

Zur Ausführung der beschriebenen Versuche haben wir grösserer Mengen der halogenhaltigen Aufspaltungsproducte des Piperidins bedurft, die uns in liberaler Weise von der Merck'schen Fabrik in Darmstadt zur Verfügung gestellt wurden. Wir möchten nicht verfehlen, der genannten Firma für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen auch an dieser Stelle unseren besten Dank auszusprechen.

**172. Alfred Stock und Werner Siebert:
Darstellung von gelbem Arsen mittelst des Lichtbogens.**

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin].

(Biogeg. am 28. Febr. 1905, vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Stock.)

Wir beschrieben vor kurzem einen Apparat, welcher gestattet, kleine Mengen schwarzes Arsen quantitativ in die gelbe, nur bei tiefen Temperaturen und im Dunkeln beständige Arsenmodification überzuführen¹⁾. Für die Darstellung in grösserem Maassstabe ist die Methode nicht geeignet; es empfiehlt sich dazu vielmehr, bei dem zuerst von Erdmann und v. Unruh²⁾ angewandten Verfahren zu bleiben, nämlich zunächst eine Schwefelkohlenstofflösung von gelbem Arsen herzustellen, welche auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich haltbar ist. Erdmann und v. Unruh haben (loc. cit.) einen Apparat für die Gewinnung grösserer Mengen Arsenlösung angegeben. Gewöhnliches Arsen wird in einem Aluminiumrohr rasch verdampft und der Dampf durch einen schnellen Strom vorgekühlter Kohlensäure in kalt gehaltenen Schwefelkohlenstoff geleitet. Der Apparat ist aber ziemlich complicirt, und es ist ein gewisses Einarbeiten erforderlich, ehe man damit gute Resultate erzielt.

Auf sehr einfache Weise lässt sich eine Lösung von gelbem Arsen in Schwefelkohlenstoff erhalten, wenn man unter Schwefelkohlenstoff den elektrischen Lichtbogen zwischen Arsenelektroden überspringen lässt. Das Arsen verdampft, condensirt sich im umgebenden Schwefelkohlenstoff und geht grösstentheils als gelbe Modification in Lösung. Die Anode braucht nicht Arsen zu sein, sondern kann durch ein Stück Lichtbogenkohle gebildet werden. Die Kathode aus reinem Arsen herzustellen, macht Schwierigkeiten, weil geschmolzenes Arsen beim Erkalten in einzelne Krystalle zerfällt. Wir fertigten sie daher aus einer Legierung von gleichen Theilen Arsen und

¹⁾ Diese Berichte 37, 4572 [1904].

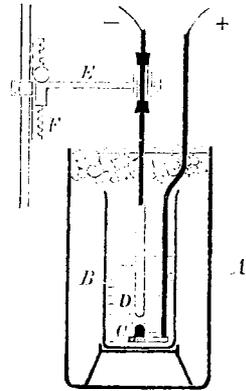
²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 437 [1902].

Antimon. Das Antimon verstäubt im Lichtbogen zu feinem schwarzen Pulver, ohne dass die Arsenlösung auch nur Spuren davon aufnähme.

Zur Herstellung der Kathode wurden je 100 g Antimon und Arsen gepulvert und gemischt. Das Arsen war zuvor durch Erhitzen im Vacuum von flüchtigen Verunreinigungen, in erster Reihe Oxyd und Sulfid, befreit worden. Die Mischung wurde in ein auf einer Seite geschlossenes Rohr aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas von 1 cm Weite gegeben; das Rohr wurde mit der Wasserluftpumpe evacüirt, zugeschmolzen und in ein Eisenschliessrohr gelegt. Der Zwischenraum zwischen diesem und dem Glasrohr wurde mit ausgeglühter Magnesia fest ausgestopft. Das Eisenrohr erhitzen wir in einem Verbrennungssofen etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf Rothgluth, nahmen es dann aus dem Ofen heraus und liess es in senkrechter Stellung erkalten. Die erhaltene homogene Metallstange lässt sich durch kurze feste Hammerschläge leicht vom Glase trennen, ohne zu zerbrechen.

Wir wählten folgende Versuchsanordnung (s. d. Figur):

In einem Filterstutzen *A* von etwa 4 L Inhalt stand auf einem Glasfuss das ungefähr 800 ccm fassende Becherglas *B*. Ueber dessen Boden befand sich die von einem starken Kupferdraht gehaltene 3 cm lange Kohleanode *C*. Ueber ihr stand die Arsen-Antimon-Kathode *D*, welche ebenfalls an einen Kupferdraht angelötet war. Der Draht wurde, durch ein Stück Glasrohr isolirt, von der Klammer *E* gehalten, die sich mittelst des Zahntriebes *F* beliebig auf und ab bewegen liess. In *B* wurden 500 ccm trockner destillirter Schwefelkohlenstoff gegeben und der übrige Raum von *B* und *A* mit Wasser und reinem Eis angefüllt. Als Stromquelle diente die 110 Volt-Leitung des Laboratoriums; ein Widerstand von beiläufig 10 Ohm wurde vorge-schaltet. Durch Abwärtsschrauben der Kathode *D* wurde der Lichtbogen zwischen *C* und *D* erzeugt. Mittels des Zahntriebes *F* liess sich der Bogen, den man vortheilhafter Weise möglichst kurz macht, so leicht reguliren, dass er minutenlang ohne Unterbrechung brannte. Sofort nach Bildung des Lichtbogens wurde der Schwefelkohlenstoff durch zerstäubtes Arsen und Antimon schwarz und undurchsichtig. Nach fünf Minuten, in denen bei der von uns benutzten Stromstärke von etwa 12 Amp. ungefähr 5 g Legirung verstäubt sind, ist der Schwefelkohlenstoff warm geworden, was sich durch Aufwallen an den Elektroden zu erkennen giebt. Man unterbricht dann den Strom für einige Minuten, um den Schwefelkohlenstoff wieder abzukühlen. Die Zerstäubung wird so lange fortgesetzt, bis die beabsichtigte Menge Arsen-



antimonlegierung verschwunden ist. Durch Messen der Kathodenlänge ist dieser Zeitpunkt unschwer zu ermitteln. Arbeitet man, wie angegeben, mit 500 ccm Schwefelkohlenstoff, so empfiehlt es sich aufzuhören, wenn etwa 20 g Legirung verbraucht sind. Man hat dann eine ungefähr 1-procentige Lösung von gelbem Arsen. Auf concentrirtere Lösungen hinarbeiten, ist nicht empfehlenswerth, weil der als gelbe Modification in Lösung gehende Antheil des verstäubten Arsens dann sehr schnell ausfällt. Wir erklären diese Erscheinung damit, dass aus der gebildeten Lösung durch Verdampfung des Schwefelkohlenstoffes am Lichtbogen das gelöste Arsen elementar abgeschieden und dabei theilweise wieder in die schwarze, unlösliche Form übergeführt wird.

Unterbricht man den Versuch, sobald 20 g der Elektrode verstäubt sind, so werden im Mittel etwa 50 pCt. des verbrauchten Arsens in Lösung gegangen sein. Gelegentlich stieg die Ausbeute bis auf 70 pCt. Man trennt den Schwefelkohlenstoff im Scheidetrichter vom Wasser, filtrirt ihn und erhält so eine zunächst fast farblose, sich nach einigen Stehen gelb färbende Lösung, welche neben dem gelben Arsen nur geringe Mengen Schwefel enthält. Wir dampften Proben verschiedener Darstellung auf dem Wasserbade ein und analysirten das — natürlich in der schwarzen Form — zurückbleibende Arsen. Es wurde gefunden:

	I.	II.	III.
As	98.42 pCt.	99.12 pCt.	99.20 pCt.
S	1.24 »	—	0.47
	99.66 pCt.		99.67 pCt.

Das Arsen wurde mit Salpetersäure oxydirt und als Magnesiumpyroarsenat bestimmt, der Schwefel nach dem Verjagen der Salpetersäure als Baryumsulfat gefällt. Die geringe Differenz der Analysensumme gegen 100 pCt. erklärt sich durch die Oxydation einer kleinen Menge Arsen während des Eindampfens.

Wünscht man concentrirtere Arsenlösungen, so destillirt man einen Theil des Schwefelkohlenstoffes ab und kann das Destillat zur Darstellung einer neuen Menge 1-procentiger Lösung verwenden. Beim Abkühlen auf -80° krystallisirt auch aus der 1-procentigen Lösung, wie schon Erdmann und v. Unruh fanden, das Arsen quantitativ aus.