

Über die Kondensation aus überhitztem Arsenikdampf<sup>1</sup>

Von I. N. STRANSKI, A. KORB und K. BECKER

Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg  
und aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie  
in Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 2a, 173–176 [1947]; eingegangen am 11. November 1946)

Mit einem evakuierten und abgeschmolzenen Glasgefäß, das Arsenolith als Bodenkörper und eine heizbare Pt-Spirale enthält, werden folgende Versuche durchgeführt: Das Gefäß wird in einen Thermostaten gebracht, dessen Temperatur bei den verschiedenen Versuchen auf 200 bzw. 230 °C eingestellt worden ist. Wenn die Temperatur der elektrisch erhitzten Pt-Spirale höher als 700 °C liegt, so verschwindet der Arsenolith als Bodenkörper und erscheint als Kondensat an der (heißeren) Gefäßwand in unmittelbarer Nähe der Spirale. Das glasig aussehende Kondensat erweist sich stets als Arsenolith.

Dieser als neuartig erkannte Kondensationseffekt muß mit der stärkeren Adsorbierbarkeit der dissoziierten Moleküle ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) in Zusammenhang stehen und läßt sich passend als *aktivierte* oder *erzwungene Kondensation* kennzeichnen.

Entsprechend dosierte Arsenolith-Mengen werden in ein starkwandiges Quarzrohr gebracht, das evakuiert, abgeschmolzen, auf 1300 °C erhitzt und dann durch Einwerfen in Wasser oder flüssige Luft schnell abgekühlt wird. Hierbei entsteht eine neue Modifikation, deren Debye-Scherrer-Diagramm sich verschieden von dem des Arsenoliths und Claudetits erweist.

Die physikalisch einleuchtende Regel, wonach die jeweils bei höherer Temperatur stabile Modifikation die größere Symmetrie aufweisen muß, hat viele Ausnahmen. Die Vermutung liegt nahe, daß bei den Ausnahmen keine echte Polymorphie vorliegt, sondern eher eine Polymerie. Diese Vermutung veranlaßte uns, die Kondensationsvorgänge beim *Arsenik*, dessen Modifikationen ebenfalls gegen die Regel verstoßen, genauer zu untersuchen. Bei den zwei genauer bekannten festen Modifikationen des Arsens ist nämlich *Arsenolith* die höher symmetrische (Diamanttyp mit Baustein  $\text{As}_4\text{O}_6$ ) und stabil bei tieferen Temperaturen (unter 221 °C). Die andere Modifikation, *Claudetit*, stabil oberhalb 221 °C, hat, als monoklin prismatisch, die geringere Symmetrie. Das Gitter des Claudetits ist aber unbekannt, wie auch dessen Baustein. Die Erklärung hierfür wie für die hohe Überhitzbarkeit des Arsenoliths ist dann wahrscheinlich darin zu suchen, daß der Baustein des Claudetits nicht  $\text{As}_4\text{O}_6$ , sondern einfacher, vielleicht  $\text{As}_2\text{O}_3$ , ist. Die Umwandlung Arsenolith → Claudetit erfor-

dert danach nicht allein eine Gitteränderung, sondern noch eine Bausteinspaltung. Sie gelingt auch bekanntlich nur in Gegenwart bestimmter Katalysatoren<sup>2</sup>.

Folgende Überlegung bestimmte die Richtung der von uns zunächst in Angriff genommenen Versuchsreihen. Der Arsenikdampf besteht nach den bis jetzt allein vorhandenen Messungen von H. Biltz<sup>3</sup> bis zu beträchtlich hohen Temperaturen fast nur aus Doppelmolekülen  $\text{As}_4\text{O}_6$ . Biltz konnte nämlich das Eintreten einer merkbaren Dissoziation erst oberhalb 800 °C feststellen. Man ändert gewöhnlich die Keimbildungshäufigkeit im übersättigten Dampf durch Variierung des Druckes. Falls aber die Bausteine in den verschiedenen Modifikationen unterschiedlich sind, so besteht die weitere Möglichkeit, die Keimbildungshäufigkeit für die verschiedenen festen Modifikationen dadurch empfindlich zu ändern, daß man durch vorangehende Erhitzung des Dampfes auf hohe Temperaturen dessen Dissoziationsgrad variiert.

Die bisherigen Versuchsergebnisse stehen nur

<sup>1</sup> Gekürzte Wiedergabe der Diplomarbeiten von A. Korb (Breslau 1944) und K. Becker (Berlin 1946). Vergl. auch I. N. Stranski u. A. Korb, Naturwiss. 33, 220 [1946].

<sup>2</sup> Wegen der experimentellen Daten vergl. insbesondere A. Smits u. E. Beljaars, Z. physik. Chem. Abt. A 167, 273 [1933].

<sup>3</sup> H. Biltz, Z. physik. Chem. 19, 417 [1896].



in losem Zusammenhang mit dem ursprünglichen Gedankengang. Trotzdem haben wir ihn hier einleitend angeführt, da er uns auch für die weiteren Untersuchungen richtunggebend erscheint.

Die bisher durchgeführten Kondensationsversuche lassen sich folgendermaßen einteilen: Kondensationsversuche von hoch erhitztem Arsenikdampf 1. von verhältnismäßig kleinem Gesamtdruck (kleiner oder höchstens gleich dem Sättigungsdruck von Arsenolith bei der Kondensationstemperatur) und 2. von verhältnismäßig hohem Druck.

### Experimenteller Teil und Ergebnisse

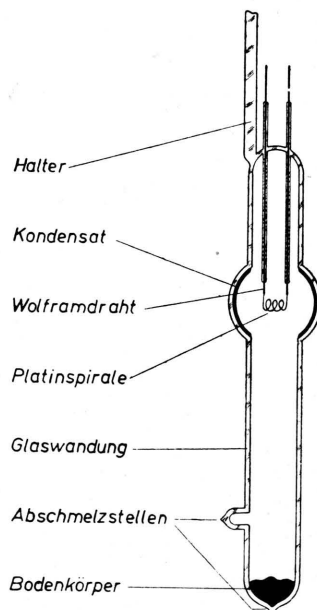
#### 1. Kondensation von hoch erhitztem Arsenikdampf von verhältnismäßig hohem Druck an gekühlten Oberflächen

Zu diesem Zwecke wurden wenige Gramm Arsenolith in ein evakuiertes, mit einer Platinspirale versehenes Glasgefäß hineindestilliert, wonach das Gefäß abgeschmolzen wurde (vergl. die Abb.). Nunmehr wurde das Gefäß in einen Thermostaten gebracht, dessen Temperatur einmal um  $200^{\circ}\text{C}$  (unterhalb des Umwandlungspunktes Arsenolith  $\rightarrow$  Claudetit) betrug, und das andere Mal etwa  $230^{\circ}\text{C}$  (oberhalb des Umwandlungspunktes). Die Spirale wurde hoch erhitzt (auf etwa  $1200^{\circ}\text{C}$ ). Der ursprünglich als Bodenkörper vorhandene Arsenolith verschwand hierbei allmählich und erschien an der der Spirale gegenüber liegenden Wandung als Kondensat, das sich merkwürdigerweise ebenfalls stets als Arsenolith herausstellte.

Bei sämtlichen bisher beschriebenen Kondensationsversuchen hatte die Pt-Spirale eine Temperatur von  $1100$  bis  $1300^{\circ}\text{C}$ . In einer neuen Versuchsreihe wurde dann die minimale Spiralentemperatur (wir wollen sie als Spiralen-Grenztemperatur bezeichnen) ermittelt, bei der nach sehr langen Versuchszeiten gerade noch ein Kondensationseffekt feststellbar ist. Leider konnte bei diesen Versuchen wegen zeitbedingter Schwierigkeiten kein genaues Verfahren angewendet werden. Die Temperaturen der Pt-Spirale wurden daher aus der Glutfarbe geschätzt, was naturgemäß nur als provisorisches Ergebnis zu werten ist. Die Entstehung einer Kondensationsschicht, die stets ein glasartiges Aussehen zeigte, konnte auch in der Nähe der Grenztemperatur leicht und sicher

aus dem Auftreten von Newtonschen Interferenzringen erkannt werden.

Die Spiralen-Grenztemperatur wurde unter diesen Bedingungen als die Temperatur der tiefen Rotglut bestimmt, was etwa  $700^{\circ}\text{C}$  entsprechen würde. Diese Temperatur liegt somit etwa  $100^{\circ}$  tiefer als die von Biltz bestimmte Temperatur, bei der er noch eine merkbare Dissoziation des Arsenikdampfes feststellen konnte. Eine genaue Ermittlung der Spiralen-Grenztemperatur und deren Abhängigkeit von der Bodenkörper-, von



Versuchsgefäß.

der Kondensationstemperatur und vom Abstände zwischen Glühspirale und Kondensationswand soll bei nächster Gelegenheit durchgeführt werden.

#### 2. Kondensation von hoch erhitztem Arsenikdampf von verhältnismäßig kleinem Druck an gekühlten Oberflächen

Es wurden noch verschiedene Versuche unternommen, um durch schnelle Abkühlung hoch erhitzten, komprimierten Arsenikdampfes ein von Arsenolith verschiedenes Kondensat, etwa Claudetit, zu erhalten. Von Erfolg ergaben sich nur solche Versuche, bei denen entsprechend dosierte Arsenikmengen in Quarzgefäße eingeschlossen, bis  $1300^{\circ}\text{C}$  erhitzt und dann durch Einwerfen des Gefäßes in kaltes Wasser schnell abgekühlt

wurden. Flüssige Luft, an Stelle von Wasser genommen, zeigte keine bessere Wirkung. Die auf diese Weise erhaltene Modifikation erwies sich aber, wie das Debye-Scherrer-Diagramm ergab, als gänzlich neu.

### Deutung der Ergebnisse

Vorläufig erlauben nur die Ergebnisse bei der Kondensation der hochoverhitzten Dämpfe von kleinem Druck ein näheres Eingehen.

Bei den innegehaltenen Bedingungen könnte sich Arsenolith gar nicht ausscheiden, wenn die Dampfphase überall eine Gleichgewichtszusammensetzung haben würde. Letzteres trifft aber nicht zu, da die Änderung des Dissoziationsgrades des Dampfes, die in der Nähe des Glühdrahtes stattfindet, beim schnellen Abkühlen des Dampfes auf tiefere Temperaturen nicht vollständig rückgängig gemacht wird. Ob der überhitzte und dann ausgefrorene Dampf als übersättigt gegenüber Arsenolith zu betrachten ist, läßt sich thermodynamisch nicht beantworten; es lassen sich nur gewisse Zulässigkeitsgrenzen angeben.

Zur Erleichterung der Betrachtung seien zwei Mechanismen (1 und 2) herangezogen. Der Gesamtdruck der ausgefrorenen Dampfphase, in welcher der Dissoziationsgrad abnorm hoch und die Wiederherstellung des Gleichgewichts gehemmt ist, bleibe stets dem Sättigungsdruck (mit vernachlässigbar kleinem Anteil an dissoziierten Molekülen) des als Bodenkörper vorhandenen Arsenoliths gleich. Ein kleiner Bruchteil des Raumes der ausgefrorenen Dampfphase sei durch halbdurchlässige Wände abgegrenzt und möge einen die Assoziation und Dissoziation beschleunigenden Katalysator enthalten.

Im Mechanismus 1 mögen die halbdurchlässigen Wände nur dissoziierte Moleküle durchlassen, die sich im Mechanismus selbst zum größten Teil zu Doppelmolekülen assoziieren würden. Solange in der Umgebung ein abnorm hoher Partialdruck der dissoziierten Moleküle vorhanden ist, würden solche nachströmen, und der Partialdruck der assoziierten Moleküle würde in Kürze im Mechanismus sehr hohe Werte erreichen. Im Mechanismus 1 kann also eine große Übersättigung gegenüber Arsenolith leicht entstehen, und es kann somit auch Arsenolith ausgeschieden werden bzw., einmal ausgeschieden, weiter wachsen.

Im Mechanismus 2 mögen durch die halbdurchlässigen Wände (im Gegensatz zum Mechanismus 1) nur assoziierte Moleküle in den abgegrenzten Raum eindringen können. Zu einem vernachlässigbar kleineren Teil würden sie dissoziieren, der Gesamtdruck im Raum würde aber stets kleiner als der Sättigungsdruck des als Bodenkörper vorhandenen Arsenoliths bleiben. Sollte also Arsenolith in den abgegrenzten Raum eingebracht werden, so würde er mit der Zeit ganz verdampfen. Im Gegensatz zum Mechanismus 1 ist also der Dampf im Mechanismus 2 gegenüber Arsenolith untersättigt.

Wir können auch eine obere Grenze der Temperatur definieren, bis zu der man mit dem Mechanismus 1 hinaufgehen muß, damit in ihm die Übersättigung des Dampfes gegenüber Arsenolith verschwindet. Sie ist offenbar durch den Ausgleich des Gleichgewichtsdruckes mit dem Sättigungsdruck des Arsenoliths selbst gegeben und kann demnach beträchtlich höher als die Bodenkörpertemperatur liegen, wenn nur der Glühdraht genügend hoch erhitzt ist.

Die der Spirale gegenüber liegende Glaswandung verhält sich beim Versuch entspr. Mechanismus 1, und der übrige Teil des Gefäßes entspr. Mechanismus 2. Der Vorgang an der heißeren, der Spirale gegenüberliegenden Gefäßwand ist dann folgendermaßen zu deuten: Die dissoziierten Moleküle sind als weniger abgesättigte Gebilde<sup>4</sup> stärker adsorbierbar. Sie könnten also in einer Adsorptionsschicht im Verhältnis zu den Doppelmolekülen stärker angereichert (oder auch primär in Form einer festen Modifikation z. B. mit  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Bausteinen ausgeschieden) werden, was aber stets eine gewisse Zeit beanspruchen wird. Aus der Adsorptionsschicht (oder aus der primär gebildeten Modifikation) können dann von Zeit zu Zeit ruckartig Arsenolith-Netzebenen (bzw. -Kriställchen) entstehen.

Arsenolith-Kristalle können jedenfalls direkt nicht auf Kosten einer ununterbrochenen Nachlieferung von Molekülen des unterkühlten Dampfes wachsen oder gar entstehen. Dies ergibt sich auf Grund folgender Betrachtung: Bezeichnen wir mit  $p_2$  den Dampfdruck des Bodenkörperarsenoliths (der praktisch nur von Doppelmole-

<sup>4</sup> Es sei hier an die stärkere Adsorbierbarkeit atomaren Wasserstoffs beim Verfahren von I. Langmuir (Physic. Rev. **34**, 1310 [1913]) erinnert. Vergl. hierüber auch K. F. Bonhoeffer, *Ergebn. exakt Naturwiss.* **6**, 207 [1927].

külen herrührt) und mit  $p_2^*$  und  $p_1^*$  die Partialdrucke der Doppel- und Einfachmoleküle im ausgefrorenen Dampf bei der Kondensationstemperatur  $T_K > T_B = \text{Bodenkörpertemperatur}$ , so ist

$$p_2^* + p_1^* < p_2.$$

Bezeichnen wir weiter mit  $n_2^*$  und  $n_1^*$  die pro Flächeneinheit und pro sec aus der Dampfphase auftreffenden Doppel- bzw. Einfachmoleküle, so ist bekanntlich

$$n_2^* + n_1^* = (p_2^* + p_1^* \sqrt{2}) N_L / \sqrt{2 \pi M R T_K}.$$

Wollen wir aber die pro Flächeneinheit und pro sec insgesamt einzubauenden Doppelmoleküle  $N_2^*$  angeben, so ist dabei  $n_1^*$  nur zur Hälfte zu zählen, so daß

$$N_2^* = n_2^* + n_1^*/2 = (p_2^* + p_1^*/\sqrt{2}) N_L / \sqrt{2 \pi M R T_K} < p_2 N_L / \sqrt{2 \pi M R T_B} = N_2,$$

also kleiner als die Anzahl  $N_2$  der pro Flächeneinheit und pro sec verdampfenden Moleküle vom Arsenolithkristall bei der tieferen Temperatur  $T_B$ .

Das Verdampfen der sich ausscheidenden bzw. weiterwachsenden Arsenolithkristalle muß demnach gehemmt sein durch die Adsorption von Einfachmolekülen. Dabei ist es nicht notwendig, eine Ausbildung ganzer Adsorptionsschichten von solchen Molekülen anzunehmen. Es genügt, wenn nur die Kristallstellen durch Einzelmoleküle für die Verdampfung blockiert sind, von denen normalerweise die Verdampfung eingeleitet wird. Wir haben demnach hier eine Art Oberflächenvergiftung, jedoch durch Moleküle, die durch Rekombination stets in arteigene übergehen können. Daß aber die adsorbierten Einfachmoleküle nicht nur das Verdampfen hemmen, sondern auch das Wachstum der Arsenolithkristalle stören, zeigt die glasartige, feinkristalline Form des Kondensats.

Der Vollständigkeit halber sei noch eine andere Möglichkeit erwähnt. Die Rolle der dissoziierten Moleküle könnten nämlich angeregte Doppelmoleküle mit längerer Lebensdauer — gedacht ist an Konfigurationsänderungen innerhalb des Moleküls — übernehmen, die in diesem Zustand ebenfalls stärker adsorbierbar sein würden. In allen Fällen findet dann die Ausscheidung gerade an der Stelle vorwiegend statt, wo der erhitzte Dampf

zuerst die Zellenwandung berührt. Deren Temperatur ist stets höher, da sie der Strahlung direkt ausgesetzt ist, und da an ihr die Adsorptions- und Rekombinationswärme frei wird.

Der hier als neuartig erkannte Kondensationseffekt, der sowohl theoretisch als präparativ bedeutsam erscheint, läßt sich als *aktivierte* oder noch zutreffender als *erzwungene Kondensation* kennzeichnen. Dabei kann die Art der Aktivierung und das dazu anzuwendende Verfahren — gedacht ist noch insbesondere an eine Aktivierung durch elektrische Glimmentladung — von Fall zu Fall sehr verschieden ausfallen.

Die Ausscheidung von Arsenolith bei den Versuchen mit Thermostatentemperatur unterhalb des Umwandlungspunktes stellt augenscheinlich auch einen Verstoß gegen die Ostwaldsche Stufenregel dar.

Dieser Befund läßt sich ebenfalls an Hand der von I. N. Stranski und D. Totomanow<sup>5</sup> gegebenen Ableitung der Regel deuten, wobei man aber nicht übersehen darf, daß es sich hierbei nicht um den Fall einer reinen Polymorphie, für den in erster Linie die Ableitung gegeben wurde, sondern um den Fall einer Polymerie handelt. Ausschlaggebend ist auch hier, daß die spezifischen Oberflächenenergien der Begrenzungsflächen des Arsenolithkristalls wesentlich kleiner ausfallen als die einer Modifikation mit kleinerem Baustein.

Ist die Regel, wie in unserem Fall, bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes nicht erfüllt, so wird sie in Übereinstimmung mit der Deutung bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes höchstwahrscheinlich gelten, wenn natürlich die nunmehr instabile Modifikation überhitzbar ist. Letzteres ist beim Arsenolith der Fall, und die Versuchsreihe mit Thermostatentemperatur oberhalb des Umwandlungspunktes bestätigt voll diese Erwartung, da sich das Kondensat stets als Arsenolith herausstellte.

Unseres Wissens ist das der erste Fall, in welchem die Folgerungen aus der Deutung der Ostwaldschen Stufenregel oberhalb des Umwandlungspunktes experimentell nachgeprüft worden sind<sup>6</sup>.

Die Untersuchungen sollen fortgesetzt und auch auf andere Systeme ausgedehnt werden.

<sup>6</sup> Auf die Einseitigkeit der Ostwaldschen Stufenregel in wäßrigen Salzlösungen hat besonders J. D'Ans (Kali 38, 42 [1944]) hingewiesen.

<sup>5</sup> I. N. Stranski u. D. Totomanow, Z. physik. Chem. (Abt. A) 163, 399 [1933]. Vergl. auch M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden u. Leipzig 1939, S. 200 ff.