CO₂. — 0,1878 g gaben 0,0518 g Fe₂O₃. — 0,2074 g verbrauchten 50,7 cem ⁿ/₁₀-J.¹⁾ — 0,1463 g gaben 0,2158 CO₂.
 Ber.: Fe 19,58 C 40,88 C₆H₄(OH)COO 54,81
 Gef.: Fe 19,59; 19,30 C 40,56; 40,23; 54,3; 56,3

Bei der vorliegenden Untersuchung erfreute ich mich der Unterstützung durch ein Stipendium aus dem Allgemeinen Fonds zur Förderung Chemischer Forschungen (Leo-Gans-Stiftung) der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften.

Weinland.

Tübingen, 25. Juni 1913.

Die Formen des Arsens I;

von V. Kohlschütter.

Über das graue und braune Arsen;

von E. Frank und C. Ehlers.

(Mit einer Tafel.)

[Mitteilung aus dem anorg. Laboratorium der Universität Bern.]

(Eingelaufen am 19. August 1913.)

Die Verschiedenheit der natürlichen Erscheinungsformen gleich zusammengesetzter fester Stoffe kann entweder darauf beruhen, daß verschiedene Krystallstrukturen eine stabile Gleichgewichtslage für dieselben materiellen Teilchen liefern, oder darauf, daß die chemischen Moleküle selbst eine verschiedene Beschaffenheit besitzen, oder schließlich nur darauf, daß der Bildungsvorgang mit seinem ganzen Komplex physikalischer und chemischer Faktoren dem Stoff eine bestimmte Form,

¹ Vgl. Anm. 1 S. 267.

hauptsächlich einen besonderen Zerteilungszustand, aufgedrückt hat. Die dem letztgenannten Fall zuzuordnenden Körper können als „Bildungsformen“ den beiden in einer definierten Isomerieart begründeten „Modifikationen“ gegenübergestellt werden.¹⁾

Es ist, auch wenn die Betrachtung zunächst nur auf elementare Stoffe beschränkt wird, nicht immer leicht festzustellen, ob ein Gebilde der einen oder anderen dieser beiden Klassen angehört. Zwar ist chemische Verschiedenheit erwiesen, wenn die Unterschiede auch nach Überführung der festen Körper in den flüssigen, gelösten, gasförmigen Zustand fortbestehen, doch ist bei der Leichtigkeit, mit der molekulare Umlagerungen erfolgen können, schon nicht zulässig, chemische Isomerie als ausgeschlossen zu betrachten, wenn zwei verschiedene feste Stoffe identische Lösungen, Schmelzen oder Dämpfe geben.

Die Entscheidung aber, ob eine Modifikation oder eine Bildungsform vorliegt, läßt sich nur dann verhältnismäßig einfach treffen, wenn Enantiotropie besteht, während es sicher ist, daß vielfach Stoffe für monotrope Modifikationen gehalten werden, die nur verschiedene Bildungsformen bzw. Zerteilungszustände darstellen, und besonders unübersichtlich werden die Verhältnisse natürlich, wenn verschiedene Modifikationen verschiedene Erscheinungsformen annehmen.

Für das Gesagte können Beispiele der Lehre von den Formen des Kohlenstoffs, Phosphors, Arsens u. a. entnommen werden.

Von den Formen des *Kohlenstoffs* kann nur der Diamant als scharf, der Graphit als einigermaßen definiert gelten; die Eigenschaften der gewöhnlich als dritte Form angeführten amorphen Kohle sind weitgehend von dem Bildungsvorgang — der chemischen Reaktion und deren äußeren Bedingungen — beeinflußt und gehen stetig in

¹⁾ Vgl. diese Annalen 387, 86 (1912).

die des Graphits über, ein Gegenstand, der demnächst ausführlicher erörtert werden wird.

Beim *Phosphor* sind nur der weiße einerseits, der sog. Hittorfsche anderseits als hinreichend festgelegte Modifikationen anzusehen, während die zwischen beiden liegenden Erscheinungsformen, die als „roter“ Phosphor zusammengefaßt werden, vielleicht feste Lösungen der einen Form in der andern sind, wie es Cohen¹⁾ annimmt, wahrscheinlicher aber verschiedenen Verteilungsarten der beiden definierten Phosphormodifikationen entsprechen, die sich unter verschiedenen Umständen bei der monotropen Umwandlung des weißen in den Hittorfschen Phosphor ergeben. Auch hierauf wird an der Hand einer besonderen Untersuchung noch zurückzukommen sein.

Etwas anders in der Art, aber gleich im Hinblick darauf, daß nicht zweifellos ist, worin die Unterschiede spezieller Erscheinungsformen begründet sind, liegen die Dinge beim Arsen.

1. Allgemeines über die Formen des Arsens.

Vom Arsen werden im allgemeinen die folgenden Formen unterschieden:

1. Das *metallische*, hexagonal, und zwar rhomboedrisch-hemiedrisch krystallisierte Arsen, das im reinen Zustand lebhaften, fast an Silber erinnernden Stahlglanz aufweist, ein Leiter der Elektrizität ist und die Dichte 5,73 besitzt. Es ist die am längsten bekannte und bereits von G. Rose genau charakterisierte Form.

2. Das *gelbe* Arsen, das schon 1867 von Bettendorf²⁾ beobachtet, aber erst 1899 von Linck³⁾ aus seiner Schwefelkohlenstofflösung als solches isoliert und als regulär krystallisierend erkannt wurde. Seine Molekulargröße in Schwefelkohlenstoff wurde von Erdmann

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Ch. **71**, 1 (1910).

²⁾ Diese Annalen **144**, 112 (1867).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 892 (1899).

und v. Unruh¹⁾ in Übereinstimmung mit der des gasförmigen zu As_4 , seine Dichte von Erdmann und Reppert²⁾ zu 2,03 bei 18° bestimmt. Es bildet klare, durchsichtige Krystalle und ist demgemäß kein Leiter der Elektrizität.

3. Das *graue* oder schwarze Arsen, welches das Material des Arsenspiegels bildet, und zuerst von Hittorf und namentlich Bettendorf beschrieben wurde. Es ist wesentlich weniger gut definiert als die beiden erstgenannten Formen; seine Dichte wird zu 4,60 bis 4,72 angegeben; von verschiedenen Forschern wird es für krystallisiert gehalten, doch besteht bei diesen keine Einigkeit über die Krystallform. In ganz dünnen Schichten durchscheinend, besitzt es keinen eigentlichen Metallglanz und leitet die Elektrizität nicht.

4. Das *braune* Arsen, welches durch Reduktion von Arsenverbindungen in wäßriger Lösung, oder nach Erdmann und Reppert durch Einwirkung von Sauerstoff oder AsBr_3 auf die Lösung des gelben Arsens in Schwefelkohlenstoff entsteht und zuerst von Geuther³⁾ ausführlicher untersucht wurde. Die Angaben über seine Dichte schwanken von 3,7—4,7; es ist nicht krystallisiert und somit ebenfalls wenig gut gekennzeichnet.

Über die *gegenseitigen Beziehungen* dieser Form kann nur so viel gesagt werden, daß unter allen Bedingungen die gelbe Form die unbeständigste, die metallische die beständigste zu sein scheint. Die erstere entsteht daher ausschließlich durch Kondensation des Dampfes; sie geht aber bei Einwirkung von Licht sehr schnell unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in das graue Arsen über, das sich seinerseits bei gewöhnlicher Temperatur mit unmeßbar geringer Geschwindigkeit, oberhalb 300° aber rasch unter weiterer Wärmeentwicklung in das metallische verwandelt.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. **32**, 437 (1902).

²⁾ Diese Annalen **361**, 1 (1908).

³⁾ Diese Annalen **240**, 210 (1887).

Auch darüber, *worin die Verschiedenheit der Formen begründet ist*, lassen sich keine bestimmten Angaben machen.

Während mehrere Tatsachen zugunsten der Ansicht angeführt werden können, daß die Umwandlung des weißen *Phosphors* ein Polymerisationsvorgang ist, befindet man sich auf rein spekulativem Boden bei Erörterung der Ursachen für das Auftreten der verschiedenen Formen des *Arsens*.

Das gilt ganz besonders von den Betrachtungen Hugo Erdmanns¹⁾, zu deren Begründung die letzte erschienene Untersuchung über die Formen des Arsens ausgeführt worden ist. Durch sie wird die Verschiedenheit ganz auf molekulares und sogar strukturemisches Gebiet verlegt. Erdmann geht aus von der geringen Dichte und der Molekulargröße As_4 des gelben Arsens einerseits, der metallischen Natur des sehr viel dichteren gewöhnlichen hexagonalen Arsens andererseits, deren Wesen er in der Einatomigkeit der Moleküle sieht, und der Übergang der gelben Form in die metallische besteht nach ihm in einem durch das Licht ausgelösten Zerfall des „sperrigen“ mehratomigen Moleküls in die einatomigen Moleküle des Metalls. Der Zerfall erfolgt stufenweise und das braune und graue Arsen stellen diese Stufen dar.

Für das Molekül As_4 nimmt Erdmann eine ringförmige Konstitution mit dreiwertigem Arsen an, und die Umwandlung bis zum metallischen Arsen vollzieht sich dann in folgender Weise:

Läßt man selbst gänzlich dies Spiel mit Formeln außer Betracht, so ist zu dieser „Theorie“ zunächst folgendes zu bemerken.

¹⁾ Diese Annalen 361, 1 (1908).

Es ist in der Tat eine Eigentümlichkeit metallischer Elemente, daß ihre Moleküle im Gaszustand oder in metallischer Lösung aus einzelnen Atomen bestehen; es existiert aber keine, sonstige Erscheinungen zusammenfassende Theorie des metallischen Zustandes, die die Einatomigkeit der Moleküle in dem Sinne zur Voraussetzung hätte, daß man die Moleküle eines galvanisch leitenden Stoffes ohne weiteres als einatomig ansehen müßte. Die Elektronentheorie der metallischen Leitfähigkeit ist jedenfalls auch mit der Existenz mehratomiger Moleküle vereinbar.

Hiervon abgesehen aber sind gewichtige Bedenken geltend zu machen.

Die Auffassung Erdmanns stellt den Übergang von gelbem in metallisches Arsen dem Zerfall des Ozons an die Seite und in Gegensatz zu der für den Vergleich naheliegenden Umwandlung des weißen Phosphors, die man als Polymerisation, etwa nach $2P_4 \rightarrow P_8$, anzusehen geneigt ist. Dann aber bedeutet notwendig der Übergang der einatomigen Moleküle des Metalls in die vieratomigen des Dampfes, die im gelben Arsen enthalten sind, einen unter *Wärmebindung* verlaufenden Vorgang. Versuche von V. Meyer und Biltz¹⁾ lehren jedoch, daß sich im Arsendampf das Gleichgewicht mit *steigender* Temperatur im Sinne einer Dissoziation verschiebt; *es ist also gerade die Spaltung der endotherme Prozeß*, genau so wie bei den Molekülen des Schwefels und des Jods. Mit dieser Überlegung hört die Erdmannsche Vorstellung auf, plausibel zu sein.

Insoweit aber kann Erdmann zugestimmt werden, daß der außerordentlich große Dichteunterschied zwischen den extremen Formen mehr als auf bloß physikalische Isomerie auf Polymerie hindeutet; diese aber dürfte eher in der Weise bestehen, daß der dichteren Form das größere Molekül entspricht.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 22, 726 (1889); Zeitschr. phys. Chem. 4, 249 (1889).

Die Verschiedenheit zwischen den beiden Formen läßt sich aber noch von einem ganz anderen Standpunkt aus betrachten.

Das gelbe Arsen stellt gegenüber dem metallischen *die Verteilung der gleichen Stoffmenge auf einen sehr viel größeren Raum* dar. Die spezifischen Volumina betragen 0,5 und 0,175, die Volumdifferenz 0,325 ccm pro Gramm Arsen, der Übergang der gelben in die metallische Form ist also in erster Linie ein Verdichtungsprozeß und tritt als solcher in Analogie zur Abscheidung eines festen Stoffes aus einer festen Verbindung, wie sie z. B. kürzlich von Kohlschütter und Eydmann¹⁾ für die Bildung von Silber aus Silberoxyd diskutiert worden ist.

Eine Vergleichung des Molekularvolumens des Silberoxyds mit dem Volumen der darin enthaltenen Silberatome lehrt, daß der Übergang des Silbers aus dem Zustand, den es im Oxyd hat, in das Metall eine beträchtliche Kondensation darstellt.

Ein derartiger Vorgang aber bietet, wie an einer ganzen Reihe von Erscheinungen im allgemeinen, bei der Bildung von Silber aus Silberoxyd im besonderen gezeigt wurde, eine der hauptsächlichsten Gelegenheiten zur Entstehung von Bildungsformen, indem die sich verdichtende Materie durch die Umstände in einen bestimmten Verteilungszustand gebracht wird.

Der Übergang des Arsens aus der gelben Form in die metallische ist in dieser Betrachtungsweise durchaus nichts anderes als der des Silbers aus dem Oxyd in das freie Metall, und es kann erwartet werden, daß auf diesem Wege ebenfalls unterschiedliche Bildungsformen auftreten.

Unter diesem Gesichtspunkt wurde die Umwandlung des gelben in das metallische Arsen verfolgt. Die Aufmerksamkeit war dabei hauptsächlich auf die als Zwischenstufen erscheinenden Formen, das graue und braune

¹⁾ Diese Annalen 398, 1 (1913).

Arsen, gerichtet, doch mußten bei der Untersuchung natürlich auch die beiden anderen Formen berücksichtigt werden, schon weil sie teilweise als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der ersteren benutzt wurden.

2. Das graue Arsen.

Darstellung und Bildung aus gelbem Arsen.

Graues Arsen wird erhalten durch Belichten des aus einer Schwefelkohlenstofflösung ausgeschiedenen gelben oder durch Sublimation von metallischem Arsen, indem der Arsendampf sich zunächst zu gelbem Arsen kondensiert, das sich bei höherer Temperatur oder im Licht rasch in graues umwandelt.

Wie oben erwähnt, wurde die schon von Bettendorf beobachtete gelbe Form zuerst von Linck aus dem Schwefelkohlenstoffauszug des in einem gekühlten Rohre abgesetzten gelben Sublimates von der raschen Arsendestillation in Krystallen isoliert. Erdmann und v. Unruh¹⁾ verbesserten diese Darstellungsweise, indem sie Arsendampf direkt in Schwefelkohlenstoff leiteten. Stock und Siebert²⁾ kühlten Arsendampf auf die Temperatur der flüssigen Luft ab und erhielten das gelbe Arsen so direkt in festen Krusten; auch dadurch, daß sie in gekühltem Schwefelkohlenstoff zwischen einer Kohleanode und einer Arsen-Antimonkathode einen Lichtbogen übergehen ließen, erhielten sie eine Lösung von gelbem Arsen.

Wir gingen zur Gewinnung von gelbem Arsen auch von der Schwefelkohlenstofflösung aus, die im wesentlichen nach dem Erdmannschen Verfahren in einer für unsere Zwecke bequemerem einfachen Ausführungsform hergestellt wurde.

Als Aufnahmegefäß diente ein oben mit einem seitlichen Ableitungsrohre versehener 6 cm weiter, 20 cm

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 4572 (1904); 38, 966 (1905).

hoher zylindrischer Glaskolben, welcher in ein mit fester Kohlensäure gefülltes Dewargefäß bis zu dem seitlichen Ansätze eintauchte. Um Einwirkung des Lichtes auf die Arsenlösung zu vermeiden, wurde das Dewargefäß mit Watte und schwarzem Papier bedeckt. Das Aufnahmegefäß wurde bis über die Hälfte mit Schwefelkohlenstoff gefüllt, der über Quecksilber destilliert war, ein rechtwinklig gebogenes, nicht zu enges Verbrennungsrohr bis fast auf den Grund getaucht und an dem oberen Ende mit Watte verschlossen; das seitliche Ableitungsrohr mündete in den Abzug. Der wagrechte Teil des Verbrennungsrohrs wurde mit metallischem Arsen beschickt, das vorher durch Erhitzen im Kohlensäurestrom von stets anhaftendem Oxyd gereinigt war. Nachdem die Luft durch Kohlensäure vertrieben war, wurde das Arsen mit einem Reihenbrenner erhitzt, und die Arsendämpfe durch einen ziemlich kräftigen Gasstrom in den Schwefelkohlenstoff getrieben. Um das Dewargefäß gegen Hitze zu schützen, war eine dicke Asbestplatte zwischen Aufnahmegefäß und Brenner geschaltet.

Die Löslichkeit des gelben Arsens in dem stark abgekühlten Schwefelkohlenstoff ist nur gering, und so scheidet sich nach Erreichung des Sättigungspunktes das meiste Arsen am Boden in gelben Krystallen ab, die infolge des Licht- und Luftabschlusses bei dieser niederen Temperatur haltbar, jedoch mit grauem Arsen, dessen Bildung bei der Darstellung nicht ganz zu vermeiden ist, vermischt sind. Nach Beendigung der Sublimation wurde daher die Arsenlösung erst in der Dunkelkammer bei rotem Licht durch Wasser auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei man eine 1,3—1,5 prozentige Lösung von gelbem Arsen erhielt, die abfiltriert werden konnte und, vor Licht und Verdunsten geschützt, haltbar war. Durch Ausziehen des Rückstandes mit Schwefelkohlenstoff konnten noch weitere Mengen Lösung von dieser Konzentration erhalten werden.

Die Löslichkeit des gelben Arsens in Schwefelkohlenstoff beträgt also bei 18—20° 1,3—1,5 Proz. Eine durch Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hergestellte konzentriertere Lösung muß als übersättigt (oder kolloidal?) betrachtet werden, denn eine im Dunkeln über festem gelben Arsen abgeschlossene Schwefelkohlenstofflösung nahm bei dieser Temperatur keinen höheren Gehalt als angegeben an, während die eingeeengten Lösungen, wie auch Erdmann und Reppert¹⁾ beobachteten, schon nach wenigen Stunden am Licht schwarze Arsenfitter abschieden, und sich auf einen Gehalt von 1,3—1,5 Proz. einstellten.

Aus diesen Lösungen kann das Arsen durch Abkühlung im Kohlensäure-Äthergemisch, durch Fällung mit Alkohol oder Krystallisation im Dunklen in schwefelähnlichen Krystallen abgeschieden werden, die aber unzweifelhaft dem regulären System angehören; bei langsamer Krystallisation entstehen ideal schön ausgebildete Rhombendodekaeder.

Die Dichte des gelben Arsens wurde in der Weise nach der Schwebemethode bestimmt, daß das aus der Schwefelkohlenstofflösung mit Alkohol gefällte Pulver durch Zugabe von Acetylentetrabromid zum Schweben gebracht wurde. Wir fanden 1,97 bei 20°, während Erdmann und Reppert 2,03 als Mittel von sechs Bestimmungen bei 18° angeben.

Es besitzt also tatsächlich das überraschend große Volumen, das ihm zugeschrieben wurde, uns aber aus mehreren Gründen anfangs zweifelhaft erschien.

Auch folgender Versuch ergab, daß sein spezifisches Gewicht unter 2,1 liegt. Als gelbes Arsen durch kurzes Belichten sich oberflächlich umgewandelt hatte, konnten wir es durch Beschweren der Flüssigkeit mit Acetylentetrabromid auf 2,1 zum Auftrieb bringen, bei weiterem Belichten sank es jedoch sofort wieder.

¹⁾ Diese *Annalen* **361**, 12 (1908).

Ohne den Umweg über die Schwefelkohlenstofflösung kann gelbes Arsen in Gestalt eines Staubes erhalten werden, wenn Arsen bei Lichtausschluß rasch sublimiert wird.

Erhitzt man gereinigtes metallisches Arsen im Vakuum oder im CO_2 -Strom, so setzt es sich, wie lange bekannt, gleich hinter der erhitzten Stelle wieder in Krystallen ab. Dicht dahinter bildet sich eine zusammenhängende, spiegelnde Schicht von grauem Arsen, während in der Röhre gelber Staub umhergewirbelt und mitgerissen wird, der in einer gekühlten Vorlage gesammelt werden kann.

Das auf die eine oder andere Art dargestellte gelbe Arsen nun geht im Licht außerordentlich schnell in das graue über, und ganz besonders leicht tritt die Umwandlung bei dem durch Kondensation von Dampf erhaltenen Staub ein. Es ist aber zu betonen, *daß graues Arsen sich immer aus zuvor abgeschiedenem gelben bildet*, und niemals zersetzt sich z. B. eine CS_2 -Lösung zu grauem Arsen, wenn nicht die Bedingungen für eine vorausgehende Ausscheidung des gelben gegeben werden. Sie erfolgt um so schneller, je feiner zerteilt das gelbe Arsen ist, eine je größere Oberfläche es also der Einwirkung des Lichtes bietet. So kommt es, daß, wenn die Sublimation von Arsen am Licht ausgeführt wird, der Staub schon auf seinem Wege zur Vorlage dunkel wird, indem die Farbe über braun nach grau hinübergeht. Unmittelbar nach beendeter Sublimation klebt der Staub noch eigentümlich zusammen und man kann zwischen den Fingern Kügelchen aus ihm kneten. Diese Eigenschaft verliert sich bald, und später läßt sich auch durch starke Pressung keine Pastille aus dem Staub formen; sie ist dadurch bedingt, daß im Innern der Staubkörner das gelbe Arsen, das ein plastischer Körper ist, sich nur langsam umwandelt, da es durch die oberflächliche Schwärzung der beschleunigenden Wirkung des Lichtes entzogen ist. Tatsächlich läßt sich aus dem knetbaren

Staub mit Schwefelkohlenstoff etwas gelbes Arsen ausziehen.

Der Staub ist um so feiner, bei je höherem Druck die Sublimation vorgenommen wurde; bei gleichem Druck nimmt die auflockernde Wirkung des Gases mit abnehmender Schwere ab, so daß in Wasserstoff viel größere Körner erhalten werden, als in Kohlendioxyd. Es ist dies eine allgemeine Erscheinung, die gerade auch für Arsen bereits früher ausführlich von Kohlschütter und Ehlers¹⁾ nachgewiesen wurde.

In Zusammenhang damit steht, daß das gelbe Arsen im Vakuum länger als solches beobachtet werden kann, da die Umwandlung um so schneller erfolgt, je kleiner die Teilchen sind.

In der pulverigen Form bildet sich jedoch das graue Arsen nur aus dem im Gasraum sich kondensierenden gelben Staub. An den Wandungen scheidet es sich in Gestalt zusammenhängender spiegelnder Beschläge ab, die je nach den Bedingungen, der Temperatur der Kondensationsstelle, Konzentration und Natur des anwesenden Gases, Geschwindigkeit der Verdampfung, schwarz bis grau erscheinen.

Dichte.

Der graue Staub, das Umwandlungsprodukt des krystallisierten gelben Arsens aus der Schwefelkohlenstofflösung, das graue oder schwarze Spiegelarsen sind, wie aus der bereits von früheren Beobachtern übereinstimmend gefundenen Dichte aller dieser Abscheidungsformen hervorgeht, sämtlich identisch.

Schwarzes Spiegelarsen: 4,69 (17°) Hittorf
 4,710—4,716 Bettendorf
 4,70—4,71 (17—18°) Petersen

Graues Pulver:

Durch Sublimation	{	4,710 (14°) Bettendorf
		4,720 (17°) Hittorf
Aus kryst. gelbem		4,64 (20°) Erdmann u. Reppert.

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochem. 18, 373 (1912).

Wir fanden 4,69 für graues Arsen aus der Schwefelkohlenstofflösung, 4,707 für sublimiertes bei 18°.

Ebenso übereinstimmend mit früheren Angaben konnten wir feststellen, daß das graue Arsen die Elektrizität nicht oder nur äußerst schlecht leitet. Auf Versuche, die sich hierauf beziehen, kommen wir in anderem Zusammenhang unten zurück.

Zustand.

Eine der wichtigsten und meist erörterten Fragen, die das graue Arsen betreffen, ist die, ob es krystallisiert ist oder nicht, und welchem Krystallsystem es etwa angehört.

Hittorf spricht von ihm als dem „amorphen Zustand“, auch Bettendorf sagt: „Das Pulver ist vollständig amorph und zeigt sich unter dem Mikroskop als aus kleinen, perlschnurartig aneinandergereihten Kügelchen bestehend, ganz wie frisch bereitete Schwefelblumen.“

Retgers¹⁾ sah unter dem Mikroskop an den dünnsten Stellen eines Spiegels, wo der Anflug sehr schwach wurde, „äußerst kleine, isolierte Pünktchen, die vollständig undurchsichtig sind und im auffallenden Licht deutlich schimmern“. Er hielt die isolierten Pünktchen für Krystallindividuen, obwohl sie so winzig klein waren, daß selbst bei stärkster Vergrößerung keine deutlichen Formen oder Umrisse sichtbar waren, und er sich vergeblich bemühte, größere Individuen zu züchten. Es gelang ihm aber, „unter den Pünktchen einige sehr seltene, undeutlich dreieckige Formen zu beobachten, so daß die Deutung als reguläre Oktaeder vorläufig mit aller Reserve stattfinden darf“.

Es ist sicher, daß hier die Beobachtung durch einen Seitenblick auf den Phosphor beeinflusst ist, zu dessen regulärer Form Retgers das Analogon im grauen Arsen vermutet, da das hexagonale metallische Arsen dem

¹⁾ Zeitschr. anorgan. Chem. 4, 423 (1893).

roten Phosphor entspreche, und er die Existenz des gelben Arsens leugnet.

Nach Isolierung des wirklich regulären gelben Arsens schloß Linck aus Analogiegründen, daß das graue Arsen entsprechend dem roten Phosphor optisch zweiachsig und wahrscheinlich monoklin sei.

An Präparaten von Erdmann stellte Steinmetz¹⁾ Krystallformen fest, die „kaum etwas anderes sein können als Rhomboeder“; Erdmann und Reppert selbst beobachteten dendritische Formen mit Winkeln zwischen 31,5 und 34°.

Die verschiedenartigen Befunde erklären sich aus der großen Schwierigkeit, Krystallzustand und -system lediglich durch Beobachtung geometrischer Formen ohne Zuhilfenahme optischer Eigenschaften nachzuweisen. Wir haben der Frage schon bei Versuchen, die mit anderen Zielpunkten angestellt wurden, unsere Aufmerksamkeit gewidmet und können auf einschlägiges Beobachtungsmaterial in einer frühern Mitteilung verweisen [vgl. besonders S. 376 in Zeitschr. für Elektrochem. 18 (1912), sowie die zugehörigen Figuren 275, 276, 280], haben aber auch zur besonderen Prüfung auf krystallische Beschaffenheit des grauen Arsens viele Versuche ausgeführt.

Hierzu wurde Arsen in einer einseitig geschlossenen Röhre in verschiedenen Gasen bei verschiedenen Drucken verdampft und an die Stelle, an der sich der Arsendampf kondensierte, ein Objektträger in die Röhre geschoben. Dabei zeigten sich entweder gleichmäßig verteilte, kleine runde Kügelchen, die beim Drehen des Objekttisches nirgends eine Krystallfläche erkennen ließen, obwohl mit den stärksten Trockensystemen und dem Vertikalilluminator gearbeitet wurde, oder bei niedrigen Drucken oder leichten Gasen mehr oder weniger deutlich ausgebildete Rhombendodekaeder, die jedoch stets abgerundete Kanten hatten und nach innen eingefallene Flächen zeigten (vgl.

¹⁾ bei Erdmann und Reppert, diese Annalen 361, 19 (1908).

Taf. Fig. 1 und 2). Es geht daraus hervor, daß sie nur als Paramorphosen des gelben regulären Arsens anzusehen sind. Eine sonstige Andeutung von Krystallflächen oder Bevorzugung irgend einer krystallographischen Achse konnte in keinem Falle beobachtet werden, und das graue Arsen ist nach unserer Überzeugung für das Mikroskop amorph.

Auch die Beobachtungen, die sich bei der Umwandlung des gelben Arsens aus der Schwefelkohlenstofflösung machen lassen, sprechen ganz für diese Auffassung.

Läßt man einen Tropfen der Lösung auf dem Objektträger unter dem Mikroskop verdunsten, so sieht man wie sich zuerst kleine Krystalle von gelbem Arsen ausscheiden, die in dem Tropfen hin- und herschwimmen und als Krystallisationszentren dienen, indem entweder andere, kleinere Krystalle sich an sie anlagern (wobei irgend eine Fläche zur Zwillingsfläche gemacht wird) oder sie selbst auf Kosten von Amikronen oder Submikronen wachsen. Während dieses Ausscheidungsprozesses erfolgt sofort auch die Umwandlung, vor allem, wenn das starke Licht des Abbeschen Beleuchtungsapparates einwirkt. Der ganze Vorgang bietet ein schönes, sehr instruktives Schauspiel, und man ist hernach nicht einen Augenblick mehr im Zweifel, daß man es in den grauen krystallinen Gebilden lediglich mit Paramorphosen nach dem gelben Arsen zu tun hat. Fig. 3 zeigt „krystallisiertes“ graues Arsen, das unter unseren Augen auf dem Objektisch entstanden ist, und schon als gelbes Arsen die gleichen Formen hatte.

Wenn man die Schwefelkohlenstofflösung zunächst im Dunkeln langsam verdunsten ließ, erhielt man gut ausgebildete Rhombendodekaeder von derselben Art, wie sie bei der Sublimation entstehen, mit abgerundeten Kanten und trichterförmigen Vertiefungen in den Rhombenflächen.

Wie hat man nun das graue Arsen aufzufassen und in welcher Beziehung steht es zu den beiden gut charakterisierten Formen, dem gelben und metallischen?

Bei der Beurteilung dieser Frage hat man sich zunächst gegenwärtig zu halten, daß es mit Energieabfall durch monotrope Umwandlung aus dem gelben entsteht, in dieses aber auch über den Dampfzustand nicht direkt zurückverwandelt werden kann, da es zuvor in die hexagonale metallische Form übergeht. Für das Verhältnis zu dieser aber kommt weiter in Betracht die noch beträchtliche Dichtedifferenz (5,7—4,7) und fehlende Leitfähigkeit einerseits, das Fehlen jeden krystallographischen Merkmals und eines Umwandlungspunktes auch zwischen diesen Formen anderseits.

Von Engel¹⁾ wird angegeben, daß das graue Arsen bei 360° in das metallische übergeht; Erdmann und Reppert stellten das Auftreten von Leitfähigkeit bei 303° fest; wir selbst fanden bei einem unten noch zu erwähnenden Versuch, daß schon bei etwa 260° die Umwandlung eine meßbare Geschwindigkeit hat, und sind überzeugt, daß sie noch bei viel tieferen Temperaturen in übersehbaren Zeiträumen eintritt.

Dieser Umstand verhindert auch die Charakterisierung der beiden Formen durch Vergleichung ihrer Dampftensionen, die wir im Differentialtensimeter zu messen versuchten: der Dampfdruck nimmt erst bei solchen Temperaturen angemessene Werte an, bei denen ziemlich rasch die hexagonalen Krystalle entstehen; es ist aber kein Zweifel, daß er beim grauen Arsen höher ist als bei den letzteren. Andere Methoden, die zum gleichen Ziel führen könnten, wie die Bestimmung der Löslichkeit oder des Potentials, sind durch die Unlöslichkeit und das Fehlen der Leitfähigkeit ausgeschlossen.

Ansichts aller dieser Tatsachen bestehen für das graue Arsen folgende Möglichkeiten:

1. Es tritt dem gelben und dem metallischen Arsen als eine selbständige Modifikation gegenüber, deren Allotropie in chemischer Isomerie oder Polymorphie begründet ist.

¹⁾ Compt. rend. **96**, 497, 1314 (1882.)

2. Es stellt die isotrope Phase zum hexagonalen Arsen dar, entspricht also etwa dem Schmelzfluß dieser Form.

3. Es entspricht nur einem besondern Zerteilungszustand des metallischen Arsens, mit dem es chemisch und physikalisch identisch ist, und dessen Material es bildet.

Um die selbständige Modifikation sicher zu stellen, reichen die Versuchsdaten nicht aus, da sich das graue Arsen weder krystallographisch noch nach einer energetischen Methode hat charakterisieren lassen. Im Gegenteil spricht die auffällig geringe Wärmetönung, die Petersen für den Übergang von grauem in metallisches durch Bestimmung von Reaktionswärmen ermittelte, eher gegen Allotropie; die Differenz von 10,0 K ist im Verhältnis zu den gemessenen Wärmemengen zu klein, um mit Genauigkeit bestimmt zu werden.

Gegen die Auffassung, daß die graue Form die isotrope Phase der metallischen sei, spricht der Unterschied im spezifischen Gewicht, der weit das sonst übliche übertrifft, sowie die bei der grauen Form fehlende Leitfähigkeit, wenn auch bei Krystallisationen, die unter Volumenverkleinerung eintreten, der Widerstand gelegentlich erheblich abnimmt.¹⁾

Zugunsten der aufs erste vielleicht als eine etwas gewagte Abweichung von der bisherigen Anschauung erscheinenden Annahme, daß es sich in der grauen Form nur um eine feinere Zerteilung der metallischen handelt, lassen sich dagegen eine ganze Reihe von Argumenten geltend machen.

Schon bei rein äußerlicher Betrachtung weist die Beziehung zur Lichtabsorption und -reflexion in diese Richtung und erinnert an die Erscheinungen beim Silber bei dem ganz ähnliche Abstufungen zwischen feinst zerteiltem schwarzen und glänzend krystallinischem Metall

¹⁾ Vgl. Tammann, Schmelzen und Krystallisieren (Leipzig 1903) S. 25.

beobachtet werden und mit dem es auch die Fähigkeit zur Bildung spiegelnder zusammenhängender Ablagerungen gemeinsam hat.

Die letztere aber hat nach allen Erfahrungen, die bei der Abscheidung der verschiedensten Metalle, sei es aus Lösung durch chemische oder elektrolytische Reduktion, sei es aus dem Gaszustand durch Reduktion oder Dampfverdichtung gemacht worden sind, zur Voraussetzung, daß das Material bis zu und noch während seiner Ablagerung in einem Zustand feinsten, sogar ultramikroskopischer Zerteilung erhalten wird.

In früheren Abhandlungen ist speziell für das Silber gezeigt worden, auf welcher verschiedenen Art das bewerkstelligt werden kann.

Bildung und Verhalten der Arsenspiegel unterscheiden sich von den auf irgend eine Weise erhaltenen zusammenhängenden Silberhäuten nur, soweit es in den physikalischen Eigenschaften der festen Körper begründet ist.

Die aus feinen Teilchen bestehenden Silberspiegel zeigen infolge der zahllosen Übergangswiderstände wesentlich geringere elektrische Leitfähigkeit als der Silbermenge entspricht, aber die Leitfähigkeit nimmt zunächst bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei höherer rasch zu, später wieder ab, da bei der außerordentlichen Sinterungsfähigkeit des Silbers, die mit seiner Weichheit und Dehnbarkeit zusammenhängt, die kleinen Einzelteilchen zu größeren zusammenfließen und so erst eine Verdichtung der Ablagerungen, später ein Zerreißen der Häute eintritt.

Arsen dagegen ist ein sehr sprödes und wenig sinterungsfähiges Metall und sein elektrischer Leitungswiderstand zudem 23 mal größer als der des Silbers, so daß ein Verfließen der Teilchen schon bei der ersten Ablagerung in viel geringerem Maße stattfindet, und es erklärlich ist, wenn das fein zerteilte Material ein fast vollkommener Nichtleiter ist. Ist doch früher schon von

Kohlschütter¹⁾ gezeigt worden, daß auch das aus festem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff abgeschiedene Silber zunächst den Strom nicht leitet.

Während eine dünne Silberhaut aber beim Erhitzen durch Sinterung löcherig wird, kann man beobachten, wie ein Arsenspiegel beim Erhitzen dadurch zerstört wird, daß die rhomboedrischen Krystalle aus den kleinen schwarzen Pünktchen hervorstechen, da der Dampfdruck des Arsens schon bei tiefen Temperaturen viel größer ist als der des Silbers, und nach einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit ist wieder der Dampfdruck feinerer Teilchen höher, als der größerer. *Die Umwandlung des grauen Arsens in das metallische ist also eine Umkrystallisation*, und entspricht genau einem Vorgang, der für das Selen in Fig. 283 auf der Arbeit von Kohlschütter und Ehlers²⁾ beigelegten Tafel wiedergegeben ist.

Ein Bedenken gegen die Auffassung des grauen Arsens als einer feineren Zerteilung des metallischen kann höchstens aus der ziemlich übereinstimmend und gegenüber der letzteren beträchtlich geringer gefundenen *Dichte* des grauen Arsens hergeleitet werden.

Beim Silber und in anderen Fällen hat sich ergeben, daß die Dichte des feinzerteilten Metalls nicht wesentlich von der des kompakten verschieden ist und kleine Abweichungen wahrscheinlich nur dem Umstand zuzuschreiben sind, daß innere Hohlräume der Körner und Teilchen unzugänglich für die Pyknometerflüssigkeit sind.

Wir sind jedoch in der Lage, demnächst Versuchsergebnisse mitzuteilen, aus denen hervorgeht, daß bei gewissen reinen Oxyden bestimmter Darstellungsweise die Dichte übereinstimmend sehr viel niedriger als dem richtigen Wert entspricht, gefunden wird, und glauben daher nicht, daß dem einzigen Argument, das überhaupt

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 55 (1908).

²⁾ a. a. O.

für das graue Arsen als eine selbständige Modifikation geltend gemacht werden kann, eine Beweiskraft zukommt.

Nach unserer Meinung ist das, was als Dichte des grauen Arsens gefunden wird, nicht die Konstante einer bestimmten Modifikation, wie man sie sonst versteht, sondern nur *das Charakteristikum eines Verteilungszustandes, der dem Stoff durch seine Bildungsreaktion aufgezwungen wird*. Er wird übereinstimmend gefunden, weil die Art der Reaktion und die Natur des entstehenden Stoffes ermöglichen, den Zustand so zu erhalten, wie er durch den Vorgang erzeugt wird, und sein Wesen liegt darin, *daß ein bestimmter Bruchteil des ganzen Körpers durch von außen nicht zugängliche Zwischenräume in der festen Materie gebildet wird*.

Hierin liegt das Interesse, das der vorliegende Fall für die Lehre von den Zerteilungszuständen der Materie bietet.

Die Umwandlung des gelben Arsens spielt sich, wie immer man den Vorgang ansehen mag, in oder zwischen Molekülen eines einfachen festen Körpers ohne Eingriff eines anderen Stoffes ab. Es ist ganz unwahrscheinlich, daß die Moleküle oder Teilchen des neu entstehenden Stoffes sofort die stabilste Lage, wie sie in den Rhomboedern besteht, annehmen, wohl aber ist es verständlich, daß die Teilchen in eine bestimmte Lage kommen, die außer von ihrer ursprünglichen Verteilung vielleicht nur noch von ihrer Form und Größe vorgezeichnet wird.

Von ähnlichen Fällen, die bei der Bildung von Silber aus festen Silberverbindungen betrachtet wurden, unterscheidet sich der vorliegende dadurch, daß sich kein fremder Stoff zwischen dem sich kondensierenden Metall befindet und auch das Metall selbst nicht schon während der Verdichtung einem Temperatureinfluß von außen, wie er beim Silber zu einer starken Sinterung führt, unterliegt.

Ganz abgesehen aber von diesen Erwägungen hat die hier vertretene Auffassung des grauen Arsens darin

ihre Berechtigung, daß sie auch dem sogenannten braunen Arsen seinen richtigen Platz unter den anderen Formen zuweist und dessen Entstehungsweise und Besonderheiten bis in alle Einzelheiten verständlich macht.

3. Das braune Arsen.

Bei der Einwirkung von Wasser auf ein Gemisch von Phosphortrichlorid mit Arsentrichlorid erhielt zuerst Geuther¹⁾ ein braunes Reaktionsprodukt von der Dichte 3,7 (bei 15°) und einem Arsengehalt von 99,4 Proz., das er als eine selbständige Modifikation dem grauen Arsen gegenüber stellte und für identisch mit dem von Engel²⁾ auf verschiedene Weise durch Reduktion von Arsenik dargestellten, samtbraunen oder schwarzen amorphen Arsen erklärte, obwohl Engel für dieses stets eine Dichte von 4,6—4,7 gefunden hatte. Engel bestätigte in zwölf neuen Bestimmungen den Wert des spezifischen Gewichtes dieses Arsens zu 4,595 (bei 0°), gleichgültig ob es mit Zinnchlorür, phosphoriger Säure, metallischem Kupfer oder durch Elektrolyse dargestellt wurde, und hielt es für identisch mit dem grauen Arsen. — In dem rotbraunen Niederschlag, der nach Brunck³⁾ durch hydroschweflige Säure aus einer Lösung von arseniger Säure erhalten wird, fanden Erdmann und Reppert bei einem Gehalt von 0,6—0,8 Proz. Schwefel 98,98 bis 99,07 Proz. Arsen, während die Dichte 4,03—4,13 betrug. Sie schrieben dem Gehalt an Sauerstoff und Schwefel seltsamerweise eine *Erhöhung* der Dichte zu, und stellten das nach ihrer Meinung reine braune Arsen mit einem Gehalt von 99,08 Proz. und einer Dichte von 3,067—3,64 bei 20° durch Einleiten von Sauerstoff in die Schwefelkohlenstofflösung des gelben Arsens dar, so daß sie keine Veranlassung sahen, „von dem bereits von Geuther festgestellten Werte 3,70 bei 15° abzugehen“.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ a. a. O.

³⁾ Diese Annalen 336, 286 (1904).

Auch durch „katalytische Einwirkung“ von Arsenbromid oder Acetylentetrabromid auf gelbes Arsen erhielten sie nicht graues, sondern ein braunes Arsen, das mit dem nach der vorhergenannten Methode gewonnenen identisch war.

Wir wissen nicht, von welchem Gedanken Erdmann und Reppert geleitet wurden, als sie darauf ausgingen die Umwandlung eines leicht als unmittelbar oxydabel erkennbaren Körpers in seine andere Form durch Einwirkung von Sauerstoff zu erreichen, es wird aber aus dem folgenden hervorgehen, daß sie sich in Irrtümern bewegt haben und ihre Zahlenangaben über das braune Arsen wertlos sind.

Darstellungsmethoden.

Wir haben uns braunes Arsen nach den folgenden sieben Methoden beschafft:

1. Nach der Vorschrift von Geuther wurde durch allmähliche Zugabe von Wasser zu einer Mischung von 3 Mol. Phosphortrichlorid und 2 Mol. Arsenrichlorid ein dunkelbraunes Präparat erhalten, das jedoch auch durch langes Auswaschen nicht chlorfrei wurde. Ein helleres und auch reineres Produkt entstand, wenn Phosphortrichlorid unter guter Kühlung tropfenweise zu einer salzsauren Lösung von Arsenik gegeben wurde. Das sehr fein verteilte braune Pulver ließ sich durch häufiges Dekantieren fast vollkommen chlorfrei machen, enthielt aber stets noch Spuren von Phosphorverbindungen. Es wurde nach beendigtem Dekantieren in einer Kohlensäureatmosphäre abgesaugt, noch feucht in den Exsiccator über Schwefelsäure gebracht und unter vermindertem Kohlensäuredruck getrocknet.

Aus der Flüssigkeit, die von der ersten Abscheidung in der Kälte hinterblieb, wurden noch weitere Mengen Arsens durch Erhitzen gewonnen. Dieses hatte eine dunklere Farbe, wie sie das in der Kälte dargestellte durch Kochen mit Wasser auch annimmt.

Gab man bei der Darstellung zuviel Phosphortrichlorid auf einmal hinzu, so ballte sich das Arsen zusammen, und diese Klumpen konnten nie auch nur einigermaßen chlorfrei erhalten werden.

2. Läßt man auf wäßrige Arseniklösung *unterphosphorige Säure* einwirken, so erfolgt in der Kälte keine Reduktion. Beim Erwärmen oder besser beim Zusatz starker Salzsäure scheidet sich schwarzbraunes Arsen ab.

Derart dargestelltes Arsen wurde durch dekantieren-des Auswaschen so gut wie chlorfrei erhalten, enthielt jedoch ebenfalls stets noch Spuren von Arsenik und Phosphor.

3. Durch Einwirkung einer salzsauren *Zinnchlorür*-lösung auf salzsaure Arseniklösung erhielten wir ein schwarzbraunes Produkt, welches jedoch soviel nicht auswaschbare Zinnverbindungen enthielt, daß uns seine weitere Untersuchung zwecklos erschien.

4. Durch Einwirkung von *Wasser auf Arsenbijodid* entsteht nach der Gleichung

elementares Arsen neben Trijodid, das eventuell weiter hydrolysiert wird.

Wir stellten uns das Bijodid nach der Vorschrift von Bamberger und Philipp¹⁾ her, indem wir zwei Gewichtsteile Jod mit einem Gewichtsteil metallischen Arsens im Einschmelzrohr mehrere Stunden auf 230° erhitzen und die Röhre dann in senkrechter Stellung noch einige Zeit bei 150° beließen, damit unverändertes Arsen sich absetzen konnte.

Um sicher zu sein, daß die als dunkelrote, strahlig-kristalline Masse erhaltene Verbindung²⁾ kein metalli-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2644 (1881).

²⁾ Da wir in der Literatur keine Angabe über seinen Schmelzpunkt fanden und sich dieser wegen der leichten Oxydierbarkeit auch nicht leicht in Schmelzröhrchen bestimmen ließ, haben wir ihn durch Aufnahme der Erstarrungskurve bestimmt und ziemlich scharf bei 120° gefunden.

sches Arsen mehr enthielt, wurde sie in heißem Alkohol oder Aceton am Rückflußkühler unter Einleiten von Kohlensäure gelöst, und die Lösung von eventuell ungelösten Bestandteilen ebenfalls in einer Kohlensäureatmosphäre getrennt.

Die portweinfarbige Flüssigkeit ging bei Zusatz von Wasser zunächst in eine kolloide Lösung über, deren Teilchen im Kardioidultramikroskop anfangs lebhafte Brownsche Bewegung zeigten, was übrigens auch bei der Ausscheidung von Arsen durch die verschiedenen Reduktionsmittel immer zuerst der Fall ist. Die Bewegung hörte aber bald auf und das Kolloid flockte aus.

Das so erhaltene, braune, sehr lockere Arsen wurde in üblicher Weise durch Dekantieren soweit als möglich ausgewaschen und enthielt dann nur noch minimale Mengen von Jod.

Versetzte man vor dem Dekantieren das Produkt mit Kalilauge (um etwa beigemengtes Arsentrioxyd zu entfernen), so stiegen von den Arseneteilchen winzige Gasblasen auf und es entstand ein mehr schwarzbraunes Produkt. Diese Bläschen rühren von unten noch näher zu besprechenden Gaseinschlüssen in den Reduktionsprodukten her, deren Entweichen das braune Arsen dunkler macht.

Ließ man auf Krystalle von Arsenbijodid Wasser oder Kalilauge einwirken, so blieb meist das Skelett des Krystalls mit unscharfen Kanten zurück. Besonders hübsch erscheint der Prozeß unter dem Mikroskop, wo man kleine Flocken von vollkommen amorphem, braunem Arsen aus dem Krystall herauskriechen sieht.

5. Aus der dem Bijodid analogen Schwefelverbindung AsS , dem *Realgar*, erhält man durch Erwärmen mit *Natronlauge* ebenfalls braunes Arsen, doch wiesen Präparate dieser Herkunft stets einen beträchtlichen, nicht entfernbaren Schwefelgehalt auf.

6. Es wurde versucht, auf *elektrolytischem* Wege Arsen zu gewinnen; doch konnte auf einer Platinelektrode

nur ein ganz dünner, graubrauner Überzug niedergeschlagen werden, der den Strom nicht mehr leitete und daher nicht in untersuchbaren Mengen darstellbar war.

7. Gibt man zu einer wäßrigen Lösung von Arsenik oder Natriumarsenit *Hydrazinhydrat*, so findet bei längerem Stehen im offenen Gefäße eine Abscheidung von schwarzen Arsenflocken statt. Man kann die Abscheidung von Arsen beschleunigen durch Einblasen von Luft unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade; bei Luftabschluß im geschlossenen Gefäße erfolgt jedoch auch beim Erwärmen keine Reduktion und sie bleibt auch aus, wenn man Wasserstoff oder Kohlensäure einleitet. Es kann sich also nicht, wie erst vermutet wurde, um die Entfernung eines reaktionsverzögernden gasförmigen Stoffes handeln. Wir beabsichtigen die Rolle, die der Luftsauerstoff hier spielt, noch aufzuklären.

Zur Darstellung von Arsen nach dieser Reaktion wurden 100 g einer zweiprozentigen Arseniklösung mit 10 g Hydrazinhydratlösung versetzt und mehrere Tage auf dem Wasserbade unter Einleiten von Luft erwärmt. Es wurde so fast 1 g Arsen abgeschieden. Die Reduktion geht ebenfalls über den kolloiden Zustand, der längere Zeit haltbar ist; das Pulver sieht, bei Luftabschluß abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet, fast schwarz aus.

Eigenschaften.

Sämtliches nach einem der beschriebenen Verfahren erhaltene braune oder schwarze Arsen ist unter dem Mikroskop typisch amorph, wie es auch zu erwarten ist, da es sich über den kolloiden Zustand bildet (vgl. Fig. 4).

Wir haben von den nach den verschiedenen Reaktionen so rein als möglich dargestellten Präparaten sehr viele Analysen ausgeführt und Arsengehalte von 98,35 bis 99,34 gefunden, wovon auch noch ein Teil häufig in Gestalt von Arsenverbindungen vorhanden war.

Die Beimengungen sind von verschiedener Art und richten sich natürlich nach der angewendeten Reaktion;

am reinsten ist daher das mit Hydrazinhydrat gewonnene Arsen, da hier in der Reaktionsgleichung nur leicht entfernbare Stoffe auftreten.

Wir sind auf diese Verunreinigungen näher eingegangen, da sie uns für die Beziehungen des braunen Arsens zu den anderen Formen, namentlich dem grauen bzw. metallischen von Wichtigkeit zu sein schienen und in ihnen die Ursache der verschiedenartigen Angaben über die Dichte vermutet wurde.

Es zeigte sich nun, daß alles durch Reduktion dargestellte Arsen geringe Mengen *gasförmig austreibbarer Bestandteile* enthielt.

Auf diese gasförmigen Beimengungen wurden wir zuerst aufmerksam, als wir zur näheren Charakterisierung der ganzen Form den Dampfdruck in einem nach dem Prinzip des Differentialtensimeters von Frowein¹⁾ konstruierten Apparat zu bestimmen versuchten: es stellte sich beim Erwärmen ein Druck ein, der beim Abkühlen nicht zurückging, also nicht der Tension des Arsens entsprechen konnte.

Zur genaueren Untersuchung dieses Gases wurde das Arsen in ein mit Manometer und Töplerpumpe verbundenen Rohr von bekanntem Volumen gebracht, in dem es erhitzt wurde. Aus dem abgelesenen Druck war seine Menge genau bestimmbar; über seine Natur suchten wir uns wenigstens durch eine qualitative Analyse zu informieren. Das Erhitzen wurde bis zur völligen Umwandlung in die metallische Form fortgesetzt. Die Gas-mengen wechselten nach der Darstellungsart, desgleichen die Temperatur, bei der das Gas entwich. Die Entwicklung begann bei 120—150°, die Hauptmenge wurde bei 150—200° frei.

Es wurden gefunden in 1 g Arsen	ccm Gas
dargestellt mit Phosphortrichlorid	1,32—1,65
„ unterphosphoriger Säure	1,69
aus Arsenbijodidlösung	1,12

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 1, 1 (1887).

Das Gas wurde abgepumpt und über Quecksilber aufgefangen. Etwa zwei Drittel wurden von 10 prozentiger Kalilauge absorbiert; die Lösung gab, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt, einen Niederschlag von braunen Flocken. Der Rest war brennbar und bestand hauptsächlich aus Wasserstoff und Arsenwasserstoff; je nach der Darstellung enthielt es auch etwas Phosphor- oder Jodwasserstoff. In der Explosionspipette war er erst nach vorherigem Funken vollständig mit Sauerstoff verknallbar; beim Funken bildete sich zwischen den Elektroden ein schwarzer Faden, der aus Arsen (und eventuell Phosphor) bestand und mit überschüssigem Sauerstoff hellleuchtend verbrannte.

Hiernach ist wahrscheinlich, daß das braune Arsen Arsenwasserstoff, vielleicht eine feste Wasserstoffverbindung, enthielt und daß der Wasserstoff durch dessen Spaltung beim Erhitzen entsteht. Die Gasmenge ist gering, aber es ist klar, daß sie auf die Dichte des Präparates einen wesentlich Einfluß haben muß.

Infolgedessen wurde versucht, das braune Arsen, soweit möglich, von Gas zu befreien, ohne die Umwandlung in das metallische herbeizuführen. Dies gelang in der Tat, indem es vorsichtig auf 200—220° im Vakuum der Quecksilberpumpe erhitzt wurde.

Die Farbe des Arsens wurde dabei zwar in dem Maße, als Gas entwich, etwas dunkler, ging jedoch nie in grau über, und unter dem Mikroskop war nicht die geringste Veränderung wahrnehmbar.

Es mag schon hier erwähnt sein, daß das braune Arsen beim Erhitzen sich nicht, wie Erdmann angibt, zuerst in graues, dann in metallisches umwandelt. Die braunen Pulver blieben braun, bis sie direkt in die metallische Form übergingen, was am Auftreten der Leitfähigkeit beobachtet werden konnte. Wir konnten braunes Arsen im Vakuum oder in CO₂-Atmosphäre lange beträchtlich über 200° erhitzen, ohne daß eine Veränderung eintrat, und können daher die Angabe Erd-

manns, daß ein charakteristischer Umwandlungspunkt, bei dem braunes Arsen in graues übergeht, zwischen 180 und 200° existiert, nicht bestätigen.

Wir haben nun eine Reihe sorgfältiger Dichtebestimmungen an Präparaten von braunem Arsen im Pyknometer mit Xylol als Flüssigkeit *vor* und *nach* Erhitzen auf 200° ausgeführt, deren Resultate in der folgenden Übersicht zusammengestellt sind. Die Bestimmungen wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 16 und 18° ausgeführt und sind in der Zusammenstellung nicht auf eine bestimmte Temperatur reduziert. Die durch die Temperatur bedingten Unterschiede sind belanglos gegenüber den sonstigen Verschiedenheiten, auf die es hier ankommt.

Arsen dargestellt	Ohne Erhitzen	Auf 200° erhitzt
Mit Phosphortrichlorid	4,197	4,421
	4,134	4,434
		4,411
	im Mittel	4,42
Aus Arsenbijodid	4,186	
	4,184	
	im Mittel	4,185
Mit unterphosphoriger Säure	4,179	4,381
	4,178	4,380
	4,224	4,387
	4,224	4,524
	4,206	4,519
	4,201	4,478
		4,481
	im Mittel	4,20
Mit Hydrazinhydrat	4,491	
	4,556	
	4,544	
	4,548	
	im Mittel	4,54
Durch Sublimation (graues)	4,708	
	4,7065	
	im Mittel	4,707

Die Dichte betrug also bei nicht erhitztem braunem oder schwarzem Arsen, ausgenommen bei dem mit Hydrazin dargestellten, 4,13—4,22 und erhöhte sich durch Erhitzen bei denselben Präparaten auf 4,38—4,52, während für das mit Hydrazin gefällte Arsen im Mittel 4,52 gefunden wurde. Das von uns untersuchte graue Arsen hatte eine Dichte von 4,7, während andere Autoren Werte bis herab zu 4,6 gefunden haben.

Es ist kein Zweifel, daß die Dichten des braunen und grauen Arsens sich noch weiter nähern würden, wenn es gelänge, von dem ersteren alle Beimengungen auszuschließen, und *man kann daher auf Grund der Dichte braunes und graues Arsen nicht als zwei verschiedene Formen unterscheiden.*

Daß auch in dem von den gasförmigen Verunreinigungen befreiten Arsen noch fremde Stoffe enthalten sind, ergibt sich beim Erhitzen auf etwas höhere Temperatur.

Man erhält im Vakuum stets ein geringes Sublimat von Arsenik, das durch Auswaschen nicht hat entfernt werden können, aus dem Arsen aus Bijodid destillierte immer ein krystallinisch erstarrender Tropfen von Jodid heraus, obwohl im Waschwasser keine Spur Jod mehr nachweisbar gewesen war.

Allem braunen Arsen ist eigentümlich, daß sich vor dem Arsenik, also flüchtiger als dieser, ein brauner Beschlag absetzt, der im Aussehen den beim Verbrennen von Arsenwasserstoff erhältlichen Arsenflecken gleicht, und sich auch wie diese in siedendem Xylol löst, eine Reaktion, die Retgers als charakteristisch für die von ihm als fester Arsenwasserstoff angesehenen Arsenflecke angibt und die wir bestätigen können.

Wir können jedoch zu der Natur dieser Stoffe noch nicht mit Sicherheit Stellung nehmen, glauben aber, daß es sich im wesentlichen doch nur um elementares Arsen mit irgend einer Beimengung handelt. Jedenfalls erhält man Produkte von ganz gleichem Aussehen und Ver-

halten, wenn man einen Objektträger in eine Arseniklösung, die durch Hydrazin reduziert wird, bringt. Unter dem Mikroskop findet man bei allen diesen Präparaten eine braune, durchsichtige Fläche, die netzförmig von helleren Streifen durchzogen ist, sich bei gekreuzten Nicols als vollkommen isotrop erweist und keine Spur von Krystallisation zeigt.

Ultramikroskopisch kann man in ganz dünnen Beschlägen Teilchen erkennen, die überall ziemlich gleich groß zu sein scheinen und nur verschieden dicht, oft flockenartig zusammengelagert sind.

Zusammengefaßt ergibt sich danach, daß das braune Arsen stets mit der Darstellungsweise wechselnde Mengen und Arten von Beimengungen enthält.

Das Vorhandensein dieser Beimengungen ist nach der ganzen Bildungsweise des braunen Arsens verständlich, da es in wäßriger Lösung über den Zustand kolloider Zerteilung in einer Form entsteht, in der ausgesprochene Adsorptionswirkungen zu erwarten sind.

Wir sind aber der Überzeugung, daß das Auftreten der Fremdstoffe im braunen Arsen nicht nur die *Folge* eines gegebenen Zerteilungszustandes ist, sondern daß der in der braunen Farbe sich äußernde Zerteilungszustand durch die Anwesenheit der Stoffe während der Bildung *bedingt* wird.

Die folgenden Beobachtungen sprechen in diesem Sinne:

Läßt man eine Lösung von gelbem Arsen in Schwefelkohlenstoff auf Filtrierpapier am Licht verdunsten, so entsteht ein Fleck von grauem Arsen. Setzt man jedoch der Lösung etwas Arsen- oder Phosphortrichlorid zu, so wird der Arsenfleck braun, und um so heller braun, je mehr von den Verbindungen zugesetzt wird, während diese allein in CS_2 gelöst überhaupt keinen Fleck zurücklassen. Führt man denselben Versuch auf Glas aus, so läßt sich mikroskopisch feststellen, daß die braunen Flecken einer feineren Zerteilung entsprechen, die Zu-

sätze wirken also geradeso zerteilend auf das sich abscheidende Arsen, wie ein schweres Gas bei der Verdichtung aus dem Dampf, verursachen aber zugleich die braune Färbung.

Daß nicht der Zerteilungsgrad allein das besondere Aussehen des braunen Arsens verursacht, geht daraus hervor, daß man nicht durch Verdünnen der abzdunsten-den Arsen-Schwefelkohlenstofflösung zu braunem Arsen kommt, sondern daß bei dessen Bildung ein Fremdstoff zugegen sein muß.

Der allgemeinen Regel entsprechend wird auch bei der Abscheidung von Arsen aus gelösten Verbindungen zuerst die energiereichste und daher unbeständigste gelbe Form entstehen, sich jedoch so schnell umwandeln, daß sie nicht zur Beobachtung kommt, weil nach den oben mitgeteilten Erfahrungen die Umwandlung um so schneller erfolgt, je feiner zerteilt das gelbe Arsen ist. Wegen der Gegenwart fremder Stoffe aber entsteht statt der grauen auch hier die braune Form.

Worauf sich die Wirkung der Fremdstoffe gründet, können wir nicht mit Bestimmtheit angeben, glauben aber aus den angeführten Beobachtungen den Schluß ziehen zu sollen, daß sie das Arsen schon unmittelbar bei der ersten Verdichtung aus dem molekularen Zustande in einer feineren Zerteilung erhalten. Wie sehr der Verteilungszustand eines Stoffes durch die Gegenwart selbst geringer Mengen fremder Stoffe bei der Bildung beeinflußt werden kann, ist sehr ausführlich mit Rücksicht auf die typische Bedeutung der Erscheinung am Beispiel des Silbers gezeigt worden.¹⁾

Die in die Abscheidungen übergehenden Fremdstoffe können aber das Verhalten dieser selbst mitbestimmen.

Wie oben schon erwähnt wurde, kann am Auftreten metallischer Leitfähigkeit festgestellt werden, wann das graue Arsen in das metallische übergeht, und es war

¹⁾ Vgl. die Zusammenfassung dieser Arbeiten, Koll. Zeitschr. 12, 285 (1913).

von Interesse, das Verhalten des braunen mit dem grauen auch in dieser Hinsicht zu vergleichen.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß Röhren aus starkem Capillarglas von 2 mm lichter Weite mit so viel Arsenpulver gefüllt wurden, daß sie nach dem Zusammendrücken auf $\frac{1}{2}$ —1 cm Länge gefüllt waren. Zu beiden Seiten des in der Mitte der Röhre befindlichen Arsens wurden gutpassende, etwa 3 cm lange Graphitstäbchen¹⁾ und hinter diesen starke Kupferdrähte angebracht, die durch isolierte Federn dauernd gegeneinandergedrückt und in den Zweig einer Wheatstone'schen Brücke gebracht wurden. In dieser Anordnung wurden gleichzeitig ein Präparat von grauem und zwei von braunem Arsen (das eine mit phosphoriger Säure, das andere mit PCl_3 hergestellt) untersucht.

Die Widerstandsröhren mit dem Arsen wurden auf 260° erhitzt, was zur Vermeidung von Oxydation in einer Kohlensäureatmosphäre geschah.

Der Widerstand betrug bei dem grauen Arsen bei 260° schon von Anfang an nur 15000 Ohm und nahm innerhalb 5 Stunden bis auf 11 Ohm ab. Unter dem Mikroskop zeigten sich nur am Rande, der das Glas berührte, Krystalle, während der Kern noch unverändert erschien. Bei dieser Temperatur und in der gleichen Zeit zeigten die beiden Präparate von braunem Arsen nicht die geringste Leitfähigkeit.

Erst bei weiterer Temperatursteigerung auf 290 bis 295° stellte sich bei dem mit unterphosphoriger Säure gewonnenen Arsen nach etwa 5 Stunden mit etwa 40000 Ohm Widerstand eine nur langsam zunehmende Leitfähigkeit ein, die auch nach weiteren 10 Stunden erst einem Widerstand von 8000 Ohm entsprach, während sie bei dem andern überhaupt ausblieb. Trotzdem konnten hernach im Innern der Masse viele kleine Krystalle von

¹⁾ Das Zwischenschalten der Graphitstäbchen ist nötig, da sich aus Arsen und Kupfer schon bei verhältnismäßig tiefer Temperatur eine leitende Verbindung oder Legierung bildet.

metallischem Arsen beobachtet werden, doch verhinderten offenbar die vorhandenen Fremdstoffe ihre Berührung und damit den Eintritt der Leitfähigkeit.

Schluß.

Nach unserer Meinung stellen, um das Wesentliche nochmals zusammenzufassen, das braune und graue Arsen verschiedene Zerteilungszustände derselben Modifikation des gewöhnlichen, metallischen Arsens dar, und zwar in der Abstufung, daß die hell- bis dunkel- und schwarz-braunen Produkte der feineren Zerteilung gegenüber den pulver- oder spiegelförmigen schwarzen bis grauen Abscheidungsformen entsprechen.

Sie entstehen sämtlich durch den gleichen Vorgang, die monotrope Umwandlung der gelben regulären Form in die hexagonale metallische, die beide als die einzigen gegenwärtig definierten Modifikationen des Arsens anzusehen sind; von den Umständen, insbesondere der An- oder Abwesenheit anderer Stoffe hängt es ab, welche Erscheinungsform die letztere annimmt. Die feiner zerteilten, lockeren braunen Zerteilungen entstehen nur unter dem Einfluß eines gewissermaßen als Dispersions- oder Sperrmittel wirkenden Fremdstoffes, dessen Natur und Konzentration die Art der Zerteilung bestimmt. Als ein solches Sperrmittel kann zunächst auch das gelbe Arsen figurieren, in dem die Umwandlung sich vollzieht und daher das Umwandlungsprodukt zunächst verteilt ist. Je nach der Geschwindigkeit, mit der sie vor sich geht, und je nach dem Stadium, bis zu dem sie fortgeschritten ist, wird ein verschiedenes Produkt erhalten werden.

So erklärt sich, daß das gelbe bei der Sublimation erhaltene Pulver deutlich über eine braune Zwischenstufe in das graue Arsen übergeht und aus der Schwefelkohlenstofflösung sich braune bis rotbraune Produkte ausscheiden können.¹⁾

¹⁾ Erdmann und v. Unruh beschreiben ein *rotes* Arsen, das sich sehr langsam aus der Schwefelkohlenstofflösung bildet.

Die hier an der Hand von Beobachtungen entwickelte Betrachtungsweise erscheint uns wesentlich fruchtbarer als die auf zweifelhaften Analogiegründen beruhende Annahme einer selbständigen grauen Modifikation.

Das zugunsten einer solchen angeführte besondere spezifische Gewicht der grauen Form kann nicht als Stoffkonstante gelten, da sehr unwahrscheinlich ist, daß sich die Zahl auf ein „Minimumvolumen“ bezieht. Es ist vielmehr hier nur ein Maß der Raumerfüllung, die ein Stoff unmittelbar bei seiner Bildung erreicht. Nun ist aber bekannt, daß eine solche fast nie dem wirklichen spezifischen Volumen entspricht, sondern daß dieses meist erst durch eine besondere Behandlung erzielt werden muß, die sich beim grauen Arsen verbietet. Wenn hier immer für ganz einheitliche Produkte annähernd die gleiche Zahl gefunden wird, so hat das seinen Grund darin, daß es immer dem gleichen Bildungsvorgang seine Entstehung verdankt. Dieser aber bestimmt nach einem schon nicht mehr geringen Erfahrungsmaterial die Bildungsform in durchaus reproduzierbarer Weise.

Die vorliegende Untersuchung hat eine Reihe neuer Momente, die im Bildungsvorgang formbestimmend wirken können, kennen gelehrt, darunter insbesondere den ursprünglichen Verteilungszustand, den die Materie in einer umwandlungsfähigen Substanz hatte.

Es wird sich zeigen, daß die hier gegebenen Gesichtspunkte auch eine Anzahl bisher rätselhafter Erscheinungen in anderen Fällen, z. B. in der etwas komplizierteren Lehre von den Formen des Phosphors zu erklären gestatten.