

unserer Standardschwankungen verschiedene neue Versuchsserien durchgeführt. Wir prüften nämlich die Wirksamkeit der Auxinlösungen bei Pflänzchen, die im Faraday-Käfig, in Metallkassetten oder in Bakelitkassetten gezüchtet waren und die auch während der 24 Stunden des eigentlichen Versuchstages in diesen Gehäusen gehalten wurden. Selbstverständlich

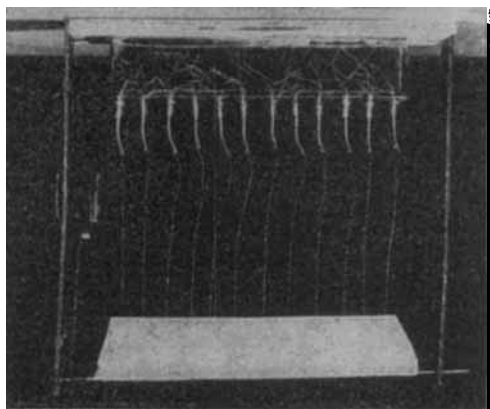


Abb. 9.

haben wir dafür gesorgt, daß im Inneren der Kassetten gleiche Temperatur und gleiche Feuchtigkeit herrschten wie in unserem Versuchslaboratorium.

Während nun die Wirksamkeit des Auxins bei den „Käfig-Pflänzchen“ und den „Bakelit-Pflänzchen“ im wesentlichen übereinstimmte mit der Wirksamkeit bei den im freien Raum stehenden Kontrollpflanzen, zeigte sich bei den Pflänzchen der Metallkassetten eine ganz andere Kurve der Wirksamkeit; sie liegt hier durchschnittlich höher, und die Schwankungen sind prozentual erheblich geringer. Der Unterschied ist um so bemerkenswerter, wenn man bedenkt, daß die Pflänzchen für die Manipulationen der Testreaktion jeweils kurze Zeit aus den Kassetten herausgenommen werden müssen.

Welche Schlüsse lassen sich nun aus diesen Versuchen ziehen? Der wesentliche Unterschied zwischen den Metallkassetten und der Bakelitkassette ist wohl der, daß wir in ersteren, also im Inneren von Leitern, ein elektrisches Feld ausschalten und Luftionen beseitigen. Auch im Inneren des Käfigs ist das elektrische Feld ausgeschaltet, dagegen haben wir eine weniger große Verarmung an Luftionen anzunehmen. Ein Unterschied zwischen der Zinkkassette mit 0,8 mm und der Bleikassette mit 5 cm Wand-

stärke hat sich nicht gezeigt. Die Bleikassette ist von unseren physikalischen Beratern vorgeschlagen worden, um einen eventuellen Einfluß kosmischer Strahlung zu erkennen.

Es war natürlich unser Ziel, die Wirksamkeit der Auxinlösungen durch physikalische Versuche willkürlich beeinflussen zu können. Mit Hilfe von definierten elektrischen Feldern, unter Zufuhr von Luftionen, war dies noch nicht möglich, wohl aber durch eine Versuchsanordnung, auf die wir durch eine Unterredung mit Prof. Pohl in Göttingen kamen. In der Annahme, daß die beobachteten Schwankungen durch sehr schwache elektrische Ströme in der Pflanze verursacht werden, haben wir künstlich eine Potentialdifferenz in der Pflanze erzeugt. Hierzu (vgl. Abb. 9) wurde ein feuchter Seidenfaden am Agar-Agar-Würfchen angeklebt und z. B. mit dem +-Pol der Stromquelle verbunden, während der Pflanzentrog mit dem -Pol in Verbindung stand, oder umgekehrt; beispielsweise hatten wir eine Potentialdifferenz von 80 mV/cm und einen Strom von 0,0008 mA. Und der Effekt?

Die Auxine sind Säuren. Wenn der Seidenfaden mit dem -Pol verbunden ist, wird der Transport des physiologisch aktiven Auxin-Anions zur Basis beschleunigt. In diesem Falle können wir die Wirksamkeit bis über 120 Milliarden AE pro Gramm steigern. Wenn wir dagegen umpolen, wird der Transport des Auxin-Anions zur Basis gehemmt, und wir können die Wirksamkeit bis auf etwa 10 Milliarden AE pro Gramm senken.

Schließlich muß noch auf die bekannte physikalische Erfahrung hingewiesen werden, daß die Leitfähigkeit der Luft auch in geschlossenen Räumen einen täglichen Gang zeigt.

Wir haben also guten Grund, anzunehmen, daß auch die normalen Schwankungen durch Veränderungen in den luftelektrischen Verhältnissen zustande kommen.

Es wird die Aufgabe der Botaniker sein, aus diesen Versuchen Folgerungen über den feineren Mechanismus pflanzlicher Tropismen zu ziehen. Aber auch die medizinische Forschung wird unseren Versuchen wohl Interesse entgegenbringen, zumal die Rolle unbekannter Wettereinflüsse bei Krankheiten und die ungleiche Häufigkeit der Geburten und der Todesfälle während der 24 Stunden des Tages in der letzten Zeit wieder viel diskutiert worden sind. Der Arzt hat es allerdings schwieriger als wir — der Mensch ist ein weniger geeignetes „Testobjekt“ als unsere Pflänzchen! [A. 60.]

## Über die Darstellung und Eigenschaften einiger Berylliumfluoridgläser.

Von Dr. G. HEYNE.

Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Osram-Konzern, Berlin.

(Eingeg. 12. Mai 1933.)

Die Bedingungen, die erfüllt sein müssen, damit eine Verbindung der allgemeinen Formel  $AX_2$ , der Verbindung  $SiO_2$ , isomorph ist, wurden von V. M. Goldschmidt folgendermaßen formuliert<sup>1)</sup>: 1. Das Verhältnis der Atomradien der Elemente A und X muß zwischen 0,22 und 0,41 liegen; 2. X darf nicht stärker polarisierbar sein als etwa Sauerstoff oder Fluor.

Hand in Hand mit dem Isomorphismus mit  $SiO_2$  geht auch die Fähigkeit, Gläser zu bilden. Tatsächlich sind außer  $SiO_2$  auch nur zwei Verbindungen der allgemeinen Formel  $AX_2$  bekannt, die dieses tun:  $GeO_2$  und  $BeF_2$ . Zu den Bedingungen, unter denen Verbindungen fähig sind,

glasartig zu erstarren, hat später Zachariasen<sup>2)</sup> noch drei weitere hinzugefügt, die die Lage der Atome im Atomgitter betreffen, die bei den drei genannten Verbindungen auch erfüllt sind.

Wie nun nicht nur reines  $SiO_2$  Glas bildet, sondern auch in Verbindung mit Basen, wobei meist  $SiO_2$  im Überschuß vorhanden ist, so bilden auch die Berylliumdoppelfluoride Gläser, und zwar nicht die der Formel  $R_2BeF_4$  entsprechenden Doppelfluoride, sondern die, bei denen Berylliumfluorid im Überschuß vorhanden ist. Solche Gläser hat V. M. Goldschmidt hergestellt<sup>3)</sup>. Bei der Beschreibung ihrer Eigenschaften weist er auf ihren niedrigen Erweichungspunkt, ihre niedrige Lichtbrechung

<sup>1)</sup> Skv. Vid. Akad. Oslo. Mat. Naturv. Kl. 1926, Nr. 8. Ztschr. techn. Physik 8, 251–264 [1927].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 54, 3841/51 [1932]. <sup>3)</sup> A. a. O.

und Dispersion, die gleich der des Wassers oder niedriger ist, hin, desgleichen auf ihre Wasserlöslichkeit und Hygroskopizität.

Es sollte nun versucht werden, verschiedenartige Berylliumfluoridgläser darzustellen, in der Weise, daß Berylliumfluorid mit anderen Fluoriden, zumal denen der Alkalien und Erdalkalien, aber auch mit anderen Salzen, Oxyden, Sulfaten, Phosphaten, verschmolzen und jedesmal die Zusammensetzung in möglichst weiten Grenzen verändert wurde. Zur genaueren Kenntnis dieser Gläser wurden aus den Untersuchungsreihen einige Proben herausgegriffen und deren Eigenschaften bestimmt. Dementsprechend ist auch diese Arbeit gegliedert.

Nun ist ohne weiteres einleuchtend, daß man von solchen Gläsern keine streng umrissene chemische Zusammensetzung oder gar Formel angeben kann. Allein durch die Abkühlungsbedingungen hat man es oft in der Hand, eine Schmelze glasig oder kristallin erstarren zu lassen.

#### Arbeitsweise.

Ganz allgemein werden die Berylliumfluoridgläser erhalten durch Verschmelzen von Alkali- oder Ammoniumberylliumfluoriden untereinander oder mit anderen Fluoriden. Geschmolzen wird über einem Gasbrenner in einem Platintiegel. Auch ein Quarztiegel scheint brauchbar zu sein. Der Tiegel wird in die Öffnung einer schräg gestellten Asbestpappe eingepaßt, damit die Verbrennungsgase des Brenners nicht in den Schmelztiegel schlagen. Bei der leichten Hydrolysierbarkeit des Berylliumfluorides kann sich sonst Berylliumoxyd ausscheiden und die Schmelze trüb werden. Bei dem Schmelzen stoßen die Fluoride viel weißen Rauch aus (Fluorwasserstoff aus Bifluoriden oder Ammonfluoriddämpfe) und schmelzen dann erst trüb und bräunlich. Bei stärkerem Erhitzen auf Rotglut wird die Schmelze hell und klar und muß dann vergossen werden, da bei längerem Schmelzen das Glas leicht wieder trüb wird, offenbar durch Umwandlung der Fluoride in Oxyd. Als Gußform für das Vergießen der Gläser dienten Nickel- oder Graphitformen.

Die Alkaliberylliumfluoride wurden entweder fertig bezogen (*Riedel-de Haën*) oder hergestellt durch Auflösen von Berylliumcarbonat einerseits, von reinstem Kalium- oder Natriumcarbonat andererseits in Flußsäure, Filtrieren der Lösungen, Vermischen und Eindampfen in Platin-, Guttapercha- oder Haveg- (Bakelit<sup>4)</sup>) Schalen. Ammoniumberylliumfluorid wird durch Vermischen von Berylliumfluoridlösung mit reinstem Ammoniumfluorid (*Merck*) und Eindampfen erhalten, reiner durch Umkristallisieren aus Methylalkohol<sup>5)</sup>.

Solche Ansätze sind z. B.: Natriumberylliumfluorid: 46 g Berylliumcarbonat (*Riedel-de Haën*, mit 54% BeO), 72 g Natriumcarbonat (wasserhaltig z. A.), jedes in überschüssiger Flußsäure (z. A.) gelöst. Kaliumberylliumfluorid: 46 g Berylliumcarbonat (wie oben), 44 g Kaliumcarbonat (z. A.), jedes für sich in überschüssiger Flußsäure gelöst. Ammoniumberylliumfluorid: 45 g Berylliumcarbonat (wie oben), gelöst in 130 cm<sup>3</sup> Flußsäure und zu der Lösung 74 g Ammoniumfluorid (z. A.) zugegeben.

#### Berylliumfluorid.

Berylliumfluorid selbst wurde durch Schmelzen von Berylliumammoniumfluorid nach der beschriebenen

Arbeitsweise als durch kohlige Verunreinigungen braun gefärbte, blasige, hygroskopische Glasmasse erhalten<sup>6)</sup>. Daneben wurden reichliche Mengen grauer Faserbüschel beobachtet, wahrscheinlich sublimiertes Berylliumfluorid oder Oxyfluorid. Da eine praktische Verwendung derartiger Massen fernlag, wurde von weiteren Versuchen, zu reinen Schmelzen zu gelangen, abgesehen.

#### Kaliumberylliumfluorid.

Schmilzt man eine Masse, die so berechnet ist, daß auf 3 Gewichtsteile Berylliumfluorid 2 Gewichtsteile Kaliumfluorid kommen, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem klaren Glase. Steigert man den Kaliumfluoridzusatz auf gleiche Gewichtsteile oder mehr Kaliumfluorid, so treten kleine kristalline Ausscheidungen auf, die viele capillare Risse in dem Glase nach sich ziehen. Bei noch stärkerem Zusatz von KF erstarren die Schmelzen porzellanartig weiß. Steigert man den Berylliumfluoridgehalt auf etwa 3 Teile BeF<sub>2</sub> gegen 1 Teil KF, so scheint die Schmelze zwar auch noch glasig zu erstarren, ist aber weiß opalisierend getrübt. Der oben genannte Ansatz aus Berylliumcarbonat, Kaliumcarbonat und Flußsäure gibt ein klares Glas.

#### Natriumberylliumfluorid.

Schmelzen von Berylliumfluorid mit Natriumfluorid geben ein ganz ähnliches Bild. Die beginnende Kristallisation bei zu hohem Natriumfluoridzusatz ist unter dem Mikroskop deutlich als kugelige Zusammenballungen zu erkennen, bei zu hohem Berylliumfluoridzusatz treten leicht schön opalisierende Trübungen auf (in der Durchsicht gelb, in der Aufsicht bläulich). Der oben genannte Ansatz (Berylliumcarbonat, Natriumcarbonat und Flußsäure) gibt gleichfalls ein klares Glas.

#### Kaliumnatriumberylliumfluorid.

Gemische von Kalium- und Natriumfluorid geben mit Berylliumfluorid Gläser, die sich kaum von den Kalium- bzw. Natriumberylliumfluoridgläsern unterscheiden. Doch gelingt es hier, mit dem Alkalifluoridgehalt (KF+NaF) höher zu gehen, als wenn man nur eins von den Alkalifluoriden allein verwendet. Z. B. gelang es, ein klares Glas der Zusammensetzung 50 Gew.% BeF<sub>2</sub>, 19 Gew.% KF und 31 Gew.% NaF (in Molprozenten 50, 15 bzw. 35%) zu erschmelzen. Statt Kaliumfluorid ist in einigen Fällen auch Kaliumborfluorid verwendet worden. Beim Schmelzen entwich naturgemäß das Borfluorid zum größten Teile. Ein Rest Bor war aber noch nachweisbar.

#### Lithiumberylliumfluorid.

Ähnlich wie Kalium- oder Natriumfluorid bildet auch Lithiumfluorid mit Berylliumfluorid Gläser, wie es auch *V. M. Goldschmidt* beschreibt<sup>7)</sup>, und zwar sowohl allein als auch mit Kaliumfluorid zusammen. Die Gläser sind aber hygroskopisch und verwittern beim Liegen an der Luft leicht.

#### Magnesiumberylliumfluorid.

Das Magnesiumfluorid allein scheint mit Berylliumfluorid keine klaren Gläser zu geben, erst bei Zusatz von Alkalifluorid, z. B. bei einer Schmelze, die 54 Gew.% BeF<sub>2</sub>, 28 Gew.% KF, 18 Gew.% MgF<sub>2</sub> (60 Mol.% BeF<sub>2</sub>, 25 Mol.% KF, 15 Mol.% MgF<sub>2</sub>) enthält. Bei zu hohem Gehalt an Berylliumfluorid oder Magnesiumfluorid (z. B. 70 Gew.% BeF<sub>2</sub> oder 30 Gew.% MgF<sub>2</sub>) erstarren die Schmelzen trüb opalisierend. Bei dem verwendeten Magnesiumfluorid ist besonders auf Oxydfreiheit zu

<sup>4)</sup> Hersteller: Säureschutz G. m. b. H., Berlin-Altigliencke.

<sup>5)</sup> Mitteilung von Prof. *V. M. Goldschmidt* an Prof. *Pirani*. Darstellung von komplexen Berylliumfluoriden s. a. *N. N. Ray*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 201, 289–300 [1931].

<sup>6)</sup> Vgl. *Lebeau*, Compt. rend. Acad. Sciences 126, 1418/21 [1898], nach Chem. Ztrbl. 69, 86/87 [1898].

<sup>7)</sup> A. a. O.

achten, da das gefällte Salz leicht Oxyd enthält. Gefälltes Magnesiumfluorid wird daher am besten mit einer Lösung von etwa der halben Gewichtsmenge an Ammoniumfluorid eingedampft und das so erhaltene Fluoridgemenge zum Schmelzen verwendet.

#### Calciumberylliumfluorid.

Das Calciumfluorid ist hinsichtlich seiner Verschmelzbarkeit mit Berylliumfluorid dem Magnesiumfluorid durchaus ähnlich. Zum Beispiel wurde ein klares Glas von der Zusammensetzung 57 Gew.-%  $\text{BeF}_2$ , 26 Gew.-%  $\text{KF}$ , 17 Gew.-%  $\text{CaF}_2$  (bzw. 64, 24, 12 Mol.-%) oder 60 Gew.-%  $\text{BeF}_2$ , je 20 Gew.-%  $\text{KF}$  und  $\text{CaF}_2$  (bzw. 68, 19, 13 Mol.-%) erhalten. Bei zu hohem Calciumfluoridgehalt (über 30%) erstarren die Schmelzen kristallin, bei zu hohem Berylliumfluoridgehalt (über 70%) opalisierend.

#### Aluminiumberylliumfluorid.

Aluminiumfluorid vermag das Berylliumfluorid in Alkaliberylliumfluoridgläsern zum Teil zu vertreten. Erforderlich ist ein wasserfreies, oxydfreies Aluminiumfluorid (geliefert Fa: *Riedel-de-Haën*). Es kann bis über 30 Gew.-% (über 20 Mol.-%) in den Gläsern enthalten sein, ohne daß diese beim Erstarren Kristalle ausscheiden. Steigert man die Aluminiumfluoridmenge, so bleibt das Glas im großen und ganzen durchsichtig, man beobachtet aber feine Trübungen, in denen man unter dem Mikroskop häufig charakteristische Kristallgebilde entdecken kann. Wie weit solche Kristallausscheidungen verunreinigendem Aluminiumoxyd zugeschrieben werden müssen, konnte nicht geklärt werden<sup>a)</sup>. Bei zu geringem Zusatz traten auch hier wieder opalisierende Trübungen auf.

Aus den zahlreichen Schmelzversuchen mit Aluminiumfluorid seien einige herausgegriffen und in der Tafel 1 zusammengestellt.

Tafel 1. Zusammensetzung und Ergebnis einiger Aluminium-Alkali-Berylliumfluorid-Glasschmelzen.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung		Ergebnis
	gew. %	Mol- %	
31	47	55 $\text{BeF}_2$	} Klares Glas
	36	35 $\text{KF}$	
	17	11	
192	41	46 $\text{BeF}_2$	} Klares Glas
	29	36 $\text{NaF}$	
	30	18 $\text{AlF}_3$	
193	39	44 $\text{BeF}_2$	} Klares Glas
	27	34 $\text{NaF}$	
	34	33 $\text{AlF}_3$	
194	36	42 $\text{BeF}_2$	} Beginnende Kristallausscheidung
	25	33 $\text{NaF}$	
	39	25 $\text{AlF}_3$	
165	64	67 $\text{BeF}_2$	} Glasig opalisierend
	21	24 $\text{NaF}$	
	15	9 $\text{AlF}_3$	
95	31	36 $\text{BeF}_2$	} Unter dem Mikroskop mehr oder weniger ausgeprägte Kristalle zu erkennen
	16	15 $\text{KF}$	
	21	28 $\text{NaF}$	
	32	21 $\text{AlF}_3$	
91	31	34 $\text{BeF}_2$	} Bei langsamem Erstarren kristallin, bei schnellem glasig
	32	29 $\text{KF}$	
	21	27 $\text{NaF}$	
	16	10 $\text{AlF}_3$	
118	41	47 $\text{BeF}_2$	} Klares Glas
	29	28 $\text{KF}$	
	10	12 $\text{NaF}$	
	20	13 $\text{AlF}_3$	

<sup>a)</sup> Solche mikroskopischen Kriställchen in sonst klaren Gläsern wurden auch bei höheren Alkalifluoridzusätzen beobachtet.

#### Kobaltberylliumfluorid.

Kobaltfluorid wird nur in geringer Menge bis etwa 0,4% von Kaliumberylliumfluorid aufgenommen. Es färbt die Gläser violettstichig rot. Größere Mengen von Kobaltfluorid geben trübe violettrote Erstarrungsprodukte. Vielfach scheiden sich auch braune Flocken in dem Glase aus, offenbar Oxydteilchen infolge Hydrolyse. Das Kobaltfluorid wird am besten in Form eines wasserfreien ammonfluoridhaltigen Salzes eingeschmolzen.

#### Zusatz von anderen Metallfluoriden.

Zinkfluorid, Zirkon- und Titanfluorid trübten Kaliumberylliumfluoridgläser, selbst wenn sie nur in Mengen von wenigen Prozenten zugesetzt wurden.

#### Oxydzusatz.

Ein Zusatz von nur 1% Berylliumoxyd vermag ein Natriumberylliumfluoridglas schon stark zu trüben. Es wurde mehrfach beobachtet, daß Gläser trüb oder fleckig wurden, wenn man bei den eingeschmolzenen Fluoriden nicht auf völliges Freisein von Oxyd Wert gelegt hatte. Wahrscheinlich ist auch das Trübwerden der Gläser unter dem Einfluß der Flammengase, besonders das Opalisieren der alkaliarmen Gläser, auf das Ausscheiden von Oxyd oder Oxyfluorid infolge Hydrolyse zurückzuführen.

Abgesehen von Fluoriden wurde noch versucht, Sulfate und Phosphate mit Berylliumfluoridgläsern zu verschmelzen.

#### Sulfatzusatz.

Ein Zusatz von 20% Sulfat zu 100 Teilen Kaliumberylliumfluorid ist möglich. Die Schmelzen müssen aber, um glasig zu bleiben, schnell gekühlt werden, bei langsamerem Kühlen scheiden sich Kristalle aus. Als Sulfat wurde das bei 830° eutektisch schmelzende Gemisch von 8 Mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 2 Mol  $\text{K}_2\text{SO}_4$  benutzt.

#### Metaphosphatzusatz.

Mit Natriummetaphosphat lassen sich die Alkaliberylliumfluoridgläser anscheinend in jedem Verhältnis verschmelzen. Gläser mit Magnesiumfluorid, die sonst meist weiße Einschlüsse zeigen, wurden mit Phosphatzusatz völlig klar. Wahrscheinlich rührt das daher, daß das Metaphosphat kleine Mengen von Oxyden, die ungelöst in der Schmelze sind, auflöst. Ein brauchbarer Ansatz dazu ist: 1) 10 g Kaliumberylliumfluorid, 4 g Aluminiumfluorid, 0,4 g Natriummetaphosphat; 2) 6,2 g Kaliumberylliumfluorid, 1,6 g Magnesiumfluorid, 0,1 g Natriummetaphosphat.

#### Chemische Eigenschaften.

Die genannten Berylliumfluoridgläser sind sämtlich gegen Wasser unbeständig. Sie zerfallen im Wasser je nach der Zusammensetzung zu mehr oder weniger getrübbten Lösungen. An feuchtigkeitsgesättigter Luft ziehen sie alle Wasser an. Manche verwittern auch bei monatelangem Liegen an der Zimmerluft, besonders die lithiumhaltigen.

In organischen Lösungsmitteln, auch Alkohol und Aceton, sind die Gläser beständig.

#### Mechanische Eigenschaften.

Das spez. Gewicht und die Ritzhärte wurden an einem Kalium-Aluminium-Berylliumfluorid-Glase bestimmt. Das spez. Gewicht betrug in diesem Falle 2,35. Die Ritzhärte liegt nahe der des Flußspates, Härte 4 der Mohsschen Skala.

Die Gläser sind mit Glaspulver wie auch mit Schmirgel gut schleifbar, mit Metallsägen schneidbar, mit der Feile bearbeitbar.

**Thermische Eigenschaften.**

Zur Kenntnis der ungefähren Lage des Erweichungspunktes dieser Gläser wurden sie in einem Heizblock langsam höher und höher erwärmt und die Temperatur festgestellt, bei der eine Eisenspitze — herausgearbeitet aus einem runden, etwa 2 mm starken Eisenstabe — durch mäßigen Druck mit der Hand in dem Glase den ersten merkbaren Eindruck hervorrief. Reine Alkali-berylliumfluoride erweichen danach bei 160–170°. Zusätze von Calcium-, Magnesium- oder Aluminiumfluorid setzen den Erweichungspunkt bis etwa 280° herauf, geringe Mengen Metaphosphat noch mehr bis etwa 300° C. Die Zahlenwerte im einzelnen gibt Tafel 2 wieder.

Tafel 2. Erweichungspunkte und Ausdehnungskoeffizienten von Berylliumfluoridgläsern.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung %	Erweichungspunkt ° C	Ausdehnungskoeffizient zw. 20–100 ° C $\alpha \cdot 10^{-7}$
21	69 BeF <sub>2</sub> , 31 NaF	165	—
24	59 BeF <sub>2</sub> , 41 NaF	160	—
59	59 BeF <sub>2</sub> , 41 NaF	—	253
28	57 BeF <sub>2</sub> , 43 KF	170	—
81	58 BeF <sub>2</sub> , 30 KF, 12 NaF	—	237
42	53 BeF <sub>2</sub> , 26 KF, 21 LiF	160	—
44	53 BeF <sub>2</sub> , 34 KF, 13 CaF <sub>2</sub>	212	—
75	51 BeF <sub>2</sub> , 30 KF, 19 MgF <sub>2</sub>	250	—
78	50 BeF <sub>2</sub> , 26 KF, 24 MgF <sub>2</sub>	265	216
79	51 BeF <sub>2</sub> , 25 NaF, 24 MgF <sub>2</sub>	240	231,5
31	47 BeF <sub>2</sub> , 36 KF, 17 AlF <sub>3</sub>	240	241
32	40 BeF <sub>2</sub> , 30 KF, 30 AlF <sub>3</sub>	282	—
82	36 BeF <sub>2</sub> , 19 KF, 26 NaF, 19 AlF <sub>3</sub>	237	—
124	48 BeF <sub>2</sub> , 27 KF, 17 MgF <sub>2</sub> , 8 NaPO <sub>3</sub>	305	—
145	49 BeF <sub>2</sub> , 29 KF, 18 MgF <sub>2</sub> , 4 NaPO <sub>3</sub>	298	—
123	38 BeF <sub>2</sub> , 28 KF, 27 AlF <sub>3</sub> , 7 NaPO <sub>3</sub>	300	—
144	39 BeF <sub>2</sub> , 30 KF, 28 AlF <sub>3</sub> , 3 NaPO <sub>3</sub>	295	—
13	55 BeF <sub>2</sub> , 20 KF*, 25 NaF	—	325

\*) Als KBF<sub>4</sub> zugesetzt.

Der Ausdehnungskoeffizient wurde an einigen Gläsern nach der Vergleichsmethode gemessen (Vergleich der Ausdehnung eines Berylliumfluoridglasstabes mit Glas bekannter Ausdehnung mittels Kathetometers<sup>9)</sup>). Er ist im Vergleich zu den gewöhnlichen Gläsern sehr hoch. Es wurden Werte zwischen 200 und 260 · 10<sup>-7</sup> gemessen, bei stärker alkalifluoridhaltigen Gläsern und solchen, die mit einem Zusatz von Borfluoriden geschmolzen waren, sogar über 300 · 10<sup>-7</sup>. Wegen ihres hohen Ausdehnungskoeffizienten lassen sich diese Gläser nicht mit gewöhnlichen Gläsern verschmelzen. Ebenso haften die Berylliumfluoridgläser nicht an den sonst für Glas-

einschmelzungen gebräuchlichen Metallen Pt, Ni, Fe, W, Mo, Cu. Besser gelingen Verschmelzungen mit Metallen von hohem Ausdehnungskoeffizienten, wie Zn, Al. Die gemessenen Zahlenwerte sind ebenfalls in Tafel 2 niedergelegt.

**Optische Eigenschaften.**

Die auffälligste optische Eigenschaft der Berylliumfluoridgläser ist ihre gute Durchlässigkeit im Ultraviolett.

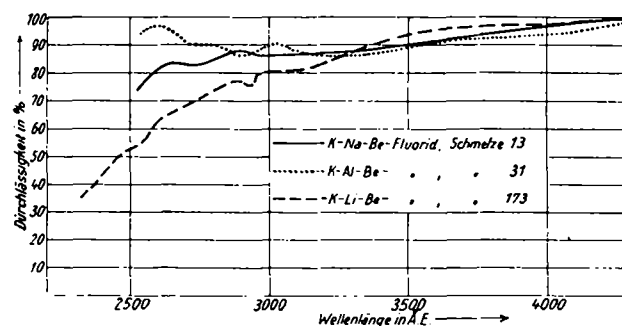


Abb. 1. U.V.-Durchlässigkeit von Berylliumfluoridgläsern.

Abb. 1 gibt die Kurven prozentualer Durchlässigkeit (sichtbares Licht = 100) in Abhängigkeit der Wellenlängen wieder bis hinab zur Quecksilberlinie 2537 Å<sup>10)</sup>. Die einzelnen Glasschmelzen sind durch die Strichart der Linien wiedergegeben. Es bedeutet:

- Schmelze 13, 55% BeF<sub>2</sub>, 20% KF, 25% NaF (KF als KBF<sub>4</sub> eingeschmolzen), Schichtdicke 3,5 mm;
- Schmelze 173, 58% BeF<sub>2</sub>, 23% KF, 19% LiF, Schichtdicke 5,5 mm;
- Schmelze 31, 47% BeF<sub>2</sub>, 36% KF, 17% AlF<sub>3</sub>, Schichtdicke 1,4 mm.

Als Beleg der guten Durchlässigkeit auch im kürzerwelligen Ultraviolett möge die Wiedergabe einiger Spektrogramme dienen (Abb. 2). Auf einer mit Dihydrocollidindicarbonsäureester-Vaselin sensibilisierten photographischen Platte<sup>11)</sup> wurde das Spektrum eines kondensierten Kupfer-Silber-Funkens mehrmals aufgenommen, a (oben) durch eine Quarzplatte, b (darunter) durch ein Magnesium-Kalium-Berylliumfluorid-Glas, c und d durch Natriumberylliumfluoridgläser, von denen das eine im Platin-, das andere im Quarztiegel geschmolzen war. Die Durchlässigkeit ist bis unter 2200 Å zu verfolgen. Wenn sie hier schlechter erscheint als die des Quarzes, so ist das wohl wenigstens zum Teil darauf zurückzuführen, daß die Berylliumfluoridgläser optisch nicht einwandfrei, getrübt oder unregelmäßig in der Oberfläche sind, da alle

<sup>9)</sup> Herrn Dr. C. Agle danke ich auch an dieser Stelle für die Ausführung der Messungen.

<sup>10)</sup> Die Messungen, ebenso wie die der Infrarotdurchlässigkeit (s. u.), danke ich Herrn Dr. H. Krefft.

<sup>11)</sup> Vgl. C. E. Kenneth Mees, Journ. opt. Soc. America 21, 753/75 [1931]. 1 Teil Dihydrocollidindicarbonsäure-Äthylester und 2 bis 3 Teile Vaselinöl werden zu einer Salbe verrieben und von dieser eine hauchdünne Schicht auf die Schichtseite einer photographischen Platte (Agfa Extrarapid) aufgestrichen.

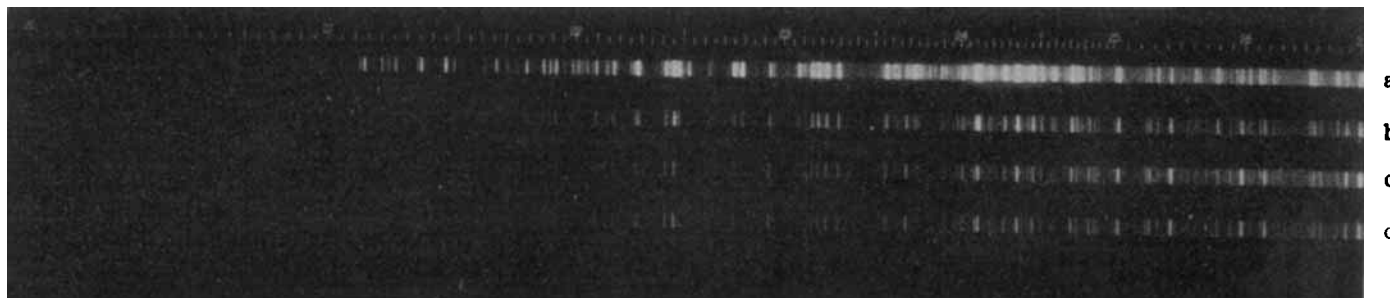


Abb. 2. Ultraviolett durchlässigkeit von Berylliumfluoridgläsern.  
a Quarzplatte, b Mg-K-Berylliumfluoridglas, c, d Natriumberylliumfluoridgläser.

drei Spektren trotz gleicher Belichtungszeit dunkler ausgefallen sind als das durch Quarz aufgenommene. Phosphat- und Sulfatzusatz setzt die U. V.-Durchlässigkeit herab.

Die Infrarotdurchlässigkeit ist gekennzeichnet durch ein flaches Maximum bei  $2,2\text{--}2,6\ \mu$ , ein scharfes Minimum zwischen  $3,0\text{--}3,1\ \mu$  und ein anderes Maximum zwischen  $3,5\text{--}4,0\ \mu$ . Undurchlässig werden die Gläser bei  $5\text{--}5,5\ \mu$  bis mindestens  $10\ \mu$ . Beimischen von Phosphat beeinträchtigt die I. R.-Durchlässigkeit schon von  $3\ \mu$  an, Borfluorid weniger, aber noch merklich. Zum Belege seien einige Kurven (Abb. 3) beigegeben.

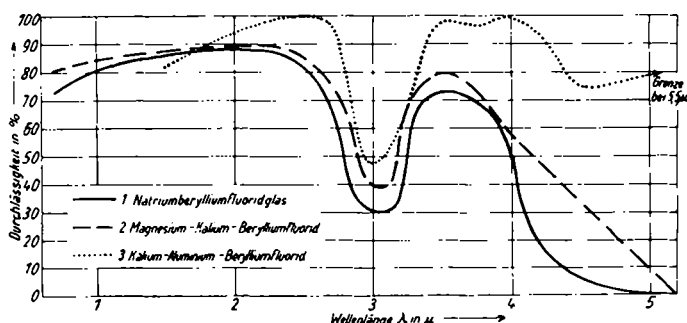


Abb. 3. Infrarotdurchlässigkeit von Berylliumfluoridgläsern.

Vergleicht man diese Kurven mit den Kurven von Silicatgläsern<sup>12)</sup>, so zeigt sich, daß im Infrarot die Berylliumfluoridgläser den Silicatgläsern nicht überlegen sind, höchstens in geringem Maße im Wellenlängenbezirk  $4\text{--}5$  (oder  $5,5$ )  $\mu$ .

Eine praktische Verwendung dürften die Gläser da finden, wo man ihre hervorstechenden Eigenschaften verwenden will. Unter diesen sind besonders die gute U. V.-Durchlässigkeit und der niedere Erweichungspunkt bzw. Leichtschmelzbarkeit hervorzuheben. Bei ihrer U. V.-Durchlässigkeit könnten sie eine gewisse Rolle in der Optik spielen, zumal da man bisher bei den u. v.-durchlässigen Baustoffen an bestimmte Mineralien, Quarz, Flußspat, Steinsalz, gebunden ist, also deren optische Eigenschaften nicht abtufen kann. Bei solchen

<sup>12)</sup> Fritz-Schmidt, Gehlhoff u. Thomas, Ztschr. techn. Physik 11, 289/326 [1930].

Gläsern aber mit weiteren Existenzbereichen ist man voraussichtlich in der Lage, durch geeignete Wahl der Zusammensetzung die optischen Eigenschaften auf geforderte Werte abzustimmen. Die Leichtschmelzbarkeit der Berylliumfluoridgläser läßt sie als glasiges Einbettungsmaterial geeignet erscheinen, wobei noch die leichte Bearbeitbarkeit zugute kommt. Da sie ferner im geschmolzenen Zustande einige Stoffe zu lösen vermögen, die beim Erstarren wieder auskristallisieren, kann man sie auch zur Züchtung von Kristallen benutzen.

Erschwerend für die praktische Verwendung, besonders in der Optik, ist entschieden die Wasserlöslichkeit und die damit verbundene Neigung zum Verwittern. Die Berylliumfluoridgläser müssen also, wo ein längeres Klarbleiben verlangt wird, vor Luftfeuchtigkeit geschützt oder in geeignete Stoffe eingebettet werden.

### Zusammenfassung.

Die Darstellung von Berylliumfluoridgläsern wird beschrieben, besonders die der alkalifluoridhaltigen. Bei zu hohem Alkalifluoridgehalt erstarren sie kristallin, bei zu niederem werden sie leicht trüb-opalisierend.

Calcium-, Magnesium- und Aluminiumfluorid geben mit Alkaliberylliumfluorid ebenfalls klare Gläser, Kobaltfluorid in geringer Menge zugesetzt, gibt ein violettrotes Glas, Zink-, Zirkon- und Titanfluorid lassen sich, wenn überhaupt, so nur in ganz geringen Mengen zu klaren Gläsern mit Alkaliberylliumfluorid verschmelzen, desgleichen Oxyde. Ein Zusatz von Sulfat ist möglich. Metaphosphat wird anscheinend in unbegrenzter Menge aufgenommen.

Die Eigenschaften der Gläser sind:

Chemische Eigenschaften: Durch Wasser und starke Luftfeuchtigkeit zersetzbar. — Mechanische Eigenschaften: Spez. Gew.: Etwa in Höhe leichterer Silicatgläser. Härte: Nahe unter 4 der Mohsschen Skala (Flußspat). — Thermische Eigenschaften: Erweichungspunkt: Reine Alkaliberylliumfluoride um  $160^\circ$ , durch Zusätze ( $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{NaPO}_3$ ) bis auf etwa  $300^\circ$  zu erhöhen. — Ausdehnungskoeffizient:  $215\text{--}350 \cdot 10^{-7}$  (Silicatgläser  $15\text{--}90 \cdot 10^{-7}$ ). — Optische Eigenschaften: U. V.-durchlässig bis etwa  $2200\ \text{\AA}$ . I. R.-durchlässig bis  $5,0\text{--}5,5\ \mu$ , starkes Minimum bis  $3\ \mu$ . [A. 40.]

## Calciumarseniat.

Von Prof. Dr. G. FESTER und Ing.-Chem. F. BERTUZZI.

Chem. Fakultät d. Litoraluniversität, Santa Fe.

(Eingeg. 25. April 1933.)

Es ist auffallend, daß der naheliegende Gedanke, Hypochlorit zur Oxydation dreiwertigen Arsens zu benutzen, erst vor wenigen Jahren in Patentvorschlägen aufgetreten ist. Verfahren der wenigen Patente<sup>1)</sup>, die bisher vorliegen, haben nun offenbar den Nachteil, in einer Operation vom Arsenik bis zum fertigen Calciumarseniat gelangen zu wollen, wodurch es naturgemäß unmöglich wird, die jeweils günstigsten Bedingungen für die beiden Teilreaktionen — Oxydation und Fällung — zu schaffen. Auch wir hatten bei einem früheren Verfahren<sup>2)</sup> ähnlich gearbeitet, d. h. wir hatten zu Arsenik in wässriger Lösung oder Suspension bei Siedehitze gewöhnlichen, basischen Chlorkalk und Kalkmilch hinzugegeben und hatten so unmittelbar Calciumtriarseniat erhalten. Die Mängel dieses Vorgehens liegen auf der Hand: Vorheriges Lösen des Arsens ist umständlich, erfordert viel Wasser und hohe Temperatur. Kochen ist

wiederum auch notwendig, um die Oxydation (Calciumarsenit zu Calciumarseniat) im inhomogenen Medium durchzuführen, ohne daß aber die Vollständigkeit gewährleistet ist (auch die rasche Betriebskontrolle ist schwierig). Andererseits ist die hohe Temperatur gerade für den exotherm verlaufenden Oxydationsvorgang nachteilig. Es entstehen erhebliche Chlorverluste, entweder direkt oder durch Chlorbildung, und, um Belästigungen zu vermeiden, wird eine komplizierte Apparatur notwendig; letzteres gilt in noch höherem Maße, falls gasförmiges Chlor in die Mischung von Arsenik und Kalkmilch eingeleitet wird.

Wir haben nun neuerdings den komplexen Vorgang wieder in seine beiden Teilreaktionen zerlegt und sind dabei durch zweckmäßige Auswahl der Oxydationsbedingungen zu einem überraschend einfachen, eleganten Ablauf der ersten Phase des Verfahrens gelangt. Notwendig ist zunächst einmal Beseitigung der auftretenden Reaktionswärme (Kühlung auf unter  $25\text{--}30^\circ$ ), um Chlorentwicklung durch Zersetzung der intermediär sich bil-

<sup>1)</sup> Franz. Pat. 543 708 (1921); Engl. Pat. 214 951 (1924); Amer. Pat. 1 184 693 (1916), 1 544 250 (1925), 1 578 150 (1926).

<sup>2)</sup> Argent. Pat. 26 583 (1927).