

**306. Siegfried Hilpert und Theodor Dieckmann:
Über Arsenide. I. (Eisen- und Manganarsenide.)**

[Aus dem Anorganischen und Eisenhüttenmännischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juli 1911; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Hilpert.)

Die Darstellung reiner Metallarsenide durch einfaches Zusammenschmelzen der Komponenten ist wegen der großen Flüchtigkeit des Arsens nur schwer durchzuführen. So erhielten wir, als im Anschluß an Literaturangaben versucht wurde, das Eisenarsenid FeAs durch Erhitzen von gepulvertem Eisen mit einem starken Überschuß von Arsen im Wasserstoffstrom herzustellen, ein Produkt, dessen Eisengehalt den theoretisch verlangten weit überstieg. Von anderen Methoden seien noch erwähnt: Reduktion von Eisenarseniat, von arseniger Säure mit einem Gemisch von Metall und Kohle. Diese Wege zur Darstellung besitzen vor allem den Nachteil, daß durch sie nicht der Nachweis geführt werden kann, ob die entstandenen Produkte wirklich reine chemische Verbindungen bilden. Dieser Nachweis ist um so schwieriger zu erbringen, als die gewöhnlichen chemischen Untersuchungs- und Reinigungsmethoden hier versagen. Auch die sog. thermische Analyse gestattet wegen der Flüchtigkeit des Arsens die Untersuchung nur in beschränkten Konzentrationsintervallen, und es erscheint durchaus fraglich, ob man die Interpretation von Abkühlungskurven als vollgültigen Nachweis einer chemischen Verbindung betrachten darf, wenn damit lediglich die Beobachtung von Oberflächenschliffen verbunden wird. Welche Schwierigkeiten hierbei auftreten, zeigt deutlich das von K. Friedrich¹⁾ aufgestellte Schmelzdiagramm, in dem zwischen den Konzentrationen Fe_2As und FeAs ganz eigentümliche thermische Effekte verzeichnet sind.

Wir versuchten nun, gerade diejenige Eigenschaft des Arsens für die präparative Darstellung nutzbar zu machen, welche bei anderen Verfahren hinderlich ist, nämlich den hohen Dampfdruck, und es gelang in der Tat leicht, einfach durch Einwirkung von Arsendampf unter Druck und bei hohen Temperaturen chemisch reine Arsenide zu erzeugen, ohne daß dazu Schmelzung notwendig gewesen wäre. Auf diese Weise entstehen natürlich nur die stabilen Metallarsenide, deren Tension kleiner ist als die des reinen Arsens, wenn nämlich dieses bei der Darstellung im Überschuß angewandt wird.

Die experimentelle Durchführung ist sehr einfach. Das fein gepulverte Metall wird mit überschüssigem Arsen in einem Schießrohr

¹⁾ Metallurgie 1907, 129.

aus Jenaer Glas 6—8 Stunden auf 700° erhitzt, also weit über den Siedepunkt des Arsens. Überraschenderweise halten die Röhren auch bei diesen Temperaturen noch die großen Drucke aus, und diese Eigenschaft ist um so wichtiger, als natürlich metallene Autoklaven nicht zur Verwendung kommen können. Nach dem Erkalten findet man das fast chemisch reine Arsenid mechanisch getrennt von dem an der Rohrwandung kondensierten Arsen, und durch einfache Weiterbehandlung kann es analysenrein erhalten werden.

Auf diese Weise konnte aus Ferrum reductum leicht die reine Verbindung FeAs_2 dargestellt werden. Der Charakter als chemische Verbindung ist ohne weiteres dadurch gekennzeichnet, daß auch bei einem großen Überschuß von Arsen stets lediglich ein genau der obigen Formel entsprechendes Produkt entsteht. Bei der einfachen chemischen Zusammensetzung erscheint es ausgeschlossen, daß es sich hier etwa nur um eine Löslichkeitsgrenze handelt. Der Schmelzpunkt des Produktes wurde im zugeschmolzenen Quarzrohr als bei etwa 1000° liegend bestimmt. In der Natur kommt FeAs_2 als Lösung A vor, isomorph mit Markasit FeS_2 .

Durch Abdestillieren des Arsens bei 700° im Wasserstoffstrom kann man aus diesem Produkt die Verbindung FeAs darstellen. Es tritt Gewichtskonstanz ein, sobald die Zusammensetzung derselben erreicht ist. Zu demselben Ziel gelangt man übrigens auch durch eine längere Einwirkung berechneter Mengen Arsen auf Eisen im Schießrohr.

Die eben beschriebene, einfache Darstellungsmethode wandten wir nun auf das Mangan an, dessen Arsenide besonderes Interesse wegen ihrer ferromagnetischen Eigenschaften besitzen. Es sind jedoch hier in der Literatur einige Widersprüche vorhanden. Während Heusler die Manganarsenide gemeinhin als ferromagnetisch schildert, ohne dabei bestimmte chemische Zusammensetzungen im Auge zu haben, erhielt Wedekind, dem wir unsere bisherigen chemischen Kenntnisse über diese Körper verdanken, die Verbindung MnAs auf aluminothermischem Wege und zwar als unmagnetische Substanz. Den Widerspruch mit den Ergebnissen Heuslers behob Wedekind durch die Angabe, daß das magnetische MnAs beim Erhitzen an der Luft in die magnetisierbare Verbindung Mn_2As übergehe¹⁾. In einer späteren ausführlichen Arbeit²⁾ findet sich die Angabe: »Beim Erhitzen wird dasselbe (MnAs) magnetisch, aber nicht durch Umwandlung.

¹⁾ Z. a. Ch. 17, 259 [1904].

²⁾ Z. El. Ch. 9, 850 [1905]. Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. 4, 412 [1905]. B. 40, 1260 [1907].

³⁾ Ph. Ch. 66, 616 [1909].

sondern durch Bildung eines Oxydationsproduktes«. Danach konnten die Eigenschaften des reinen Manganarsenids noch nicht als geklärt gelten, und vor allem bot die aluminothermische Darstellungsmethode keineswegs die Gewähr, daß wirklich chemisch reine Verbindungen erzielt worden sind.

Bei der Anwendung des Schießrohres bei 750° erhielten wir ohne Schwierigkeiten die reine Verbindung $MnAs$, die auch bei einem großen Überschuß von Arsen als einziges Produkt entsteht. Sie besitzt bei gewöhnlicher Temperatur stark ferromagnetische Eigenschaften, die jedoch schon beim Erwärmen auf $40-50^{\circ}$ in reversibler Weise verschwinden. Die quantitative Verfolgung dieses Vorgangs wurde auf ballistischem Wege durchgeführt und zwar unter den Prinzipien, welche vor kurzem veröffentlicht worden sind¹⁾. In Figur 1, welche die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von {der

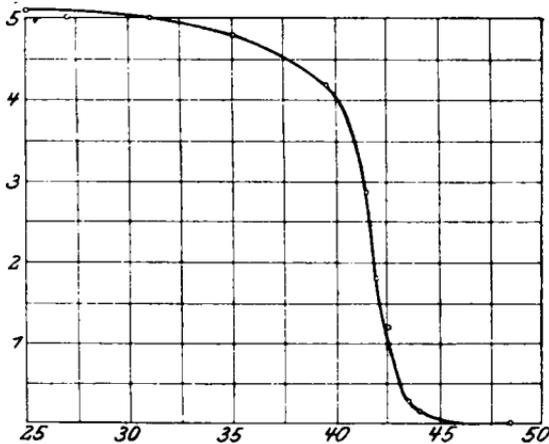


Fig. 1.

Temperatur veranschaulicht, sind auf der Abszisse die Temperaturen, auf der Ordinate die den Magnetisierungsintensitäten proportionalen Verstärkungen der Ausschläge des Spiegelgalvanometers aufgetragen (für eine Feldstärke von 400 cgs). Man sieht dabei deutlich, daß das Phänomen keineswegs sprunghaft, sondern innerhalb einer Temperaturzone vor sich geht.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Manganarsenid sofort. Dagegen kann man im Wasserstoffstrom das Arsen schon bei 500° abdestillieren und so zu arsenärmeren Produkten gelangen, wobei jedoch bestimmte Haltepunkte nicht auftreten. Zugleich wurde noch

¹⁾ B. 44, 1640 [1911].

die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von dem Arsengehalt untersucht (Figur 2. Auf der Abszisse sind die % As, auf der Ordinate die Magnetisierbarkeiten aufgetragen.) Das Maximum derselben liegt jedenfalls bei der Zusammensetzung $MnAs$; sie nimmt aber bei fallendem Arsengehalt nicht kontinuierlich, sondern in deutlichen Schwankungen ab, die nicht auf Versuchsfehlern beruhen können. Diese Erscheinung macht es wahrscheinlich, daß hier nur ein einphasiger Bodenkörper vorliegt, da sonst eine kontinuierliche Abnahme hätte stattfinden müssen. Für die Existenz einer Verbindung Mn_2As konnten bisher keine Anhaltspunkte aufgefunden werden.

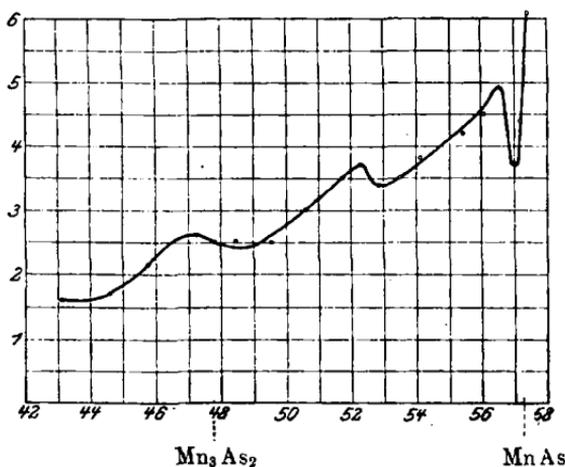


Fig. 2.

Es ist eine auffällige Tatsache, daß die beiden Eisenarsenide $FeAs$ und $FeAs_2$ vollständig unmagnetisch sind, während das als Element nur paramagnetische Mangan in der analogen Verbindung $MnAs$ ferromagnetisch auftritt. Auch sonst sind sehr wesentliche Unterschiede vorhanden. Während das Eisenarsenid $FeAs$ ein silberweißes und nach längerem Erhitzen deutlich krystallinisches Pulver darstellt, sind die Manganarsenide grauschwarz. Das Arsenid $FeAs$ hat das spez. Gewicht 7.83, unterscheidet sich also darin trotz des Gehaltes an dem leichteren Arsen (spez. Gewicht 5.7) kaum von dem reinen Metall. Umgekehrt ist das Manganarsenid $MnAs$ sogar weit leichter als der Mischungsregel entsprechen würde (spez. Gewicht 6.2), obgleich Mangan spezifisch ebenso schwer ist wie Eisen. Trotz der äußeren formalen Übereinstimmung müssen also zwischen beiden Verbindungen tiefgreifende Unterschiede bestehen.

Auf die gleiche Weise wie die Arsenide konnten wir auch reine Phosphide herstellen, die demnächst beschrieben werden sollen. Es

handelt sich also um eine ganz allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Arseniden und Phosphiden, und wir beabsichtigen, sie noch auf eine ganze Reihe von Metallen und Metalloiden auszu dehnen. Es ergibt sich dadurch die Aussicht, daß man auf diesem Wege weitere Aufklärungen für die aus der Mineralogie bekannte formale Analogie finden kann, welche im Verhalten von Arsen und Schwefel in ihren Verbindungen mit Metallen vorhanden ist, die man jedoch sonst aus ihrer Stellung im periodischen System nicht folgern kann.

Experimentelles.

Eisen-arsenide.

Zur Verwendung gelangten reduziertes Eisen von Kahlbaum, das zur Befreiung von Oxydul noch im Wasserstoffstrom ausgeglüht wurde, ferner reinstes Arsen, das beim Verdampfen keinen Rückstand hinterließ. Zum Erhitzen der Schießrohre eignen sich Kachelöfen nicht, da deren Wärme zu ungleichmäßig verteilt ist. Wir bauten uns daher selbst einen Schießofen: Ein zweizölliges 50 cm langes Gasrohr wurde mit Asbestpapier umklebt, dicht mit einem $\frac{1}{2}$ mm starken Nickeldraht bewickelt und zwischen Ziegelsteinen in Kieselgur eingebettet. In diesem Ofen konnten im Dauerbetrieb Temperaturen bis 1100° erreicht werden.

4.5 g Eisen und 13 g Arsen wurden gemischt und in ein Rohr aus Jenner Glas eingefüllt, das nach Evakuieren zugeschmolzen wurde. Nach 12-stündigem Erhitzen auf 700° und Erkalten war vollkommene Trennung eingetreten. Das überschüssige Arsen hatte sich in Flittern an der am schnellsten abgekühlten Stelle des Rohres kondensiert und konnte leicht von dem Arsenid mechanisch getrennt werden. Letzteres wurde zur Reinigung von Oxydationsprodukten 24 Stunden mit verdünnter Salzsäure digeriert und dann zur Entfernung der letzten Spuren von Arsen bei dessen Siedepunkt im Wasserstoffstrom zur Gewichtskonstanz gebracht. Der für diese Zwecke verwandte Wasserstoff mußte vollständig gereinigt sein, da sonst leicht Oxydationerscheinungen auftraten. Er passierte eine Palladiumasbest-Capillare, Kupfersulfat, Kalilauge, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd. Die Ausbeute an Arsenid war quantitativ.

Die folgenden Analysen wurden an Produkten verschiedener Darstellungen erhalten.

FeAs ₂ . Ber. Fe 27.18,	As 72.82.
Gef. „ 27.31, 27.3, 27.6, 27.3,	As 73.03, 72.59, 72.85, 72.82.

Eigenschaften des FeAs₂: FeAs₂ bildete ein silbergraues Pulver, in dem auch mit dem Mikroskop eine kristallinische Be-

schaffenheit nicht nachzuweisen war. Da jedoch bei der Darstellung Temperaturen zur Anwendung gelangten, bei denen die Krystallisationsgeschwindigkeit im allgemeinen schon recht groß ist, dürfte es sich wohl um eine mikrokrystallinische Substanz handeln. Die Verbindung wurde sowohl von verdünnter, wie auch von konzentrierter Salzsäure nicht angegriffen, durch Salpetersäure dagegen langsam oxydiert unter Abscheidung von Arsensäure und beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung von schwelliger Säure zersetzt. Beim Erhitzen an der Luft verbrannte sie zu As_2O_3 und F_2O_3 ; auch Kohlensäure und Wasserdampf wirkten bei höheren Temperaturen oxydierend ein.

Das spez. Gewicht wurde mittels eines Pyknometers zu 7.38 bestimmt.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde ein dünnes Quarzröhrchen von etwa 6 cm Länge und 5 mm lichter Weite bis zu $\frac{2}{3}$ seiner Länge mit Substanz angefüllt, im Vakuum mit Hilfe einer Knallgasflamme zugeschmolzen und im Heraeus-Ofen auf verschiedene Temperaturen, die mittels Thermoelementes gemessen wurden, erhitzt. Da das Rohr durchscheinend war, konnte nach dem Erkalten von außen beobachtet werden, ob Schmelzung eingetreten war oder nicht. Es wurde festgestellt, daß der Schmelzpunkt des $FeAs_2$ zwischen 980° und 1040° lag.

Die Darstellung des $FeAs$ geschah durch Abdestillieren des Arsens im Wasserstoffstrom bei 680° . Die Gewichtskonstanz trat nach 80 Stunden ein, wobei das Produkt genau die Zusammensetzung $FeAs$ besaß.

$FeAs$. Ber. Fe 42.7, As 57.3.

Gef. » 42.8, » 57.79.

Für die direkte Herstellung des Arsenids $FeAs$ aus den Komponenten wurden 13.2 g Arsen und 9.346 g Eisen 20 Stunden lang im Schießrohr erhitzt, das Produkt mit verdünnter Salzsäure gereinigt und bei 680° im Wasserstoffstrom zur Konstanz gebracht. Nach langem Erhitzen wurde die Substanz deutlich krystallinisch.

In ihrem chemischen Verhalten sind die Eigenschaften der Arsenide $FeAs$ und $FeAs_2$ völlig gleich. Spez. Gew. des Arsenids $FeAs$ 7.83. Schmp. 1020° (im verschlossenen Quarzrohr bestimmt).

Mangan-arsenide.

Die Darstellung des reinen Manganarsenides $MnAs$ gelang nur, wenn ein Metall zur Anwendung kam, das aus Amalgam durch Abdestillieren des Quecksilbers hergestellt worden war. Das käufliche aluminothermisch dargestellte Produkt führte zu keinem Resultat.

2.69 g Mn und 5.63 g As wurden in der oben beschriebenen Weise im Schießrohr 10 Stunden auf 750° erhitzt. Da sich das überschüssige Arsen schon mechanisch, und zwar quantitativ, abgetrennt hatte, wurde das Arsenid nach 12-stündigem Digerieren mit Salzsäure, Auswaschen mit Wasser und Alkohol und nachfolgendem Trocknen analysiert. Ausbeute quantitativ.

MnAs. Ber. Mn 42.31, As 57.69.

Gef. » 42.56, » 57.46.

Dasselbe Produkt entstand auch, wenn die doppelte der theoretisch nötigen Menge Arsen genommen wurde. Die Darstellung führt also vollkommen sicher jedesmal zu demselben Resultat.

Das reine MnAs ist ein grauschwarzes Pulver und läßt auch unter dem Mikroskop keine krystallinische Beschaffenheit erkennen. In seinem chemischen Verhalten zeigte es große Ähnlichkeit mit den analogen Verbindungen des Eisens. Durch konzentrierte Salzsäure wurde es nahezu nicht angegriffen, wohl aber durch Salpetersäure und Königswasser.

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom verflüchtigte sich bereits bei 420° das Arsen merklich. Um die Veränderungen der Eigenschaften mit sinkendem Arsengehalt festzustellen, haben wir 5 g reines Manganarsenid bei 600° im Wasserstoffstrom erhitzt, wobei auch nach 100 Stunden keine Gewichtskonstanz eintrat. In Abständen von 4 Stunden haben wir die Produkte untersucht, verschiedene Male auch analysiert, um festzustellen, daß keine Verunreinigung eingetreten war.

Die magnetischen Messungen wurden ballistisch jedesmal mit 2.5 g Material ausgeführt, die in einem Röhrchen locker auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt waren. Kontrollproben mit Material aus verschiedenen Darstellungen ergaben die vollkommene Reproduzierbarkeit der Werte. Untersucht wurde bei Feldstärken von 200, 400, 600 cgs.

In derselben Weise wurden die Messungen ausgeführt, welche zur Aufstellung des in Fig. 2 dargestellten Diagrammes gedient haben. Wegen der entmagnetisierenden Wirkung durch die vielen freien Enden ist der Abfall vom MnAs bis zum Mn_2As , bezogen auf massive Substanz, steiler als die Figur zeigt, da die spezifische Magnetisierbarkeit durch die Unterteilung um so mehr verkleinert wird, je höher ihr absoluter Betrag im kompakten Stücke ist.

Zur Feststellung der Temperatur, bei welcher die Magnetisierbarkeit während des Erhitzens verschwindet, wurde ebenfalls die Anordnung benutzt wie für die übrigen Messungen, wobei sich jedoch innerhalb des Materiales ein Thermometer befand. Zur Erwärmung genügte eine Verstärkung des Magnetisierungsstromes in der äußeren Spule.

Verschiedene Versuche ergaben vollständig übereinstimmende Resultate. Das Temperaturintervall, innerhalb dessen die Magnetisierbarkeit beim Erwärmen verschwand, zeigte sich nur wenig abhängig vom Arsengehalt. In Fig. 3 ist die so gemessene Abnahme der Magnetisierbarkeit für ein Material von der Zusammensetzung Mn_2As_3 dargestellt.

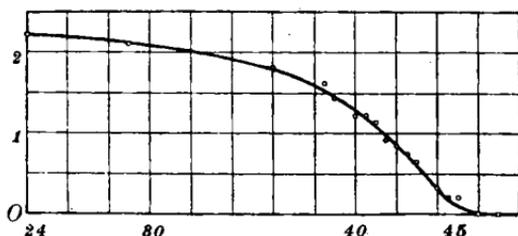


Fig. 3.

Daraus geht hervor, daß die obere Grenze sich kaum verschoben hat, daß dagegen die Kurve eine gestrecktere Gestalt besitzt als beim $MnAs$.

Bemerkungen über die analytischen Untersuchungen.

Als Lösungsmittel diente in allen Fällen Chlor-Salzsäure. Salpetersäure erwies sich als ungeeignet. Die Bestimmung des Arsens geschah zuerst in der üblichen Weise durch Abscheidung als Trisulfid, Oxydation desselben mit rauchender Salpetersäure und Fällung mit Magnesiamixtur.

Diese Trennung erwies sich als zu umständlich für die große Zahl von Kontrollproben, so daß wir nach einer bequemeren Abtrennung des Arsens suchten. In der Literatur findet sich die Notiz, daß bei der Fällung eines Gemischs von Eisenchlorid und Arsensäure durch Kalilauge Arsen in den Niederschlag übergeht. Es gelang jedoch durch folgendes einfaches Verfahren, diese Klippe zu vermeiden: In einer Platinschale wird Kalilauge zum Sieden erhitzt und dann die Eisen-Arsen-Lösung tropfenweise hinzugegeben. Nach dem Abfiltrieren, Lösen und nochmaligem Fällen des Eisenhydroxyds ist dieses völlig arsenfrei. Im Filtrat wird die Arsensäure mit Uranylacetat gefällt und als Uranylarseniat zur Wägung gebracht. Diese einfache Abtrennung des Arsens empfiehlt sich ihrer Schnelligkeit wegen in allen Fällen, in denen die Metalle alkaliunlösliche Hydroxyde bilden. Die Bestimmung des Eisens ist z. B. in einer Stunde erledigt.