

Untersuchungen über das System: Schwefel und Arsen.

Von

W. P. A. JONKER.

Mit 4 Figuren im Text.

Wenn in einem binären System eine der Komponenten oder beide bei Atmosphärendruck nicht schmelzen, sondern direkt von der festen Phase in die gasförmige übergehen, so ändert sich der gewöhnliche Verlauf der Schmelz- und Siedekurve.

In seiner „Heterogene Gleichgewichte“¹ hat BAKHUIS ROOZEBOM abgeleitet, welche Fälle dabei auftreten können und aus der allgemeinen Gestalt der $p-t-x$ -Fläche hat er die Form von Schmelz- und Siedekurven auch für diese Voraussetzungen bestimmt. Er bekam 8 verschiedene Formen, welche auch aus der Figur durch Verschiebung der Siede- und Schmelzpunkte abgeleitet werden können.²

In dem System As—S haben wir ein Beispiel von zwei Komponenten, von denen As sublimiert. Meine Untersuchungen über diese Stoffe schloß sich genau den der teilweise publizierten Schmelzkurven von S mit Bi, Sn und Sb durch PÉLABON³ und von S mit Bi durch ATEN⁴ an. Während ich mit meinen Untersuchungen beschäftigt war, erschien ein Artikel von BORODOWSKY⁵ über dasselbe System. Da aber seine Resultate gar nicht mit den meinigen übereinstimmten, fand ich keine Veranlassung mit meiner Arbeit aufzuhören.

Der von mir verwendete Schwefel war aus Toluol umkrystallisiert, das Arsen nahm ich aus dem inneren Teil großer, krystallisierter Stücke.

¹ 2. Heft, 1. Teil, S. 328.

² Vgl. Notiz über die Abteilung von Schmelz- und Siedekurven, *Zeitschr. phys. Chem.* 1909.

³ *Compt. rend.* 131 (1900), 416.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 386.

⁵ Sitzungsab. d. Naturforsch.-Ges. Dorpat 14 (1906), 159.

Die Gemische wurden angefertigt durch Zusammenschmelzen der benötigten Quantitäten der beiden Stoffe. Am besten gelang mir dieses in einem großen Glasrohre, wenn nicht zu viel Stoff verwendet wurde und ohne Einleitung von Kohlensäure. Wenn sich dabei im Anfang noch ein wenig Schwefel verflüchtigte, so setzte sich dieser Dampf bald wieder in einem höheren Teil des Rohres ab und wurde nachher wieder bei der Menge zurückgefunden. Eine ganz kleine Quantität SO_2 hatte sich aber immer in dem Gemische aufgelöst.

Temperaturen niedriger als 550° und höher als 360° wurden mit einem Barium-Silicathermometer gemessen. Dieses wurde kontrolliert mit einem Normalthermometer.

Über 550° benutzte ich ein Thermoelement aus Platin und Platin-Iridium mit Anwendung eines Spiegelgalvanometers von CARPENTIER. Die Genauigkeit betrug ungefähr 2° , für meine Untersuchungen genügte diese. Ich benutzte zur Interpolierung die Schmelzpunkte von reinen Metallen, nämlich Zinn (232°), Cadmium (321°), Zink (319°) und Antimon (625°).

Die Schmelzkurve.

Bei der Erhitzung von As in einem offenen Gefäße geht die feste Phase gleich in die gasförmige über.

Ein ähnliches Verhalten findet man nur bei den Elementen Kohlenstoff und Phosphor (rote Modifikation) und es deutet darauf hin, daß der Tripelpunktsdruck, dessen genauer Wert unbekannt ist, höher als 1 Atm. liegt. In der Literatur findet man folgende Angaben über Versuche zur Bestimmung des Schmelzpunktes des As in geschlossenen Röhren bei höherem Drucke:

LANDOLT¹ erhitzte As bis zum Rotglühen und fand nach Abkühlung einige Stücke in Kugeln zusammengeschmolzen.

MALLET² fand dasselbe und sagt, daß der Schmelzpunkt des As zwischen dem des Antimons und dem des Silbers liegt, d. h. zwischen 630 und 970° .

In einem Artikel über Diamant teilte CROOKES³ mit, der Schmelzpunkt von As würde ungefähr $1\frac{1}{2}$ mal den absoluten Siedepunkt betragen. Nimmt man dafür den in der Literatur angegebenen

¹ *Chem. Jahrb.* 1859, 182.

² *Chem. Jahrb.* 1872, 210.

³ *Nature* 72 (1905), 595; *Proc. Roy. Soc.* 76 A, 458.

Sublimationspunkt 450° , so würde der Schmelzpunkt bei 615° liegen, welcher Punkt aber gewiß viel zu niedrig ist.

Ich erwärmte As in geschlossenem Rohre von schwer schmelzbarem Glas bis $\pm 800^{\circ}$, hier zersprang das Rohr und nach der Abkühlung war noch keine Spur von Schmelzung des As zu bemerken.

Ein anderes Mal versuchte ich As in einem Cailletetrohre zu schmelzen und erhitze es im Luftbad bis zum Schmelzpunkte des KJ, welches in einem Röhrchen daneben gestellt war. Auch jetzt konnte aber das Glas dem Druck des As nicht widerstehen und das Rohr zersprang. Eine deutliche Schmelzung von As war nicht zu bemerken, ich beobachtete aber einige Körnchen im As, welche aus-sahen, als ob ein Anfang von Schmelzung stattgefunden hätte.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, daß die Schmelzkurve für $p = 1$ Atm. keinen Anfang an der As-Seite hat.

Bei meinen weiteren Untersuchungen bin ich deshalb von Realgar ausgegangen, dessen Schmelzpunkt nach CUSsAK¹ bei 377° liegen soll.

Realgar. Diese Verbindung, welche in der Natur gefunden wird und 50% As enthält, wird gewöhnlich mit As_2S_2 bezeichnet. Man kann sie auch synthetisch herstellen durch Erhitzung von bestimmten Quantitäten S und As bis über 300° . Die zwei Elemente wirken kräftig aufeinander ein. Dieser künstliche Realgar kann sehr leicht unterkühlt werden, obgleich er im Gegensatz zu anderen schwefelhaltigen Gemischen ziemlich leicht flüssig ist.

Den Schmelzpunkt dieses Stoffes konnte ich auf zwei Arten bestimmen, durch Schmelzen und durch Abkühlen. Beim Schmelzen zeigte die Kurve (siehe Fig. 1) eine Horizontalstrecke bei 322° , während beim Abkühlen die Fig. 2 entstand, welche eine Unterkühlung bis auf 316° zeigt, später aber eine Steigung bis 321° an-gibt. Bei dieser Temperatur blieb das Thermometer konstant. (Das Rohr war während dieser Versuche in einem Bade von KNa-Nitrat aufgestellt.) Wir können daher mit ziemlich großer Genauigkeit den Schmelzpunkt des Realgars bei 320° annehmen.

Fügt man zu dem Realgar ein wenig Schwefel hinzu, so wird dessen Schmelzpunkt erniedrigt; wenn aber mehr als 5% Schwefel hinzukommt, wird die Menge bald so stark viscos, daß bei der Abkühlung sich keine Krystalle mehr bilden.

Auch durch Hinzufügung von As zu dem geschmolzenen Real-

¹ N. Jahrb. f. Min. 1899 I, 196.

gar wird dessen Schmelzpunkt anfänglich erniedrigt, aber das As wird nur wenig gelöst und bald findet man das übrige As auf dem Boden des Rohres zurück.

Ich untersuchte z. B. ein Gemisch von 47% S und 53% As, welches ich synthetisch hergestellt hatte aus As_2S_3 und As. Nachdem zuerst Unterkühlung eingetreten war, stieg die Temperatur später bis 319° , d. h. 2° unter den Schmelzpunkt des Realgars. Ein Gemisch von 45% S gab einen Erstarrungspunkt von 310° .

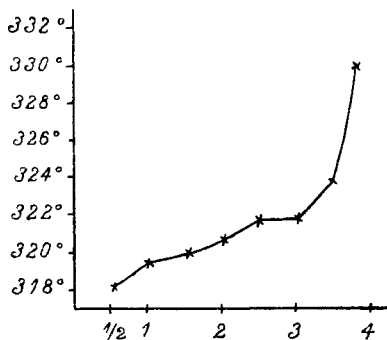


Fig. 1.

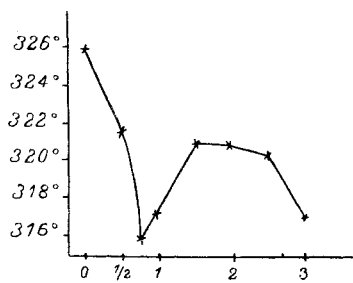


Fig. 2.

Jetzt versuchte ich festzustellen, wie sich die Löslichkeit von As im Realgar durch Erhöhung der Temperatur änderte.

Vielleicht gab es noch eine bisher unbekannte Verbindung zwischen diesen beiden Stoffen und auch blieb die Möglichkeit bestehen, daß bei höherer Temperatur mehr As im Realgar aufgelöst wurde und sich die Schmelzkurve deshalb mehr nach der As-Seite neigte. Wenn ich aber mehr As zu dem Realgar hinzufügte, zeigte sich bald, daß er dies bei höherer Temperatur nicht auflöste und auch bei späterer Abkühlung nichts mehr auskristallisierte. Weil die Flüssigkeit bei 500° zu sieden anfang, konnte ich sie nicht weiter erhitzen.

Der weitere Lauf der Schmelzkurve konnte wegen der kleinen Änderung in der Löslichkeit nicht aus den Erstarrungspunkten bestimmt werden. Nur der eutektische Punkt war mit dem Thermometer nachzuweisen.

Ich versuchte jetzt diese Kurve mit der Löslichkeitsmethode zu bestimmen.

Eine an festem As gesättigte Lösung des Realgars wurde während einer halben Stunde auf konstanter Temperatur gehalten und diese Mischung wurde dann und wann umgerührt. In dem

oberen Teil des Rohres war ein dünnes Röhrchen mit einer mittels Glaswolle abgeschlossenen Verengung aufgehängt, in das mittels eines Schlauches die Flüssigkeit eingesogen wurde. Vor und nach dem Pipettieren wurde die Temperatur genau abgelesen, sie war ungeändert. Nach Abkühlung sammelte ich die erstarrte Flüssigkeit und analysierte dieselbe.

Bei nebenstehenden Temperaturen enthielt die Flüssigkeit folgende Molprozent S:

Temp. in °	Mol-% S
316	46.0
367	46.3
417	44.0
(Siedepunkt) 534	45.8
± 250	44.4

Hieraus sehen wir, daß sich die Löslichkeit des As zwischen 316° und 367° sehr wenig ändert, dann bis 417° steigt und bis zum Siedepunkt abnimmt. Ich glaube deshalb, hier ein Beispiel gefunden zu haben von einer zurücklaufenden Schmelzkurve in einem pseudo-binären System.

Von BAKHUIS ROOZEBOOM und ATEN erschien darüber ein Artikel:¹ „Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen in ternären Systemen, welche pseudo-binär sind und Anwendung zur Erklärung anomaler Schmelz- und Lösungserscheinungen.“

Dort haben sie bewiesen, daß in der Schmelzkurve von einem binären System ein zurücklaufender Teil auftreten kann, wenn die zwei Komponenten eine Verbindung geben können, welche in der Schmelze dissoziiert ist. In meinem Fall würde also das As_2S_2 teilweise dissoziiert sein.

Für alle Gemische, welche weniger als 46% S enthalten, konnte leicht das Eutektikum der beiden Schmelzkurven gefunden werden. Wenn die Krystallisation nicht ausbleibt, erstarrt die ganze Menge bei 310°.

An der anderen Seite des Realgars bestimmte ich den Erstarrungspunkt für ein Gemisch mit 55% S. Die Erniedrigung betrug nur 3°, der Schmelzpunkt war daher 318°. Wie schon bemerkt, war dieses Gemisch sehr stark viscos. Hinzufügung von 2% S gab weiter keine Krystallisation.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 53 (1905), 449.

Auripigment. Auch diese Verbindung wird in der Natur gefunden, man bezeichnet sie allgemein mit der Formel As_2S_3 . Ich versuchte sie ebenfalls synthetisch herzustellen und schmolz die berechneten Quantitäten S und As bei $\pm 500^\circ$ zusammen. Ich bekam eine stark viscosa Flüssigkeit, welche nach der Abkühlung nicht krystallisierte. Es war deshalb unmöglich ein Stück der Schmelzkurve von As_2S_3 durch Zusammenfügung von S und As festzustellen; wohl konnte ich den Schmelzpunkt des natürlichen As_2S_3 bestimmen.

CUSSAK¹ hat dafür 325° angegeben. Ich nahm ein Stück reines Auripigment von Kranz (Bonn) geliefert und bestimmte dessen Schmelzpunkt. Obgleich dieses Mineral krystallisiert ist, verhält es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur genau wie ein viscoser Stoff.

In einem Mörser gelingt es nicht es fein zu stoßen, es ist aber leicht zu spalten. Bei Erhöhung der Temperatur wird es stark viscos; die Krystalle werden klebrig und zäh, schon bevor die wesentliche Schmelzung eintritt, und deshalb ist es schwer, genau den Augenblick des Schmelzens zu beobachten.

Bei allmählicher Erhitzung in einem Bade von KNa-Nitrat zeigte das Thermometer in der Mischung folgende Temperaturen (Ablesung jede 30 Sek.):

308°	$309\frac{1}{2}^\circ$	$309\frac{1}{2}^\circ$
$308\frac{1}{2}$	$309\frac{3}{4}$	$309\frac{1}{2}$
$308\frac{3}{4}$	$310\frac{1}{4}$	$311\frac{1}{4}$
309	310	$312\frac{1}{2}$ oder:

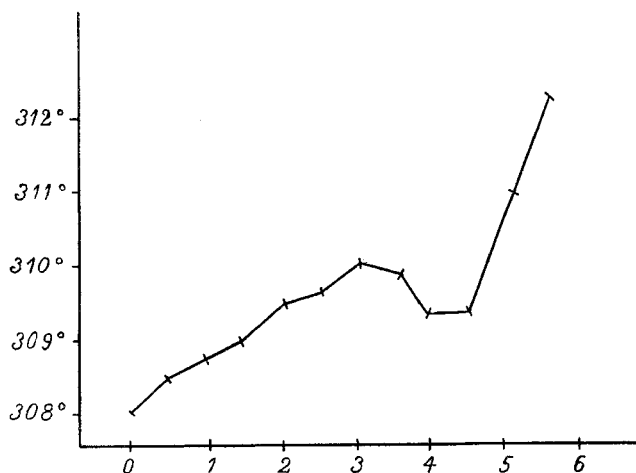


Fig. 3.

¹ N. Jahrb. f. Min. 1889 I, 196.

In dem Augenblicke, wo die Temperatur zu sinken anfang, konnte deutlich die Schmelzung des Minerals festgestellt werden. Der Schmelzpunkt liegt nach diesem Versuche bei 310° . Die kleine Temperaturerhöhung, welche später wieder verschwand, kann durch die Zähigkeit der Mischung verursacht sein, welche stetiges Rühren schwierig machte.

Die Einrichtung meiner Versuche gestattete keine große Genauigkeit, sonst wäre es möglich gewesen, festzustellen, ob die Krystalle auch bis über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden könnten, wie dies von DAY und ALLEN¹ bei der Schmelzung des Feldspats gefunden wurde. Auch JAEGER² bemerkte etwas Ähnliches bei dem Laurat von Cholesterin und in beiden Fällen war die Schmelze stark viscos.

Jetzt drängt sich die Frage auf, ob noch einige Punkte der Schmelzkurve an beiden Seiten des As_2S_3 bestimmt werden können.

Dafür hätte eine berechnete Menge Realgar dem natürlichen As_2S_3 hinzugefügt und, nach Mischung der beiden Stoffe, der Schmelzpunkt bestimmt werden müssen. Ich unterliefs es aber diese Untersuchungen auszuführen, weil es erforderlich ist, daß das Gleichgewicht fest-flüssig sich rasch einstelle, wenn man dem Versuch Zutrauen schenken soll und dies ist von der zähen Schmelze des As_2S_3 nicht zu erwarten.

Es ergab sich, daß die Gemische von der Strecke zwischen As_2S_3 und S von so stark viscoser Art waren, daß sie nicht krystallisierten.

Nur in der Nähe der Gemische mit 97% S konnten einige Schmelzpunkte bestimmt werden. Endlich versuchte ich von reinem S ausgehend einige Punkte der Schmelzkurve zu bestimmen. Ich verwendete dafür aus CS_2 umkrystallisierten Schwefel. Nach erster Schmelzung fand ich immer denselben Schmelz- und Erstarrungspunkt 119° , aber nach mehrfachem Schmelzen und Erstarren sank die Temperatur herab, wie auch SMITH³ mitgeteilt hat. Ausgehend von der Annahme, daß dies seine Ursache hat in einem Übergang von S_λ in S_μ (in CS_2 unlöslich) muß der Schmelzpunkt bis auf 114° , den natürlichen Schmelzpunkt des Schwefels, herabsinken. Bei dieser Temperatur sind S_λ und S_μ im Gleichgewicht.

Dieser Übergang war in meinem Fall durchaus zu betrachten,

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 54, 1.

² *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 26 (1907), 311.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 57 (1907), 685.

weil das Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftharpoons S_\mu$ durch den Einfluß des As nach der Seite des S_μ verschoben wird, wie schon 1873 von GÉLIS¹ bemerkt wurde. Ich versuchte erstens ob das As bei einer Temperatur wenig über dem Schmelzpunkt sich in geschmolzenem Schwefel auflöst. Die Farbe des Gemisches, welche sich nicht änderte, zeigte sofort, daß dies nicht der Fall war, denn eine Lösung von S, welche nur wenige Prozent As enthält, wird dunkelbraun gefärbt. Der Erstarrungspunkt änderte sich übrigens gerade wie der des reinen Schwefels. Wurde die Menge bis über 300° erhitzt, so entstand eine Schwefel-Arsenverbindung, welche eine homogene Lösung bildete.

Wenn nicht mehr als 3—4 % As hinzugefügt wurde, so entstanden nach Abkühlung Krystalle. Wurde der Gehalt an As größer, so blieb die Lösung glasig und konnte kein Erstarrungspunkt bestimmt werden.

Merkwürdigerweise blieb der Erstarrungspunkt für Gemische mit wechselndem Gehalt an As immer 111°. Ich bin der Meinung, daß dafür folgende Erklärung gilt:

Wenn As (oder in diesem Fall Arsensulfid) das Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftharpoons S_\mu$ nach der rechten Seite verschiebt, so wird nach SMITH und HOLMES² die ganze Gleichgewichtskurve nach rechts geschoben. Der Schnittpunkt dieser Kurve mit der Schmelzkurve wird jetzt auch herabsinken, wodurch die Temperatur von 111° erreicht wird. Ohne Weiteres kann nicht festgestellt werden, ob durch das As nicht nur das Gleichgewicht, sondern auch der Schmelzpunkt sich ändert.

Beobachten wir die Figur der Schmelzkurve, so sehen wir, daß zwischen As_2S_3 und S der größere Teil fehlt; schon oben wurde bemerkt, daß durch die große Viscosität keine Krystallisation mehr auftritt.

Nur der Schmelzpunkt von As_2S_3 konnte bestimmt werden, weil dieser Stoff krystallisiert in der Natur gefunden wird.

In einzelnen Fällen kann die Änderung in der Viscosität einige nähere Andeutungen geben über die Existenz von Verbindungen und deshalb auch über den eventuellen Lauf der Schmelzkurve. Ich machte deshalb einen Vergleich über die Viscosität von mehreren Gemischen bei Temperaturen von 200—400°. Für das As_2S_3 konnte ich erst bei 310° anfangen, weil dieses bei seinem Schmelzpunkt

¹ Journ. prakt. Chem., Ser. 2, 8 (1873), 89.

² Zeitschr. phys. Chem. 57 (1907), 702.

(310°) schon so stark viscos ist, daß ein teilweise geschmolzener Krystall nach langsamer Abkühlung glasig wird. Die Viscosität des natürlichen Auripigments stimmt genau mit der des synthetischen überein.

Ich verglich Gemische mit 71.4 % (von der Zusammensetzung As_2S_5), 80 %, 90 %, 95 %, 100 % S. Die Viscositäten wurden folgenderweise geprüft. In dasselbe Bad von KNa-Nitrat brachte ich zugleich mehrere mit den verschiedenen Gemischen gefüllte Röhrchen. In jedem Rohr stand ein Glasstab von gleicher Länge, welcher zum Umrühren benützt wurde. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Temp. in °	71.4 % S	80 % S	90 % S	95 % S	100 % S
± 400	Viscosität geringer wie Auripigment	sehr wenig viscos	dünn flüssig	dünn flüssig	dünn flüssig
350	stark viscos	sirupartig	wenig viscos	dünn flüssig	dünn flüssig
300	stark viscos Glasstab fast unbeweglich	viscos Glasstab sinkt langsam herab	viscos wie S von 160°	fängt an sirup- artig zu werden	dünn flüssig
275	Glasstab sinkt nicht herab	—	—	—	—
250	Glasstab unbeweglich	Glasstab bleibt stehen	stark viscos	etwas wenig. viscos als S von 160°	fängt an vis- cos zu werden
225	dasselbe	Glasstab fast unbeweglich	Glasstab sinkt lang- sam herab	viscos	flüssig

Wir sehen aus dieser Tabelle, daß die Viscosität der Gemische allmählich abnimmt bei höheren Temperaturen wie bei Vergrößerung des Schwefelgehaltes.

Die Viscosität des Gemisches mit der Zusammensetzung von As_2S_5 zeigte nichts Auffallendes und gehörte gerade zwischen die Gemische mit 60 % und 80 % S. Ich bekam in dieser Weise also keine nähere Andeutung über das Existieren dieser Verbindung in der flüssigen Phase.

In seiner Molekularphysik (I. 703) hat LEHMANN eine deutliche

Auseinandersetzung gegeben über das Wesen eines glasigen Stoffes. Er sagt von diesem: „Je niedriger die Temperatur sinkt, wächst nicht nur die Zähigkeit oder innere Reibung, sondern von einem bestimmten Punkte an, dem Erhärtungspunkte, stellt sich Verschiebungselastizität ein, die gleichfalls mehr und mehr zunimmt bis die Substanz schliesslich hinsichtlich der elastischen Eigenschaften den krystallisierten ähnlich wird, mit dem Unterschiede allerdings, daß die Elastizität nach allen Richtungen dieselbe, beim Krystall dagegen verschieden ist.“

Dieser Erhärtungspunkt stimmt gar nicht überein mit dem Schmelz- oder Erstarrungspunkte, da in diesem Punkte durchaus keine zwei Phasen nebeneinander existieren.

In einem Zwei-Komponentensystem entstehen als die Orte dieser Erhärtungspunkte bei verschiedenen Temperaturen Erhärtungskurven, welche oft mit den Schmelzkurven verwechselt worden sind.¹ Die Viscosität oder innere Reibung ist in allen Punkten einer solchen Kurve gleich groß. In seiner Arbeit: „Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen hat DUNSTAN² solche Orte von gleicher Viscosität für Flüssigkeiten bestimmt. Er fand dafür schwach gekrümmte Parabeln, in welchen bisweilen ein Maximum, in einzelnen Fällen ein Minimum auftrat. Die Erhärtungskurven können also auch schwach gekrümmte Parabeln sein und sind bisweilen den Schmelzkurven ähnlich.

Liegen die Schmelzkurven zweier Stoffe nicht weit voneinander entfernt und liegt daher ein eventueller eutektischer Punkt in der Nähe des Schmelzpunktes der einen Komponente, so wird im allgemeinen die Erhärtungskurve wenig von der Schmelzkurve abweichen, und allerdings mit dieser parallel sein.

Die Temperatur, wo der pseudo-feste oder glasige Zustand und der flüssige ineinander übergehen, wird in einigen Fällen nicht scharf zu beobachten sein, nämlich wenn die Viscosität sich wenig ändert mit der Temperatur. Ist die Änderung aber groß, so wird ein scharfer Übergang merkbar sein, in diesem Fall könnten wir von einem „Erweichungspunkt“ sprechen.

Nach diesen Grundsätzen ist annähernd der Lauf der Schmelzkurve zu bestimmen.

¹ Z. B. VON DÖLTER in seinen älteren Publikationen wie in seiner Phys. Chem. Mineralogie.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **49** (1904), 590; **51** (1905), 732; **56**, 370.

Nehmen wir als „Erweichungspunkt“ die Temperatur aus der Tabelle auf Seite 97, wo steht: „Glasstab sinkt nicht herab“ und „Glasstab fest unbeweglich“, so finden wir diesen Punkt für ein Gemisch mit 71.4% S bei 275° und für 80% S bei 225°.

Verbinden wir diese Punkte mit dem Schmelzpunkte von As_2S_3 , dessen Viscosität bei dieser Temperatur von gleicher Größe ist, so bilden wir eine Kurve (in der Figur eine Punkt-Strich-Linie), welche der wesentlichen Schmelzkurve ähnlich sein muß.

In der Literatur sind einige Verbindungen angegeben, welche als Gemische betrachtet werden müssen, deren Zusammensetzung zufällig in der Nähe der chemischen Verbindung liegt.

BERZELIUS¹ bekam durch Lösung von Realgar in Ätznatron eine schwarz gefärbte Lösung, in welcher ein brauner Rückstand gefunden wurde. Beim Erhitzen zerfiel dieser Stoff in As und Schwefel-Arsen. Eine Analyse desselben gab eine Zusammensetzung As_{12}S .

KÜHN² hat in 1852 und NILSON³ in 1871 schon bemerkt, daß dieses keine chemische Verbindung, sondern ein Gemisch war.

VON SCHULLER⁴ wurde eine Verbindung hergestellt von der Zusammensetzung As_4S_3 durch Schmelzen von Realgar und Arsen. Dieser Stoff wurde im Vakuum sublimiert und mit CS_2 gereinigt. Nach vielen Versuchen gelang es ihm, eine Verbindung von konstanter Zusammensetzung herzustellen. Zugleich blieb bei der Sublimation außer dem Arsen ein brauner Stoff übrig, dessen Zusammensetzung As_6S betrug.

Berechnet man die prozentische Zusammensetzung von diesen zwei, so findet man für As_6S 14.3% S und für As_4S_3 43%. As_6S soll daher gewiß wie ein Gemisch aufgefaßt werden, As_4S_3 liegt sehr in der Nähe des Eutektikums von As_2S_2 und S und könnte deshalb ein eutektisches Gemisch sein mit etwas mehr As. Weiter soll noch bemerkt werden, daß durch SCOTT⁵ eine Verbindung dargestellt wurde auf nassem Wege, nämlich durch Reduktion des Natrium-Arsenat mittels SO_2 in Gegenwart von PCl_3 und spätere Präzipitation durch H_2S in ammoniakaler Lösung.

Wäre dieser Stoff wirklich eine Verbindung, so könnte er bei

¹ Schweigg. Journ. Chem. u. Phys. 34 (1822), 51.

² Arch. Pharm. [2] 71, 1.

³ Berichte 4 (1871), 989.

⁴ Zeitschr. f. Krystall. 27 (1897), 97.

⁵ Journ. Chem. Soc. 77 (1900), 651.

Erhitzung auf 534° nicht in As und ein Gemisch von der Zusammensetzung mit 32% S zerfallen.

Wir begegnen der ersten Spitze in der Schmelzkurve bei 50% S und diese stimmt überein mit einer Verbindung As_2S_2 , welche in der Natur gefunden wird (Realgar). Merkwürdig ist, daß allgemein angegeben wird, daß diese Verbindung leicht krystallisiert. HAUSMANN¹ teilt mit, daß der natürliche Realgar nicht glasig zu machen ist. Er versuchte dies dadurch, daß er den Stoff während 4 Stunden in einem mittels eines Korkes abgeschlossenen Rohre flüssig hielt und nach Abkühlung fand er, daß die Menge doch wieder krystallisierte. Auch für den künstlichen Realgar bekam er dieselben Resultate.

NILSON² bemerkt auch, daß reiner Realgar immer krystallisiert ist, aber daß er bisweilen amorph glasig wird, so durch Hinzufügung einer höheren Schwefelverbindung wie durch Arsen (oder auch As_2O_3).

GELIS³ hat durch Destillation eine schwarzgefärbte Flüssigkeit bekommen, welche bei Abkühlung zu einer roten Menge krystallisierte und deren Zusammensetzung in der Nähe von 50% S lag.

Früher schon hatte ich bemerkt, daß glasiger Realgar erhalten wird durch starke Unterkühlung des Stoffes.

Die Schmelzkurve gibt keine weiteren Andeutungen über das Bestehen von Verbindungen.

Eine krystallisierte Verbindung As_2S_3 wird in der Natur gefunden (Auripigment) und auch synthetisch wurde dieser Stoff von einigen Forschern⁴ hergestellt durch Erhitzung einer geschmolzenen Menge zwischen 200° und 300° während längerer Zeit.

Auch BORODOWSKY⁵ bestimmte einen Teil der Schmelzkurve. Seine Resultate stimmen in der Strecke As_2S_2 bis As gar nicht mit den meinigen überein. Der Schmelzpunkt von As_2S_2 (nach B. 308°) wird durch Hinzufügung von As erniedrigt bis $225\frac{1}{2}^{\circ}$. Steigt der Gehalt an As noch mehr, so fängt die Kurve wieder zu steigen an, und in der Nähe von 300° zeigt die Kurve einen Knick. Er konnte die Kurve bis auf 476° fortsetzen und extrapoliert für den Schmelzpunkt von As eine Temperatur ein wenig über 500° .

¹ *Lieb. Ann.* **74**, 197.

² *Journ. prakt. Chem.* [2] **12** (1875), 295; **14** (1876), 1 u. 145.

³ *Journ. prakt. Chem.* [2] **8** (1873), 89.

⁴ BORODOWSKY, Sitzungsber. d. Naturf.-Ges. Dorpat **14** (1906), 159.

⁵ Sitzungsber. d. Naturf.-Ges. Dorpat **14** (1906), 159—80.

Bei jedem Gemische beobachtete er einen Anfangs- und Endschmelzpunkt und meinte aus diesem Grunde, daß es Mischkrystalle geben sollte mit einem Eutektikum bei $225\frac{1}{2}^{\circ}$.

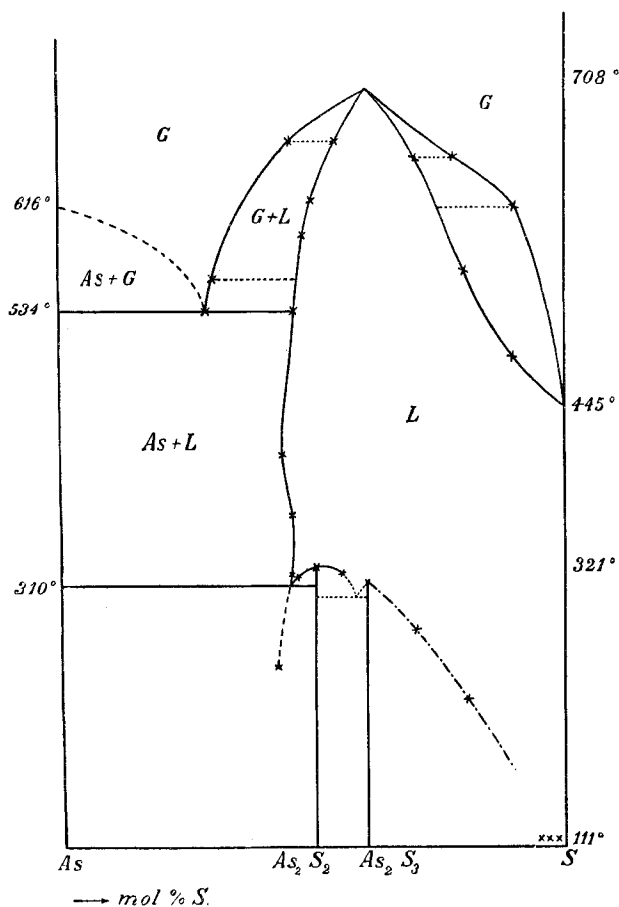


Fig. 4.

Gegen die Ausführung seiner Untersuchungen habe ich folgende Einwendungen:

1. arbeitete er in zugeschmolzenem Rohre, wodurch der Druck nicht mehr 1 Atm. betrug;
2. rührte er nicht fortwährend in der schmelzenden Masse und bekam also keine Gleichgewichtszustände;
3. hatte er seine Röhren aufgestellt in einem von THIELE¹ angegebenen Apparat (ein massives Stück Kupfer, das erwärmt

¹ Chem. Centrbl. 1902 II, 674.

wurde), wo nicht die Temperatur in den Röhrchen, sondern die der Umgebung abgelesen wird. Auch an der Schwefelseite sind seine Resultate von den meinigen verschieden. B. findet eine lineare Erniedrigung des Schmelzpunktes von S durch Zufügung von As (von 119—113°). Aber auch diese Resultate können nicht richtig sein. Er findet z. B. dafs ein Gemisch von 21.9 Gewichtsprozent As (oder 10.7 Molprozent) einen Endschmelzpunkt hat von 113°, und ein solches Gemisch ist so stark viscos, dafs es gar nicht mehr krystallisiert.

Die Siedekurve.

Arsen. Wie schon oben bemerkt wurde, kann das Arsen beim Atmosphärendruck nicht geschmolzen werden, und wird daher der krystallisierte Stoff bei genügender Erhitzung sublimieren.

Schon bei Zimmertemperatur hat das Arsen einen merkbaren Dampfdruck. ZENGHELES¹ zeigte dieses auf folgende Weise: In einem abgeschlossenen Raume, wo As anwesend war, brachte er ein Stück Silber und nach wenigen Monaten konnte festgestellt werden, dafs das Silber Arsen enthielt.

Über 400° ist der Dampfdruck schon so grofs, dafs bald ein Sublimat auftritt. CONECHY² fand, dafs dieses sich bildete bei 449 bis 450°. Er bestimmte diese Temperatur nach der Methode von CARNELLEY,³ d. h. durch Vergleichung mit den bekannten Schmelzpunkten von Salzen.

Obgleich CONECHY (l. c.) nur sagt, dafs bei dieser Temperatur ein merkbares Sublimat entsteht, ist eben diese Temperatur in die ganze Literatur übergegangen, wie der Sublimationspunkt des Arsens. ERDMANN⁴ hatte dafür 360—365° angegeben. Bei so niedriger Temperatur läfst sich, wie bekannt, das Arsen leicht sublimieren durch Überführung eines Stromes von einem inerten Gase, aber es ist deutlich, dafs wir dann weit unter der wesentlichen Sublimationstemperatur zurückbleiben, weil diese durch Hinzufügung eines zweiten Gases bedeutend erniedrigt werden kann.

Offenbar ist es gestattet, hier die VAN'T HOFFsche Formel:

$$\Delta T = \frac{0.02 T^2}{Q}$$

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 57 (1906), 92.

² *Chem. News* 41 (1880), 189.

³ *Chem. Jahrb.* 1878.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 437.

anzuwenden,¹ wo ΔT die mol. Erniedrigung der Sublimationstemperatur darstellt. Wenn nur eine genügende Menge des zweiten Stoffes hinzugefügt wird, kann die Sublimationstemperatur willkürlich erniedrigt werden. Deutlicher noch folgt dieses aus der Formel, welche von VAN LAAR² abgeleitet wurde für den allgemeinen Lauf der Schmelzkurve:

$$T = \frac{T_o}{1 - \frac{R T_o}{q} \log (1-x)}.$$

Diese Formel beruht auf der Tatsache, daß beim Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der festen Phase die thermodynamischen Potentiale gleich sein sollen. Genau dieselbe Ableitung gilt für die feste und die gasförmige Phase. In der Formel stellt dann T_o die Sublimationstemperatur beim Atmosphärendruck dar, q die Sublimationswärme, x die Menge des inerten Gases und T die erniedrigte Sublimationstemperatur. Wenn x wächst, wird auch der Nenner des Bruches größer werden und T wird abnehmen. Die Sublimationstemperatur kann in dieser Weise unbestimmt erniedrigt werden, wenn nur die Siedekurve des inerten Gases nicht erreicht wird.

Diese Erniedrigung wird nur dann praktisch anzuzeigen sein, wenn $1-x$ noch wahrnehmbar groß ist.

Aus der Tatsache, daß eine an As gesättigte Lösung des Realgars einen Siedepunkt hat von 534° , folgt schon, daß die Sublimationstemperatur höher als 534° liegt. Es gelang mir in sehr einfacher Weise diese Temperatur zu bestimmen, indem ich das As in offenem Rohr erhitze. Ein Thermoelement war in das Rohr eingesenkt. Während der Sublimation blieb die Temperatur konstant, dieses geschah bei 616° und es muß daher dieser Punkt als der wahre Sublimationspunkt des Arsens betrachtet werden.³

Gemische von Schwefel und Arsen.

Von diesen Gemischen sollten nicht nur die Siedepunkte, sondern auch die Zusammensetzung der dazu gehörigen Dämpfe bestimmt werden.

¹ ROOZEBOOM, Kon. Ak., 9. Dez. 1903.

² Kon. Ak. Januari 1903, p. 480.

³ Neuerdings gaben KRAFT und KNOCKE eine Sublimationstemperatur von $554-556^\circ$. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42 (1909), 203.

Bekannt war nur, daß die Verbindung As_2S_3 in der Nähe von 700° ungeändert überdestilliert (MITSCHERLICH).¹

Für die Bestimmung der Siedepunkte wurde eine bestimmte Menge Schwefel und Arsen abgewogen und ein wenig erwärmt bis die gewünschte Verbindung sich einstellte. Dann wurden die Gemische in einem vertikalen Rohre auf der Flamme erhitzt bis zum Siedepunkt. Es sollte dabei möglichst wenig Dampf überdestilliert werden und deshalb wurde keine Kohlensäure eingeleitet, weil sonst sicher eine ziemlich grofse Masse des Schwefels mitgeführt worden wäre.

In der siedenden Flüssigkeit war wieder das Thermoelement aufgestellt und dieses zeigte beim Siedepunkt einen konstanten Ausschlag. Ich wiederholte jeden Versuch und wenn zweimal derselbe Ausschlag zurückkehrte, wurde die dazu gehörige Temperatur als der Siedepunkt betrachtet.

In dieser Weise fand ich folgende Siedepunkte:

% S	Siedepunkt in °
90	494
80	552
70	650
61.7	698
60	708
56.1	667
51.1	612
50	596
Gesätt. Lösg.	534

Nach einer Löslichkeitsbestimmung enthielt die letzte Lösung 45.8% S. Mit dem Thermometer hatte ich für dessen Siedepunkt genau dieselbe Zahl 534 gefunden.

Obgleich im allgemeinen bei einer gesättigten Lösung häufig eine Überhitzung auftritt, war dieses hier offenbar nicht der Fall gewesen, sonst hätten die zwei Versuche niemals so übereinstimmende Zahlen geben können.

Weiter als 45.8% S war die Siedepunktskurve natürlich nicht zu verfolgen.

Ich bestimmte nur noch einmal den Siedepunkt des natürlichen

¹ Siehe SVARVAZY u. MESSINGER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30** (1897), 1343.

Auripigments und fand dafür 707° ; auch dieses stimmt sehr gut mit 700° für das 60% S enthaltende Gemisch.

Die Bestimmung der Dampfkurve war viel schwieriger als die der Siedekurve.

Ich sollte dafür die Zusammensetzung des Dampfes, der im Gleichgewicht war mit der siedenden Flüssigkeit, von bekannter Zusammensetzung finden.

In einer Retorte wurde eine große Menge S und As in bekannten Quantitäten erwärmt bis sich die Verbindung bildete. Jetzt umgab ich die Retorte mit einem Mantel aus Asbest, wo nur der Hals herauskam. Unten war eine Öffnung im Mantel, welche aber durch eine etwas höher stehende Platte Asbest wieder abgeschlossen werden konnte, damit die Flamme nicht den Boden der Retorte berühren konnte. Wenn die Menge zu sieden anfang, kondensierte sich bald der Dampf oben im Halse der Retorte fast immer wie ein glasiger Stoff. Wenn ich meinte, daß sich genug kondensiert hatte um zu analysieren, wurde die Flamme entfernt, der Hals der Retorte abgeschnitten und das ganze Destillat gesammelt, fein gestoßen und analysiert.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

Zusammensetzung der Flüssigkeit % S	Zusammensetzung des Dampfes % S
75	91
70	75
60	59
55	43
47.5	34
Gesätt. Lösg.	32

Nach dieser Methode kann die Zusammensetzung des Dampfes, welche im Gleichgewicht ist mit festem As, nicht bestimmt werden, denn es ist unmöglich ein homogenes Gemisch zu bereiten, welches weniger als 45% S enthält.

Wenn man versucht mehr As hinzuzufügen, so bleibt die gesättigte Lösung des As in As_2S_2 bestehen und das Destillat liefert nur einen Dampf, der 32% S enthält.

In der Fig. 4 wurde durch eine Punktlinie der angenommene Lauf der Sublimationskurve angegeben.

Ich habe nicht versucht, ob sich aus dem homogenen Gasgemische vielleicht Mischkrystalle von As und S absetzten, da mir dieses nicht wahrscheinlich vorkam.

Das kondensierte Destillat von 32 % S konnte leicht als eine Verbindung betrachtet werden (As_7S_3). Außerdem sehen wir aus der Figur, daß dieses Gemisch unverändert überdestilliert, aber auch daß der Punkt genau mit einem Eutektikum zu vergleichen ist, wo bei einer bestimmten Temperatur totale Erstarrung stattfindet.

Betrachten wir den übrigen Teil der Siedekurve, so sehen wir sofort, daß bei 50 % S Dampf- und Flüssigkeitskurve ziemlich weit von einander entfernt sind. Dieses deutet auf stark dissoziiertes As_2S_2 . Auf S. 93 habe ich schon bemerkt, daß flüssiges As_2S_2 teilweise dissoziiert ist und SVARVAZY und MESSINGER¹ teilten mit, daß die Dampfdichtheit des Realgases bei $\pm 1000^\circ$ 7.51 bei 588° 12.52 beträgt, während die des Molekels As_2S_2 berechnet wird auf 7.403.

Das As_2S_3 ist aber nicht dissoziiert, denn ein Gemisch von 60 % S gibt einen Dampf von 59 % und wenn man dabei die Genauigkeitsgrad der Siedekurve betrachtet, so können wir sagen, daß Flüssigkeit und Dampf dieselbe Zusammensetzung haben und die Verbindung also unverändert überdestilliert.

KRAFFT² fand überdies, daß bei einer Temperatur von 240° , wo der Dampfdruck weniger als 1 Atmosphäre beträgt (denn der Siedepunkt liegt bei 708°), das Auripigment im Vakuum des Kathodenlichtes unverändert überdestilliert. Hieraus sehen wir, daß das Maximum in der Siedekurve kein zufälliges ist und daß es auf das Bestehen einer Verbindung As_2S_3 hindeutet.

Der weitere Lauf der Siedekurve gibt keine Andeutung über das Bestehen der Verbindung As_2S_5 .

Resultate.

Bei der Bestimmung von Schmelz- und Siedekurve des Systems Schwefel und Arsen wurde ein Beispiel gefunden von einem der acht Fälle, welche BAKHUIS ROOZEBOOM in seiner „Heterogene Gleichgewichte“ theoretisch abgeleitet hat.

Aus diesen Kurven sieht man, daß das As_2S_2 nicht nur, wie

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 30 (1897), 1343.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 40 (1907), 4778.

bekannt, in der Dampfphase, sondern auch in der flüssigen teilweise dissoziiert ist, und daß As_2S_3 undissoziiert überdestillieren kann.

Über das Bestehen von As_2S_6 bekommt man keine bestimmte Andeutung.

Diese Arbeit, welche noch auf Veranlassung meines unvergeßlichen Lehrers BAKHUIS ROOZEBOOM angefangen worden war, konnte leider erst nach seinem Tode beendet werden.

Amsterdam, Chemisches Laboratorium der Universität, 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Februar 1909.
