Gewicht verlieren kann. Im Zusammenhange aber mit dem ersteren führt er zu dem Schlufs, dafs es hauptsächlich Salzsäure ist, deren Entweichen den Gewichtsverlust bedingt, dafs also ein salzsaures Diglycolyldiamid zwar existirt, dafs es aber selbst im Vacuum vollständig zersetzt wird. Der hierbei bleibende Rückstand ist unverändertes Diamid.

Der Umstand, dafs die Verbindung des Diamids mit Salzsäure so auferordentlich leicht zersetzbar ist, hat mich veranlafst, mich damit zu begnügen, die Existenz einer solchen Verbindung darzuthun.

Aus den Eigenschaften des Diglycolsäurediamids ergibt sich, dafs es durchaus verschieden ist von dem Asparagin. Ja dieses letztere in krystallisirtem Zustande hat nicht einmal dieselbe Zusammensetzung, da es ein Molecul Wasser bindet, während das Diglycolyldiamid ohne Wasser krystallisirt. Nur das bei 100° C. getrocknete Asparagin ist mit demselben gleich zusammengesetzt.

Halle, den 1. Mai 1867.

Allotropische Zustände des Arsens;

von *Anton Bettendorff*.

Bei der Darstellung reinen Arsens durch oftmalige Sublimation im trockenen gereinigten Wasserstoffstrom zeigte sich immer neben dem Sublimate von metallisch glänzendem hexagonalem Arsen eine schwarze glasglänzende amorphe Masse und auferdem ein feines graues Pulver. Anfangs schrieb ich diese beiden Körper Verunreinigungen zu, hielt den einen für Schwefelarsen und das Pulver für Arsensuboxyd; aber

selbst mit ganz reinem Arsen erhält man unter Umständen die beiden Substanzen. Ich überzeugte mich bald, daß sie reines Arsen sind, allotropische Zustände desselben.

In der vorhandenen Literatur habe ich über allotropische Zustände dieses Elements eine Notiz von Hittorf*) gefunden, welcher die amorphe Modification beim raschen Erkalten von Arsendampf im Wasserstoffstrom erhielt und die Dichte derselben zu 4,69 bis 4,72 bestimmte. Beim Erhitzen geht sie vor der Verflüchtigung in krystallinisches Arsen über, und Hittorf vermuthet, daß es unter Wärmeentwicklung geschieht. Wir werden gleich sehen, daß die Bedingung zur Darstellung dieser Modification nicht rasches Abkühlen, sondern Abkühlen auf eine noch ziemlich hohe Temperatur ist. Ferner spricht Berzelius**) über Arsenmodificationen und sagt darüber: „Vom Arsen kennen wir zwei allotropische Zustände. Der eine $As\alpha$ entsteht, wenn As in Gasform mit einem anderen erhitzten Gase sich auf die Theile des Sublimationsapparates absetzt, welche nicht so stark erhitzt wurden. Es ist dunkelgrau krystallisirt und oxydirt sich an der Luft, besonders bei etwa $+40^{\circ}$, wobei es zu einem schwarzen Suboxyd zerfällt. Das andere $As\beta$ entsteht, wenn man As stark erhitzt, oder in einem Gefäße sublimirt, wo der zur Ablagerung des Sublimats bestimmte Theil dem Punkte nahe gehalten wird, bei welchem das As Gasform annimmt. Es setzt sich dann aus einer Atmosphäre von nur Arsengas ab. Es ist fast weiß, stark metallglänzend, hat ein größeres spec. Gewicht als das vorher gefundene und ist auch in dem feinsten Pulver unveränderlich, an der Luft selbst bei $+70$ bis 80° und zuweilen gar bedeutend über 100° .“

*) Pogg. Ann. CXXVI, 218.

**) Daselbst LXI, 6.

Wird reines Arsen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre im raschen Wasserstoffstrom sublimirt, so setzt sich in der Nähe der erhitzten Stelle metallisches hexagonales und etwas weiter amorphes schwarzes Arsen ab, während der ganze vordere Theil des Rohres mit einem hellgelben Rauch gefüllt ist, der sich rasch absetzend dunkler gelb und schließlich grau wird. Man kann mit Leichtigkeit große Mengen dieses Pulvers erhalten. Um über die Reinheit desselben vollkommene Gewissheit zu haben, wurde dasselbe in einem langhalsigen Kölbchen von schwer schmelzbarem Glase mit Salpetersäure oxydirt, eine gewogene Menge Bleioxyds zugesetzt, eingedampft und gegläht.

1,5882 Grm. gaben	2,4342 Arsensäure,
berechnet	2,4350 „

Das Pulver ist vollständig amorph und zeigt sich unter dem Mikroscope als aus kleinen perlschnurartig an einander gereihten Kügelchen bestehend, ganz wie frisch bereitete Schwefelblumen. Das spec. Gew. wurde im Pyknometer mit Hülfe der Luftpumpe bestimmt und bei 14° zu 4,710 gefunden. Von verdünnter Salpetersäure wird es leicht oxydirt. Beim Erhitzen auf 358 bis 360° geht es schnell unter so starker Wärmeentwicklung, daß ein Theil Arsen sublimirt, in krystallinisches vom spec. Gewicht 5,72 über. Auffallend ist die anfänglich gelbe Farbe des Pulvers und der zusehends erfolgende Uebergang in Grau. Sehr wahrscheinlich ist dasselbe eine besondere Modification, die sehr rasch umgeändert wird, ähnlich den Schwefelblumen, welche aus weichem Schwefel bestehen und schnell krystallinisch werden. Ich habe mir sehr viele Mühe gegeben, diese gelbe Modification in einem haltbaren Zustande zu erhalten, um deren Dichte bestimmen zu können, allein es ist nicht gelungen.

Das amorphe glasglänzende schwarze Arsen wird erhalten, wenn Arsendampf auf 210 bis 220° erkaltet wird.

Es bildet sich schon in beträchtlicher Menge bei der Sublimation des Arsens im Wasserstoffstrom, wo es sich dicht neben den krystallisirten Theil absetzt. Diese Stelle des Rohrs hat immer eine Temperatur von wenigstens 210° . Man muß daher, um größere Erhitzung zu vermeiden, durch einen Schirm die Wärmestrahlen der Flamme abhalten. Besser gelingt die Darstellung in einer luftleeren Röhre; das Arsen sublimirt alsdann bei viel niedrigerer Temperatur, und die Stelle, an welche sich das amorphe Arsenik absetzt, wird weniger leicht über 220° erhitzt. Ich habe es auf diese Weise in 5 bis 6^{mm} dicken Krusten erhalten. Noch einfacher gelingt die Darstellung in einer Verbrennungsröhre, welche an einem Ende Uförmig gebogen ist; dieser Theil wird im Oelbad auf 220° gehalten, während man das Arsen, welches dicht an der oberen Biegung der Röhre liegt, im Wasserstoffstrom verflüchtigt. Das U-Rohr ist nach dem Versuche mit einem prächtigen Spiegel von amorphem Arsen bedeckt, welches sich durch schwaches Stossen in dünnen spröden Schuppen ablöst. Ich habe auch diese Modification in Arsensäure übergeführt.

1,1545 Grm. gaben 1,7683 Arsensäure,
 berechnet 1,7700 „

Das spec. Gewicht fand ich in zwei Versuchen 4,710 und 4,716. Beim Erhitzen auf 360° geht es unter Wärmeentwicklung in krystallisirtes Arsen von der Dichte 5,72 über. Erfolgt das Erhitzen plötzlich, so findet der Uebergang in die dichtere Form unter Zischen und Verflüchtigung von Arsen statt. Gegen chemische Angriffsmittel ist es viel beständiger als krystallisirtes Arsen; während letzteres an feuchter Luft schon in wenigen Stunden seinen Glanz verliert und von verdünnter Salpetersäure sehr leicht oxydirt wird, hält sich das amorphe schwarze Arsen Wochen lang unverändert an feuchter Luft und wird von verdünnter Salpeter-

säure viel schwieriger angegriffen. Die Arsenspiegel, welche man bei der Probe von Marsh erhält, sind amorph und sehr wahrscheinlich identisch mit unserer Modification.

Die Dichte des krystallisirten Arsens ist von verschiedenen Chemikern mit wenig übereinstimmenden Zahlen angegeben worden. Graham-Otto's Lehrbuch theilt folgende mit: Guibourt 5,96, Karsten 5,53, Ludwig 5,39. Berzelius giebt 5,70 an. Gmelin's Handbuch enthält die folgenden Angaben: Karsten 5,6281, Herapath 5,672, Lavoisier 5,76 (Bergman 8,31?). Ich habe mit sorgfältig gereinigtem Material einige Dichtebestimmungen angestellt. Nr. I war viermal im Wasserstoffstrom gereinigt. Nr. II durch Reduction von arseniger Säure mit Kohle erhaltenes Arsen. Dasselbe wurde mehrmals im Wasserstoffstrom sublimirt und drei Stunden lang in zugeschmolzener Röhre auf 240° erhitzt. Nr. III vom gleichen Material zwei Stunden lang bei anfangender Sublimationstemperatur im Wasserstoffstrom erhitzt.

	I.	II.	III.
Spec. Gew.	5,728	5,726	5,727 bei 14° C.

Bonn, im Mai 1867.

Ueber eine neue Reihe von Homologen der Cyanwasserstoffsäure;

von *A. W. Hofmann.*

I.

Wenn wir uns die typische Umbildung, welche die Blausäure unter dem Einflusse des Wassers erleidet, in ihren Homologen vollzogen denken, so läßt sich annehmen, daß