

Tabelle 3. Alkalifehler einiger Elektrodengläser

Glas Nr.	Alkalifehler in pH-Einheiten		Herkunft der Daten, Bemerkungen
	$c_{\text{Na}^+} = 0,1$	$c_{\text{Na}^+} = 1,0$	
2		+ 0,22	20° 7)
		+ 0,20	diese Arbeit
12	+ 0,58	+ 1,83	25° 8)
	+ 0,43	+ 1,47	diese Arbeit
14	+ 0,60		20° 12)
	+ 0,74		diese Arbeit
16	+ 0,75		20° 12)
	+ 0,91		diese Arbeit
17	+ 0,04		20° 12)
	+ 0,06		diese Arbeit

Anmerkung zu Tab. 3: Die Alkalifehler, welche der Tab. 2 entnommen wurden, entsprechen den nach der ersten Wässerungsperiode ermittelten Grössen. Die für Glas Nr. 12 angegebenen Literaturdaten stellen Mittelwerte dar, welche an drei Elektroden bei einer mittleren Wässerungsdauer von etwa 14 Tagen bestimmt wurden (vgl. 5)).

Wir danken Herrn Prof. B. LENGYEL, Budapest sowie den Firmen CAMBRIDGE INSTRUMENT, Co. LTD., London, A. W. DIXON & Co., London, DORAN INSTRUMENT Co. LTD., Stroud, Glos., ELECTROFACT N. V., Amersfoort, Holland, und dem JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN., Mainz, für die Überlassung von Glaselektroden bzw. Elektrodengläsern.

## SUMMARY

The pH response in a medium pH range, the alkaline error in 0,1N and 1,0N sodium hydroxide, the asymmetry potential, the bulb resistance and the stability of the electromotive force in 1,0N sodium hydroxide have been determined for glass electrodes, using seventeen different electrode glasses of commercially available types.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

5. Über ein neues Magnesiumarsenid:  $\text{MgAs}_4$ 

von K. PIGON<sup>1)</sup>

(5. XI. 60)

Die Kenntnis des Systems Magnesium-Arsen ist noch recht bescheiden. Es liegt kein Zustandsdiagramm vor, und sogar über die bis jetzt einzige bekannte Verbindung  $\text{Mg}_3\text{As}_2$ <sup>2)</sup> gibt es widersprechende Angaben.

Nach NATTA & PASSERINI<sup>4)</sup> besitzt das metallisch-graue Magnesiumarsenid  $\text{Mg}_3\text{As}_2$  die  $\text{Mg}_3\text{P}_2$ -Struktur ( $D5_5$ -Typ). Diese Angaben sind heute als unrichtig er-

<sup>1)</sup> Jetzt: Lehrstuhl für physikalische Chemie, Technische Hochschule Wroclaw, Polen.

<sup>2)</sup> GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Magnesium [B], S. 413, Verlag Chemie, Berlin 1939; M. HANSEN & K. ANDERKO, Constitution of Binary Alloys, S. 168, McGraw-Hill Inc., New York 1958.

<sup>3)</sup> G. V. RAYNOR, The Physical Metallurgy of Magnesium and its Alloys, S. 418, Pergamon Press, London 1959.

<sup>4)</sup> G. NATTA & L. PASSERINI, Gazz. chim. ital. 58, 541 (1928).

kannt, zugunsten der späteren Bestimmung von ZINTL & HUSEMANN<sup>5)</sup>, die diese Verbindung als schokoladebraun beschreiben und für sie die Anti-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Struktur (D5<sub>3</sub>-Typ) nachgewiesen haben. Auch den von<sup>4)</sup> mit etwa 800° angegebenen Schmelzpunkt betrachtet man heute als unwahrscheinlich, obwohl er an anderen Stellen<sup>2)</sup> immer noch angegeben wird.

Wie weiter gezeigt wird, kann man diese Widersprüche damit erklären, dass in beiden Fällen verschiedene Substanzen untersucht wurden und die ersten Autoren<sup>4)</sup> nicht mit reinem Mg<sub>3</sub>As<sub>2</sub> arbeiteten.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften des Mg<sub>3</sub>As<sub>2</sub> führten wir die Synthese dieser Verbindung durch, indem wir Magnesium mit einem Überschuss von Arsen im Vakuum auf etwa 700° erhitzen. Das Produkt besitzt, je nach angewandtem Überschuss an Arsen, eine braune bis schwarzgraue Farbe und enthält, wie die Pulverdiagramme zeigen, neben Mg<sub>3</sub>As<sub>2</sub> noch eine zweite Phase, die man nicht mit dem elementaren Arsen identifizieren kann.

Wie weitere Untersuchungen, über die in der vorliegenden Arbeit berichtet wird, gezeigt haben, handelt es sich dabei um eine neue, bis jetzt unbekannt Verbindung der Formel MgAs<sub>4</sub>.

**Präparatives.** – Magnesium (99,98%) in Form feiner Späne und das mittels mehrmaliger fraktionierter Vakuumsublimation gereinigte Arsen wurden im Graphittiegel, der in einer evakuierten Quarzampulle eingeschlossen war, etwa 12 Stunden auf 700° erhitzt. Der Gehalt an Arsen im Ausgangsmaterial soll zwischen den Werten liegen, die den Formeln Mg<sub>3</sub>As<sub>2</sub> und MgAs<sub>4</sub> entsprechen. Das Produkt, welches bei grösseren Arsengehalten ein koksähnliches Aussehen besitzt, wurde rasch pulverisiert und in einem Kolben mit von Luft befreiter 1N Essigsäure versetzt. Der Inhalt des Kolbens wurde danach zum Sieden gebracht und durch Durchleiten von Stickstoff von dem bei der Zersetzung des Mg<sub>3</sub>As<sub>2</sub> entstandenen Arsenwasserstoff befreit (Kontrolle mit HgCl<sub>2</sub>-Papier). Der schwarze Rückstand wurde auf der Nutsche gut gewaschen und im Trockenschrank oder im Exsiccator getrocknet.

Der Rückstand wird von nichtoxydierenden Säuren selbst beim Sieden nicht angegriffen, dagegen lässt er sich in konzentrierter Salpetersäure, bis auf wenige Promille, aufschliessen. In der Lösung wurde Magnesium nach DICK-RUDNER<sup>6)</sup> bestimmt, indem man diese mit NH<sub>4</sub>OH alkalisieret, wobei Magnesiumammoniumarsenat ausfällt. Das Filtrat wurde quantitativ gesammelt, auf ein kleines Volumen verdunstet und mit Perhydrol (zwecks vollständiger Oxydation des As<sup>III</sup> zu As<sup>V</sup>) versetzt. Nachher wurde das Arsen in derselben Weise wie Mg als MgNH<sub>4</sub>AsO<sub>4</sub> · 6 H<sub>2</sub>O bestimmt (es wurde dabei natürlich auch der Teil des Arsens berücksichtigt, der bei der Bestimmung des Magnesiums gefällt worden war).

Die Resultate der Analysen waren von der Zusammensetzung des zur Synthese verwandten Materials unabhängig und weisen auf die Formel MgAs<sub>4</sub> hin. Es wurde z. B. gefunden:

MgAs <sub>4</sub>	Ber. Mg 7,60	As 92,40	Summe 100%
	Gef. „ 7,63; 7,66	„ 91,78; 92,36	„ 99,41; 100,02%

Von diesem Magnesiumarsenid MgAs<sub>4</sub> führten wir auch RÖNTGEN-Pulveraufnahmen aus. Das sehr linienreiche Diagramm ist verschieden von denen für Mg<sub>3</sub>As<sub>2</sub> und As und weist auf eine ziemlich komplizierte Struktur hin. Da das Präparat nur in Pulverform vorliegt, haben wir auf eine Strukturbestimmung verzichtet.

**Zersetzungsdrucke.** Nachdem wir in den Vorversuchen festgestellt hatten, dass man MgAs<sub>4</sub> beim Erhitzen im Vakuum unter Arsenabgabe vollständig in Mg<sub>3</sub>As<sub>2</sub> über-

<sup>5)</sup> E. ZINTL & E. HUSEMANN, Z. physikal. Chem. B 27, 138 (1933).

<sup>6)</sup> R. FRESSENIUS & G. JANDER, Handbuch der analytischen Chemie, 3. Teil, Bd. IIa, S. 163–164, Springer-Verlag, Berlin 1940.

führen kann, haben wir die Zersetzungsdrucke in Abhängigkeit von der Temperatur näher untersucht.

Im System  $\text{MgAs}_4 - \text{Mg}_3\text{As}_2 - \text{As}$  ist unter den Versuchsbedingungen nur Arsen flüchtig; man kann deshalb zur Messung des Dissoziationsdruckes eine einfache Methode anwenden, die unlängst von WEISER und LYONS<sup>7)</sup> ausgearbeitet wurde.

Die Resultate, die in zwei getrennten Versuchsreihen an verschiedenen Proben erhalten wurden, sind in Fig. 1 wiedergegeben und lassen sich gut mit der Formel

$$\log P_{\text{As}_4} = - \frac{6,38 \cdot 10^3}{T} + 9,51 \quad (P \text{ in Torr}) \quad (1)$$

beschreiben.

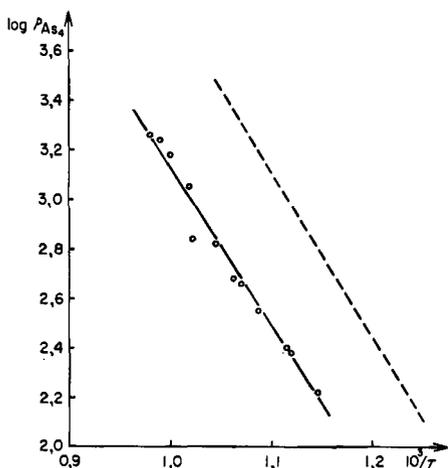


Fig. 1. Zersetzungsdruck des  $\text{MgAs}_4$  (—). Zu Vergleichszwecken wurde auch der Sublimationsdruck des Arsens angegeben (---)

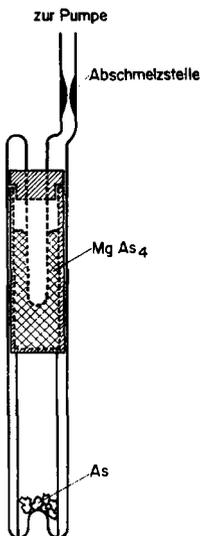
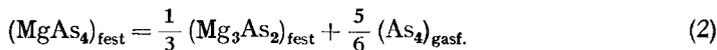


Fig. 2. Einrichtung zur Bestimmung der Schmelztemperatur des  $\text{MgAs}_4$  unter Arsen dampfdruck

Die gestrichelte Linie im Diagramm stellt den Sublimationsdruck des Arsens dar. Man sieht eindeutig, dass in unserem Präparat kein überschüssiges Arsen vorliegt, sonst wären die beiden Linien zusammengefallen.

Von der Steigung der Geraden (1) bekommt man in üblicher Weise für die Zersetzungswärme des  $\text{MgAs}_4$  laut der Reaktion (2) den Wert  $\Delta H_{\text{Zers.}} = -24$  kcal/Mol.



Da die Bildungswärme von  $\text{Mg}_3\text{As}_2$  bekannt ist<sup>8)</sup> ( $-96$  kcal/Mol), kann man unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Zersetzungswärme die Bildungsenthalpie für  $\text{MgAs}_4$  berechnen. Man erhält in dieser Weise  $\Delta H_{\text{Bild}} = -27$  kcal/Mol.

<sup>7)</sup> K. WEISER, J. phys. Chem. 61, 513 (1957); V. J. LYONS, *ibid.* 63, 1142 (1959).

<sup>8)</sup> S. M. ARIYA, M. P. MOROZOVA, KHUAN TSI-TAO & E. VOLF, Ž. obšč. Chim. (Engl. Transl.) 27, 325 (1958).

*Schmelztemperatur:*  $792^\circ \pm 5^\circ \text{C}$ .

$\text{MgAs}_4$  in einem lose geschlossenen Graphittiegel wurde in eine evakuierte Quarzampulle, an deren zweitem Ende sich etwas Arsen befand, gebracht. Das in die Ampulle eingeschmolzene Quarzrohr ragte bis mitten in das Präparat hinein und diente als Schutzrohr für das Thermostelement (s. Fig. 2).

Die Ampulle wurde mit zwei getrennten Öfen erhitzt, das Ende mit dem Arsenid bis oberhalb  $800^\circ$ , das mit Arsen auf  $700^\circ$ . Damit wurde in der Ampulle der Arsendampfdruck erzeugt, der ungefähr dem Zersetzungsdruck des  $\text{MgAs}_4$  bei Schmelztemperatur entspricht. Dann wurden die beiden Öfen ausgeschaltet und die Abkühlungskurve aufgenommen; sie zeigte ein gut ausgeprägtes horizontales Stück bei  $792^\circ$ . Die Schmelztemperatur des  $\text{MgAs}_4$  ist also gleich  $792^\circ \pm 5^\circ \text{C}$ .

*Calciumarsenid*  $\text{CaAs}_4$ . Nach vorläufigen Untersuchungen gibt es auch eine analoge Calciumverbindung  $\text{CaAs}_4$ . Sie wurde in derselben Weise als schwarzes, deutlich kristallines Pulver hergestellt. Nähere Angaben über diese Verbindung werden später publiziert.

*Schlussbemerkungen.* Die von uns hergestellten Verbindungen  $\text{MgAs}_4$  und  $\text{CaAs}_4$  stellen einen neuen Typus der Arsenide dar und zeichnen sich durch ihren hohen Arsengehalt aus. Als einziges bekanntes Analogon dieser Verbindungen kann man den Arsenwasserstoff  $\text{H}_2\text{As}_4$  betrachten<sup>9)</sup>, dessen Existenz jedoch bezweifelt wird<sup>10)</sup>. Die Metalle der zweiten Nebengruppe bilden mit Arsen ausser den üblichen Arseniden  $\text{Me}_3\text{As}_2$  nur weniger arsenreiche Verbindungen der Formel  $\text{MeAs}_2$ . Im Zusammenhang damit scheint uns die Frage nach der chemischen Bindung in den von uns hergestellten Arseniden besonders interessant.

Zum Schluss möchten wir bemerken, dass unsere Beobachtungen ohne weiteres die fehlerhaften Resultate von NATTA & PASSERINI<sup>4)</sup> erklären. Die Autoren hatten offensichtlich mit einem Mischpräparat von  $\text{Mg}_3\text{As}_2$  und  $\text{MgAs}_4$  gearbeitet, was aus ihren Angaben über die Herstellungsmethode und das Aussehen des erhaltenen Produktes hervorgeht. Unglücklicherweise hatten sie jedoch eine Analysenmethode angewandt, mit welcher nur der vom Wasser zersetzbare Teil der Probe erfasst wurde. Da  $\text{MgAs}_4$  vollkommen wasserbeständig ist, ergeben ihre Analysen natürlich genau die Formel  $\text{Mg}_3\text{As}_2$ <sup>11)</sup>. Auch die Angabe über den niedrigen Schmelzpunkt des  $\text{Mg}_3\text{As}_2$  (der in Wirklichkeit weit über  $1200^\circ \text{C}$  liegt) kann man infolgedessen gut verstehen.

Herrn Prof. Dr. G. BUSCH gebührt mein aufrichtiger Dank für sein dauerndes Interesse am Fortgang dieser Arbeit, sowie für die grosszügige Bereitstellung von Institutsmitteln. Der FORD-STIFTUNG bin ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu Dank verpflichtet.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Das neue Magnesiumarsenid  $\text{MgAs}_4$ , das direkt aus den Elementen hergestellt wurde, ist ein schwarzgraues Pulver, das bei höheren Temperaturen unter Arsenabgabe in das gewöhnliche Arsenid  $\text{Mg}_3\text{As}_2$  übergeht und bei  $792^\circ \pm 5^\circ \text{C}$  (unter 5 Atü Arsendampfdruck) schmilzt. Es ist gegen konzentrierte Salzsäure beständig

<sup>9)</sup> L. MOSER & A. BRUKL, Monatsh. 45, 25 (1924); E. J. WEEKS & J. G. F. DRUCE, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 970 (1925).

<sup>10)</sup> C. BRINK, G. DALLINGA & R. J. F. NIVARD, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 68, 234 (1949).

<sup>11)</sup> Der ungelöste Anteil wurde von den Autoren nicht weiter analysiert und als reines Arsen betrachtet.

(was eine einfache Trennung vom mitgebildeten  $Mg_3As_2$  ermöglicht) und wird erst von konzentrierter Salpetersäure angegriffen.

Es wurde der Zersetzungsdruck des  $MgAs_4$  in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen (s. Fig. 1 und Formel 1) und daraus die Bildungswärme zu  $-27$  kcal/Mol berechnet.

Auch die analoge Calciumverbindung  $CaAs_4$  wurde hergestellt.

Laboratorium für Festkörperphysik der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## 6. Zur Kenntnis des C-Alkaloids D und des Caracurins II

46. Mitteilung über Curare-Alkaloide<sup>1)</sup>

von H.-D. Schroeder, H. Hiltbrand, H. Schmid und P. Karrer

(9. XI. 60)

Das quartäre C-Alkaloid D wurde zuerst in Calebassencurare gefunden<sup>2) 3)</sup>. Später konnte gezeigt werden, dass sich dieselbe Verbindung aus C-Dihydrotoxiferin gewinnen lässt, wenn verdünnte Mineralsäure längere Zeit auf dieses Alkaloid einwirkt<sup>4)</sup>. C-Alkaloid D ist durch eine rotviolette Cer(IV)-sulfat-Reaktion<sup>2)</sup>, ein kurzwelliges Indolin-UV.-Spektrum<sup>3)</sup>, sowie durch kleine  $R_C$ -Werte<sup>2)</sup> (in Lösungsmittel C: 0,35–0,36; in Lösungsmittel D: 0,68), die das Alkaloid in die Reihe der «dimeren», diquartären Curarealkaloide einweisen<sup>5)</sup>, gekennzeichnet. Mit einer H.D.-Wirkungsdosis von 1,1 mg/kg Maus ist seine Curareaktivität allerdings sehr gering<sup>3)</sup>. (Die H.D.-Dosis von C-Dihydrotoxiferin beträgt 30  $\mu$ /kg Maus). Dieses C-Alkaloid D wurde nun einer genaueren Untersuchung unterzogen.

Zunächst hat man die Einheitlichkeit des für die Untersuchung verwendeten krist. C-Alkaloids-D-dichlorids ausser anhand von Papierchromatogrammen durch präparative Verteilungschromatographie an Cellulosesäulen mit n-Butanol als Lösungsmittel festgestellt, indem die aus den Gewichten der eingedampften Eluatfraktionen sich ergebenden Kurven nur *ein* Maximum aufwiesen. C-Alkaloid D kristallisiert ausser als Dichlorid als Dijodid, Diperchlorat und Dipikrat. Alle diese Salze zersetzen sich allmählich beim Erhitzen über 250–260°, ohne aber zu schmelzen. Mehrere Analysen sowie eine Äquivalentgewichtsbestimmung<sup>3)</sup> des Dipikrates entsprechen der Formel  $C_{40}H_{48}N_4O_2^{\oplus\oplus}$ ,  $(C_6H_2N_3O_7^{\ominus})_2$ . Mit dieser Formel des C-Alkaloid-D-Kations stehen auch die Analysen des Dijodids und Diperchlorats im Einklang. Das Dichlorid kristallisiert mit wechselnden Mengen Kristallwasser. Die spez. Drehung  $[\alpha]_D^{26}$  seines Hydrates, welches 7,4 Mole  $H_2O$  enthält, beträgt  $-51^\circ$  (Aceton-Wasser 1:1).

<sup>1)</sup> 45. Mitteilung; Helv. 43, 2201 (1960).

<sup>2)</sup> H. SCHMID, J. KEBRLE & P. KARRER, Helv. 35, 1864 (1952).

<sup>3)</sup> J. KEBRLE, H. SCHMID, P. WASER & P. KARRER, Helv. 36, 102 (1953).

<sup>4)</sup> H. ASMIS, E. BÄCHLI, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. 37, 1993 (1954).

<sup>5)</sup> W. v. PHILIPSBORN, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. 39, 913 (1956).