

266. Clemens Winkler: Ueber die
vermeintliche Umwandlung des Phosphors in Arsen.

(Eingegangen am 28. Mai).

In der »Leopoldina«, März 1900, Heft XXXVI, Nr. 3, S. 40, behauptet F. Fittica allen Ernstes, dass es ihm gelungen sei, amorphen Phosphor durch Erhitzen mit salpetersaurem Ammonium bis zu einer Temperatur von höchstens 200° theilweise in Arsen umzuwandeln. Er gelangt zu dem Schlusse, dass das Arsen eine Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung des Phosphors von der Formel PN_2O sei und dass seine »Synthese« sich nach dem Vorgange



vollziehen dürfte.

Solche Behauptung ist unfassbar. Arsen wird, nameptlich in Gestalt seiner Verbindungen, seit mindestens tausend Jahren technisch gewonnen und bei hüttenmännischen Processen im grössten Maassstabe aus der einen in die andere Verbindungsform übergeführt, ohne dass sich bis jetzt auch nur das mindeste Anzeichen ergeben hätte, welches dazu berechtigen könnte, an seiner elementaren Natur zu zweifeln. Es steht ausser aller Frage, dass das Arsen wirklich ein Element im heute geltenden Sinne ist, ein Körper, der nicht in ungleichartige Bestandtheile zerlegt, der auch nicht aus anderen Elementen zusammengesetzt werden kann. Fittica's Behauptung beruht auf einem ungeheueren Irrthum, und ich halte es für sehr bedauerlich, dass derselbe öffentlich ausgesprochen worden ist. Da das aber einmal geschehen ist, so bleibt eben nichts übrig, als ihn richtig zu stellen.

Den Arsengehalt des Phosphors, welchen er zu seinen Versuchen verwendete, vermag Fittica nicht genau anzugeben, weil derselbe ganz verschieden gefunden wurde und zwischen 0 und 2.64 pCt. schwankte, je nachdem farbloser oder rother Phosphor der Untersuchung unterworfen, je nachdem auch die Auflösung durch das eine oder durch ein anderes Oxydationsmittel bewirkt wurde. Der böchste Arsengehalt wurde im rothen Phosphor, und zwar bei dessen Oxydation mit Salpetersäure gefunden, während sich kein Vorhandensein von Arsen ergab, wenn die Auflösung durch ein Gemenge von Baryumsuperoxyd und Schwefelsäure herbeigeführt worden war. Es ist auch nur eine Schätzung, wenn Fittica annimmt, dass er den Phosphor bis zum Betrage von 8—10 pCt. in Arsen übergeführt habe; ganz unerfindlich aber bleibt die Ableitung des oben formulirten Umwandlungsvorganges und die Aufstellung der abenteuerlichen Formel PN_2O für das »synthetisch dargestellte« Arsen.

Dass käuflicher Phosphor arsenhaltig zu sein pflegt, ist schon seit Langem bekannt. Dieser Arsengehalt stammt aus der bei der Zerlegung des Calciumphosphats verwendeten Schwefelsäure und er ist früher einmal von Wittstock¹⁾ zu 0.76 pCt. angegeben worden. Gegenwärtig kann er höher sein, weil die Schwefelsäure nicht mehr, wie damals, aus Schwefel, sondern fast ausnahmslos aus arsenhaltigem Pyrit dargestellt wird. Hjelt²⁾ fand in aus Riotinto-Kies erhaltener Kammersäure 0.202 pCt. Arsen; wollte man annehmen, dass derartige Säure zur Darstellung von Phosphorsäure verwendet würde und ihr gesammter Arsengehalt in den daraus erhaltenen Phosphor überging, so müsste der Letztere 1.87 pCt. Arsen enthalten.

Die Bestimmung des Arsengehaltes bietet keinerlei Schwierigkeiten dar, doch setzt sie selbstverständlich die Einhaltung des vorschriftsmässigen analytischen Verfahrens voraus. Namentlich kann die Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff sehr leicht misslingen, wenn dasselbe in Gestalt von Arsensäure vorliegt oder die Lösung andere sauerstoffreiche Verbindungen, wie Salpetersäure, Wasserstoffsperoxyd u. dergl., enthält. Dagegen vollzieht sie sich bekanntlich vollständig bei regelrechter Behandlung einer sauren Auflösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff.

Bei Wiederholung des von Fittica beschriebenen Versuchs der Oxydation von 2 g amorphen Phosphors mit 12.9 g salpetersaurem Ammonium durch vorsichtiges Zusammenschmelzen Beider genau nach Vorschrift ergab sich, dass es nicht leicht sei, die Reaction gehörig in Schranken zu halten, dass sich aber trotzdem oder, richtiger vielleicht, eben deshalb eine kleine Menge des Phosphors der Oxydation entzieht. In Folge dessen enthält die Schmelze das vorhanden gewesene Arsen zum grossen Theile in Form von arseniger Säure, und ihre wässrige Lösung giebt demgemäss mit Schwefelwasserstoff sofort eine gelbe Fällung von Arsentrisulfid. Das Gleiche ist auch der Fall, wenn man, was mir empfehlenswerth erscheint, so verfährt, dass man nicht gleich die ganze Menge des amorphen Phosphors mit dem salpetersauren Ammonium zusammenwirken lässt, sondern Letzteres bei eingesenktem Thermometer in einem geräumigen Porzellantiegel bei 170° zunächst für sich einschmilzt und dann den amorphen Phosphor in kleinen Portionen einträgt, dabei mit dem Thermometer behend umrührend. Es tritt dann sehr bald Gasentwicklung unter gleichzeitiger Temperatursteigerung ein, doch vollzieht sich die Reaction ruhig und gefahrlos, wenn man nur die Wärmequelle sogleich entfernt, sobald 180—190° erreicht sind. Sowie der Phosphor verschwunden ist, lässt man die Temperatur zurückgehen, trägt eine zweite Portion

¹⁾ Wittstock, Pogg. Ann. 31, 126.

²⁾ E. Hjelt, Dingl. pol. Journ. 226, 174.

desselben ein und fährt in gleicher Weise fort, bis die Operation beendet ist, was bei 2 g Phosphor etwa 3 Stunden Zeit in Anspruch nimmt. In dem Masse wie die Bildung von Phosphorsäure fortschreitet, erniedrigt sich der Schmelzpunkt des Tiegelinhaltes, sodass man später das Eintragen des Phosphors schon bei 140° vornehmen kann, worauf man, immer nach sorgfältigem Umrühren, die Temperatur wieder auf 170° steigert, die Weitererhitzung auf 180–190° aber der Reactionswärme überlässt. Auf solche Weise kann man nahezu quantitativ arbeiten, wenn auch kleine Verluste durch Spritzen nicht ganz zu vermeiden sind. Die Reaction scheint sich der Hauptsache nach der Gleichung



entsprechend zu vollziehen, doch wird sie, wenn die Phosphorsäure vorzuwalten beginnt, durch diese insofern etwas beeinflusst, als sich dann auch ein schwacher Geruch nach Salpetersäure bemerkbar macht. Die in geringer Menge auftretenden Nebel dürften nichts Anderes als verdampfendes, salpetersaures Ammonium sein.

Die so erhaltene Schmelze war leicht in Wasser löslich und die Lösung reagirte stark sauer. Sie wurde durch Zusatz von Ammoniak alkalisch gemacht und die darin enthaltene arsenige Säure durch Wasserstoffsperoxyd in Arsensäure übergeführt.

Vergleichsweise wurden nun je 2 g des nämlichen, beiläufig gesagt, vorher ausgewaschenen und bei 110° getrockneten Phosphors durch andere Agentien der Oxydation unterworfen, und zwar

a) durch Erwärmen mit einem Gemisch von 30 ccm Salpetersäure von 1.185 spec. Gewicht und 10 ccm Wasser,

b) durch Einleiten von Chlor in Wasser, worin der Phosphor vertheilt war, bis zur Sättigung der Flüssigkeit mit dem Gase und darauf folgendes Entfernen des Ueberschusses derselben durch längeres gelindes Erwärmen,

c) durch Erhitzen mit einer Lösung von 10 g reinstem Natriumhydroxyd unter zeitweiliger Zugabe von Wasserstoffsperoxyd und darauf folgendes Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure.

Sämmtliche Lösungen wurden mit Ammoniak alkalisch gemacht, auf ein thunlichst kleines Volumen eingedampft und nach dem Erkalten mit etwas mehr als der berechneten Menge einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniummagnesiumchlorid, von der 1 ccm 0.02 g Phosphor entsprach, versetzt. Nachdem die Niederschlagsbildung der Hauptsache nach erfolgt war, wurde noch ausreichend Ammoniak zugefügt und 40 Stunden lang stehen gelassen. Das Auswaschen der erhaltenen Niederschläge erfolgte in bekannter Weise unter Anwendung einer Mischung von 1 Vol. Ammoniak und 3 Vol. Wasser; in den Filtraten konnte Arsen nicht nachgewiesen werden.

Die ausgewaschenen Niederschläge wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösungen unter wiederholtem Zusatz von schwefeliger Säure erhitzt, bis zuletzt aller Geruch verschwunden war. Darauf wurden sie in stark verdünntem Zustande mit Schwefelwasserstoff gesättigt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Durch andauerndes gelindes Erwärmen entfernte man sodann den Ueberschuss an Schwefelwasserstoff der Hauptsache nach, aber nicht gänzlich, filtrirte das erhaltene Arsentrisulfid, dessen Menge in allen Fällen die gleiche zu sein schien, ab, löste es auf dem Filter in verdünntem, warmem Ammoniak und verdampfte die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Das als Abdampfrückstand erhaltene Schwefelarsen wurde sodann durch Behandlung mit Salpetersäure in Arsensäure übergeführt und diese in bekannter Weise durch Fällung mit Magnesiumsolution zur Bestimmung gebracht.

So ergab sich der Gehalt des Phosphors an Arsen, bei Anwendung verschiedener Oxydationsmittel, wie folgt:

Bei Oxydation durch salpetersaures Ammonium zu . .	1.910 pCt.
» » » Salpetersäure » . .	1.925 »
» » » Chlor » . .	1.920 »
» » » Wasserstoffsperoxyd . . » . .	1.920 »

In allen Fällen wurde also der Arsengehalt gleich hoch, bei der Schmelzung des Phosphors mit salpetersaurem Ammonium etwas zu niedrig gefunden, weil ein kleiner Verlust nicht zu vermeiden gewesen war. Es geht hieraus hervor, dass von einer Umwandlung des Phosphors in Arsen auf dem beschriebenen Wege — und man kann ruhig sagen überhaupt — nicht die Rede sein kann, Fittica's Angabe also auf Irrthum beruht.

Man wird zugeben müssen, dass dieses Vorkommniss, welches ich nur höchst ungern der Besprechung unterzogen habe, einen sehr ernstesten Hintergrund hat. Fast will es scheinen, als ob gerade bei der Pflege der anorganischen Chemie neuerdings die gefährliche Neigung hervortrete, sich in Speculationen zu ergehen, ohne bei deren Verfolgung jener Gründlichkeit Rechnung zu tragen, welche bisher die deutsche Forschung ausgezeichnet hat. Denn die Fälle mehren sich, die erkennen lassen, dass man erst die Theorie schmiedet und dann zu finden sucht, was man zu finden wünscht, oder dass man von, wie der Leipziger Physiolog Czermak sich ausdrückte, »ungenau beobachteten Thatsachen« ausgeht und so in Irrthum geräth. Der Grund hiervon ist zu nicht geringem Theile in dem Umstande zu suchen, dass die Kunst des Analysirens in bedauerlichem Rückgange begriffen ist. Ich sage absichtlich die Kunst, denn zwischen Analysiren und Analysiren kann ein Unterschied bestehen, wie zwischen Bildhauer- und Steinmetz-Arbeit. Vom Physiker, dessen Forschungsthätigkeit mit der Entwicklung der Elektrolyse mehr und mehr auf das Gebiet der

anorganischen Chemie herüberzugreifen beginnt, kann man analytische Fertigkeit nicht erwarten, auch wird er im Rahmen seines Schaffens selbst ohne diese Nützliches, ja vielleicht Grosses, zu leisten vermögen. Aber physikalische Chemie ist ja auch keineswegs gleichbedeutend mit anorganischer Chemie; denn es umfasst diese Letztere, weit entfernt davon, eine abgeschlossene Wissenschaft zu sein, Aufgaben in unerschöpflicher Zahl, die auf ganz anderem Wege, als dem durch die Iontheorie vorgezeichneten, gelöst werden müssen. Die wirklich erfolgreiche Durchführung anorganisch-chemischer Arbeiten ist aber nur demjenigen möglich, der nicht allein theoretischer Chemiker, sondern auch vollendeter Analytiker ist, und zwar nicht nur ein praktisch angelernter, mechanischer Arbeiter, sondern ein denkender, gestaltender Künstler, vor dem jede der durchgeführten Operationen in theoretischer Klarheit liegt, dem die Stöchiometrie in Fleisch und Blut übergegangen ist und der bei Allem, was er thut, von ästhetischem Geiste, dem Sinn für Ordnung und Sauberkeit, vor Allem aber vom Streben nach Wahrheit geleitet wird.

Freiberg (Sachsen), den 26. Mai 1900.