidades de germanio extraídas comercialmente, sin embargo, la mayor parte de la germanita no se encuentra libre, sino como subproducto.

Se presenta la siguiente tabla que muestra los tipos de mineral con los cuales está usualmente mezclado, debe de hacerse énfasis que ninguno de estos minerales han sido encontrados solos, sino que usualmente están mezclados con otros.

TABLA I

MINERAL	TIPO	% APROX.	LUGAR
Argirodita	Sulfuro, Ag, Ge	5 a 7	Alemania
Canfieldita	Sulfuro, As, Sn, Ge	1.8	Bolivia
Enargita	Sulfuro, Cu, As	1.03	Occidente de E. U.
Germanita	Sulfuro, Cu, Fe, Zn, As, Ge	5 a 10	Suroeste de Africa
Reinerita	Sulfuro, Cu, Fe, Ge, As	5 a 7	Bélgica, Congo, Suroeste de Africa

La mayor fuente de materiales en bruto de los cuales se extrae el germanio está listada en la tabla No. II.

TABLA II

TIPO	LOCALIZACION	% de Ge	NOTAS
Esfalerita	En tres estados (Okla, Missouri, Kansas, EUA)	0.005 a 0.0015	Impurezas en cristales de esfalerita.
Sulfuro de zinc	Mississippi, Valley, EUA	0.001 a 0.01	Idem.
Minas de cobre, zinc y plomo	Tsumeb, Suroeste de Africa	0.015	Se encuentra como germanita y reinerita mezcladas con otros sulfuros
Sulfuros de cobre y zinc	Katanga, Bélgica y Congo	0.01	Renierita mezclada con otros sulfuros

Algunas menas de zinc de otras partes del mundo, así como de plata, estaño, cobre y fierro contienen rastros de germanio. Como debiera de esperarse por su posición relativa en la tabla periódica, pequeñas trazas de germanio son encontradas en muchos minerales de silicatos.

Los carbones han sido bien conocidos por contener material mineral. El germanio es uno de los elementos que han estado concentrados con mayor extensión en ciertos carbones; si tales carbones son quemados bajo condiciones apropiadas el germanio será concentrado en la combustión como subproducto y sus procesos han sido proyectados para recobrar el elemento. Han sido hechas investigaciones de la mayor parte de carbones del mundo, y el germanio contenido en esos carbones va del rango de 0 a 0.01%, siendo esta última casi inexistente.

En México no existen menas de germanio. Lo contiene la esfalerita o blenda (ZnS) de algunas minas de Chihuahua y se ha hallado en minas de estaño del norte de la República. Se desconoce si se aprovecha en México el germanio de los subproductos del beneficio de menas de zinc, parte de los concentrados se envían a los Estados Unidos para extraerles el zinc y los subproductos.

5. - OBTENCION

Todos los métodos industriales de obtención del germanio a partir de sus minerales, implican la obtención del GeCl_4 , que hierve a 83.1°C y se solidifica a 49.5°C . La impureza que más comúnmente le acompaña es el arsénico que puede eliminarse por destilación de una mezcla de los cloruros de germanio en presencia de HCl y de cloro, el GeCl_4 no es miscible con el clorhídrico que flota en la superficie. El tricloruro de arsénico se disuelve en la capa acuosa y es oxidado a ácido arsénico que no es volátil.

Se extrae principalmente como subproducto del beneficio de las menas de zinc, con las que se halla mezclado. Para obtener 1 kg. de germanio se necesitan más de 2,700 toneladas de mena. Los concentrados de blenda (sulfuro de zinc), contienen de 0.01 a 0.015% de germanio. En Inglaterra el germanio se extrae principalmente del polvo de las chimeneas de las fábricas del gas del alumbrado (procede el germanio de compuestos contenidos en los carbones ingleses utilizados).

El germanio es convertido en tetracloruro de germanio, por tratamiento con ácido clorhídrico, se purifica con cloro (para extraerle el arsénico y se destila, hidrolizándolo, luego es convertido en dióxido GeO_2). El dióxido se reduce a metal en polvo, calcinándolo a 650°C en una atmósfera de hidrógeno, y por último se funde a 1100°C . Como reductores se emplean también el carbón de azúcar y el cianuro de potasio se extrae también de su mena la germanita acompañada de galio, que se encuentra en Tsumeb (Africa Suroccidental) y de la argirodita, que se ha hallado en Freiberg (Alemania), y la Aullagas cerca de Chayanta (Bolivia). La germanita se pulveriza y se trata con solución concentrada de NaOH , que se evapora a sequedad, el residuo se trata con agua y un poco de ácido (hasta $\text{pH}=8$), con HNO_3 precipita galio y luego con amoníaco el germanio en forma de dióxido GeO_2 ; de éste se extrae el germanio como antes se ha expuesto.

El germanio destinado a transistores se purifica por cristalización fraccionada; fundiendo y solidificando repentinamente el metal en un horno horizontal y en atmósferas de hidrógeno.

A. - SEPARACION Y PURIFICACION

I. - Descomposición, disolución y tratamiento preliminar de compuestos inorgánicos. Los diversos medios para disolver materiales inorgánicos que contienen germanio están basados en la solubilidad del germanio en ácidos y álcalis.

Los dos más importantes factores son:

1. - La volatilidad del tetracloruro de germanio y la consecuente necesidad de extremar cuidados cuando la muestra contiene pequeñas cantidades de cloruros y HCl.
2. - La posible presencia de dióxido de germanio - "insoluble".

Un procedimiento común es el uso de H_2SO_4 con o sin KNO_3 como un oxidante, frecuentemente es necesario digerir con H_2SO_4 por algún tiempo para solubilizar. Si mucha silice es tá presente puede ser requerido HF.

Strickland ha usado una mezcla de ácido fosfórico y HNO_3 para atacar minerales conteniendo germanio.

El germanio como metal y germanio como aleación puede ser disuelto mejor por álcalis fundido o carbonato de sodio.

En las fusiones de materiales metálicos debe de ser recordado que el germanio como elemento puede atacar los crisoles de platino y por lo tanto es conveniente usar crisoles de níquel, el germanio puede también ser disuelto en soluciones de NaOH con la ayuda de H_2O_2 al 30%.

En la mayoría de los casos, después que el germanio está en solución es adicionado el ácido clorhídrico y el tetracloruro de germanio resultante es entonces destilado o extraído para subsecuente recuperación. Los residuos de destilación en muchos casos todavía contendrán germanio, tales residuos deberán ser fundidos con sosa cáustica para asegurar la completa solución del germanio restante. La masa fundida debe hacerse reaccionar con HCl conc. y destila el germanio como tetracloruro.

Esto es esencial cuando los cloruros están presentes y el material fue fundido con sosa cáustica o carbonato de sodio y la masa extraída se mantiene alcalina hasta que el HCl es adicionado en un sistema cerrado. De otra manera el tetracloruro de germanio volátil formado se pierde y el análisis dará resultados bajos.

Muchos materiales de germanio son completamente insolubles por ataque de ácidos o por soluciones de sosa cáustica, particularmente si cualquier dióxido de germanio está presente en la etapa inicial, o formado durante el ataque. El camino más seguro a seguir para que todo el germanio esté en solución para el subsecuente análisis mediante la fusión con peróxido de sodio, sosa cáustica o carbonato de sodio en la proporción de 5 partes de alcali a 1 de la muestra es la descomposición ácida de la solución, particularmente en el caso de minerales y residuos es frecuentemente -- lenta. Son usualmente adicionados agentes oxidantes, tales como el bromo o peróxido de hidrógeno, también como ácido nítrico y la masa entera puede evaporarse a sequedad.

La fusión con sosa cáustica es positiva. Hay ocasiones en las cuales la adición de peróxido de sodio con sosa cáustica proveerá una mejor y más rápida fusión o alternativamente, la mezcla de fusión puede estar compuesta de peróxido de sodio con solo una pequeña cantidad de sosa cáustica.

La fusión de la mezcla fundida es normalmente transferida para una subsecuente destilación, la adición de HCl debe ser hecha cuidadosamente para evitar cualquier volatilización del tetracloruro.

Cuando la digestión con solución de NaOH ha reaccionado toda la noche, es frecuentemente insatisfactoria y el método no es considerado deseable para trabajos exactos.

B. - DESCOMPOSICION DE COMPUESTOS ORGANICOS.

1) General. - Muchos compuestos de germanio han sido preparados; la descomposición es dependiente del tipo de compuestos.

Alcanos. - Cierta tipo de hidruros de germanio -- usualmente incluidos con compuestos orgánicos, son gaseosos.

NO
La vaporización de compuestos organogermánicos volátiles y subsecuente oxidación a dióxido de germanio puede ser -- tratada de la siguiente forma: El oxígeno es burbujeado a través - del material volátil, ambas vaporizadas y proveyendo los medios necesarios para la oxidación; los vapores son pasados a través de un tubo de combustión caliente parcialmente empacado con asbesto, - en el cual el oxígeno y el germanio unido forman el dióxido de germanio. La ganancia en peso del tubo de combustión es la cantidad exacta del germanio presente en la muestra original.

Para compuestos menos volátiles existen métodos - clásicos de descomposición que se emplean. El H_2SO_4 fumante y HNO_3 fumante, ambos o cada uno de ellos se usan para descomponer los compuestos orgánicos. A menos que no se tomen ciertos cuidados al usar ácidos fuertes en la descomposición, hay una posible pérdida de GeO volátil y deberán extremarse las precauciones para evitar esas pérdidas.

2) Carbón. - La presencia de germanio en carbón y su descomposición en productos ha provocado una considerable investigación.

La cantidad de germanio en carbón es muy pequeña, por lo que prácticamente todos los métodos involucran el cenizado preliminar del carbón y el análisis de las cenizas.

Para evitar la pérdida de germanio se han hecho - amplias investigaciones, dando como resultado que durante el ce nizado es inducir el carbón gradualmente a una temperatura que no exceda de 800°F.

La forma que ha dado mejores resultados es la siguiente:

- 1o. - Calentando en una mufla a 200°F por 2 horas.
- 2o. - A 400°F por 2 horas.
- 3o. - A 600°F por 2 horas.
- 4o. - A 800°F por 12 horas.

El producto así obtenido no debe de ser llamado una ceniza, siendo más apropiado el nombre de "Residuo de oxidación".

La ceniza o residuo así obtenido, puede ser disuelta en H_2SO_4 y HNO_3 , puede ser requerido HF si hay mucha silice pre sente en el residuo. Quizás el método más satisfactorio de disolver la ceniza, es por fusión con carbonato de sodio o sosa cáustica a - 600°C.

C. - SEPARACION

1. - Destilación

El método clásico para la separación del germanio de muchos elementos interferentes es destilar el tetracloruro de ger manio con HCl 6N.

La separación excepcional del germanio está basada en la volatilidad de sus tetracloruros. A través de una adecuada columna de destilación, el germanio es fácilmente separado no sólo de elementos que no forman cloruros volátiles, sino también de elementos tales como arsénico, estaño, antimonio, selenio y telurio que los forman. Una columna de destilación satisfactoria descrita por Demis and Johnson, consiste de un tubo de 20 milímetros de diámetro y 80 cm. de longitud, llenado con piececillas de cristal de 7 a 9 milímetros de diámetro, envueltos por un tubo con cubierta de cristal y sellado con un tapón especial. Es difícil condensar el tetracloruro contenido en burbujas de aire y debe ser usado un preparado de eficiente absorbencia, o mejor todavía, el ácido clorhídrico concentrado sirve como sustituto del gas desarrollado. También son de utilidad las separaciones basadas en el uso del sulfuro de hidrógeno o sulfuros alcalinos.

Consecuentemente el germanio se asemeja a los elementos del grupo de los sulfuros de arsénico y puede ser precipitado por sulfuro de hidrógeno en soluciones ácidas y separado del grupo del cobre por digestión del sulfuro con sulfuros alcalinos o polisulfuros. Además, en solución de ácido fluorhídrico se comporta como el estaño y puede así ser separado de elementos tales como el arsénico trivalente y el antimonio, que son precipitados. La precipitación completa del germanio como sulfuro en solución ácida, es más difícil que la de la mayoría de los elementos del grupo del sulfuro de hidrógeno y se hace mejor en solución de ácido sulfúrico frío 6N por la solución saturada con sulfuro de hidrógeno, y reposando por 48 horas para obtener la casi sulfuración coloidal. El sulfuro precipitado tiende también a causar problemas a los medios ordinarios de limpieza, y deberá ser lavado con el ácido 6N que ha sido saturado con sulfuro de hidrógeno.

El germanio puede ser precipitado por el estaño de la solución ácida como sigue:

Se prepara de 150 a 250 ml. de una solución neutral, preferentemente libre de cloruros y que contenga el equivalente de 50 a 60 mg de dióxido. Se trata con 5 a 15 ml de ácido sulfúrico 2N y de 8 a 10 g de sulfato de amonio y se calienta casi hasta hervir. - Se agita vigorosamente y se adiciona lentamente de 10 a 30 ml. de una solución de tanino al 5% preparada recientemente.

Se deja descansar sobre un baño hasta que el precipitado se asiente y se filtra a través de un papel de cenizas conocidas con la ayuda de vacío. Se lava el papel y el precipitado con una solución de nitrato de amonio conteniendo 5 ml de ácido nítrico 2N por 100 ml junto con un poco de tanino.

Para mejorar el lavado, especialmente si los cloruros están presentes, se regresa el precipitado al vaso por medio de un chorro de la solución de lavado, se agita con 50 ml de ésta, se refiltra y además se lava sobre el filtro. Se transfiere el precipitado y el papel a una cápsula tarada y se quema muy cuidadosamente sobre 200°C hasta que el carbón se destruya y luego de 900° a 1,000°C. Alternativamente el papel y el precipitado pueden ser descompuestos por ácidos sulfúricos y nítricos y la solución evaporada a sequedad y el residuo se quema cuidadosamente.

De acuerdo a los autores, el método es muy prometedor para la separación de germanio del arsénico, galio, zinc, cobre, fierro, manganeso, vanadio, titanio y circonio, pero no del molibdeno.

El cloruro de germanio es bastante insoluble en ácido clorhídrico concentrado (0.3 mg por g de ácido a 0°C) y puede -- ser separado de cloruros solubles tales como arsénicos, antimónicos, estánico y titánico.

2. - Extracción.

Donde es factible la extracción líquido-líquido, ha remplazado a la destilación; esto es relativamente simple y muy-seguro como método de separación del germanio, lo cual elimina meticulosos procedimientos de destilación con multiplicidad de - datos y consecuentemente posibilidades de errores.

El tetracloruro de germanio en soluciones de HCl- 7.3 a 12 N es rápidamente extraído por éteres, benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono y tris (n-butil) fosfato.

El arsénico también es extraído por muchos de estos disolventes pero en menor grado.

Lo más común es usar tetracloruro de carbono agitando el tetracloruro de Germanio en una solución de HCl 9N por varios minutos en un embudo de separación; se recomienda hacer varias extracciones.

El tetracloruro se agita después con agua destilada.

Aquí son utilizadas las propiedades formadas de los complejos de oxalato con el germanio y se hace una re-extracción con una solución de ácido oxálico-oxalato de amonio.

El arsénico (III) también se separa bajo las mismas condiciones que el germanio, pero esta tendencia puede ser reducida por oxidación del arsénico al estado V por adición de un agente oxidante (tal como clorato de potasio) a la solución de ácido clorhídrico antes extraída.

La volatilidad del tetracloruro de germanio debe de ser considerada al hacer la extracción, sin embargo, si la temperatura es mantenida a 20°C, hay poco peligro. El éter etílico es -

un extractante que ha sido a menudo usado pero éste no es selectivo y es extremadamente volátil. La metil iso butil cetona también es igualmente selectiva pero con una precipitación preliminar con cupferron en solución de ácido débil y la extracción del complejo de cupferron con metil iso butil cetona elimina esos constituyentes. Siguiendo esto la solución acuosa debe permanecer acidificada con ácido clorhídrico 7.5 N y el germanio es extraído con metil iso butil cetona.

El tetrabromuro de germanio puede ser extraído con éter bajo las mismas condiciones que el tetracloruro de germanio. Sin embargo el uso del tetrabromuro no ofrece una ventaja real sobre el tetracloruro excepto en casos especiales.

6. - TECNICAS ANALITICAS

Las muestras son generalmente solubilizadas por fusión en carbonato sódico, seguida de extracción con agua fría. El germanio se separa de los elementos restantes por precipitación con ácido sulfhídrico, en solución 6N de ácido sulfúrico; el sulfuro de germanio se disuelve en amoníaco diluido, se traslada a un balón de destilación y se destila a partir de una solución de 1:1 de HCl, a 1 atm. de presión de cloro.

Identificación. - El germanio puede reconocerse con bastante facilidad en las soluciones por medio del ácido sulfhídrico, el ferrocianuro potásico, el ácido selenhídrico en solución de formaldehído, por el papel reactivo de fenilfluorona, y por último, por otros reactivos orgánicos.

Valoración. - El germanio se determina generalmente por gravimetría por precipitación con tanino seguida de calcinación a GeO_2 . El Germanio (IV) en solución acuosa reacciona con el manitol, formando un ácido complejo monoprótico fuerte, que -

puede ser valorado con hidróxido sódico. En presencia de electrolitos fuertes, el complejo germanio-manitol libera cantidades - - cuantitativas de yodo de una solución de yoduro y yodato potásico, pudiendo valorarse el yodo liberado con el tiosulfato sódico.

En pequeñas cantidades, de hasta microgramos, el germanio se valora espectrofotométricamente empleando la fenilfluorona como reactivo desarrollante del color. El germanio reacciona con el molibdato, lo que se ha empleado para determinar el germanio por colorimetría. El complejo puede ser reducido con el sulfato ferroso, dando azul de molibdeno, que permite una determinación muy sensible del contenido en germanio.

7. - COMPUESTOS

El germanio forma compuestos germaniosos y germánicos que se parecen en muchos aspectos a los compuestos estannosos y estannicos. Los compuestos germaniosos son más estables en condiciones oxidantes ordinarias y son los compuestos más comunes e importantes de este elemento. Los compuestos germánicos se parecen mucho a los compuestos correspondientes al silicio. El germanio muestra poca tendencia a formar cationes, y no se conocen sales germánicas iónicas de los ácidos nítricos y sulfúrico. El germanio se combina con elementos no metálicos, en especial el oxígeno, el azufre y los halógenos. En estos compuestos, el átomo de germanio tetravalente no forma enlaces múltiples, sino que está coordinando cuatro o seis átomos vecinos en posiciones de tetraedro u octaedro, respectivamente.

a) Hidruros.

Los hidruros de germanio se llaman germanos porque son análogos a los alcanos y a los silanos. Los germanos son mucho más estables térmicamente que los silanos y se disocian en germanio e hidrógeno a 300°C.

Tienen olor pungente y son combustibles; son menos activos que los silanos con el oxígeno y el agua. El germano GeH_4 , no reacciona con el oxígeno a temperaturas inferiores a -230°C ni hace explosión a temperaturas inferiores de 330°C ; es menos explosivo que el digermano, Ge_2H_6 . Los germanos se obtienen por la reacción del ácido clorhídrico acuoso con el germaniuro de magnesio. Una solución de bromuro de amonio en amoníaco líquido reacciona con el germaniuro de magnesio para dar hasta 70% de hidruros, principalmente germanio. Los germanos se obtienen por la reducción electrolítica del dióxido de germanio en ácido sulfúrico concentrado con electrodos de plomo.

Cuando se trata el germaniuro de calcio con ácido clorhídrico se forma $(\text{GeH}_2)_x$, sólido amarillo que desprende germano y algunos de los hidruros inferiores cuando se calienta. El agua reacciona vigorosamente con una aleación de sodio y germanio de la composición NaGe para dar $(\text{GeH})_x$, polvo de color pardo-oscuro que se descompone explosivamente cuando se seca al aire.

PROPIEDADES DE LOS GERMANOS

Nombre:	Sinónimos:	Fórmula	Peso Mol.	P. F. $^\circ\text{C}$	P. Eb. $^\circ\text{C}$
Germano	Germanometano tetrahidruro de germanio	GeH_4	76.33	- 165	- 90
Digermano	Germanoetano	Ge_2H_6	151.25	- 109	29
Trigermano	Germanopropano	Ge_3H_8	225.86	- 105.6	110.5

b) Germaniuros

Cuando el germanio se calienta con los metales alcalinos o alcalinotérreos, forma germaniuros, como el germaniuro de magnesio, Mg_2Ge , que reacciona intensamente con el agua.

c) Haluros.

Dihaluros de germanio (haluros germaniosos) GeF_2 , GeCl_2 , GeBr_2 y GeI_2 . Son sólidos incoloros o amarillos que se descomponen a temperaturas elevadas transformándose en germanio y los tetrahaluros. Se hidrolizan con rapidez y son fácilmente oxidados y transformados en compuestos germánicos. El difluoruro de germanio se disuelve con facilidad en agua y da una solución fuertemente reductora.

Los únicos solventes que disuelven los otros dihaluros sin descomponerlos son sus tetrahaluros respectivos. Pueden prepararse los dihaluros de germanio calentando los tetrahaluros con germanio.

Tetrahaluros de germanio. Se hidrolizan rápidamente y desprenden humos en el aire. Se disuelven bien en benceno, sulfuro de carbono, tetracloruro de carbono y cloroformo. El germanio calentado se combina con los halógenos para formar tetrahaluros. Cuando se calienta a 700°C el fluogermanato de bario, BaGeF_6 , se desprende tetrafluoruro de germanio.

El dióxido de germanio reacciona con el ácido clorhídrico concentrado y forma tetracloruro de germanio como una segunda capa líquida; puede separarse por destilación. De manera análoga se preparan los tetrabromuros y tetrayoduros de germanio. El tetrayoduro de germanio se disocia fácilmente a temperaturas superiores a su punto de fusión.

Los clorofluoruros mezclados, GeF_3Cl , GeF_2Cl_2 y GeFCl_3 , han sido sintetizados. El triclorogermano (cloroformo de germanio), GeHCl_3 , peso molecular 179.98, P.F. -71°C , P. Eb. -75.2°C , se obtiene cuando se hace pasar ácido clorhídrico sobre

germanio caliente. Se disocia en ácido clorhídrico y tetracloruro de germanio a 140°C , y se hidroliza para dar monóxido de germanio y ácido clorhídrico.

Haluros complejos. Cuando se disuelve dióxido de germanio en ácido fluorhídrico y se añade una base, se forma un fluogermanato. El fluogermanato de potasio, K_2GeF_6 , es un sólido cristalino e incoloro, que se funde a 730°C . El clorogermanato de cesio, Cs_2GeCl_6 , se precipita cuando se agrega alcohol a una solución de cloruro de cesio y tetracloruro de germanio en ácido clorhídrico concentrado.

PROPIEDADES DE LOS TETRAHALUROS DE GERMANIO

Tetrahaluros	Peso Mol.	Color y Forma	P. F. $^{\circ}\text{C}$	P. Eb. $^{\circ}\text{C}$.
GeF_4	148.60	Gas incoloro	- 15.0	- 36.4 (subl)
GeCl_4	214.43	Líquido incoloro	- 50.0	83.0
GeBr_4	392.26	Cristales blanco-grisáceos	26.1	186.5
GeI_4	580.28	Cristales rojos	146.0	348.0

Derivados orgánicos del germanio. El germanio no forma un carburo, pero se enlaza fuertemente con átomos de carbono para formar una extensa variedad de compuestos orgánicos. Usando el método de Grignard se han sintetizado muchos compuestos tetraalquílicos, como el tetrametilgermano (tetrametilgermano), $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ y compuestos tetraarílicos como el tetrafenilgermano (tetrafenilgermano, $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Son sustancias volátiles, incoloras, estables en el aire y en el agua, insolubles en agua, pero solubles

en disolventes orgánicos. Cuando se calienta una mezcla de germanio y polvo de cobre con un cloruro de alquilo o arilo, se forma mono-, di- y triorganoclorogermanos (o cloruros de alquil- o arilgermanio). Estos compuestos se hidrolizan fácilmente transformándose en hidróxidos organogermánicos, que se condensan para dar óxidos organogermánicos.

Nitruro de germanio. El nitruro de germanio, Ge_3N_4 , peso mol. 273.83, es un polvo de color pardo claro o blanco. Es muy estable, resiste el ataque por el agua, por los álcalis acuosos a 100°C , y por el ácido nítrico y el ácido sulfúrico concentrados a temperaturas inferiores a sus puntos de ebullición. El cloro y el oxígeno no reaccionan con el nitruro de germanio a temperaturas inferiores a 600°C . El nitruro empieza a desprender nitrógeno a 450°C , pero no es completamente descompuesto a menos de $1,400^\circ\text{C}$. El nitruro de germanio se forma calentando vigorosamente con amoníaco germanio tetracloruro de germanio o dióxido de germanio.

OXIDOS

Monóxido de germanio (óxido germanioso), GeO , peso mol. 88.60. Es un polvo negro que se sublima a 710°C , en nitrógeno. Es fácilmente oxidado cuando se calienta en el aire o se le trata con ácido nítrico, permanganato o peróxido de hidrógeno. Es casi insoluble en agua; pero si se forma en agua, como por ejemplo la hidrólisis del dicloruro de germanio, aparece en una forma hidratada amarilla que es francamente ácida. Forma sales (germanitos), y aunque más débil que el ácido acético, es más fuerte que el hidróxido estannoso y muchos más que el plumboso. Se prepara por la acción del agua sobre el dicloruro de germanio, o reduciendo una solución del dióxido con ácido hipofosforoso, o por la acción del agua o el amoníaco sobre el triclorogermano.

Dióxido de germanio, GeO_2 , peso mol. 104.60. Se conoce en dos formas cristalinas. La forma común, p.f. 1116°C , tiene una estructura cristalina análoga a la del cuarzo, es poco soluble en agua, más soluble en ácido clorhídrico y álcalis acuosos. Esta forma es metastable a temperaturas inferiores a 1033°C , cuando se calienta con agua, se convierte lentamente en una forma estable que se parece al rutilo, se funde a 1086°C y es mucho menos soluble en agua. El dióxido de germanio fundido queda en sobrefusión y da un vidrio incoloro que tiene un índice de 1,607 y es muy poco soluble en agua.

El dióxido de germanio se forma cuando se calienta germanio en el aire a temperaturas superiores a 700°C o cuando se calienta el elemento con una solución amoniacal de peróxido de hidrógeno. Se produce en forma de polvo cristalino blanco por la hidrólisis del disulfuro de germanio y los tetrahaluos de germanio o por la acción del ácido clorhídrico o el dióxido de carbono sobre una solución de germanato de sodio.

Cuando se añade agua con agitación vigorosa a una solución alcohólica de germanato tetraetilico, $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, se produce hidrólisis con formación del óxido, y la mezcla se solidifica en un gel rígido. Cuando se expulsa el alcohol al vacío, se obtiene un gel duro y poroso de dióxido de germanio que se parece al gel de sílice y se utiliza como absorbente para gases y vapores.

GERMANATOS

Al dióxido de germanio hidratado recién precipitado se le han dado los nombres de ácido germánico e hidróxido de germanio, pero no se ha aislado ningún compuesto definido como H_4GeO_4 ó $\text{Ge}(\text{OH})_4$ ó H_2GeO_3 , y el precipitado recién obtenido es probablemente un óxido hidratado, $\text{GeO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, el

óxido de germanio actúa como un óxido ácido con respecto a las bases y forma una serie de germanatos, por lo general isomorfos -- con los silicatos, cuando se calienta con óxidos básicos.

Estos germanatos sufren fácilmente la sobrefusión-- para formar vidrios, y el dióxido de germanio puede usarse para - modificar las propiedades de los vidrios sustituyendo a la sílice. - El metagermanato de sodio Na_2GeO_3 , p.f. 1078°C , es bastante solu- ble en agua. El germanato de zinc, Zn_2GeO_4 , es importante como luminóforo. El germanato tetraetílico (tetraetoxigermano), - - - - $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, p.f. -81°C , p.eb. 185°C ., se obtiene calentando a re- flujo tetracloruro de germanio con etóxido de sodio en alcohol.

Sulfuros de germanio.

Monosulfuro de germanio (sulfuro germanioso), GeS , peso mol. 104.66. Es un sólido duro de color negro; p.f., 625°C ; - se disuelve en los álcalis calientes. El disulfuro de germanio es - reducido a monosulfuro de germanio cuando se calienta a 480°C con hidrógeno o amoníaco. El ácido sulfhídrico precipita monosulfuro de germanio de color rojo oscuro de las soluciones germaniosas, el cual se transforma en monosulfuro cristalino negro a 450°C .

Disulfuro de germanio, GeS_2 , peso mol. 136.72, p.f. 800°C . Tiene una estructura cristalina análoga a la del cuarzo. Se hidroliza lentamente y se disuelve poco a poco en soluciones de sul- furos alcalinos para dar tio germanatos, que no pueden aislarse del agua. El disulfuro de germanio se produce como precipitado blanco cuando reacciona el ácido sulfhídrico con una solución germánica acidificada. Puede prepararse también acidificando una solución - de tio germanato o calentando dióxido de germanio con azufre o áci- do sulfhídrico a temperaturas superiores a 800°C . Se purifica por sublimación.

8. - USOS

Aunque la estructura del germanio es análoga a la del diamante, sus propiedades eléctricas no lo son. El germanio cristalino es un verdadero semiconductor. Pequeños vestigios - de impurezas del orden de una parte en diez millones afectan a - su resistividad eléctrica. El germanio más puro producido hasta ahora tiene una resistividad aproximada de cincuenta ohmios-cm a la temperatura ambiente. A temperaturas más altas es un semiconductor intrínseco. Su coeficiente de temperatura en relación con la resistividad es negativo, y su resistividad disminuye exponencialmente cuando aumenta la temperatura. El llamado germanio puro, que contiene impurezas como antimonio, aluminio, estaño, fósforo y otros elementos de los grupos III, IV y V de la tabla periódica en proporciones que varían entre una y diez partes por millón, muestra resistividades específicas comprendidas entre 0.1 y 10 ohmios-cm. Estas aleaciones de germanio son semiconductoras. A temperaturas bajas, los electrones procedentes de los átomos de la impureza hacen que se produzca la conducción eléctrica. A temperaturas elevadas, la resistividad de todas esas aleaciones de germanio, independientemente de la cantidad y la especie de las impurezas (elementos de aleación), sigue la misma tendencia; esto es: disminuye exponencialmente cuando aumenta la temperatura. Con concentraciones mayores de algunas impurezas, el germanio muestra resistividades muy bajas, - como 0.004 ohmios-cm a la temperatura ambiente. Por ejemplo: 1% de aluminio hace que el germanio muestre una resistividad - de 0.004 ohmios-cm.

El germanio conduce la electricidad por medio de - electrones y de huecos positivos (hiatos electrónicos). Cuando conduce por medio de electrones, es un semiconductor de impurezas del tipo N. Cuando conduce por medio de hiatos positivos, es un semiconductor de impurezas del tipo P. Estas peculiaridades de conducción del germanio son indicadas por el signo de su

potencia termoeléctrica y de su coeficiente de Hall. Las aleaciones de germanio y aluminio son conductores del tipo P. Muestran - coeficientes de Hall positivos y potencias termoeléctricas positivas. Según la proporción de impurezas, la potencia termoeléctrica puede tener valores a la temperatura ambiente que varían entre +500 y 0.0 microvoltios/°C y a veces incluso valores negativos. De manera análoga, el coeficiente de Hall puede ser aproximadamente de +10,000 a 0.0 $\text{cm}^3/(\text{amp.})$ (seg) y aun valores negativos. Las aleaciones de germanio y antimonio son conductores del tipo N. Tienen potencias termoeléctricas negativas y coeficientes de Hall que varían entre -600 microvoltios/°C y -10,000 $\text{cm}^3/(\text{amp.})$ (seg.) a -100 microvoltios/°C y -1 $\text{cm}^3/(\text{amp.})$ (seg), respectivamente (37).

El germanio tiene numerosas aplicaciones térmicas por el hecho de poseer esas propiedades variables como una función de la concentración de impurezas. Usando algunas de esas aleaciones particulares pueden hacerse rectificadores metálicos de contacto puntiforme de germanio con metal (rectificadores diodos). Algunos de esos rectificadores tienen alta tensión inversa de rejilla, hasta de 300 voltios. Estos rectificadores se usan como primeros o segundos detectores en circuitos de comunicación de alta frecuencia. Pueden hacerse también fotodiodos que son disparados por la luz al caer sobre la unión de punta de germanio con metal. Otros usos eléctricos más recientes del germanio son en unidades amplificadoras como transistores y campositores (transistores con campo eléctrico externo). En estos casos, se pone una aleación especial de germanio con un contacto colector y un contacto emisor. El voltaje de polarización del contacto emisor con relación al contacto colector dará como resultado la amplificación de una señal aplicada de la misma manera que un tubo triodo de vacío. La principal diferencia entre un transistor y un campositor está en su impedancia de entrada; la del primero es baja y la del segundo es alta. Esta diferencia se obtiene en virtud de su construcción. Otro uso del germanio se debe a su elevado voltaje de Hall, que varía directamente con la intensidad del campo magnético aplicado. Utilizando esta propiedad, pueden hacerse aparatos para medir la intensidad de un campo magnético.

Finalmente, se ha demostrado que el bombardeo nuclear en una pila de neutrones hace que disminuya o aumente la resistividad del germanio por factores grandes que dependen de - que la conducción sea del tipo N o del tipo P. Un campo magnético de más de 100,000 gauss hace variar su resistividad eléctrica por un factor de 3 mientras está aplicado el campo.

Durante la segunda guerra mundial el germanio - fue extensamente estudiado para su empleo en la rectificación de microondas en las aplicaciones del radar. A tal propósito se diseñaron varios tipos de diodos.

Un gran paso en el desarrollo de la electrónica se dió en 1948 con la invención del transistor. Este dispositivo amplificador, de estado sólido, que puede fabricarse con germanio, ha tenido una profunda influencia en todas las aplicaciones electrónicas y se ha apoderado ya del mercado de los aparatos auditivos para hipoacúsicos y de las radios portátiles. Cerca de - - - 1.300,000 transistores se fabricaron en 1954, número que se -- elevó a 27.706,000 en 1957.

Lentes y filtros de germanio han venido usándose en instrumentos que operan en la región espectral del infrarrojo. Las lentes preparadas con dióxido de germanio tienen mayor poder refringente y de dispersión que la de los cristales de silicato del mismo tipo. Tales cristales se emplean en lentes para cámaras de gran abertura y microscopios.

El germanato de magnesio fosforescente se emplea en ciertas lámparas fluorescentes. Las aleaciones de germanio, que se dilatan al enfriarse, encuentra aplicación en la soldadura de joyería y trabajo dental. Se fabrican resistencias, constituidas por una película de germanio y plata, cuyos coeficientes de dilatación son inferiores a 0,0001 por 1°C.

Las aplicaciones farmacéuticas de los compuestos de germanio se han estudiado, pero, hasta la fecha, no ha resultado de ellas ninguna importante.

Aleaciones. El sistema binario germanio-aluminio, con 55% en peso de germanio, forma un eutéctico que funde a 423°C. El sistema oro-germanio, con 12% de germanio, forma también un eutéctico que funde a 356°C. Algunas de las aleaciones en el sistema oro-germanio han sido investigadas para usos posibles de odontología. Puesto que estas aleaciones se dilatan al solidificarse, se ha sugerido su uso como materiales de moldeo.

El silicio y el germanio forman una serie continua de soluciones sólidas.

La relativa solubilidad de pequeñas cantidades de boro, aluminio, galio, fósforo, indio, arsénico, antimonio y varios otros elementos en el germanio sólido y líquido reviste bastante importancia en la preparación del germanio para aplicaciones como semiconductor.

9. - TOXICOLOGIA

El germanio o el dióxido de germanio no demuestra evidencia de toxicidad.

Los haluros de germanio pueden ser extremadamente irritantes si se inhalan pero esto es probablemente debido a la hidrólisis del haluro en dióxido de germanio y el haluro ácido.

El desprendido es probablemente la causa de la irritación y cualquier efecto tóxico de inhalación de grandes cantidades será atribuido a la toxicología del ácido.

En el manejo de compuestos de germanio deberá tenerse cierto cuidado pues la toxicidad de muchos compuestos organoqermánicos ha demostrado ser evidente, por ejemplo el hidruro de germanio se ha demostrado tener propiedades tóxicas a niveles de concentración de 100 p. p. m.

CAPITULO III

INDICES CRUZADOS

III. - INDICES CRUZADOS

METODOS DE ANALISIS

I. - CROMATOGRAFICOS

1. - Capa fina

2. - Columna

3. - Intercambio de ion

4. - Gas

5. - Papel

II. - ELECTROQUIMICOS

1. - Amperométricos

2. - Conductométricos

3. - Coulométricos

4. - Polarográficos

5. - Potenciométricos

III. - GASOMETRICOS

IV. - GRAVIMETRICOS

V. - MAGNETICOS

1. - Espectroscopia de masas

VI. - OPTICOS

1. - Espectroscopia de emisión o espectrografía

2. - Espectroscopia ultravioleta y visible

- a) Titulación espectrofotométrica automatizada
- b) Titulación fotométrica

3. - Fluorimetría

- a) Espectroscopia de fluorescencia atómica

4. - Fotometría de flama

- a) Espectroscopia de absorción atómica
- b) Espectroscopia de emisión atómica

5. - Rayos X

- a) Absorción de rayos X
- b) Espectrografía de rayos X
- c) Fluorescencia de rayos X
- d) Métodos directos de rayos X: microanálisis de prueba electrónica

VII. - RADIO QUIMICOS

1. - Activación de deuterón

2. - Activación de fotones

3. - Activación de neutrones

4. - Activación de protones

VIII. - TERMOQUIMICOS

IX. - VOLUMETRICOS

1. - Acido-base

2. - Complejometría

3. - Precipitados

3a. Coprecipitación

4. - Redox

Analytical Abstracts	Métodos de Análisis										
Año 1974 Vol. 26	I	I	I	I	II	II	V	VI	VI	VI	IX
Material	1	2	3	4	3	5	1	2	2b	4a	4
I metalúrgicos rocas y minerales								802			
II de otros ele- mentos Ga								2020			
C				2601							
As											2049
Zn			3142								
Zr		804									
III compuestos orgánicos						208					
IV varios											
cenizas								2039			
impurezas							716				
V otros	2522				2038	803			1487	3189	

Analytical Abstracts Año 1974 Vol. 27	Métodos de Análisis							
	I	II	V	VI	VI	VI	VI	VIII
Material	1	1	1	1	2	5b	3	
I de otros elementos y compuestos As - Ge - Se						1300		
Ge					77			
Arsinas				3217				
fosforita					3214			
galio								
oxígeno								
monosilanos	1865			1294				
Si - Ge								2518
II varios vidrio			2597					
impurezas				1892			1207C	
III otros		2520						

Analytical Abstracts	Métodos de Análisis						
Año 1975 Vol. 28	I	I	VI	VI	VII	IX	IX
Material	1	2	2	4a	3	2	3
I metalúrgicos minerales y rocas					4B168		
II de otros elementos As	5B100						
As, P y Si			4B99				
nitrógeno					1B61		
III de Ge: en solución				1B92 2J38 4B10			5B99
IV de complejos formados entre el: oxalato y el germanio						4B83	
germanio y C ₆ , 7-di- hidroxicumarina			5B98				
V varios de otros metales		1B93					

Analytical Abstracts Año 1975 Vol. 29	Métodos de Análisis									
	II	III	V	VI	VI	VI	VI	VII	VII	IX
	4		1	1	2	4a	5b	3	4	3
I compuestos orgánicos										
organo germanatos		3C28			1C7					
II Complejos					2B118 5B139					
III otros compuestos heteropolimolibdatos					5B161					
Oxido de titanio IV				2B133						
Como sales de fenol-germanio										1B102
IV de otros elementos										
Ge			3B11 6B74			6B16				
Sb As y Sn	4B121									
Sb								6B77		
Ga, Fe, Pd, Sn					5B13					
C				1B206						
Cu						3B35				
V aleaciones As-Ge Te							3B18			
VI de impurezas			5B7	4B122						
VII de otros					5B24			5B290		5B24

Analytical Abstracts		Métodos de Análisis										
Año 1976	Vol. 30	I	II	II	IV	V	VI	VI	VI	VI	VI	VII
Material		3	3	5		1	2	3a	4	5	5c	
I compuestos orgánicos carburos							6B113					
II soluciones		6B125	2B80 5B122				2B17 6B124	6B122	6B122 6B123			
III de otros elementos As				2B97			5B143					
O						5B8						3B90
IV en sedimentos											6H25	
a) en trazas de elementos básicos					6B126							
V otros										1B14		

Analytical Abstracts Año 1976 Vol. 31	Métodos de Análisis									
	I	I	VI	VI	VI	VII	IX	IX	IX	Otros
Material	1	3	1	2	4a	3		2	3a	
I compuestos orgánicos complejos								1B94		
II otros compuestos GeCl ₄					3B89					
III Agua					6B99					
IV minerales aleaciones a altas temperaturas			1A26							
Minerales y rocas										4B236
V soluciones								3B88 1B97		
VI de otros elem.		1B98								
Bi						4B142				
Pb						4B124				
F							2B121			
Pb y Sn	6B2									
Be y HF	3B6									
VII cenizas de carb.			6B23							
De impurezas										5B105
VIII otros			5B103	2B102	4J80	4B9				3B184 2B122 5B104

Analytical Abstracts		Métodos de Análisis					
Año 1977	Vol. 32	II	II	VI	VI	VII	VII
		4	5	1	2	3	4
I minerales menas y rocas							4B192
II trazas de elemen- tos de Cu, Zn y Pb				6B13			
III soluciones partículas suspendi- das en líquidos				1B93			
De soluciones					3B111		
IV mezclas de GeCl_4 y HCl ó GeBr_4 y HBr			3B110				
En Sn						1B94	
En As						4B107	
De O							
V de otros		3B112			2B18	4B106	

Analytical Abstracts		Métodos de Análisis			
Año 1977	Vol. 33	I	II	VI	Otros
Material		1	4	2	
I En aleaciones semiconductoras			2B94		
II soluciones					2B95
III compuestos orgánicos de alquilos					4B91
IV de otros elementos Nb ₃		3B138		3B138	

CAPITULO IV

EXTRACTOS SELECTOS

Análisis de compuestos organometálicos^{XI}.
Determinación de germanio en compuestos organogermá-
nicos.

1973

Vol. 25

Abstr.

1611

Terent'ev, A. P. ; Boodarevskaya, E. A. ; Pot
sepkina, R. N. ; and Kuleshova, O. D. Zh. analit. Khim.,
27 (4) 812-813 (1972) (en ruso).

Se funde una muestra (10 a 15 mg) con --
 Na_2O_2 después la mezcla es enfriada y disuelta en agua -
en una proporción de 1 a 5 ml dependiendo de el conteni-
do de germanio) de esta solución son adicionados 4 ml de
HCl conc. 2 ml de solución de gelatina al 1% y 5 ml de fe-
nilfluorona al 0.05% etanólica la mezcla es diluida a 50 ml
y después de 30 minutos. La extinción es medida a 500 nm.

Para muestras que contengan de 12 a 38% -
de germanio el error relativo fue de 0.08%.

La determinación toma cerca de 1 hora.

N. Standen.

(Titulación) Determinación de germanio metálico en metales de tierras raras. germanatos.

1973

Vol. 24
3418

Piryutko, M. M.; y Kostyrev, T. G. (Grebenshchikov Inst of Chem. of Sincates, Leningrado, USSR). *Zav. Lab.* 38 (11) 1313-1314 (1972) (en ruso).

La muestra (0.05 a 0.1g) es disuelta en 2 ml. de NH_4VO_3 0.1N (H_2SO_4 6N), 6 ml de H_2O y 4 ml de HF , y la solución enfriada es tratada con 30 ml de H_3BO_3 solución saturada, 25 ml de H_2SO_4 (1:2), 5 ml de H_3PO_4 (1:1) y dos gotas de una solución al 0.5% de difenilaminosulfonato de sodio; el exceso de V^{V} es titulado con 0.05 N de Fe^{II} . La descomposición puede ser sacada con HCl conc. en presencia de Fe^{III} ; siendo determinado el exceso de Fe^{III} por titulación con una solución de dicromato de potasio.

Si el GeO está presente reaccionará como Ge (Cf. Zakolodyazhnaya et al., *Analyt. Abstr.*, 15 1336 (1968)).

G. S. Smith.

Determinación espectrográfica de algunos elementos calcófilicos en minerales.

1973
Vol. 24
3416

Turulina, O. P.; q zadhariya, H. F. Zn prikl. spektrosk, 16 (4) 587-592 (1972); Referat. Zh., Khim., 19GD, (17) (1972) abstr. No. 176114 (en ruso).

Estudios que han sido hechos de la cinética y mecanismos de reacción que ocurren en electrodos de cavidades grafitadas cuando muestras (ejemplo carbón, cenizas o minerales) conteniendo pequeñas cantidades de Ge, Sn, In y Tl. Son analizados y mezclados con BiS_3 , TiO_2 y Al_2O_3 .

Bajo tales condiciones se forman sulfuros de (Ge, Sn y In) u oxidos de (In Tl) llevándolos a una rápida combustión con una descarga de arco.

Se ha investigado la posibilidad de usar un criterio común de tipos sintéticos (basados en 40% SiO_2 hasta 20% de Al_2O_3 y Fe_2O_3 y 20% de Na_2CO_3). La vaporización del NaCl en la descarga del electrodo contador da una mejor sensibilidad (V_2 , 0.5 a 2 ppm) para el In y Tl. La confiabilidad del método ha sido establecida por medio de análisis de control por otros métodos.

L. D. Hewitt.

CARACTERISTICAS QUIMICAS DE LAS ALEACIONES TERMO
ELECTRICAS DE SILICIO-GERMANIO DETERMINACION DE -
GERMANIO, SILICIO, FOSOFORO Y BORO.

Conrad F. J. ; Dosch, R. G. ; Merrill, R. M. ; y
Wanner D. E. (Sandia Laboratories, Albuquerque N. México
U. S. A.) Analytical Chim. Acta 61(3), 475-486. (1972)

1973
Vol. 24
Abstr.
2759

Para determinar el germanio, una muestra de la aleación se funde con NaOH y la solución se pasa a través de una columna con resina de intercambio iónico, amberlita XE-243 y subsecuentemente se eluye con HNO₃ diluido, después removiendo el CO₂ eluido, el germanio es titulado así - como el complejo de manitol con NaOH (cf. Cluley Analyst, - Lond; 1951, 76, 517) el boro se determina con el germanio pero sólo se presenta normalmente en el 0.1% en la aleación de referencia si fuera necesario se puede hacer una corrección después de determinar el boro. Para determinar silicio una muestra se funde con NaOH, esa masa se hierve con HCl -- hasta remover el Germanio como GeCl₄. El silicio es deshidratado por evaporación con HClO₄ el residuo es tratado con agua y la impureza de SiO₂ es filtrada y pesada.

El silicio es volatilizado como SiF₄, el residuo es pesado y el silicio es determinado por diferencia. Para de terminar fósforo (0.01 a 0.55% adicionándole como cataliza-- dor) una muestra es disuelta en HNO₃ con la adición de gotas de HF, luego el silicio y el germanio son volatilizados como - SiF₄ y GeCl₄ respectivamente, y el método espectrofotométrico descrito por Elwell y Wood de molibdofosfovanadato (análi-- sis de titanio zirconio y sus aleaciones, Wiley 1961) es aplica do para la determinación de boro por el método espectrográfico (adicionado como un catalizador) en el rango de 0.1 a 0.8% - el procedimientode una chispa de la solución en el disco rota

tivo con registro fotográfico es descrito. La línea 2496.78^oÅ es usada con níquel (línea 2595.90Å) es usada como tipo interno. Para la menor concentración (0.002 a 0.09%) de boro a una chispa de encendido a. c es usado como un método de arco de fuerza, con el aluminio línea 2567.99Å como tipo interno.

W. C. Johnson.

Condiciones óptimas para la interacción de Ge(IV) con hipofosfito. Titulación yodométrica de Ge(II).

1973
Vol. 24
3417

Agasyan, P. K. ; y Ramla, M. (M. V. Lomono
sov Moscow state Univ., USSR). Zh analit khim 27 (8) -
1517 - 121 (1972) (en ruso).

La reducción de Ge^{IV} a Ge^{II} antes de la de
terminación yodométrica de Ge es mejor efectuarla con -
un exceso de NaH₂PO₂ 70 molar sobre Ge^{IV} en medio - -
H₃PO₄ 5M, la mezcla de la reacción deberá de ser hervi-
da por lo menos 10 minutos. El coeficiente de variación-
para tres titulaciones yodométricas directas (con deteccio
nes de punto final visual o con potenciómetro) de 0.064 a
6.75 mg de Ge^{II} en 40 ml de solución a un ph de 1 a 3.8
(ajustado con una solución acuosa saturada de Na₃PO₄) -
fue menor de 2.8%.

El método directo es preferible al método in
directo de titulación de no consumir yodo con solución -
de tiosulfato de sodio.

M. Polasek.

Determinación espectrográfica sin preconcentración de trazas de elementos en aguas naturales de alto contenido mineral.

1973
Vol. 25
Abstr.
3468

Khitrov, V.G.; and Belousov, G.E. (Inst. - Geol. of ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochem, Acad. Sci. USSR Moscow). Zh. Analit. Khim., 27(7), - - 1357-1363, 1972. (en ruso).

3 ml de la muestra son transferidos introduciéndole un arco de 12 amp. c. a. por un electrodo de disco rotativo de grafito y las condiciones óptimas son establecidas para la determinación de B, Ba, Ge, Cd, Mo, Ag, Pb, Sr, - Tl y Zn (cada uno presente en esta concentración 0.01 a 10 p. p. m.) en agua conteniendo 0.5 a 100 G. de NaCl por litro.

N. Standen.

Titulación potenciométrica de compuestos organo-germánicos.

1974
Vol. 26
Abstr.
208

Kreshkov, A. P.; Kolosova, I. F.; and Dobronevskaya, Z. P. Trudy Mosk, Khim. -Tekhnol. Inst., (71) 250-252, 1972. Referat. Zh., Khim., 19GD, (4) - Abstr No. 4G245 1973. (en ruso).

El método descrito para determinación individual de compuestos de la fórmula general R_nGeCl_{4-n} está basada sobre una titulación potenciométrica del compuesto (como un ácido) en un medio de acetonitrilo, acetona, o en alcohol el titulante es solución 0.1 N de metóxido de potasio en etanol - benceno ó KOH 0.1N en metanol y un electrodo de vidrio Ag/AgCl es el sistema usado.

Esto muestra que las propiedades ácidas de los compuestos disminuye en la serie $RGeCl_3$, R_2GeCl_2 , R_3GeCl . La diferencia entre los valores de los potenciales de neutralización media de los derivados de alquiltriclora, es suficiente para determinar su separación en mezclas.

La gran diferencia en el potencial de neutralización media está entre los mono y tricloro derivados y entre el derivado monoclorado y HCl ó $GeCl_4$. Mezclas binarias subsecuentemente analizadas incluyen al etil--triclorogermano con triclorometilgermano (I), de I con $GeCl_4$ ó HCl y de diclorodimetil germanio con HCl.

V. Smith.

Absorción de germanio (IV) y zirconio (IV) por intercambio de aniones sobre resinas modificadas -- con ácido etilendiaminotetra acético. (E. D. T. A.).

1974
Vol. 26
Abstr.
804

Demetrashvili, R. A., Orlova, O. V.; and Brouchek, F. I. Soobshch. Akad. Nauk. gruz. SSR, 68(1), 69-72, 1972. Referat Zh., Khim., 19GD, (5), -- Abstr. No. 5G52, (1973) (en ruso).

Columnas de (9cm x 1.6 cm) de resinas de An-2Fg, AV-16 y AV-17 (FCR_{ma} EDTA) fueron usadas para evaluar la absorción de germanio y zirconio de soluciones de pH de 2, a un flujo de 1 a 10 ml/min, el germanio y zirconio fueron determinados fotométricamente del percolado.

Las curvas producidas de absorción y absorción dinámica capacitadas para germanio y zirconio son presentadas bajo las condiciones citadas y prácticamente no hubo absorción de germanio de soluciones acuosas a un pH de 2 y la efectividad de la resina para absorber el zirconio se incrementa en el orden con AN-2Fg, AV-17, AV-16. La separación de germanio de zirconio y de otros elementos en soluciones ácidas es recomendable usar la resina AV-17 (forma E. D. T. A.) con un flujo de 1 a 5 ml por minuto.

L. D. Hewitt.

Remover Selectivamente el germanio por re
tención de silica gel.

1975

Vol. 28

Abstr.

1B93

Lievens, P.; and Hoste, J. (Inst Nucl. Sci.,
Rijksuniv, Ghent, Belgium). *Analytica Chim. Acta*, 70(2)
462, 464 (1974).

La determinación de trazas de impurezas en germanio es facilitada por la retención de germanio sobre una columna de silica gel de ácido nítrico 9.5 M - ácido - clorhídrico 0.2 M mientras otros metales son eluidos con el ácido de la misma mezcla. La retención selectiva de germanio y otros 20 metales fue investigada por métodos radioquímicos. El germanio fue retenido cuantitativamente el tungsteno y la plata, fueron parcialmente retenidos. Los otros metales investigados fueron excluidos casi cuantitativamente.

El método puede ser usado por la separación de ^{77}As formado por irradiación de germanio y de la preparación de ^{73}As y ^{74}As formado por irradiación de protones o deuterones de germanio.

W. C. Johnson.

Separación de arsénico (III) y de los metales que lo acompañan, por extracción de solventes con alquil fosforoditionatos y determinación volumétrica de macromuestras.

1974
Vol. 26
Abstr.
2049

Levin, I. S. ; Sergeeva, V. V. ; and Tishchenki, L. I. (Inst. Phys. - Chem. Principles of Process. Miner. Raw Mater, Siberian Branch USSR Acad. Sci., Novosibirsk), Zh. Analit. Khim., 28(5), 962-966, (1973) (en ruso).

El arsénico tetravalente es cuantitativamente separado de Cd, Ni, Co, Fe, Bi, Zn Sn^{II}, As^V y germanio por extracción con bis (2 etil-hexil fosforoditionato) - - 0.5N en decano de una solución acuosa fuertemente ácida. (0.1 N-HCl-H₂SO₄HClO₄ ó HBr); El arsénico (III) puede ser extraído de la fase orgánica por una solución al 3% de NH₃ de 0.5 a 1 N(NH₄)₂ SO₄ y determinada por titulación - yodométrica.

M. Palasek.

Titulación potenciométrica de germanio (IV) con catecol, usando un electrodo de platino operado con corriente constante.

1974

Vol. 26

Abstr.

803

Chikeyzova, E. G.; and Khomenko, V. A. - -
(Inst. Chem., Acad. Sci. Mold. USSR, Kishinev). Zh. -
analit. Khim., 28 (4) 682 - 687, (1973) (en ruso).

Una solución alcalina (pH 11.5) de 5Mm a -
0.03 mm de Ge^{IV} (40 ml) fue titulada con 0.5 m de catecol usando un electrodo de platino (0.178 sq. cm) o un electrodo indicador de disco de platino (0.57 sq. cm) operado de 1 a 10 MA ó a 0.25 a 3.0 MA, respectivamente, el electrodo de disco mostró un incremento de potencial de 700 a 900 - mv en el punto final (con un S. C. E.) electrodo de referencia) el coeficiente de variación de 3 a 6 de terminaciones - de germanio en las concentraciones citadas fue de 1 a 8%.

M. Polasek.

Separación y concentración de soluciones
de germanio.

1975

Vol. 28

Abstr.

5B99

Andrianov, A.M.; and Poladyan, V.E. --
(Inst. Gen. and Inorg. Chem., Acad. Sci. Ukr. SSR,
Odessa Lab.) Zav. Lab., 40, (9), 1,064, (1974) (en ruso).

La muestra en solución (2 litros) contienendo 0.1 a 10 mg de Ge es tratada con 4 ml. de FeCl_3 al 20% y ajustada a un pH aproximadamente de 9 con NaOH. El precipitado con el coprecipitado de germanio es agitado -- con 40 ml de ácido octánico 4M en parafina líquida para extraer el fierro y después el germanio y el extracto es la vado con ácido clorhídrico 10M (3 x 15 ml) para una disolución selectiva de fierro por ejemplo: Ti, Sn, ó Sb y -- compuestos que pueden estar presentes.

El germanio en la fase orgánica es extraída con ácido clorhídrico M (2 x 10 ml) y determinado con fenilfluorona (cf. Nazarenko et al Analyt. Abstr 5, 3292, - 1958). Normalmente se acompaña el germanio con arsénico pero no interfiere con la determinación que se está haciendo.

El método ha sido aplicado en muestras de agua de mar y soluciones similares.

G. S. Smith.

Extracción de germanio de soluciones de oxalato con trioctilamina.

1975

Vol. 28

Abstr.

4B83

Aleksandrov, I. P.; Perfil'ev, A. I., -- Avlasovich, L. M.; and Sharkov, A. I. (Inst. Gen. and Inorg. Chem., Acad Sci. (1 Kr. SSR, Odessa) Ukr. - Khim. Zh., 40(9), 980 - 983, (1974) (en ruso).

Fue estudiada la formación y composición de los complejos formados entre el germanio y iones de oxalato y las condiciones óptimas para su extracción -- con una solución de trioctilamina en querosina. En la presencia de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.4 M a un pH de 0.8; la extracción es casi completa en la fase orgánica a razón de 1.5 previendo que la razón de germanio a oxalato es de 1.4 y la razón de trioctilamina a germanio de 4:1.

A. S. Wilson.

Determinación de trazas de germanio por vía de asociación de ión complejo con metil violeta y ácido gálico, pirogalol o catecol.

1975

Vol. 29

Abstr.

5B139

Prostak, I.A.; and Ganago, L. I. Izv. -- Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., 17(4) 559-561, 1974; Referat. Zh., Khim., 19GD, (9) Abst. No. 19G93 (1974) (en ruso).

Las condiciones óptimas serán establecidas por la formación de esos complejos y sus composiciones y los parámetros espectrofotométricos serán determinados. Al determinar 0.5 a 2.0 mcg de germanio adicionar a la solución prueba 5 ml de solución reguladora de glicina de pH₃, 2ml de ácido gálico 13.7 mM y 1 ml de 1.37 mM de metil violeta, agite la mezcla separe el complejo por flotación sobre tolueno (5 ml). Lave 2 veces con 5 ml de H₂SO₄ 5 mM, adicione 5 ml de etanol a la fase del tolueno agite hasta que el complejo fue disuelto y mídase la extinción de la solución.

L. D. Hewitt.

Análisis cuantitativo de compuestos organo-
metálicos, microdeterminación de germanio por combus-
tión dentro de un matraz con oxígeno.

1975

Vol. 29

Abstr.

IC7

Shanina, T. M. ; Gel'man, N. E. ; and Bych-
kova, T. V. (Inst. Organometallic Compounds, Acad. Sci)
(USSR, Moscow). Zh analit Khim., 28 (12) 2424-2427, -
(1973) (en ruso).

Las muestras (3 a 5 mg. de tetra-alquilger-
manos o compuestos de arilgermanos o compuestos conte-
niendo germanio unión halogeno son quemados en un ma-
traz de schöniger con un contenedor de la muestra tratada
con silica (el uso de un contenedor de platino conduce a -
resultados erróneos). La combustión de los productos son
absorbidos en 0.2 N KOH y el Ge^{IV} en esta solución es de-
terminado espectrofotométricamente con rezarne (5-cloro-
3-(2, 4 dihidro x P fenilazo)-ácido-2-hidroxi-bencenarsonic)
(cf. Lukin et al., Analyt. Abstr., 15, 3262, 1962) o como -
molibdeno azul de germanio. Para 20 compuestos conte-
niendo aproximadamente de 10 a 70% de Ge el error relati-
vo fue de menor de $\pm 1.5\%$.

M. Polasek.

Determinación gravimétrica y fotométrica de germanio como sales de ácidos fenolgermánicos con bases orgánicas.

1975

Vol. 29

Abstr.

1B10z

Sagaradze, G. P., Dzotsenidze, N. E.; Pei--krishvili, T. I.; and Babunashvili, T. P. (Tbilisi State Univ., USSR). Zh. analit. Khim., 29(5), 1009-1011, (1974), (en ruso).

El germanio puede ser cuantitativamente precipitado por antipirínil bis (4 metil bencilamina) fenil metanol (I) aun pH de 1 a 10 de una solución que contenga de 10 a 50 veces molar de exceso (relativo a germanio) de 2, 3, 4 ó 3, 4, 5 ácido trihidroxibenzoico (II ó III respectivamente). El precipitado puede ser usado para la determinación gravimétrica del germanio sin interferencia de cobre, aluminio, manganeso III ó fierro III. Las especies de germanio I - II (ó III) son solubles en acetona para dar una solución con absorción máxima a 600 nm.

La ley de Beer es obedecida por la concentración de germanio de 28 a 220 mg/ml. Un método basado en estos hechos permite la determinación del germanio con errores menores de $\pm 6\%$; Co, Ni, Pb y Cr en muestras mayores aproximadas de 1 mg. de interferencia.

M. Polasek.

Absorción de germanio por intercambio iónico con resina EDE-10P modificación después con alizarina o quinalizarina.

1976
Vol. 30
Abstr.
6B125

Rubalcaba Luna, Kh. M.; Egorov; A. M.; and Medina Perdomo, M. F. Zh. Prikl. Khim., Leningr., 48(11) 2423-2426 (1975) (en ruso).

La selectividad y capacidad de absorción de resinas de intercambio iónico para germanio pueden ser mejoradas por introducción de un agente acomplejante que forma complejos insolubles con germanio dentro de la estructura de la resina.

Una resina modificada es preparada tratando la resina EDE-10P (forma ^{-}OH) con una solución de alizarina ó quinalizarina en NaO_4 0.1N hasta que la concentración del agente acomplejante en la resina es de 0.8 a 1.0 mg mol g^{-1} de la resina seca y subsecuentemente neutralizando el ^{-}OH con 0.1N H_2SO_4 . La máxima absorción de germanio son -- 0.1434 y 0.1321 mg atm^{-1} g $^{-1}$ de alizarina y quinalizarina mo dificada comparada con 0.0901 mg atm g $^{-1}$ de la resina modi ficada.

A. S. Wilson.

Trazas y determinación básica de elementos
en el sistema Ge-selenio-teluro.

1976

Vol. 30

Abstr.

6B 126

Fano, V.; and Zanotti, L. (Lab. MASPEC, -
C.N.P., Parma, Italy). *Mikrochim. Acta*, II (4-5), 547-
552, 1975.

Trazas de cobre, plomo, cadmio y zinc en germanio y en las aleaciones Ge-Te-Se son determinados por la digestión de la muestra con HNO_3 disolviendo el residuo en oxalato de sodio solución, removiendo el germanio por extracción con CCl_4 , removiendo el selenio y el teluro por separado por reducción con SO_2 a diferentes valores de pH y luego la solución resultante se lee por voltimetría, se quita el electrodo de Hg, por goteo al electrodo después neutralizando con NaOH los elementos de la base recobrada son valorados por gravimetría (Ge convertido después en GeO_2).

T. H. Newman.

Reacción entre germanio y quinalizarina en soluciones acuosas (Extracción - espectrofotométrica determinación de germanio).

1976

Vol. 30

Abstr.

5B 121

Flyantikova, G. V.; Nazarenko, V. A.; and -
Kostenko I. G. (Inst. Gen. and Inorg. Chem., Acad. Sci. Ukr. SSR, Odessa). Zh analit. Khim 30(4), 814-817, - -
(1975) (en ruso).

Con quinalizarina y difenil guanidina en solución acuosa de pH 4, el germanio forma un complejo ternario que puede ser extraído con CHCl_3 ; la extracción - - exhibe una absorción máxima a 500 nm ($E = 32,200$) y por la ley de Beer obedece por 0.1 a 2 Mg ml^{-1} de Ge. Un método basado en esos factores fue usado para determinar germanio después es separado de los elementos acompañantes por extracción de HCl 9N en cloroformo. El error relativo fue $\pm 3.5\%$.

M. Polasek.

Determinación coulométrica de germanio por
reducción de ácido heteropolimolibdogermánico.

1976

Vol. 30

Abstr.

5B 122

Oganesyan, L. B.; Ogareva, M. B.; and Kreshkov, A. P. (D. I. Mendeleev Moscow Chem. - Technol. Inst. USSR) Zh. analit. Khim., 30(5), 929-934, (1975) (en ruso).

El germanio es determinado por reducción de el ácido molibdogermánico amarillo a el azul por un electrodo generador de Sn^{II} controlado por corriente; el punto final es localizado por fotometría a 574 nm. La solución de prueba deberá contener 0.1 M de NaMoO_4 , 0.2M de SnCl_4 y 1.5M H_2SO_4 . El Sn^{II} es generado por un electrodo de platino operado vs. un electrodo de talio- TlCl a C.d 5m A cm^{-2} .

El método fue usado para determinar 0.3 a 2.5 mg de Ge en soluciones preparadas y 2.56 a 19.4% de Ge en Ga-In-Ge, Cd-In-Ge y aleaciones de Bi-Ge.

El coeficiente de variación fue 2.7% (5 a 7 resultados) y arriba de 10 muestras de SiO_3^{2-} y arriba de 50 -- muestras de PO_4^{3-} ó AsO_4^{3-} no interfieren.

M. Polasek.

Propiedades polarográficas del ácido 12-tungstogermánico y determinación en aleaciones semiconductoras.

1977

Vol. 33

Abstr.

2B 94

Kozlenko, A. A. and Polotebnova, N. A. (V. I. Lenin Kishinev State Univ., USSR). Zh. Anal. Khim., - 31(12), 2357-2361, (1976) (en ruso).

El ácido $H_4Ge(W_3O_{10})_4$ está reducido por un proceso de electrones. Con un electrodo de mercurio gotteando; ($E^{1/2}$ -0.6V vs. la S. C. E) si el pentanol anhidro hecho en ácido sulfúrico 0.54 es usado como electrolito soportante; la corriente de difusión límite es rectilíneamente relacionada a Ge^{IV} concentrado en el rango de 0.4 a - 2.8 $mg\ ml^{-1}$ (a un exceso de W^{VI} 100 molar) (relativo a -- Ge^{IV}). Arriba de 80 muestras de Cd ó Zn no interfieren pero As^V si. Un método basado en todos los anteriormente encontrados fue usado para determinar Ge en aleaciones Cd-Ge-As (2:1:4) y (4:3:8).

La muestra (0.2g) fue descompuesta con HNO_3 H_2SO_4 y el germanio fue separado del As por destilación como $GeCl_4$, el ácido tungstogermánico extraído con pentanol en medio de ácido sulfúrico 0.5 M. Se trata con ácido sulfúrico 0.5 M en pentanol y se sujeta a la polarografía. El coeficiente de variación fue menos de 5% (3 a 4 resultados - cuando se determina de 18 a 30 mg de germanio).

Coextracción de germanio con fierro III
hidrolizado para soluciones de ácido octánico.

1977
Vol. 33
Abstr.
295

Adrianov, A. M.; and Poladyan, V.E. -
(Inst. Gen and Inorg. Chem., Acad. Sci. Ukr. SSR,
Odessa). Zh. Anal. Khim., 31(12), 2391-2395, (1976)
(en ruso).

Microgramos de muestras de germanio -
IV son coextraídos con fierro III hidrolizado en forma
acuosa de un pH 3 a 4 usando ácido octánico en quero-
sina, benceno ó tolueno como extractante.

Este proceso puede ser usado para germa-
nio IV concentrado en soluciones acuosas, el cual pue-
de ser llevado en Cl^- o NO_3^- sin embargo, el SO_4^{2-} su-
prime la coextracción.

M. P.

Extracción de germanio por alquil catecoles.

1977

Vol. 33

Abstr.

4B 91

Tarnopol' skii, Yu. I.; Kuznetsova, V. S.;
and Borbat, V. F. (Siberian Technol. Inst., Krasnoyarsk,
USSR). Russ. J. Inorg. Chem., 21(8), 1208-1210, 1976;
Translation of Zh. Neorg. Khim., 21(8), 2196-2199, (1976)
(en ruso).

Fue hecho un estudio de la extracción de -
germanio (0.2 g l^{-1}) en un medio de NaOH de pH 12 a 4 en
una solución de 4-(1, 1 dialquil etil) catecol (donde alquil=
butil, hexil, octil, decil o dodecil) en decano (más 10% --
(v/v de octanol), tolueno butil eter, octanol o CHCl_3 .

El germanio puede ser vuelto a extraer con
 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{M}$ determinado con fenil fluorona.

B. H.

Determinación espectrofotométrica de bajas concentraciones de germanio en superoxol (30% peróxido de hidrógeno 50% ácido fluorhídrico (2:1) soluciones que atacan.

1977
Vol. 32
Abstr.
3B 111

Tumanov, A. A. ; Malkina, L. A. ; Glazunova, Z. I. Vasilenko, N. I. ; and Malkin, G. M. Trudy -- Khim. Khim Tekhnol. (Gor'Kii), (2(41)), 44-46, 1975 - (en ruso). Referat Zh., Khim., 19GD, (21) Abstr No. - 21G180, (1976).

Diferenciación de titulaciones potenciométricas de compuestos conteniendo germanio.

1977

Vol. 32

Abstr.

3B 110

Kolosova, I.F. (Mendeleev Moscow Chem - Technol. Inst.; USSR). Sav. Lab., 42(7), 771-772, (1976) (en ruso).

La primera inflexión en la curva de una titulación potenciométrica de una mezcla de GeCl_4 y HCl (ó GeBr_4 y HBr) en medio de acetonitrilo con una solución de aminopirina en el mismo solvente como titulante corresponde a titulación de el ácido libre y 50% de GeCl_4 (ó GeBr_4); La segunda inflexión corresponde a el complemento de la titulación.

G. S. Smith.

Determinación complejométrica del germanio. Nazarenko, V. A.; Vinarova, L. I.; Lebedeva, N. V.; and Tsarenko, R. N. (Inst. Gen. and Inorg. Chem., - - Acad. Sci. Ukr. SSR, Odessa Lab.). Zh. Analit. Khim; 30(8), 1532-1534, (1975) (en ruso).

1976
Vol. 31
Abstr.
1B94

La muestra (0.2 a 0.5 g de un concentrado conteniendo 17 a 45% de germanio) fue tratada con HCl - 6M y el germanio es separado por destilación 3 veces con HCl 2M. Los destilados combinados fueron neutralizados con NaOH solución y acidificados con HCl 3M (2.5 ml) se - adicionan 25 ml de Na₂edta y se diluye la solución a 150 - ml con agua, se hierve por 10 minutos y enfría, el - - - Na₂edta no consumido es titulado con ZnSO₄ 0.1M, CuSO₄ ó FeCl₃. Las condiciones óptimas de la titulación fueron: pH 5.2 a 6.1 y usando naranja de xilenol como indicador - para ZnSO₄, pH 4.0 a 6.5 y naranja de xilenol fuerte - - 4(-2 piridil 20) resorcinol, como indicador para CuSO₄; y un medio de 0.03 a 0.05 M de HCl y ácido sulfolacilato -- azul como indicador para FeCl₃.

El coeficiente de variación fue menos de - 0.8% de 10 resultados.

M. Polasek.

Desabsorción del germanio, molibdeno (VI)
y tungsteno (VI) de la E.D.T.A. en forma de aniones.

1976

Vol. 31

Abstr.

1B 99

Eristavi, D. I. ; Brouchek, F. I. ; Orbova, -
O. V. ; Saganelidze, A. M. ; and Mirianashvili, M. V. Trudy
gruz. politekh. Inst., (3(167)), 18-21, 1974 (en ruso). -
Referat. Zh., Khim., 19Gd, (10), abstrat No. 10G40, (1975).

Uso del intercambio de iones para la separación del germanio de diversos cationes.

1976

Vol. 31

Abstr.

1B 98

Dzotsenidze, N. E. ; and Gambashidze, L. S.
Trudy molod: nauch. Rab. Tbilisi Univ., Ser. Fiz-Matem.
estestv. Nauk, (2), 194-198, 1974 (en ruso). Referat. Zh.
Khim., 19GD, (10), Abstr. No. 10G39, (1975).

Concentración de germanio por coprecipitación con hidróxido de cobre y separación de cobre por extracción con ácido carboxílico.

1976
Vol. 31
Abstr.
1B 97

Adrianov, A. M. ; and Poladyand, V. E. (Inst. Gen. and Inorg. Chem., Acad. Sci. Ukr. SSR, Odessa - Lab). Zh analit. Khim., 30(8), 1622-1623, (1975) (en ruso).

La solución prueba acuosa (200 a 500 ml) -- conteniendo 0.01 a 1 ppm de germanio es tratada con CuSO_4 150 molar (relativo al germanio) y Cu(OH)_2 es precipitado - ajustando el pH de 8 a 9 con KOH, la solución sobrenadante es decantada, el precipitado y la solución residual es extraída con ácido octánico en querosina hasta remover el cobre; el germanio es determinado espectrofotométricamente en la fase acuosa con fenil fluorona. El error relativo es menor de 4.6%.

M. Polasek.

Interacción de germanio precipitado conteniendo (metal) hidróxidos con soluciones de ácidos carbónicos.

1976

Vol. 31

Abstr.

3B 88

Adriano V. A. M.; and Poladyan, V.E. --
(Inst. Gen. and Inorg. Chem., Acad. Sci Ukr. SSR, -
Odessa) Zh. analit. Khim., 30(12), 2360-2364, (1975) -
(en ruso).

El germanio (0.1 a 10 mg l^{-1}) en solución acuosa puede ser concentrado por coprecipitación con Fe(OH)_3 y una extracción de germanio absorbido por ácido octánico $2M$ en querosina. Las condiciones óptimas son de 25 a 70 el exceso molar de veces de Fe^{3+} al pH de coprecipitación del germanio 4.8 a 5.0 y pH de extracción 3.0 .

M. Polasek.

CAPITULO V

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

Norton, W. J.
Inorganic Chemistry
The Blakiston Co
Philadelphia (1949)

Bargallo, M.
Tratado de Química Inorgánica
2^{da} Ed.
Editorial Porrúa
México (1972)

The Merck Index
Windholoz, M. (Ed)
9th Ed.
Merck & Co., Inc.
N. J. (1976)

Hillebrand, W. F.
Applied Inorganic analysis with special reference
to the analysis of metals, minerals and rock.
2^{da} Ed.
John Wiley & son
N. Y. (1953)

Kotihoff, I. M. and Philip, J. E.
Treatise on analytical Chemistry
Intercience Publishers
N. Y. (1961)

Mellor, J. W.
Comprehensive Treatise on Inorganic and theoretical
Chemistry
Longmas, Green and Co.
N. Y. (1930)

Partington, J. R.
Tratado de Química Inorgánica
2^{da} Ed.
Editorial Porrúa
México (1959)

Cotton, F. A. and Wilkinson, G.
Química Inorgánica Avanzada
Editorial Limusa
México (1969)

Hawley, C.
Enciclopedia de Química
John Wiley & Son Inc.
N. Y. (1962)

Kirk Othmer
Encyclopedia of Chemical Technology
2^{da} Ed.
John Wiley & Son Inc.
N. Y. (1966)

Miall
Diccionario de Química
Atlante
México, D. F. (1956)



Sidney, J. J.
Minerals for the Chemical and allied industries
John Willey and Son Inc.
N. Y. (1954)

De Galiana, T. M.
Pequeño Larousse de Ciencia y Técnica
Editorial Larousse
México (1975)

Reinsfeld, E. M.
tratado de Química Inorgánica
Editorial Nacional
México (1953)

Gilreath, E. S.
Fundamental Concepts of Inorganic Chemistry
Mc Graw - Hill
Tokyo (1953)



Tesis por computadora
único sistema en el país

URGENTES

Arquitectura No. 49 Local B

Tel. 548-36-02 Ciudad Universitaria