

Über eine Bildungsweise von gelbem Arsen aus wäßriger Lösung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

N. Konopik und K. Szlaczka.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Nov. 1951.)

Bisher wurde gelbes Arsen ausschließlich durch rasches *Abkühlen* aus der *Gasphase* erhalten.

So hat *A. Bettendorff* 1867 bei der Sublimation von As im raschen H_2 -Strom an den kältesten Stellen der Apparatur die hellgelbe Form erstmalig beobachtet und sie als neue Modifikation des As erkannt. Die Menge des „schwefelblumenähnlichen“ Beschlages nahm allerdings infolge lichtkatalysierter Umwandlung in ein graues Pulver sehr rasch ab¹. — Es ist zu verstehen, daß Zweifel an diesem Befund entstanden², zumal eine Arbeit von *A. Schuller* längere Zeit unbekannt blieb, der bei der Vakuumdestillation von As ein gelbes Sublimat erhalten und als erster auf die Ähnlichkeit mit farblosem P hingewiesen hatte³. — *G. Linck*⁴ gelang es durch Kondensation in einem lichtgeschützten, gekühlten Rohr im CO_2 -Strom kleinere Mengen von gelbem As herzustellen und als wesentliche Eigenschaften anzugeben: Rasche Umwandlung im Tageslicht (3 Min.); zunächst Rötlich- bis Violett-färbung der regulären, intensiv nach Knoblauch riechenden gelben Kristalle; besonders wirksam für die Umwandlung in die schwarze, metallisch glänzende undurchsichtige Form ist der kurzweilige Teil des Spektrums. Gelbes As ist in CS_2 gut löslich, weniger in Benzol; die Lösungen können ohne Zersetzung konzentriert werden, sind *wesentlich* lichtbeständiger als die trockene feste Substanz, scheiden aber nach längerem Stehen As in rotbraunen Flocken ab. — Etwas später veröffentlichten *H. Erdmann* und *M. Unruh*⁵ eine Methode, nach der man gelbes As in viel größeren Mengen erhalten kann. Sie verdampfen As durch eine Al-Düse in gekühlten, lichtgeschützten CS_2 . Durch Abkühlen auf $-80^\circ C$ erhält man das gesamte gelöste As in gelber Form, da seine Löslichkeit in CS_2 bei dieser Temperatur praktisch Null ist (bei Zimmertemp. lösen sich zirka 8 g As/100 ml CS_2). Das Molekulargewicht in CS_2 wurde ebullioskopisch zu As_4 bestimmt. Die Angaben von *Linck* (siehe oben) wurden bestätigt. Die Lichtempfindlichkeit bleibt beim Abkühlen auf $-180^\circ C$ erhalten. Bei völligem Lichtabschluß und $-70^\circ C$ lassen sich gelbe As-Präparate einige Zeit unverändert aufbewahren. Metalle scheinen die Umwandlung zu katalysieren. — Zwei originelle Darstellungs-

¹ Liebigs Ann. Chem. 144, 110 (1867).

² Unter anderem *J. W. Retgers*, Z. anorg. allg. Chem. 4, 403ff. (1893), besonders S. 415, 420 und 433.

³ Wiedem. Ann. 18, 317 (1883); Mathem. naturw. Ber. aus Ungarn 6, 94 (1889); siehe auch *J. W. Retgers*, Z. anorg. allg. Chem. 6, 317 (1894).

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 881 (1899).

⁵ Z. anorg. allg. Chem. 32, 437 (1902).

methoden stammen von *A. Stock* und *W. Siebert*^{6, 7}. Nach der einen wird As im Hochvakuum verdampft und bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert (Prinzip des heiß-kalten Rohres). Es entsteht dabei nur die gelbe Form. Die Umwandlung erfolgt ohne Leuchterscheinung und bei plötzlichem Erwärmen unter starker Volumenkontraktion; belichtet man bei -180°C , so wird die Substanz zunächst rotbraun. — Nach der zweiten Methode läßt man unter gekühltem CS_2 einen Lichtbogen zwischen As-Elektroden überspringen. — Etwas später geben *H. Erdmann* und *R. Reppert*⁸ weitere Eigenschaften von gelbem As an: Die mit Hilfe der Schwebemethode gefundene Dichte beträgt 2,03 (gegenüber 5,7 für krist. As). Gelbes As ist Nichtleiter der Elektrizität. Durch Zusammenpressen der gelben Masse wird die Umwandlungsgeschwindigkeit stark beschleunigt. Halbstündige Ra-Bestrahlung bewirkt bei -100°C keine Umwandlung. Lösungen in CS_2 zeigen starkes Reduktionsvermögen gegenüber Metallsalzlösungen; so wird beim Schütteln mit AgNO_3 -Lösung Ag niedergeschlagen.

In der Folgezeit erschienen wenig weitere Arbeiten. Nach einer kürzlich publizierten Mitteilung von *G. Wagner*⁹ lassen sich durch Ultraschall gelbes As unter Dekrepitieren in graues As und seine Lösungen in CS_2 unter schwacher Lumineszenz in eine graue Trübe verwandeln.

Im folgenden wollen wir Beobachtungen beschreiben, auf Grund deren *gelbes As auch aus wäßriger Lösung* zu entstehen scheint.

Vor kurzem hat der eine von uns (*S.*) bei der Reduktion von Natriumthioarsenatlösungen mit Na-Amalgam¹⁰ die Beobachtung gemacht, daß bei Konzentrationen $> 5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ein zunächst *zitronengelber* Niederschlag anfällt, der sich rasch über orange nach dunkelrotbraun verfärbt. Bei Konzentrationen $< 10^{-2} \text{ m}$ erhält man dagegen primär ein zitronengelbes *Sol*, das bald orange wird, dann sich trübt und orange- bis braungefärbte Flocken abscheidet, die nach Filtration violettbraun erscheinen. Um gelbes As_2S_3 konnte es sich nicht handeln, da erstens die Lösungen von vorneherein ein pH von 8,5 (Glykokoll-NaOH-Puffer) hatten und durchaus stabil waren, zweitens ihr pH infolge Selbstersetzung des Amalgams weiter zunimmt, da drittens im vorhin erwähnten Niederschlag *kein Schwefel gefunden* werden konnte und viertens einmal (z. B. durch CO_2) gefälltes As_2S_3 keine Farbveränderungen zeigt.

Somit war das Auftreten von gelbem As sehr wahrscheinlich. Flüssige oder feste Arsenwasserstoffe kommen unter unseren Versuchsbedingungen kaum in Frage, da schon AsH_3 in alkalischer Lösung Tendenz zum Zerfall zeigt, was sich experimentell beweisen läßt und überdies thermodynamisch wahrscheinlich ist. Außerdem dürften sich feste oder flüssige Arsenwasserstoffe in CS_2 nicht lösen (siehe unten). Schwieriger gestaltete

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 4572 (1904).

⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 966 (1905).

⁸ Liebigs Ann. Chem. **361**, 1 (1908).

⁹ Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österr. **3**, 63 (1949).

¹⁰ Die Reduktionsergebnisse im einzelnen werden in Kürze in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

sich der Nachweis; hauptsächlich deshalb, weil nur kleine Konzentrationen den Effekt unverdeckt zeigten, die Menge an gelbem As aber wieder nur einen Bruchteil der Gesamt-As-Menge beträgt. Es wurde zunächst festgestellt, daß die Thioarsenatlösung, mit frisch destilliertem CS_2 geschüttelt, keine durch CS_2 extrahierbaren Bestandteile enthielt; damit war gleichzeitig bewiesen, daß sich in dem — außerdem durch Analyse getesteten — Salz praktisch kein freier Schwefel befand. Weiters konnte festgestellt werden, daß CS_2 mit Na-Amalgam reagiert.

Bei den folgenden Versuchen, die bei schwacher künstlicher Beleuchtung bzw. im Dunkeln ausgeführt wurden, wurde die Gelbfärbung in einem Scheidetrichter durch Zusammenmischen von Thioarsenatlösung mit Na-Amalgam entwickelt, das Amalgam abgelassen, dann erst *frisch destillierter* CS_2 zugegeben, geschüttelt, die beiden Phasen getrennt (an der Grenzfläche scheiden sich braune Flocken ab), die CS_2 -Lösung über CaCl_2 getrocknet, filtriert, im Wasserstrahlvakuum eingengt und die klare Lösung auf einem Objektträger eingedampft. Beim Verdampfen der letzten Anteile von CS_2 erscheint vom Rand her eine *hellgelbe* Rückstandsschicht, die — je nach den Lichtverhältnissen langsamer oder schneller — *rotbraun*, dann *violett* und schließlich *grau* wird. Bedeckt man eine solche eben trockene Schicht *sofort* wieder mit frisch destilliertem CS_2 (mit dem gleichzeitig stets Blindproben gemacht wurden), so lösen sich offenbar feinste Teilchen, denn beim Abdampfen erhält man neuerlich einen gelben Anflug, der mit der Zeit wieder dunkler wird. Aus CS_2 kristallisiert somit nur die gelbe Form. *Ältere* oder *erhitzte* Präparate werden in der Aufsicht grauschwarz, bleiben aber in der Durchsicht *rotbraun* und lösen sich *nicht* mehr in CS_2 . Knoblauchgeruch konnte *nur* bei Verwendung von unreinem CS_2 wahrgenommen werden; es ist aber auch möglich, daß die von uns erhaltenen Mengen gelben As zu gering sind, um den früher^{4, 5} erwähnten Eigengeruch zu zeigen. Die Versuche wurden mit wäßrigen Lösungen mehrerer verschieden hergestellter $\text{Na}_3\text{AsS}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ -Präparate wiederholt und waren durchaus reproduzierbar.

Das von uns beobachtete intermediäre Auftreten von gelbem Arsen bei der Reduktion von Natriumthioarsenatlösungen mit Na-Amalgam braucht kein Einzelfall zu sein¹¹; wir werden prüfen, ob es unter geeigneten Bedingungen auch bei anderen Reduktionen As-haltiger Lösungen gelingt, gelbes Arsen als erste auftretende Form des Elementes zu fassen.

¹¹ Vgl. die Vermutung von V. Kohlschütter, Liebigs Ann. Chem. **400**, 298 (1913).