Über das gelbe Arsen.

Von

J. W. RETGERS.

In meiner im vorigen Jahre in dieser Zeitschrift¹ publizierten Arbeit über die Sublimationsprodukte des Arsens ist von mir bei der Besprechung der gelben Modifikation dieses Metalloids leider die Darstellung desselben mittels Destillation im Vacuum von Herrn A. SCHULLER in Budapest überschen. Als Entschuldigungsgrund möge angeführt sein, daß die betreffende Arbeit in einer mir nicht zugänglichen ungarischen Zeitschrift² publiziert war. Nachträglich erlaube ich mir hier das Versäumnis einzuholen.

Schon im Jahre 1883 publizierte Herr SCHULLER die interessanten Ergebnisse seiner Destillationsversuche im Vacuum³, welche er mittels einer von ihm selbst (1881) konstruierten und beschriebenen⁴ selbstthätigen Quecksilberluftpumpe vornahm. Er erhielt auf diese Weise bei verhältnismäßig niedriger Temperatur manches Metall und Metalloid in reinem Zustande und in schönen Krystallen, wie z. B. Cd, Zn, Mg, Te, As, Sb, Bi etc.⁵ Beim Arsen entstand als leicht flüchtiges Sublimationsprodukt ein gelber Körper, welcher jedoch höchst unbeständig war und sich bald schwärzte. SCHULLER hielt das für eine besondere Modifikation des Arsens.

Weil ENGEL, wie ich auch in meiner Arbeit angab,⁶ in seiner im selben Jahre (1883) erschienenen Arsenarbeit die gelbe Modi-

¹ Diese Zeitschr. (1893) 4, 403—439.

² Mathem. u. naturw. Ber. aus Ungarn (1889) 6, 94.

³ Wiedem. Ann. (1883) 18, 317.

⁴ Wiedem. Ann. (1881) 13, 528.

⁵ Es ist sehr zu bedauern, daß diese (sowohl für die Reindarstellung, als für die Erzeugung schöner Krystalle) höchstwichtigen Sublimationen im Vacuum nicht in den Lehrbüchern erwähnt sind. In GRAHAM-OTTO, dessen Nachträge bis Mitte 1888 gehen, ist weder das gelbe As SCHULLERS, noch eins der übrigen sublimierten Metalle erwähnt. Ebenso wenig in Gmelin-Kraut bei der Besprechung des gelben Arsens (2, 2. Abh., 547). — Sogar das neueste Handbuch DAMMERS erwähnt beim Tellur ([1892] 1, 716) nicht dessen leichte (weit unter dem Schmelzpunkt liegende) Sublimierbarkeit im Vacuum und die hierbei gebildeten, prachtvollen, säulenförmigen Tellurkrystalle (SCHULLER, l. c. 320).

⁶ l. c. 421.

fikation BETTENDORFFS nicht annahm, indem er eine Verwechslung mit dem gelben Arsendampf vermutete, und weil BETTENDORFF selbst die gelbe Modifikation für nicht bewiesen hielt,¹ hat SCHULLER im Jahre 1889 seine Sublimationen des Arsens im Vacuum wiederholt.

Um die Vermutung, daß vielleicht etwas gelbes Schwefelarsen die Ursache des gelben Sublimates war, zu entkräften, wurde vollkommen schwefelfreies As angewandt. Auch aus reinem As_2O_3 und reinem Zink entstand dasselbe gelbe Sublimationsprodukt, so daß dies mit großer Wahrscheinlichkeit als eine besondere Arsenmodifikation anzunehmen ist.

Haupteigenschaften desselben sind 1) die enorm leichte Flüchtigkeit im Vacuum (schon bei mäßiger, für die Hand noch erträglicher Hitze, also vielleicht zwischen 50 und 100° C. verflüchtigt es und schlägt sich wieder auf kalten Stellen der Rohre nieder) und 2) die Unbeständigkeit, indem der anfänglich hellgelbe² Beschlag von selbst bald braun und schwarz wird.

Eine andere Frage ist, ob das SCHULLERSche gelbe Arsen mit dem BETTENDORFFschen gelben As identisch ist, welches letztere durch Sublimation von Arsen im Wasserstoffstrom entstehen soll.³

Ich kann dies nicht glauben. Was BETTENDORFF beobachtet hat, halte ich, wie ich früher angab,⁴ für den braunen bis gelbbraunen festen Arsenwasserstoff AsH . Arsen hat in der Hitze ein viel zu großes Vereinigungsstreben für Wasserstoff, als daß eine so instabile Modifikation im freien Zustande in warmem Wasserstoff würde auftreten können.⁵

Ob das SCHULLERSche gelbe Arsen wirklich eine besondere Modifikation ist, oder vielleicht aus einer Verbindung oder Verunrei-

¹ Auch GEUTHER erwähnt in seiner 1887 erschienenen Arsenarbeit (*Lieb. Ann.* [1887] **240**, 212) das SCHULLERSche gelbe As nicht.

² SCHULLER (l. c. 100) betont ausdrücklich, daß Arsendampf immer vollkommen farblos ist, so daß die gelbe Farbe stets einer anderen Ursache zuzuschreiben ist.

³ Siehe meine Arbeit S. 420 u. 421.

⁴ l. c. 433.

⁵ Merkwürdig ist, daß obwohl BETTENDORFF selbst das Arsen im Vacuum sublimierte, er hierbei jedoch kein gelbes As erhielt. SCHULLER schrieb dies dem zu, daß B.s Vacuumrohr im oberen Teile nicht genügend abgekühlt war, so daß sich die gelbe Modifikation nicht bilden konnte, sondern direkt das undurchsichtige Arsen sich absetzte.

nigung¹ des Arsens besteht, dies ist nach den sorgfältigen Versuchen des genannten Forschers vorläufig wohl im ersteren Sinne zu entscheiden, obwohl die Analyse des Produktes nicht gemacht worden und diese überhaupt auch wohl kaum möglich ist.

Unsicher ist nach SCHULLER noch der Aggregatzustand des gelben Arsens, indem es nicht auszumachen war, ob der gelbe Beschlag fest oder flüssig war. Letzteres hält SCHULLER für durchaus nicht unwahrscheinlich.

Ich mache hierauf besonders aufmerksam, weil es, wie ich früher² erwähnte, noch immer unentschieden ist, wie flüssiges (geschmolzenes) Arsen aussieht, nämlich durchsichtig gelb wie geschmolzener Phosphor, oder undurchsichtig metallisch wie Quecksilber. Ich halte ersteres für durchaus nicht unwahrscheinlich. Versuche, das Arsen in dicken, schwer schmelzbaren Glasröhren geschmolzen zu erhalten, führten bei mir zu keinem Resultat. Von einer Fortsetzung dieser Versuche wurde umsomehr Abstand genommen, als bei der Glühhitze die Entscheidung der Durchsichtigkeit oder Undurchsichtigkeit sehr schwer war.

Schließlich macht SCHULLER auf die Analogie zwischen dem farblosen Phosphor und dem gelben Arsen aufmerksam. — Möchte sich die Existenz der gelben Arsenmodifikation später bestätigen, so würde nach meiner Ansicht die Analogie zwischen P und As sogar bei jeder der drei Modifikationen auftreten, wie folgt:

Phosphor a) farblose reguläre Modifikation,³

¹ Eine leicht flüchtige Verunreinigung des Arsens wäre insoweit nicht ganz unmöglich, weil manches Metall bei der Destillation im Vacuum anfänglich ein geringes abweichendes Sublimat liefert, wie z. B. das Zinn, welches, obwohl selbst nicht flüchtig, bei der ersten Erhitzung im Vacuum einen braunen durchsichtigen Beschlag lieferte, welcher bei der zweiten nicht mehr erhalten werden konnte (SCHULLER, *Wied. Ann.* 18, 321). Eine ähnliche leicht flüchtige Beimischung zeigt das Wismut, das Zink und sogar auch die Kohle. Den geringen durchsichtigen braunen Anflug bei letzterem Körper kann ich jedoch nicht mit SCHULLER für „durchsichtige, verflüchtigte Kohle“ halten, sondern betrachte ihn als einen H-armen Kohlenwasserstoff. Die letzten Reste des Wasserstoffes sind bekanntlich äußerst schwierig durch Glühen aus Kohle zu entfernen. Ähnliches könnte auch bei dem Arsen der Fall sein, obwohl es, wie gesagt, wenig wahrscheinlich ist.

² l. c. 404, Anm. 1. LANDOLT und MALLET haben zwar die Schmelzung konstatiert, nicht aber das flüssige As beobachtet.

³ SCHULLER, l. c. 99, spricht von dem „wachsartigen amorphen Phosphor.“ Der gelbe (richtiger farblose) Phosphor ist durchaus nicht amorph, sondern

- b) hellrote (vermutlich reguläre) Modifikation,¹
c) dunkelrote bis undurchsichtig hexagonale Modifikation (sog. metallischer Phosphor).
- Arsen a) gelbes Arsen SCHULLERS,
 b) schwarze (vermutlich reguläre)² Modifikation,
 c) silberweifse hexagonale Modifikation.

bestimmt krystallinisch regulär. Siehe meine Abhandlung in *Dieser Zeitschr.* 5, 220, Anm. 1.

¹ Und nicht amorph wie Herr MUTHMANN behauptete. Siehe *Diese Zeitschr.* 5, 227. Als ein Beispiel, wie leicht oft die Verwechslung von amorph und regulär stattfinden kann, möge das Jodsilber AgJ angeführt werden, dessen von Herrn O. LEHMANN (*Molekularphysik* [1888] 1, 167) ursprünglich für amorph gehaltene labile Modifikation in Wirklichkeit regulär-krystallinisch (Hauptform Oktaëder) und isomorph mit Chlorsilber ist.

² *Diese Zeitschr.* (1893) 4, 424.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1894.