

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.

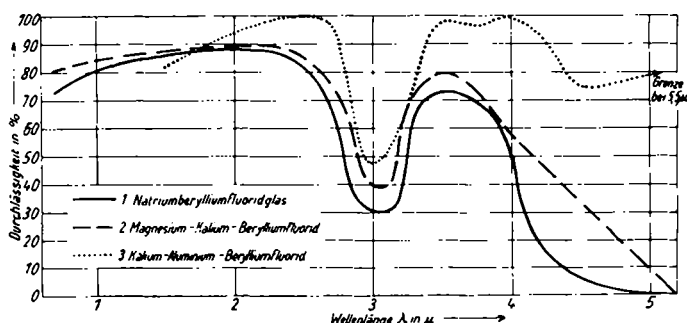


Abb. 3. Infrarotdurchlässigkeit von Berylliumfluoridgläsern.

Vergleicht man diese Kurven mit den Kurven von Silicatgläsern¹²⁾, so zeigt sich, daß im Infrarot die Berylliumfluoridgläser den Silicatgläsern nicht überlegen sind, höchstens in geringem Maße im Wellenlängenbezirk $4\text{--}5$ (oder $5,5$) μ .

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

¹²⁾ 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° , durch Zusätze (MgF_2 , CaF_2 , AlF_3 , NaPO_3) bis auf etwa 300° 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 Patente¹⁾, 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 Verfahren²⁾ 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

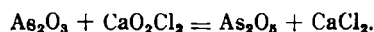
wiederum auch notwendig, um die Oxydation (Calciumarsenit zu Calciumarseniat) im inhomogenen Medium durchzuführen, ohne daß aber die Vollständigkeit gewährleistet ist (auch die rasche Betriebskontrolle ist schwierig). Andererseits ist die hohe Temperatur gerade für den exotherm verlaufenden Oxydationsvorgang 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-

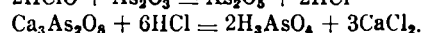
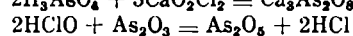
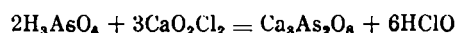
¹⁾ Franz. Pat. 543 708 (1921); Engl. Pat. 214 951 (1924); Amer. Pat. 1 184 693 (1916), 1 544 250 (1925), 1 578 150 (1926).

²⁾ Argent. Pat. 26 583 (1927).

denden unterchlorigen Säure zu vermeiden. Und ferner ist besonders wichtig die Einhaltung der richtigen Acidität, d. h. es soll weder freie Salzsäure auftreten, noch darf infolge von Basenüberschuß Inhomogenität des Mediums durch vorzeitigen Niederschlag entstehen. Wir benutzten eine klare, durch Chlorieren von Kalkmilch erhaltene Bleichlauge der Celluloseindustrie (mit 7,1% aktivem Chlor bzw. Sauerstoff, als Chlor gerechnet), die genau das richtige Basenverhältnis aufweist. Diese Lösung wird unter Rühren und Kühlen allmählich zu dem in wenig Wasser suspendierten Arsenik hinzugegeben, der unter Oxydation rasch in Lösung geht, ohne daß Chlorentwicklung merkbar wird. Die Bruttoformel der Reaktion ist folgende:



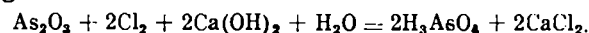
Im Gegensatz zu den Verfahren, die stärker basisch arbeiten, kann ein Niederschlag nur vorübergehend in der Einlaufzone auftreten, wird aber rasch wieder gelöst:



Naturngemäß wird die zunächst äußerst rasch verlaufende Reaktion gegen Ende erheblich verlangsamt, so daß es sich zur Ersparung von Zeit und Oxydationsmittel empfiehlt, in der Praxis etwa 10% des Arsens in unoxydiert zu lassen, wodurch die Operation im kleinen

sich schon in wenigen Minuten durchführen läßt. Man zieht von dem ungelösten Arsenik ab, der sich sehr leicht absetzt, und läßt ihn für den nächsten Ansatz im Oxydationsgefäß.

Naturngemäß kann auch Chlorgas in eine Mischung von Arsenik und Kalkmilch eingeleitet werden, wobei die Menge letzterer nicht größer sein darf, als zur Bindung der Salzsäure hinreicht:



Immerhin aber scheint uns die Verwendung fertiger Hypochloritlösung als das einfachere Vorgehen. Endlich können die geschilderten Prinzipien auch noch auf die Herstellung anderer Arseniate angewendet werden, so beispielsweise der Magnesiumverbindung.

Hinsichtlich der weiteren Verarbeitung der Arsensäurelösung haben wir nichts Neues beigetragen, doch bietet diese nach unserem Vorgehen erhaltene Lösung die günstige Möglichkeit, durch Variieren der Fällbedingungen (Temperatur, Konzentration usw.) ein Endprodukt mit bestimmten Eigenschaften (Arsengehalt und spez. Gewicht) zu bekommen. Es sei hierzu nur noch bemerkt, daß bekanntlich der Arsengehalt des Calciumarseniats 30–40% As_2O_5 nicht übersteigen soll. Ein höherprozentiges Produkt erleidet nämlich beim Lagern Veränderungen, so daß bei Berührung mit Wasser hydrolytische Abspaltung sauren Arseniats eintritt, wodurch Pflanzenschädigungen bewirkt werden können. [A. 36.]

VERSAMMLUNGSBERICHT

Deutsche Chemische Gesellschaft.

Berlin, 12. Juni 1933.

Vorsitz: Geh.-Rat Prof. Dr. K. A. Hofmann.

Prof. Dr. Richard Kuhn, Direktor des Instituts für Chemie des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung, Heidelberg: „*Elektrospin und Magnetismus in ihrer Bedeutung für die organische und biologische Chemie*“.

Wie die atomphysikalischen Ergebnisse der letzten Jahre gezeigt haben, sind diejenigen Atome bzw. Moleküle paramagnetisch, die eine unpaare Elektronenzahl haben, und diamagnetisch diejenigen mit paarer Elektronenzahl. Das magnetische Moment rührt in der Regel¹⁾ vom Elektronenspin²⁾ her. Bei paarer Elektronenzahl findet Kompensation je zweier Spins statt, und das magnetische Moment verschwindet, der Körper ist diamagnetisch. Wie schon 1925 von G. N. Lewis gezeigt wurde, sind — im Einklang mit der Spintheorie — von den Verbindungen N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 diejenigen mit einem Stickstoffatom paramagnetisch, die mit zwei Stickstoffatomen diamagnetisch. Die Elektronenzahl von Sauerstoff ist gerade, die von Stickstoff ungerade, es können also von den genannten Verbindungen nur die mit einem Stickstoffatom eine unpaare Elektronenzahl haben.

Vortr. hat nun gemeinsam mit H. Katz eine große Anzahl organischer Stickstoffverbindungen auf ihr magnetisches Verhalten hin untersucht und in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden, daß diejenigen Verbindungen, in denen der Stickstoff eine paare Elektronenzahl hat — das trifft für solche mit dreiwertigem Stickstoff (N_{III}) und für solche mit vierwertigem positiv geladenem Stickstoff (N_{IV}^+) zu (alle Amine, Betaine, Aminoxyde) —, diamagnetisch sind, und die, in denen der Stickstoff eine unpaare Elektronenzahl hat — das trifft für solche mit zweiwertigem Stickstoff (N_{II} , 7 Elektronen), dreiwertigem positiv geladenem Stickstoff (N_{III}^+ , 7 Elektronen) und vierwertigem Stickstoff (N_{IV} , 9 Elektronen) zu —, paramagnetisch sind. Von organischen Stickstoff-Radikalen erwiesen sich Diarylstickstoffe und das Trinitrodiphenyl-

hydrazyl (St. Goldschmidt), Verbindungen mit N_{II} , als paramagnetisch. Die Molekularsuszeptibilität entspricht 1 Bohrschen Magneton. Tritolylaminiumperchlorat (N_{III}^+) und Dianisylstickstoffoxyd (N_{IV}) sind paramagnetisch, ihre Molekularsuszeptibilität entspricht ebenfalls 1 Bohrschen Magneton. Umgekehrt läßt das magnetische Verhalten einer Verbindung Schlüsse auf ihre Konstitution zu. Besonders aufschlußreich sind die Untersuchungen an den Merichinon-di-imonium-Salzen. Entgegen anderen Auffassungen kann für das Oxydationsprodukt des Dimethyl-p-phenylendiamins, das Wurstersche Rot, infolge seines Diamagnetismus keine Radikalstruktur angenommen werden, während dagegen das bei der Oxydation von Tetramethyl-p-phenylendiamin entstehende Wurstersche Blau paramagnetisch ist und dementsprechend ein Radikal darstellt. Auch Trimethyl-p-phenylendiamin gibt im Gegensatz zu dem Dimethylderivat ein paramagnetisches Oxydationsprodukt. Wie aus den magnetischen Untersuchungen, so folgt auch aus den Absorptionsspektren, daß die Farbsalze aus p-Phenylendiamin, dessen Mono- und Dimethylderivat in festem Zustand bimolekular sind; in konzentrierten Lösungen sind die Farbsalze der ersten beiden diamagnetisch, die des Dimethyl-p-phenylendiamins dissoziieren bei sehr hoher Verdünnung. Alle untersuchten Chinhydrone sind in festem Zustand diamagnetisch. — Ferner hat Vortr. solche Metallkomplexe organischer Verbindungen untersucht, die in Beziehung zum Blutfarbstoff stehen. Für Häm in wird eine magnetische Suszeptibilität entsprechend 5 Bohrschen Magnetonen gefunden. Überträgt man die von Sidgwick und Bose für anorganische Durchdringungskomplexe aufgestellte Regel auf organische Fe-Komplexe, so ergibt sich für die Bindungsart des Eisens im Häminmolekül eine andere Formulierung als die von Willstätter gegebene, das Fe ist im Molekül an alle vier N-Atome gleichmäßig gebunden, eine fünfte Wertigkeit wird durch Cl abgesättigt. Die magnetische Suszeptibilität des Hämins in Pyridin nimmt mit der Zeit ab, es wird langsam diamagnetisch, durch Kochen der Lösung wird die alte Suszeptibilität wieder erhalten. Häm in ist sehr empfindlich gegen Wasser, Zusatz von einem Tropfen Wasser zur trockenen Lösung in Pyridin bewirkt Umschlag von Para- in Diamagnetismus und Farbumschlag von Braun nach Kirschrot. — Da den paramagnetischen Häminverbindungen ein anderer Typus des Absorptionsspektrums eigen ist als den diamagnetischen, so kann man bei solchen Häminverbindungen, bei denen nur das Spektrum bekannt ist, wie bei den Fermenten, aus dem Absorptionsspektrum auf das magnetische Verhalten schließen. Katalase zeigt ein Absorptionsspektrum,

¹⁾ Zur Einführung vgl. den Aufsatz „Bedeutung magnetischer Messungen für chemische Fragen“ von W. Klemm, diese Ztschr. 44, 250 [1931].

²⁾ Ausnahmen O_2 , S_2 , die paramagnetisch sind.

³⁾ Über den Spin vgl. diese Ztschr. 46, 179 [1933].