

Über die heteromorphen Modifikationen der Phosphor-Arsengruppe.

Von

G. LINCK.

Im Jahre 1899 habe ich mich zum erstenmale mit dieser Gruppe befaßt und damals mitgeteilt, daß und wie es mir — angeregt durch die von mir aufgestellten Gesetze der Eutropie — gelungen sei, das reguläre gelbe Arsen darzustellen. Ich habe in jener Arbeit¹ das gelbe Arsen darzustellen gelehrt, und habe gezeigt, daß es in Schwefelkohlenstoff löslich ist, daß es regulär krystallisiert, daß es sich schon unter dem Einflusse des Lichtes bei relativ tiefen Temperaturen in eine andere Modifikation — die des Arsen- spiegels — umwandelt, daß diese Umwandlung schneller geschieht in den kurzwelligen Teilen des Spektrums als in den langwelligen und daß die Geschwindigkeit erhöht wird durch hinzutretende Erwärmung. ERDMANN² hat dann nach Rücksprache mit mir das Molekulargewicht dieses Körpers zu As_4 bestimmt und eine verbesserte Methode zur Darstellung angegeben. Daher mag es wohl kommen, daß diese Arsenmodifikation nachher zu Unrecht als „ERDMANNsche“ bezeichnet wurde.³

Außer dieser Modifikation⁴ galten damals noch drei andere für wahrscheinlich, von denen nur eine krystallisiert sein sollte: nämlich das gewöhnliche metallische hexagonal-rhomboedrische Arsen (Scherbenkobalt), während zwei andere als amorph angesprochen wurden. So nämlich das „schwarze Arsen“ mit dem spezifischen Gewicht 4.71 und das „braune Arsen“ mit dem spezifischen

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32** (1899), 881—897. Vergl. auch *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 2284—2287.

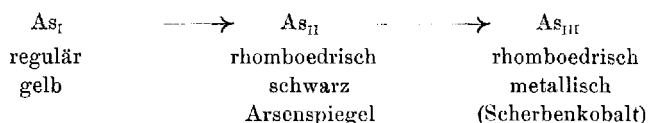
² ERDMANN u. v. UNRUH, *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 437 ff.

³ STOCK und SIEBERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 4572 ff.

⁴ Vergl. hierzu die betr. Artikel in DAMMERS Handbuch der anorganischen Chemie.

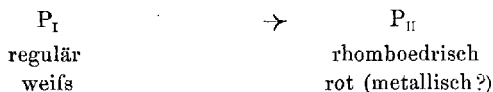
Gewicht 3.71. Von der ersteren Modifikation behauptete RETGERS, daß sie regulär krystallisiere und ich habe mich dieser Ansicht insofern angeschlossen, als ich auch glaubte, dieses schwarze Arsen (der Arsenspiegel) sei krystallisiert, aber ich habe ihn nicht für regulär, sondern für hexagonal-rhomboedrisch gehalten, weil ich der Ansicht war, daß es eutropisch sein müsse mit dem roten Phosphor, der nach HITTORFS Angaben rhomboedrisch krystallisieren sollte.

Somit war der damalige Stand der Kenntnis der, daß man von dem Arsen drei krystallisierte monotrope Phasen annahm, die freiwillig — beim Erwärmen schnell — unter Wärmeproduktion nach nachstehendem Schema ineinander übergingen:



Sollte man das amorphe braune Arsen hier einreihen, so käme es seiner Stabilität nach zwischen As_I und As_{II} zu stehen und könnte somit wohl die isotrope Phase von As_{II} darstellen. So lag die Sache beim Arsen.

Beim Phosphor kannte man damals sicher nur drei Modifikationen, die farblose oder gelbliche reguläre mit dem spezifischen Gewicht 1.83, ferner den amorphen roten Phosphor mit dem spezifischen Gewicht 2.16 (SCHRÖTTER und HITTORF), endlich den krystallisierten sogenannten metallischen Phosphor HITTORFS, der für hexagonal-rhomboedrisch angesprochen wurde, und ein spezifisches Gewicht von 2.34 hat. In meiner oben erwähnten Arbeit habe ich dann ausgesprochen, daß der farblose Phosphor eutropisch sei mit dem gelben Arsen As_I und der sogenannte metallische Phosphor mit dem Arsenspiegel As_{II} . Damit hatte man für diese beiden Modifikationen nachfolgendes Schema:



Die amorphe rote Modifikation ist weniger stabil als P_{II} und käme so zwischen P_I und P_{II} zu stehen, analog dem braunen Arsen, und dürfte vermutlich die isotrope Phase zu P_{II} sein.¹

¹ Hier wie beim Arsen unter der noch zu beweisenden Voraussetzung, daß es nicht bloß die fein verteilte krystallisierte Modifikation ist.

Von Antimon und Wismut war nur je eine Modifikation bekannt, die metallische hexagonal-rhomboedrische. Ich hatte es ausgesprochen, daß vermutlich die grünlichen Dämpfe dieser beiden Elemente nichts anderes seien als die regulären, P_i und As_i entsprechenden Modifikationen, und daraus ergab sich ohne weiteres, daß auch die dem As_{ii} , dem grauen oder schwarzen Arsen, entsprechenden Spiegel des Antimons und Wismuts existenzfähig sein müßten.

Aus diesen Betrachtungen, aus den damals bekannten Daten, habe ich unter der Voraussetzung, daß man vom Phosphor bis zum Wismut eine normale eutropische Reihe vor sich habe, und ferner unter der Voraussetzung, daß der rote Phosphor hexagonal-rhomboedrisch sei, das Achsenverhältnis des roten Phosphors und das spezifische Gewicht des regulären Arsens (zu 3.882) vorausgesagt.

Zu diesen Untersuchungen und Erkenntnissen ist nun im Laufe der Jahre mancherlei Neues hinzugekommen. Bezüglich des **Arsens** haben ERDMANN und v. UNRUH¹ im Jahre 1902 für die reguläre Modifikation meine Darstellungsmethode verbessert und zu größerer Ausbeute geführt. Sie haben die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff gemessen und das Molekulargewicht zu As_4 bestimmt. STOCK und SIEBERT² schreiben dann 1904 den ersten sicheren Nachweis des regulären Arsens ERDMANN zu und nennen es ERDMANNsche Modifikation. Sie verbessern die Apparatur zur Herstellung des gelben Arsens und zeigen dann später im Jahre 1905,³ daß das gelbe Arsen auch mit Hilfe des elektrischen Stromes hergestellt werden könne, indem man diesen zwischen metallischem Arsen als Kathode und einer Kohlenanode in Schwefelkohlenstoff übertreten läßt. Auf solche Weise erhielten sie eine 1 0/10 ige Lösung.

Vom **Phosphor** hat SCHENCK⁴ nachgewiesen, daß der amorphe hellrote Phosphor bei Oxydationsvorgängen eine größere Reaktionsgeschwindigkeit besitze als der krystallisierte HITTORFSche. RETGERS⁴ glaubt, daß es amorphen roten Phosphor überhaupt nicht gebe, weil seine Präparate in Jodmethylen suspendiert Doppelbrechung zeigten.

Vom **Antimon** stellen im Jahre 1904 STOCK und GUTTMANN⁵

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 32 (1902), 437.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 37 (1904), 4572.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 38 (1905), 966.

⁴ Vergl. DAMMER, Handbuch der anorganischen Chemie.

⁵ Ber. deutsch. chem. Ges. 37 (1904), 998.

die reguläre gelbe Modifikation dar und zeigen ihre Übereinstimmung mit dem gelben Arsen. STOCK und SIEBERT lehren 1905¹ einen Weg kennen zur Darstellung des schwarzen Antimons (Antimonspiegel), das man auch durch Umwandlung aus dem gelben Arsen erhalten kann. Sie bestimmen von dieser Modifikation das spezifische Gewicht zu 5.3 und erklären sie für amorph. Das schwarze Antimon geht durch Erwärmen in die dritte metallische Modifikation über. 1907 untersuchen dann STOCK, GOMOLKA und HEYNEMANN² Antimonspiegel verschiedener Darstellungsart, welche sich je nach der Darstellung in bezug auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Antimonwasserstoff unterscheiden.

Über das **Wismut** ist weiteres nicht bekannt geworden.

So standen die Sachen bis vor kurzem in Halle eine bei ERDMANN ausgeführte Dissertation des Herrn RUDOLF REPERT „Über gelbes, braunes und graues Arsen“ erschien, mit der wir uns etwas genauer werden beschäftigen müssen. Ihr wesentlichster Inhalt ist eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes des gelben Arsens zu 2.026 bei 18° C. Er bestimmt, welche Teile des Spektrums die Umwandlungsgeschwindigkeit des regulären Arsens am meisten beschleunigen und findet dasselbe wie LINCK. Er gibt weiterhin einige Methoden für die Darstellung des braunen Arsens und bestimmt dessen spezifisches Gewicht zu 4.06. REPERT beobachtet Krystalle des Arsenspiegels (graues Arsen), die sich auf sublimativem Wege gebildet haben, und bestimmt deren spezifisches Gewicht zu 4.64 bei 20° C. Diese Krystalle wurden von GROTH untersucht und bilden nach diesen Untersuchungen Dendriten, die sich unter Winkeln von 31.5—34° verzweigen. Sie werden von GROTH für Rhomboeder gehalten, die auf der Rhomboederfläche an der Polkante einen ebenen Winkel von 97° besitzen. Ferner wird von REPERT der Umwandlungspunkt des grauen Arsens in metallisches bei 303°, der des braunen in metallisches bei 180—220° gefunden. Bei längerem Erwärmen der braunen Modifikation in kochendem Wasser findet die Umwandlung in graues Arsen (Arsenspiegel) statt. Endlich findet REPERT, daß weißer Phosphor und gelbes Arsen keine Mischkrystalle bilden.

Hierzu ist nun folgendes zu bemerken. Erstens: das zu 2.02

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 38 (1905), 3837.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 40 (1907), 532. (Die Krystalle Fig. 1, Taf. I dieser Arbeit scheinen mir übrigens Rhombendodekaeder des regulären Antimons und nicht Rhomboeder zu sein.)

gefundene spezifische Gewicht des gelben Arsens ist durchaus unzuverlässig, das spezifische Gewicht wurde mit Hilfe einer pyknometrischen Methode bestimmt und es war nötig zu wissen, wieviel Arsen bei einer bestimmten Temperatur in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst sind. Bei diesen Bestimmungen¹ schon kamen Abweichungen von 15—20% vor, und das will schon viel heißen, wenn die Bestimmungen vorgenommen werden in einem etwa 7 ccm haltenden Pyknometer mit etwa 0.07 g Arsen. Darum stimmen natürlich die Versuche auch nicht, aber der Autor wählt von acht Bestimmungen willkürlich „die vier übereinstimmendsten Werte zu den Berechnungen“ aus. Die so zugestutzten Resultate sind folgende:

Bei — 50°	2.20	2.39	2.46	2.56
„ — 63°	2.37	2.43	2.59	2.73
„ — 75°	2.51	2.57	2.82	3.01

Von diesen Werten läßt Herr REPERT „diejenigen Zahlen, welche den höchsten Wert für das betreffende spezifische Gewicht angeben, also 2.56 bei —50°, 2.73 bei —63°, 3.01 bei —75° fallen“ und findet sonach als Resultat die mittleren Werte 2.35 bei —50°, 2.46 bei —63° und 2.63 bei —75°. Auf diese Werte wollen wir gleich nachher noch einmal zurückkommen und uns nur zuerst noch mit der Schwebemethode befassen, die zur Bestimmung des spezifischen Gewichts ebenfalls angewendet wurde. „Ein etwas weites Reagensrohr wurde mit etwa 10 ccm gelber Arsenlösung gefüllt und diese Lösung mit etwa 20 ccm Alkohol versetzt (wobei As_2 ausfällt). Nachdem das mit einem Korken verschlossene Gefäß mehrere Male tüchtig geschüttelt worden war, damit sich das Arsen nicht in Klumpen, welche eventuell Schwefelkohlenstoff oder Alkohol einschließen konnten, absondere, füge ich nach und nach Tetrabromäthan hinzu,² bis das zu Boden gesunkene As_4 zum Schweben kam. Nun begann ich die Wägungen. Die Operation war natürlich in einem Minimum von Zeit auszuführen, da sonst die Bestimmungen infolge der Umwandlungen von As_4 leicht zu hohe Werte zeigten. Von den acht bei +18° ausgeführten Bestimmungen seien die fünf übereinstimmendsten Werte angeführt.“ So findet der Verfasser hier ein spezifisches Gewicht von 2.026 bei 18° C.

¹ Außerdem ist bei einem Versuch des Mittel fälschlich zu 0.586 statt zu 0.586 genommen.

² Dabei muß doch wohl immer wieder umgeschüttelt werden, um die Flüssigkeit zu mischen!!

Aber nach welchem Prinzip sind denn von den acht Bestimmungen wieder fünf ausgewählt und wie ist es gemacht worden, daß das Pulver Zeit bekam sich abzusetzen. Ich habe einen Versuch gemacht mit Kalkspatpulver, dessen spezifisches Gewicht 2.72 ist, und das ich in THOULETScher Lösung vom spezifischen Gewicht 2.5 suspendierte. Da war nach vollen $\frac{3}{4}$ Stunden der Absatz noch nicht vollständig erfolgt. Also sei es mir erlaubt, auch an dieser Bestimmung zu zweifeln.

Nun wollen wir aber auch einmal zurückkehren zu den spezifischen Gewichten von 2.35 bei -50° , 2.46 bei -63° und 2.63 bei -75° , aus denen der Verfasser ein spez. Gewicht von 2—2.2 bei 0° extrapoliert. Aus den Werten 2.35 bei -50° und 2.46 bei -63° berechnet sich der Ausdehnungskoeffizient des regulären Arsens zu 0.0034 und aus den Werten bei -63° und -75° berechnet er sich zu 0.0057. Das ist im ersten Falle so hoch wie der der Gase und im letzten Falle etwa anderthalbmal so hoch, ein Resultat, das angezweifelt werden muß. Wäre es aber doch so, dann müßte bei 0° das spezifische Gewicht nicht 2.2, sondern 1.65 sein!

Es ist mir wohl erlaubt zu glauben, daß es mit der Bestimmung des spezifischen Gewichtes des braunen Arsens, wobei Werte zwischen 3.67 und 4.13 gefunden wurden, ähnlich bestellt ist. Aber es ist doch zuviel, daß der Verfasser dann behauptet: TAMMANN habe ausgesprochen, amorphe Körper hätten keine bestimmte Dichte. Etwas derartiges findet sich jedoch bei TAMMANN nicht ausgesprochen. Wohl haben amorphe Körper eine bestimmte Dichte, aber vielfach sind sie entglast oder sie entglasen sehr leicht, und

I. Die krystallisierten Phasen.					
monotrop ↓	P_I	As_I	Sb_I	Bi_I	noch nicht dargestellt
	P_{II}	As_{II}	Sb_{II}	Bi_{II}	noch nicht dargestellt
	P_{III} noch nicht dargestellt	As_{III}	Sb_{III}	Bi_{III}	
II. Verhältnis der isotropen zu den anisotropen Phasen.					
monotrop ↓	{ isotrope flüssige Phase P_I }		unbekannt As_I		
			{ isotrope feste Phase P_{II} }		
			isotrope feste Phase As_{II}		

III. Die wichtigsten Eigenschaften.

Modifikation:	P _I	A _{SI}	Sb _I	Bi _I
Krystallsystem:	regulär	regulär	regulär	
Farbe:	gelblichweiss durchsichtig	gelbdurchsichtig	gelb-durchsichtig	noch nicht dargestellt
Spez. Gewicht:	D = 1.83	?	?	
Name:	weisser Phosphor	gelbes Arsen	gelbes Antimon	
Isotrope Phase:	flüssig bei 44.5°	unbekannt	unbekannt	
Modifikation:	P _{II}	A _{SII}	Sb _{II}	Bi _{II}
Krystallsystem:	monoklin	monoklin	monoklin	
Farbe:	braunrot bis schokoladefarben durchsichtig	schwarz; in dünnen Schichten braun durchscheinend	schwarz	noch nicht dargestellt
Spez. Gewicht:	D = 2.34	D = 4.71	D = 5.3	
Name:	roter Phosphor	graues Arsen, Arsenspiegel, Arsenolampritt	schwarzes Antimon Antimonspiegel	
Isotrope Phase:	fest, hellroter Phosphor mit D = 2.16	fest, braunes Arsen mit D = 3.71	unbekannt	
Modifikation:	P _{III}	A _{SIII}	Sb _{III}	Bi _{III}
Krystallsystem:		rhomboedrisch	rhomboedrisch	rhomboedrisch
Farbe:		grau, metallisch	grauweiss, metallisch	rötlich-silberweiss metallisch
Spez. Gewicht:		D = 5.727	D = 6.71	D = 9.76
Name:		metallisches Arsen, Scherbenkobalt	metallisches Antimon	metallisches Wismut

dann wechselt die Dichte sehr erheblich. Interessant ist es auch, daß der Verfasser jener Schrift bei monotropen Modifikationen eines Körpers einen ganz genauen Umwandlungspunkt bestimmen kann, obwohl es sich hier doch nur um einen Temperaturgrad handeln kann, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit eine merkliche GröÙe erlangt.

Wenn somit das spezifische Gewicht des regulären Arsens auch nach der REPPERTSchen Arbeit noch sein kann wie es will, so halte ich es heute doch für möglich, daß meine frühere Voraussage nicht ganz richtig ausgefallen ist, erstens, weil ich inzwischen vielfach die Erfahrung gemacht habe, daß sich das erste oder letzte Glied einer eutropischen Reihe etwas abweichend verhält, wie ja auch hier der enorme Löslichkeitsunterschied von Phosphor beziehungsweise Arsen in Schwefelkohlenstoff zeigt, und zweitens, weil sich inzwischen die Annahme HITTORFS, der rote Phosphor sei rhomboedrisch, als irrig erwiesen hat. Aus den eben abgeschlossenen Untersuchungen meines Schülers P. MÖLLER, die demnächst veröffentlicht werden, kann ich vielmehr mitteilen, daß der krystallisierte rote Phosphor (HITTORFScher Phosphor) optisch zweiachsig und höchst wahrscheinlich monoklin ist. Daraus folgt für mich natürlich, daß auch das graue Arsen As_{II} (Arsenspiegel) monoklin krystallisiert, und es folgt weiter die krystallographische Übereinstimmung des für monoklin gehaltenen Arsenolamprits mit dem grauen Arsen und die Analogie beider mit dem roten Phosphor, der auch monoklin ist, auch glimmerähnliche Blättrigkeit nach einer Ebene und außerdem noch Spaltbarkeit nach zwei andern Flächen zeigt. Die Arbeit MÖLLERS beschäftigt sich auch mit der amorphen Modifikation des roten Phosphors und es scheint in der Tat eine solche zu existieren. Ich habe nun unsere heutige Kenntnis der in Frage stehenden Gruppe von Elementen in den vorstehenden Tabellen zusammengestellt.

Zur Tabelle 3 ist nur noch zu bemerken, daß die dritte Modifikation As_{III} , Sb_{III} und Bi_{III} die Elektrizität in erheblichem Maße leiten, die beiden anderen Modifikationen sind als Nichtleiter anzusehen.

Jena, Mineralogisches Institut der Universität, Dezember 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1907.