VI. Über gelbes Arsen.

Von

H. ERDMANN und M. v. UNRUH.

Mit 1 Figur im Text.

Über die verschiedenen Modifikationen des Arsens, speziell über die Existenz oder Nichtexistenz einer regulären, durch hellgelbe Farbe ausgezeichneten Form dieses Grundstoffs liegt bereits eine äußerst umfangreiche Litteratur vor, bezüglich deren wir auf die kürzlich in einer akademischen Schrift erschienene ausführliche kritische Besprechung verweisen können.¹ Aus den bisherigen Angaben über diesen Gegenstand läßt sich trotz der zahlreichen Widersprüche bereits mit ziemlicher Bestimmtheit entnehmen, daß eine solche an den gelben Schwefel erinnernde und dem weißen Phosphor vollkommen analoge, durchaus metalloide Modifikation des Arsens thatsächlich besteht, aber bei gewöhnlicher Temperatur äußerst unbeständig ist.

ELSNER² hat anscheinend schon Pseudomorphosen dieses regulären Arsens in Händen gehabt, trotz der anderweitigen Erklärungsversuche von RETGERS.³ Auch die gleichfalls von RETGERS bekämpften Beobachtungen von ROSE⁴ und von COOKE⁵ über reguläres Arsen sind im wesentlichen zutreffend, wenn auch erst BETTENDORF⁶ im Jahre 1867 das gelbe Arsen durch Analysen genau festgestellt und seine große Veränderlichkeit betont. Die Hauptverdienste um

¹ M. v. UNRUH, Inauguraldissertation, Halle 1901, S. 30—56.

² *Journ. prakt. Chem.* **22** (1841), 344.

³ *Z. anorg. Chem.* **4** (1893), 403.

⁴ *Pogg. Ann.* **76** (1849), 75.

⁵ *Am. Journ. Sci. (Sill.)* [2] **31**, 91.

⁶ *Lieb. Ann.* **144**, 110.

die weitere Charakterisierung dieses höchst merkwürdigen Körpers haben sich SCHULLER,⁷ GEUTHER,⁸ PETERSEN,⁹ MC LEOD¹⁰ und LINCK¹¹ erworben, inzwischen erschien aber auch eine große Reihe anderer Arbeiten, die diesen Beobachtungen mehr oder weniger heftig bis in die neueste Zeit widersprachen und sich bemühten, die Ergebnisse der genannten Forscher als irrtümlich hinzustellen. Trotzdem konnte für uns, als wir diese Arbeit begannen, kaum ein Zweifel mehr sein, daß das gelbe Arsen existiert und in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Die relativ große Beständigkeit dieser Lösungen legte die Hoffnung nahe, durch ihre Untersuchung näheres über die Natur des im festen Zustande so überaus schnell veränderlichen Körpers zu erfahren.

Herstellung gelben Arsens.

a) Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung gelben Arsens wurde das käufliche, metallische Arsen von der Königlich Sächsischen Arsenikhütte zu Muldenhütten gewählt, welches sich als Handelsprodukt von sehr großer Reinheit erwies; 10 g hinterließen beim Glühen nur 0.05 g Rückstand, der neben Spuren von Antimon und Wismut nur aus etwas Kohle und Sand bestand. Arsengehalt 99.5 %.

Zur Reinigung erhitzt LUDWIG¹² das Arsen mit etwas Jod; BÖTTGER¹³ kocht es mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure; RETGERS¹⁴ empfiehlt Behandlung mit Natronlauge oder Chlorwasser.

Am zweckmäßigsten fanden wir, das Handelsarsen von 99 $\frac{1}{2}$ % noch einmal im Kohlensäurestrom zu sublimieren. Die arsenige Säure, die sich immer auf der Oberfläche bildet und die Haupt-

⁷ *Wied. Ann. Phys. u. Chem.* N. F. 18 (1883), 321; *Mathem. u. naturwiss. Berichte aus Ungarn* 1 (1883), 64; *Mathem. u. naturwiss. Berichte aus Ungarn* 6 (1888), 94.

⁸ *Lieb. Ann.* 240 (1886), 208—225.

⁹ Kgl. danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, 6. RÄKKE, naturvidensk. og mathem. Afdeling 7, 3; im Auszug von ihm selbst mitgeteilt in *Zeitschr. phys. Chem.* 8 (1891), 601.

¹⁰ *Chem. News* 70 (1894), 139.

¹¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32 (1899), 888; 33 (1900), 2284.

¹² *Arch. Pharm.* [2] 97 (1859), 23.

¹³ *Journ. prakt. Chem.* [2] 2 (1870), 134.

¹⁴ *Z. anorg. Chem.* 4 (1893), 404.

verunreinigung des Arsens ist, sublimiert zuerst weg und kann durch passende Erwärmung der Sublimationsglasröhre ganz herausgetrieben werden und zwar bei einer Temperatur, die unter dem Sublimationspunkt des Arsens ($360\text{--}365^\circ$) liegt. Freilich bildet sich bald ein neuer Überzug, wenn das Arsen nicht völlig vor dem Zutritt von Luft bewahrt werden kann.

Aus diesem Grunde wurde das Arsen zu jedem Versuch erst durch allmähliche Erhitzung von dem Arsenigsäureüberzug befreit. Wann das Arsen rein ist, erkennt man in einem Glasrohre deutlich daran, daß es metallischen Glanz annimmt, und in einem undurchsichtigen Rohre daran, daß an der Mündung keine weißen Sublimate mehr entstehen, sondern mit dem Kohlensäurestrom ein gelber Rauch entweicht.

b) Apparat zur direkten Herstellung einer haltbaren Schwefelkohlenstofflösung von gelbem Arsen.

Die Herstellung gelben Arsens ist zwar schon von LINCK in seiner oben angeführten Abhandlung ausführlich und richtig beschrieben worden, aber nur in ganz kleinem Maßstabe zwecks krystallographischer Untersuchungen. Um es dagegen in solchen Mengen zu erhalten, wie sie zu einer genaueren chemischen Untersuchung erforderlich sind, ist die Versuchsanordnung von LINCK nicht geeignet. Dieser sowohl, wie die anderen Obengenannten haben alle in einem Glasrohre sublimiert, theils im Vakuum, theils bei gewöhnlichem Druck, die einen im Wasserstoff-, die anderen im Kohlensäurestrom.

Wir haben eine große Reihe von Versuchen angestellt, um dieses gelbe Arsen in etwas größerer Menge ohne Unterbrechung der Sublimation zu erhalten und sind schließlich zu einem Apparat gelangt, der es gestattet, gelbes Arsen in Mengen bis zu 15 g in einer Operation herzustellen.

Die maßgebenden Gesichtspunkte für die Zusammenstellung des Apparates waren folgende:

1. Gelbes Arsen entsteht nur durch plötzliche starke Abkühlung des Arsendampfes. Also muß das Arsen auf über 360° erhitzt werden und der Arsendampf muß diese Temperatur beibehalten bis hinein in das zur Aufnahme des gelben Arsens bestimmte Gefäß, da sonst der Arsendampf bei Abkühlung auf 360° als metallisch-glänzendes und bei Abkühlung auf ungefähr 210° als schwarzes

feinpulveriges Arsen sich absetzt. Die Verbindung des Sublimations- mit dem Abkühlungsgefäß muß also eine sofortige und starke Temperaturerniedrigung gestatten.

2. Als Material für das Sublimationsgefäß erschien nach mehreren Versuchen ein Verbrennungsrohr nicht geeignet; infolge des geringen Wärmeleitvermögens des Glases bildet sich bei Sublimation von mehr als 10—12 g Arsen ein fest anschließender, dichter Pfropfen an der Übergangsstelle von der heißen Sublimationstemperatur zu der niedrigen Temperatur des Abkühlungsgefäßes, so daß eine weitere Sublimation unmöglich wird. Die Temperatur des Arsendampfes muß also durch einen guten Wärmeleiter bis an das Ende des Sublimationsgefäßes über dem Kondensationspunkt des Arsens erhalten bleiben. Dies kann nur durch ein Metallrohr erreicht werden. Nun werden freilich die meisten Metalle in der Hitze von Arsen angegriffen; aber Aluminium erwies sich als geeignet: spezielle Versuche ergaben, daß durch das verdampfende Arsen das Aluminium nicht verändert wird, sobald es nur gegen zu starke Erhitzung geschützt bleibt.¹⁵

3. Betreffs der Frage, ob es zweckmäßiger ist im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck zu sublimieren, zeigte es sich aus verschiedenen Versuchen, daß bei Anwendung des Vakuums ein luftdichter Verschluss der Verbindungen schwer herzustellen war, oder daß umgekehrt der Apparat durch Herstellung aus einem Stück zwar luftdicht wurde, aber schwierig zu behandeln war. Ein Zutritt von Luft muß unbedingt ausgeschlossen sein, da sonst das gewonnene gelbe Arsen mit arseniger Säure verunreinigt ist. Deshalb wurde das Arsen bei gewöhnlichem Druck sublimiert.

4. Das Arsen muß durch einen indifferenten Gasstrom in das Abkühlungsgefäß getrieben werden. Als indifferent gegen heißes Arsen ist nach RETGERS¹⁶ Wasserstoff nicht zu betrachten, sondern nur Kohlendioxyd und Stickstoff. Wir wählten Kohlendioxyd, das im KIPP'schen Apparat aus Marmor entwickelt, gewaschen und mit Schwefelsäure getrocknet wurde.

5. Hauptsächlich mußte aber die Eigenschaft des gelben Arsens berücksichtigt werden, daß es sich in trockenem, festem Zustande

¹⁵ Der Schmelzpunkt des Aluminiums liegt bei 625° nach VIOLE (*Compt. rend.* 89 (1879), 702 und 94 (1882), 720, erwähnt in NERNST und HESSE: Siedepunkt und Schmelzpunkt, Braunschweig 1893, VIEWEG, S. 122).

¹⁶ *Z. anorg. Chem.* 4 (1893), 432 sagt RETGERS, daß sich Arsendampf auch mit freiem heißen Wasserstoff leicht zu Arsenwasserstoff verbindet.

sehr schnell in schwarzes Arsen umwandelt. Infolgedessen würde man durch nachheriges Eingießen eines Lösungsmittels nach beendeter Operation nur den allerletzten Teil des sublimierten gelben Arsens lösen können, während alles andere schon in schwarzes Arsen übergegangen ist, für welches ein Lösungsmittel bisher nicht bekannt ist. Es mußte also die Möglichkeit geschaffen werden, den heißen Arsendampf direkt in das Lösungsmittel hineinzuleiten. Das beste Lösungsmittel für gelbes Arsen ist Schwefelkohlenstoff; dieser mußte also außerdem vor zu großer Erhitzung geschützt werden. Die Möglichkeit, viel gelbes Arsen zu erhalten, ist allein durch Erfüllung dieser Bedingung gegeben.

6. Schließlich muß der ganze Apparat vor Licht geschützt sein, weil gelbes Arsen sich bei Belichtung noch schneller als im Dunkeln in schwarzes umwandelt.

Nach diesen Gesichtspunkten ist der in Figur 5 skizzierte Apparat konstruiert.

Fig. 5.
Apparat zur Herstellung gelben Arsens.

Das Aluminiumrohr *A* von etwa 3 mm Wandstärke, 20 mm lichter Weite, 1 m Länge, wurde mit Asbestpapier *P* 2 mm dick umwickelt und mit Wasserglas geleimt, und ein dicht anliegendes Eisenrohr *E* von 40 cm Länge wurde darüber geschoben. Aus diesem ragt das Aluminiumrohr auf der rechten-Seite ungefähr 50 cm hervor

und wird durch Glasrohr und Kork mit dem Kohlensäureapparat verbunden. Der auf der linken Seite des Eisenrohres herausragende Teil des Aluminiumrohres wurde weiter mit Asbestpapier und Wasserglas umwickelt bis zu 15 mm Dicke und bildete so ein starkes, die Wärme schlecht leitendes, etwas konisches Asbestrohr, mit dem es in den weiten Hals des Aufnahmegefäßes *G* hineingeschoben wird. Das Eisenrohr wird in einem Verbrennungssofen zur dunkeln Rotglut erhitzt; das Arsen liegt an dieser Stelle in dem Aluminiumrohr, verdampft und behält seine Temperatur bis an die Mündung des Rohres bei.

Das Aufnahmegefäß *G* ist aus Glas, hat die Form einer **U**-Röhre (2 cm weit, 20 cm hoch), deren einer Schenkel zu einer Kugel von 12 cm Durchmesser aufgeblasen ist; an dem anderen Schenkel befindet sich der weite, etwas konische Hals (4—5 cm lichte Weite), in welchen das dicke Asbestrohr genau hineinpafst. Durch die obere Öffnung der **U**-Röhre wird ein Thermometer und ein Glasrohr mit erweiterter Öffnung eingeführt und mit einem Kork befestigt. Durch dieses Rohr wird ein Kohlensäurestrom eingeleitet, der aus einer Bombe entnommen und durch eine lange Bleirohrschlange in einer Kältemischung auf -20° abgekühlt¹⁷ ist.

In das Aufnahmegefäß sind ungefähr 300 ccm reiner Schwefelkohlenstoff eingefüllt. Die Gefahr zu großer Erhitzung des letzteren ist durch den kalten Kohlensäurestrom beseitigt; denn die Temperatur an der Vereinigungsstelle der beiden Gase — des heißen Arsendampfes im langsamen Kohlensäurestrom und des kalten, ungefähr 3—4mal stärkeren Stromes aus der Bombe — beträgt dicht unter dem Hals $+35^{\circ}$ bis $+45^{\circ}$, aber 1—2 cm über dem Schwefelkohlenstoff nur noch $+8^{\circ}$ bis $+15^{\circ}$, je nach der Schnelligkeit der beiden Gasströme.

Hinter dieses erste Aufnahmegefäß sind noch zwei andere ebensolche Gefäße angesetzt, die dieselbe Höhe und Rohrweite, aber eine kleinere Kugel (8 cm Durchmesser) haben und mit je 100 bis 120 ccm Schwefelkohlenstoff beschickt sind. Die Verbindung geschieht wieder mit Kork und Glasrohr. Diese beiden Gefäße haben den Zweck, das in dem ersten Gefäß nicht gelöste gelbe Arsen aufzufangen, und ermöglichen so gleichzeitig eine Löslichkeitsbestimmung

¹⁷ Eine sehr gute Kältemischung erhält man mit dem als „Rohkalisalz“ steuerfrei in den Handel kommenden Stäfsfurter Steinsalz, welches durch seinen Chlormagnesiumgehalt besser als Kochsalz wirkt: mit Eis erhält man bei längerem kräftigen Mischen leicht -28° , mit Schnee sogar bis -30° .

des gelben Arsens in Schwefelkohlenstoff. Aus dem dritten Gefäß entweicht bei normalem Verlauf nur Kohlensäure mit Schwefelkohlenstoff. Daß der Arsendampf nicht aus dem dritten Gefäß in den Abzug getrieben wird, ist daran zu erkennen, daß meistens schon das dritte Gefäß, immer aber das zum Abzug führende Glasrohr nach der Operation rein bleibt ohne einen schwarzen Arsenansatz.

Die drei Glasgefäße werden in eine Blechbüchse gestellt; der weite Hals der großen U-Röhre ragt aus der Büchse hervor, die deshalb in Höhe der Mitte des Halses in zwei Teile geteilt ist. Ein gut schließender Deckel, mit einer Durchbohrung für den Thermometer und das Glasrohr zur Einführung des kalten Kohlensäurestromes, schützt den ganzen Apparat vor Licht.

Als Kühlung des Apparates genügt Eiswasser; dieses steht so hoch, daß der konische Hals des ersten Gefäßes noch unter Wasser liegt. Eine stärkere Kühlung als $\pm 0^\circ$ hat sich nach längeren Versuchen als nicht notwendig erwiesen, da durch die Verdunstungskälte des Schwefelkohlenstoffs die Außenflächen der Gefäße sich schon mit einer Eiskruste überziehen; außerdem ist eine noch niedrigere Temperatur des Schwefelkohlenstoffs auch aus dem Grunde nicht zweckmäßig, weil sich, wie später gezeigt werden wird, mit Abnahme der Temperatur auch die Löslichkeit des gelben Arsens in Schwefelkohlenstoff sehr verringert.

Auf diese Weise erhält man so viel gelbes Arsen in Schwefelkohlenstoff gelöst, als bei den gewählten Dimensionen und der angewandten Menge Lösungsmittel der Löslichkeit des gelben Arsens in Schwefelkohlenstoff bei ungefähr $\pm 0^\circ$ entspricht; wir erhielten daher in den 300 ccm Schwefelkohlenstoff des ersten Gefäßes — abzüglich 5—10 % für die Verdunstung desselben in 1—2 Stunden — ungefähr 10—12 g gelbes Arsen, im zweiten Gefäß 3—4 g; im dritten fand sich bei normalem Gang der Operation kein Arsen mehr vor.

c) Isolierung des gelben Arsens aus seiner Schwefelkohlenstofflösung in festem Zustande.

Die so erhaltene Lösung wird zunächst filtriert, da sich in dem ersten Gefäß immer etwas schwarzes, pulveriges Arsen absetzt. Dies entsteht, sobald mehr Arsen sublimiert ist, als sich in dem Schwefelkohlenstoff lösen kann. Das nicht gelöste ist dann in die schwarze Form umgewandelt.

Die klar filtrierte Lösung kann sofort durch Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbade etwas konzentriert werden, und zwar wenn sie bei $+15^{\circ}$ bis 20° aufbewahrt werden soll, auf ungefähr die Hälfte des Volumens.

Um zu prüfen, ob der Schwefelkohlenstoff gelbes Arsen gelöst enthält, bringt man einige Tropfen der filtrierten Lösung auf Filtrierpapier. Nach Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs erscheint auf dem Filtrierpapier das gelbe Arsen in fester Form, das sich namentlich im Lichte sehr schnell schwärzt. An der Stärke der gelben Farbe des Fleckens und mehr noch an der mehr oder weniger schwarzen Färbung nachher kann man die Konzentration der Lösung ungefähr erkennen.

Um aus der Lösung das gelbe Arsen in festem Zustande als gelbes Pulver zu erhalten, wird die Lösung am besten in einem weiten Reagenzglas bis zur Sättigung konzentriert und dann in eine vollständig dunkel gehaltene Kältemischung (Kohlensäure-Äther) von mindestens -70° gebracht. Infolge des Löslichkeitsunterschiedes scheidet sich hierbei fast alles gelbe Arsen als gelbes Pulver ab. Den darüber befindlichen Schwefelkohlenstoff kann man entweder mit einer Pipette entfernen oder im Dunkeln dekantieren. Da sich bei Herausnahme des Reagenzglases die Temperatur des gelben Arsens nur allmählich erhöht, so bleibt das Arsen noch einige Zeit gelb, muß aber zur Aufbewahrung sofort wieder in die Temperatur der Kältemischung gebracht werden.

Handelt es sich um die Isolierung kleinerer Mengen, so kann der Schwefelkohlenstoff auch durch Abdestillieren entfernt werden, oder durch Einleiten indifferenter Gase, z. B. von Kohlensäure oder Acetylen im Dunkeln. Hierbei bildet sich aber immer schon etwas schwarzes Arsen, und der Rest wandelt sich auch schnell um, falls er nicht sofort in eine Temperatur von -70° oder tiefer gebracht wird.

Eigenschaften des gelben Arsens.

Das gelbe Arsen ist ein fester Körper, der eine besondere Modifikation des Arsens darstellt.

Sein spezifisches Gewicht ist von LINCK¹⁸ zu 3.882 berechnet worden; PETERSEN¹⁹ glaubte es zu 4.68—4.70 bestimmt zu haben; aber aus seinen Angaben über die hierzu angewandte Methode geht

¹⁸ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32** (1899), 888.

¹⁹ *Zeitschr. phys. Chem.* **8** (1891), 601.

hervor, daß er nicht das spezifische Gewicht des gelben, sondern das des schwarzgrauen Arsens bestimmt hat, in welches sich das gelbe sofort umgewandelt haben mußte. Eine Methode, das spezifische Gewicht des gelben Arsens direkt zu bestimmen, ist bisher noch nicht bekannt.

Das gelbe Arsen ist krystallinisch; und zwar hat es schon LINCK nach eingehender krystallographischer Untersuchung als regulär erkannt. Filtriert man eine kochend gesättigte Schwefelkohlenstofflösung des gelben Arsens, so scheiden sich infolge der plötzlichen Abkühlung auf dem Filter Körner bis 2 mm Größe aus, die schon mit bloßem Auge als glitzernde Krystalle zu erkennen sind. So lange das Filter noch Schwefelkohlenstoff enthält, bleiben sie, wenn sie vor direkter Belichtung geschützt sind, zitronengelb bis dunkelgelb. Bei langsamer Abkühlung werden unschwer noch größere Krystalle erzielt.

Der Knoblauchgeruch des Arsendampfes rührt von dem darin fein verteilten gelben Arsen her. Diese schon von LINCK gemachte Beobachtung haben wir ebenfalls bestätigt gefunden; denn wenn man festes gelbes Arsen hergestellt hat, so tritt dieser Geruch auf und bleibt so lange bestehen, bis sich alles gelbe Arsen in schwarzes umgewandelt hat. Dieses schwarze Arsenpulver riecht dagegen nicht.

Das gelbe Arsen ist reines Arsen; denn das gelbe Arsen wandelt sich in das schwarze, feinpulverige um, und dieses wieder bei Erhitzung auf 360° in krystallisiertes; und man kann das schwarze, aus dem gelben entstandene Arsenpulver wieder zur Herstellung von gelbem Arsen benutzen.

Die Lichtempfindlichkeit des festen gelben Arsens ist sehr groß; bei jeder Art von Belichtung wandelt es sich mehr oder weniger schnell in schwarzes Arsen um. LINCK giebt hierüber an, daß die Dauer der Umwandlung im zerstreuten Tageslicht drei Minuten, im polarisierten Licht $1\frac{1}{2}$ Minuten beträgt, und daß hierbei die Umwandlung im violetten und ultravioletten Spektrumteil am schnellsten, im gelben am langsamsten vor sich geht. Wir haben gefunden, daß direkte Sonnenstrahlen die Umwandlung schon in weniger als einer Minute bewirken; bei Acetylen- oder Magnesiumlicht dauert sie etwas länger; Auerlicht und nächstdem ein Gaslicht aus einem Schnittbrenner sind weniger wirksam; in einem Dunkelmzimmer, das nur von einer photographischen Lampe mit gelbem Glas beleuchtet wurde, dauerte die Umwandlung 5—6 Minuten. Auch bei sehr

tiefen Temperaturen wird die Lichtempfindlichkeit nicht geringer; trockenes gelbes Arsen durch flüssige Luft auf -180° abgekühlt, wandelte sich ebenso schnell um wie bei Zimmertemperatur. Die Lichtempfindlichkeit des gelben Arsens ist also bei verschiedenen Lichtarten auch sehr verschieden, in Bezug auf die Temperatur aber gleich groß.

Die Beständigkeit des gelben Arsens, also die Möglichkeit, es als gelb bleibendes Pulver aufzubewahren, ist bis jetzt bestritten worden. Hierüber sagt schon SCHULLER, daß die Umwandlung des gelben in schwarzes Arsen „weder durch Lichtabschluß noch durch Abkühlung verhindert werden“ könne. Dies ist aber nach unseren Versuchen nicht ganz zutreffend. Denn bei vollständigem Lichtabschluß läßt sich das gelbe Arsen in festem Zustande durch sehr große Abkühlung als gelbes und gelbbleibendes Pulver aufbewahren, wenn die Temperatur unter -65 bis -70° gehalten wird. Diese Temperaturgrenze haben wir durch folgende Versuche festgestellt:

In einem Reagenzglase wurde eine 3%ige Lösung konzentriert, wobei durch Umschütteln das an der Wandung anhaftende gelbe feste Arsen wieder in den noch vorhandenen Schwefelkohlenstoff in Lösung gebracht wurde. Nach vollständigem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs im Dunkeln, wobei nur etwas Arsen schwarz geworden war, wurde das Reagenzglas mit dem darin befindlichen festen gelben Arsen sofort in eine Flasche mit flüssiger Luft gestellt und dunkel aufbewahrt. Nach fünf Tagen war das vorher gelb gebliebene Arsen noch ebenso gelb; die beim Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs entstandenen schwarzen und braunen Flecken hatten sich nicht vergrößert.

Also ist bewiesen, daß sich gelbes Arsen bei Dunkelheit und -180° aufbewahren läßt, ohne daß eine Umwandlung in schwarzes eintritt.

Nachdem so eine untere Grenze hierfür festgestellt war, wurden dieselben Versuche mit einer Äther-Kohlensäuremischung gemacht.

Hierzu wurde eine ebensolche Flasche benutzt, wie zur Aufbewahrung von flüssiger Luft.

Eine Kältemischung aus 1 l = 720 g Äther und 250 g fester Kohlensäure gab als Anfangstemperatur -70° . Nachdem in diese in derselben Weise wie oben ein Reagenzglas mit trockenem gelben Arsen hineingestellt war, wurde dasselbe nach je 10—16 Stunden

auf einen kurzen Augenblick im Dunkeln herausgezogen und nur solange als zur Erkennung der Farbe nötig belichtet.

Nach 15 Stunden bei	—64°	war das Arsen	gelb,
„ 24 „ „	—60°	„ etwas bräunlich,	
„ 40 „ „	—56°	„ braun,	
„ 48 „ „	—52°	„ schwarzbraun,	
„ 64 „ „	—47°	„ schwarz,	
„ 72 „ „	—36°	„ schwarz.	

Ein zweiter Versuch, von —85° anfangend, gab dasselbe Resultat: bei —60° fing das gelbe Arsen an sich zu bräunen. Es ist also festgestellt, daß gelbes Arsen im Dunkeln bei Temperaturen unter —60° als gelbes Pulver haltbar ist, daß sich aber bei Belichtung bei jeder Temperatur schwärzt, und zwar liefs sich im Lichte ein merklicher Unterschied in der Schnelligkeit der Umwandlung bei Wärme und Kälte nicht beobachten.

Der grofse Unterschied in der Beständigkeit von gelbem Arsen in gelöstem und in festem Zustande läfst sich zu einem recht überraschenden Experiment verwerten. Füllt man in zwei Reagirröhren von gleicher Gröfse ein und dieselbe Lösung von Arsen in Schwefelkohlenstoff und läfst die eine Probe ruhig im Lichte stehen, während man die andere durch Einbringen in ein durchsichtiges Vakuumgefäfs mit flüssiger Luft, Kohlensäure-Äthergemisch oder einem anderen Kältemittel auf —80° abkühlt, so zeigt sich nach dem Wiederherausnehmen die gekühlte Probe vollständig zersetzt und in metallisches Arsen umgewandelt, während die nicht gekühlte unverändert geblieben ist. Dem Photochemiker ist eine analoge Erscheinung geläufig: auch Halogensilber wird in der Gelatineschicht erst dann empfindlich gegen Belichtung, wenn es nicht mehr darin gelöst ist, sondern sich als trübende Masse abgeschieden hat.

Von Einflufs auf die Schnelligkeit der Umwandlung scheint es aber zu sein, ob sich das gelbe Arsen auf Glas oder auf Metall niederschlägt. Denn die verschiedenen Versuche, einen Apparat aus einem anderen Material als Glas herzustellen, waren erfolglos, weil das gelbe Arsen nur auf Glas oder auf schwarzem Papier kurze Zeit gelb blieb, während die Umwandlung auf Eisen, Aluminium Zinkblech, Blei u. s. w. viel schneller vor sich ging. Um diese merkwürdigen Verhältnisse, die noch nicht erklärt werden können, näher nachzuprüfen, wurde gelbes Arsen in einem weiten Glasgefäfs auf-

gefangen, das mit schwarzem Kartonpapier mit eingelegten Stücken von Eisenblech, verzinktem Eisenblech, Bleiblech und Aluminiumblech beschickt war. Nach beendeter Sublimation war auf dem Glas viel, auf dem schwarzen Papier etwas, auf den Metallstücken gar kein gelbes Arsen sichtbar.

Die Löslichkeit des gelben Arsens ist in Schwefelkohlenstoff am größten, geringer in Benzol und noch geringer in Essigäther. Deshalb haben wir für unsere Versuche nur Schwefelkohlenstoff angewandt und die Löslichkeit darin bestimmt:

Nahe beim Siedepunkt desselben, also ungefähr

bei $+46^{\circ}$	lösen sich	11 g Arsen in 100 ccm CS_2
„ $+18-20^{\circ}$	„ „	7.5—8.0 g „ „ 100 „ CS_2
„ $+12^{\circ}$	„ „	5.5—6.0 g „ „ 100 „ CS_2
„ $\pm 0^{\circ}$	„ „	3.8—4.0 g „ „ 100 „ CS_2
„ -15°	„ „	2.0—2.5 g „ „ 100 „ CS_2
„ -60°	„ „	0.8—1.0 g „ „ 100 „ CS_2
„ -80° bis -85°	ist nichts mehr löslich.	

Die Löslichkeit beim Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs wurde gefunden durch Bestimmung des Prozentgehaltes einer heißgesättigten Lösung; die Löslichkeit bei $+18^{\circ}$ bis 20° dadurch, daß eine heißgesättigte Lösung bei Zimmertemperatur zwei Stunden stehen gelassen wurde und die Menge des noch in Lösung befindlichen Arsens bestimmt wurde; ebenso die Löslichkeit bei $+12^{\circ}$.

Die Löslichkeit bei $\pm 0^{\circ}$ und bei -15° geht daraus hervor, daß bei Herstellung von gelbem Arsen in den beiden Gefäßen übereinstimmend niemals mehr als eine 4%ige bzw. 2.5%ige Lösung erhalten wurde, während sich auf dem Boden der U-Röhren sehr viel schwarzes pulveriges Arsen angesammelt hatte. Es war dies offenbar gelbes sublimiertes Arsen, das sich in dem Schwefelkohlenstoff nicht mehr lösen konnte und daher in wenigen Minuten auch bei Lichtabschluß schwarz werden mußte.

Die Löslichkeit bei -60° und bei -80° wurde dadurch gefunden, daß eine auf diese Temperatur abgekühlte Lösung das nicht mehr lösliche Arsen abscheidet, so daß nach Absetzenlassen desselben 10 ccm des darüberstehenden Schwefelkohlenstoffs herauspipettiert werden konnten. Der prozentische Gehalt an Arsen dieser 10 ccm betrug bei -60° bis -65° in mehreren Bestimmungen 0.8 bis 1.0; die auf -80° bis -85° abgekühlte Lösung hinterließ, auf

Filtrierpapier aufgetropft, nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs keinen schwarzen Arsenfleck mehr.

Wird eine Arsenlösung in Schwefelkohlenstoff vor solchen Einflüssen bewahrt, die ein Auskrystallisieren des gelben Arsens zur Folge haben, so gelingt es überhaupt nicht, das darin enthaltene gelbe Arsen durch Belichtung oder durch andere Einflüsse in metallisches Arsen zu verwandeln. Wohl aber scheidet sich allmählich ein rotbrauner, meist an der Glaswand haftender Niederschlag ab, der in seinem Aussehen lebhaft an den roten Phosphor erinnert und eine von dem metallischen Arsen wie von dem gelben Arsen vollkommen verschiedene dritte Modifikation dieses Grundstoffs ist. Diese Umwandlung vollzieht sich übrigens recht langsam. In einer 4⁰/₁₀igen Lösung, die 7 Monate lang unberührt, dreifach vor Licht geschützt aufbewahrt worden war, konnte nach dem Filtrieren noch 1.5⁰/₁₀ gelbes Arsen nachgewiesen werden.

Durch Belichtung gelingt es, den Abscheidungsprozeß etwas zu beschleunigen. Das rotbraune Arsen ist lichtbeständig und geht dabei nicht etwa in metallisches Arsen über. Es ist in dünnen Schichten durchscheinend. Es wurde nicht ganz frei von Schwefel erhalten. Sehr wahrscheinlich ist es identisch mit dem von GEUTHER²⁰ angegebenen braunen Arsen, das er durch Reduktion von arseniger Säure mit Phosphortrichlorid erhalten hat. Zur Identifizierung müßte eine spezifische Gewichtsbestimmung ausgeführt werden; dies ist aber bis jetzt noch nicht möglich gewesen, weil die auch in längerer Zeit sich ausscheidenden Mengen zu gering hierfür sind.

Molekulargewichtsbestimmung des gelben Arsens.

Das gelbe Arsen ist die einzige Arsenmodifikation, die sich in einem Lösungsmittel, am besten Schwefelkohlenstoff, ohne Veränderung löst und beim Entfernen des Lösungsmittels sich wieder in fester Form abscheidet. Zu einer Bestimmung seiner Molekulargröße wurde daher zunächst eine möglichst konzentrierte Lösung hergestellt, indem sie gleichzeitig durch Zugabe von porösen Chlorcalciumstücken beim Kochen von dem möglichen Wassergehalt befreit wurde. Die konzentrierte Lösung wurde in 40° warmem Wasser und dunkel bis zum Gebrauch aufbewahrt, damit sie nicht durch Abkühlung und daraus resultierende Ausscheidung von gelbem Arsen verdünnter

²⁰ JENAISCH, *Zeitschr. f. Medizin u. Naturw.* 10 Suppl. (1875), 123.
Z. anorg. Chem. XXXII.

wurde und damit andererseits das Vakuumgefäß durch Hineingießen der Lösung nicht abgekühlt wurde. Darauf wurde der reine Schwefelkohlenstoff durch den Apparat destilliert, bis das Vakuumgefäß gut erwärmt und das Thermometer bei einem Volumen von 10—15 ccm Schwefelkohlenstoff einen konstanten Siedepunkt zeigte, der mit dem für den kurz vorher abgelesenen Barometerstand „normalen“ Siedepunkt²¹ übereinstimmte. Ohne Unterbrechung des gleichmäßigen Siedens wurde dann der Dampf durch das Ableitungsrohr geführt, der im Vakuumgefäß enthaltene Schwefelkohlenstoff schnell ausgegossen und die Arsenlösung (10 ccm) hineinfiltriert. Der hierzu benutzte Trichter mit Filter war im Luftbade vorher auf 40—45° angewärmt, damit sich beim Filtrieren kein gelbes Arsen abscheiden konnte. Nach schneller Herstellung der Verbindungen erwärmte der Dampf die Lösung zum Sieden: das BECKMANN-Thermometer stellte sich sehr schnell konstant (ca. 1 Minute) ein; der Siedepunkt wurde abgelesen, hierauf sofort der Dampf umgeschaltet und zur Bestimmung des Volumens und der Arsenmenge aus der Lösung im Vakuumgefäß mit einer Pipette 10 ccm entnommen. Letztere war vorher mit Schwefelkohlenstoff benetzt; das Ansaugen geschah am besten entweder durch Anschließen an einen evakuierten Exsikkator oder mit einem Gummiball, wie er zu Zerstäubungsapparaten gebraucht wird. Die in diesen 10 ccm enthaltene Menge gelben Arsens wurde bestimmt durch Abdestillieren oder durch Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs im Vakuum mit einem Kohlensäurestrom. Vorherige Versuche hatten ergeben, daß beide Methoden der Vertreibung des Schwefelkohlenstoffs gleiche Resultate lieferten; also ist das gelbe Arsen beim Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs (46.25° bei 760 mm) noch nicht flüchtig, während es nach SCHULLER²² bei einer „für die Hand noch erträglichen Hitze sich verflüchtigt“.

Die Berechnung des Molekulargewichtes geschah nach der (Abhandlung III, S. 419) angegebenen Formel:

$$M = \frac{19.40 \cdot p^{\circ}/_{\circ} \text{As}}{A}$$

Die ganze Bestimmung geschah bei Tageslicht; der Kochkolben *K* war mit einem Tuch, das *WVG* mit einem biegsamen Bleiblechmantel vor direkter Einwirkung des Tages- bzw. des Auerlichtes

²¹ Siehe Abhandlung II, S. 410.

²² *Mathem. u. naturwiss. Berichte aus Ungarn* 6 (1888), 94.

geschützt. Absolute Dunkelheit ist nicht notwendig, da die Arsenlösung sich sehr gut einige Minuten hält. Die Dauer der Bestimmung betrug 3—6 Minuten.

Die Molekulargröße des gelben Arsens in Schwefelkohlenstofflösung ergab sich übereinstimmend zu $300 = \text{As}_4$.

1. Bestimmung:

759.0 mm; Sdp. 0.935° (normal 0.936°); Sdp. der Lösung 1.135° ; $\Delta = 0.200^\circ$; die 10 ccm enthielten 0.3120 g gelbes Arsen.

$$\text{Daraus } M = \frac{19.40 \cdot 3.12}{0.200} = 302.7 = \text{As}_4.$$

2. Bestimmung:

748.3 mm; Sdp. 0.495° (normal 0.493°); Sdp. der Lösung 0.575° ; $\Delta = 0.080^\circ$; die 10 ccm enthielten 0.1140 g gelbes Arsen.

$$\text{Daraus } M = \frac{19.40 \cdot 1.14}{0.080} = 276.5$$

Die Lösung war zu wenig konzentriert, die Sdp.-Erhöhung zu gering; ein Ablesefehler um 0.002° giebt eine Änderung um ± 7 , ein Wägefehler um 1 mg eine solche um ± 3 .

3. Bestimmung:

746.6 mm; Sdp. 0.422° (normal 0.422°); Sdp. der Lösung 0.515° ; $\Delta = 0.093$; die 10 ccm enthielten 0.1448 g gelbes Arsen.

$$\text{Daraus } M = \frac{19.40 \cdot 1.448}{0.093} = 302.1 = \text{As}_4.$$

Diese drei Bestimmungen waren mit Arsenlösung ausgeführt die zum Teil schon längere Zeit aufbewahrt war. Es wurden deshalb noch zwei Bestimmungen gemacht, für welche der Schwefelkohlenstoff kurz vorher gereinigt war und sofort nachher zur Herstellung des gelben Arsens verwendet wurde. Ebenso wurde das Molekulargewicht mit dieser kurz vorher bereiteten Lösung bestimmt. Zwei Versuche ergaben ebenfalls As_4 .

4. Bestimmung:

749.2 mm; Sdp. 0.528° (normal 0.529°); Sdp. der Lösung 0.625° bis $0.627^\circ = 0.626^\circ$; Erhöhung $\Delta = 0.098$; 10 ccm = 0.1518 g.

$$\text{Daraus } M = \frac{19.40 \cdot 1.518}{0.098} = 300.4 = \text{As}_4.$$

5. Bestimmung:

749.2 mm; Sdp. 0.530° (normal 0.529°); Sdp. der Lösung 0.920° bis $0.918^{\circ} = 0.919^{\circ}$; Erhöhung 0.389° ; 10 ccm = 0.6125 g gelbes Arsen.

$$\text{Daraus } M = \frac{19.40 \cdot 6.125}{0.389^{\circ}} = 305.6 = \text{As}_4.$$

Demnach ist die Molekulargröße des gelben Arsens in Schwefelkohlenstofflösung As_4 .

Berlin-Charlottenburg, Anorg. chem. Labor. d. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1902.