

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Synthese der Nickelarsenide.

Von **A. Beutell** in Breslau.

Gemeinsam mit FR. LORENZ hatte ich die Zerlegung des Speiskobalts mittelst Luftoxydation durchgeführt und anschließend daran durch Synthese die erhaltenen Resultate sichergestellt, sowie teilweise erweitert (dies. Centralbl. 1915. p. 359—373).

Wegen der nahen Verwandtschaft zwischen Kobalt und Nickel hatten wir angenommen, daß sich die Arsenide des Nickels nicht wesentlich anders verhalten würden wie die des Kobalts, und aus diesem Grunde waren synthetische Versuche mit Nickel unterblieben.

Bei der mikroskopischen Untersuchung des Speiskobalts waren mir bald Zweifel an der Richtigkeit dieser Annahme aufgetaucht. Während nämlich das Monarsenid des Nickels, AsNi , im Speiskobalt ziemlich häufig auftritt, hatte ich nirgends Anhaltspunkte für die Existenz des entsprechenden Kobaltarsenids, AsCo , gefunden. Der Hauptzweck der folgenden Untersuchung ist die Aufklärung dieses merkwürdigen Unterschieds der beiden Monarsenide.

Die benutzte Apparatur war dieselbe wie bei den Versuchen mit Speiskobalt und Kobalt, doch wurde das Verfahren etwas abgeändert. Bei der Darstellung der Kobaltarsenide war das erhaltene Pulver nach der Arsenaufnahme jedesmal von neuem zerrieben worden, um das Eindringen des Arsens ins Innere zu erleichtern; hiervon wurde bei der Synthese der Nickelarsenide im allgemeinen Abstand genommen, um die Verhältnisse mehr den natürlichen anzupassen. Falls sich nämlich der Speiskobalt auf Erzgängen durch Einwirkung von Arsendämpfen gebildet hätte, so mußten dieselbe durch die oberflächliche Kruste höherer Arsenide hindurchdiffundieren, und es wäre möglich, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Arsendampfes durch eine Haut von Nickelarseniden viel geringer ist als durch eine solche von Kobaltarseniden. Das häufige Auftreten von Rotnickelkies, AsNi , im Speiskobalt könnte darin seinen Grund haben, daß die oberflächlich gebildeten Arsenide das Fortschreiten der Reaktion nach dem Innern verhindern, während beim Kobalt die Arsenierung ungehindert von außen nach innen von statten geht.

Durch vergleichende Versuche mit Kobalt und Nickel, die ich der Vollständigkeit wegen auch auf vorher entarsentem Speiskobalt

ausgedehnt habe, hoffte ich Aufschluß nach dieser Richtung zu erlangen.

Um Erfahrungen über den Verlauf der Arsenierung ohne jedesmaliges Zerreiben der Substanz zu sammeln, wurden zunächst zwei Versuchsreihen bei 300^o beziehentlich 350^o mit Speiskobalt und Kobalt angesetzt. In demselben Vakuumrohr (dies. Centralbl. 1911. p. 494. Fig. 2) wurden gleichzeitig drei Röhrchen erhitzt; die drei Versuchsreihen, welche jede der folgenden Tabellen enthält, sind daher unter genau denselben Versuchsbedingungen durchgeführt. Die Temperatur des Ofens wurde bei jeder Unterbrechung der Versuche kontrolliert, und falls dieselbe durch Abnutzung der Lampen des Widerstandes etwas gesunken war, neu einreguliert. Besonderes Gewicht wurde bei allen folgenden Versuchen auf vorzügliches Vakuum gelegt. Denn wenn auch die Tension des Arsendampfes vom Druck unabhängig ist, so vollzieht sich die Arsenaufnahme naturgemäß langsamer bei Anwesenheit eines neutralen Gases. Ist nur Arsendampf vorhanden, so bildet sich infolge der Absorption desselben ein kontinuierlicher Strom von Arsendampf nach der absorbierenden Substanz hin, während bei Anwesenheit eines zweiten Gases der Arsendampf erst durch dieses diffundieren muß. Da sich hierdurch die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert, auf die es bei diesen Versuchen in erster Linie ankommt, so müßte ein möglichst vollkommenes Vakuum angestrebt werden. Zur Kontrolle desselben war an der Pumpe ein Kathodenrohr angebracht, das mit einem Induktor betrieben werden konnte (a. a. O. p. 492. Fig. 1). Die Fluoreszenz desselben gestattet bei einiger Übung in jedem Augenblick die Güte des Vakuums festzustellen.

Die Operation des Auspumpens ist viel zeitraubender, als man sich im allgemeinen vorstellt. Man erhält zwar reines Kathodenlicht in 3—4 Minuten, doch beobachtet man, daß im Anfang das Vakuum beim Durchgehen des Induktionsstromes stark zurückgeht; erst nach stundenlangem Pumpen bleibt das Vakuum konstant. Diese Erscheinung wird durch die an den Glaswänden, Elektroden usw. kondensierten Gase und Dämpfe (besonders Wasserdampf) hervorgerufen, welche sich nur äußerst schwierig und langsam lösen; besonders an pulverförmigen Substanzen sitzen die kondensierten Gase sehr hartnäckig. Nur ganz allmählich stellt sich in der Luftpumpe ein Gleichgewichtszustand her, der jedoch durch elektrische Entladungen oder durch Erwärmen sofort wieder zerstört wird. Um das Evakuieren zu beschleunigen, habe ich das Vakuumrohr in ein Gefäß mit kochendem Wasser getaucht und dann so lange weiter gepumpt (stets mehrere Stunden), bis das Vakuum durch den Induktionsstrom nicht mehr beeinflußt wurde. Es stellte sich heraus, daß beim Erwärmen auf 100^o aus dem Pulver stets eine geringe Menge von weißem Arsenik (As₂O₆) ab-

destillierte, welcher sich während des Wägens und Einschmelzens an der Luft gebildet hatte. Noch schneller kommt man zum Ziele, wenn man das zu evakuierende Rohr (einschließlich der Abschmelzstelle) mit Silberblech umwickelt und mit direkter Flamme erwärmt. Die Erwärmung ist auf diese Weise sehr gleichmäßig, und Überhitzung ist bei einiger Vorsicht nicht zu befürchten, da sich der schnee-weiße Arsenikbeschlag bei zu hoher Temperatur sofort zu bräunen beginnt. Der hierdurch verursachte ganz geringe Verlust metallischen Arsens ist für den Verlauf der synthetischen Versuche ohne jede Bedeutung, da er sich im Arsendampf sofort wieder ersetzt.

Auch in anderer Richtung unterscheiden sich die folgenden Versuche von den früheren (a. a. O.). Bei der Darstellung der Kobaltarsenide hatten wir die Versuchstemperatur von Fall zu Fall entsprechend der Arsenaufnahme geändert, um die Grenzen der Beständigkeitsintervalle der einzelnen Arsenide möglichst genau festzustellen. Hiervon nahm ich diesmal Abstand und führte die Versuche bei willkürlichen Temperaturen durch. Hierdurch ändert sich naturgemäß das Bild der Ergebnisse. Bei der relativ langen Versuchsdauer von je einer Woche (bei 300° sogar von je 10 Tagen) hat die Arsenierung von Speiskobalt und Kobalt nie auf Gewichtskonstanz geführt, wie sie bei kurzen Versuchen auftrat.

Die folgende Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse bei 300°.

Tabelle 1.

Arsenaufnahme des Speiskobalts und Kobalts bei 300° ohne jedesmaliges Pulvern der Substanz.

Dauer	Speiskobalt		Kobalt A		Kobalt B	
	Atom- verhältnis R : As	Diffe- renz	Atom- verhältnis Co : As	Diffe- renz	Atom- verhältnis Co : As	Diffe- renz
anfangs	1 : 0,96		1 : 0,00		1 : 0,00	
nach 10 Tagen	1 : 1,01	0,05	1 : 0,67	0,67	1 : 0,67	0,67
„ 20 „	1 : 1,03	0,02	1 : 0,93	0,26	1 : 0,93	0,26
„ 30 „	1 : 1,04	0,01	1 : 0,98	0,05	1 : 0,98	0,05
„ 40 „	1 : 1,04	0,00	1 : 1,00	0,02	1 : 1,00	0,02
„ 50 „	1 : 1,06	0,02	1 : 1,07	0,07	1 : 1,08	0,08

Aus den Zahlen für Speiskobalt, der bei Beginn der Versuche bereits das Atomverhältnis $R : As = 1 : 0,96$ hatte, geht hervor, daß über dieses Verhältnis hinaus die Arsenaufnahme eine äußerst

langsame ist. Einmal (nach 40 Tagen) war die Zusammensetzung nicht mehr geändert worden; da jedoch auch die beiden Parallelversuche mit Kobalt eine zu geringe Aufnahme zeigen, muß ein Versuchsfehler vorliegen. Wahrscheinlich ist infolge einer Betriebsstörung im städtischen Elektrizitätswerk die Temperatur des Ofens für einige Stunden so weit gesunken, daß wegen der Abnahme der Arsentension aus den Arseniden Arsen abdestilliert ist. Hierauf weist die abnorm starke Arsenaufnahme in den folgenden 10 Tagen hin, in denen sich der Arsenverlust wieder ersetzt hat. Die mittlere Gewichtszunahme in den letzten 20 Tagen befindet sich in vollem Einklang mit den vorhergehenden Werten. Die Übereinstimmung der Parallelversuche mit Kobalt ist eine ausgezeichnete. Die Arsenaufnahme vollzieht sich bis ungefähr zur Formel AsNi verhältnismäßig schnell und fällt dann ziemlich plötzlich auf einen sehr kleinen, aber fast konstanten Wert ab.

Tabelle 2

Arsenaufnahme des Speiskobalts und Kobalts bei 350° .

Dauer	Speiskobalt		Kobalt A		Kobalt B	
	Atom- verhältnis R : As	Diffe- renz	Atom- verhältnis Co : As	Diffe- renz	Atom- verhältnis Co : As	Diffe- renz
a) ohne jedesmaliges Pulvern der Substanz						
anfangs	1 : 1,06		1 : 1,07		1 : 1,08	
nach 1 Woche	1 : 1,15	0,09	1 : 1,19	0,12	1 : 1,19	0,11
„ 2 Wochen	1 : 1,21	0,06	1 : 1,23	0,04	1 : 1,26	0,07
„ 3 „	1 : 1,27	0,06	1 : 1,33	0,10	1 : 1,33	0,07
„ 4 „	1 : 1,30	0,03	1 : 1,36	0,03	1 : 1,35	0,02
„ 5 „	1 : 1,33	0,03	1 : 1,39	0,03	1 : 1,38	0,03
„ 6 „	1 : 1,35	0,02	1 : 1,42	0,03	1 : 1,40	0,02
b) mit jedesmaligem Pulvern der Substanz.						
anfangs	1 : 1,35		1 : 1,42		1 : 1,40	
nach 7 Wochen	1 : 1,43	0,08	1 : 1,51	0,09	1 : 1,53	0,07
„ 8 „	1 : 1,46	0,03	1 : 1,57	0,06	1 : 1,61	0,08
„ 9 „	1 : 1,50	0,04	1 : 1,67	0,10	1 : 1,70	0,09

Zu den Versuchen von Tabelle 2 (a und b) dienten dieselben Pulver, welche bereits 50 Tage der Einwirkung von Arsendampf bei 300° ausgesetzt gewesen waren. Die Gewichtszunahme steigt bei 350° zunächst etwas an, fällt dann rasch und erreicht zwischen der dritten und sechsten Woche einen fast konstanten Betrag; die Differenz der Atomverhältnisse sowohl für Speiskobalt wie für Kobalt schwankt dann nur noch zwischen 0,02 und 0,03.

Diese Konstanz schwindet sofort, wenn man die Arsenide von neuem pulvert, wie die unter b eingetragenen Daten zeigen. Die Arsenaufnahme steigt auf etwa den dreifachen Wert und bleibt, soweit die Versuche reichen, dauernd höher als ohne Pulvern. Selbst eine äußerst feine Haut höherer Arsenide bedeutet mithin ein starkes Hindernis für den Fortgang der Arsenierung.

Die nun folgenden, bei 400° , 450° und 500° unternommenen Versuche erstrecken sich neben Speiskobalt und Kobalt auch auf Nickel. Das Nickelpulver war von C. A. F. Kahlbaum bezogen, wurde jedoch vor dem Gebrauch nochmals mit Wasserstoff im Porzellanrohr reduziert, wobei ziemlich starke Wasserbildung auftrat. Nach der Reduktion wurde es gesiebt, so daß nur feinstes Pulver zur Verwendung kam. Als Ausgangsmaterial für die beiden anderen Versuchsreihen diente Speiskobaltpulver, das durch Vakuumdestillation auf die Zusammensetzung $As_{1,05}R$ gebracht worden war, und reines Kobaltpulver; letzteres war derselben Behandlung wie das Nickelpulver unterworfen worden. Die Erhitzungsdauer betrug jedesmal eine Woche; nur der erste Versuch bei 400° wurde 14 Tage ohne Unterbrechung durchgeführt, um rascher voranzukommen. In Tabelle 3 (p. 54) sind die bei 400° erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Sowohl das Kobalt- als das Nickelpulver waren nach der ersten 14tägigen Einwirkung des Arsendampfes bei 400° zusammengesintert; das Kobaltarsenid zeigte eine fast schwarze Farbe, während das Nickelarsenid deutlichen Metallglanz und Bronzefarbe besaß. Die Reaktion verlief anfangs so rasch, daß in den ersten 14 Tagen bedeutend mehr Arsen aufgenommen wurde als in den folgenden 6 Wochen. Wie bei den früheren Versuchen ist auch hier ein schneller Abfall der Arsenaufnahme zu verzeichnen. In bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei 400° ist zwischen Kobalt und Nickel kein wesentlicher Unterschied zu bemerken. Da das Nickel etwas zurückblieb, wurde das gebildete Arsenid bereits nach 5 Wochen gepulvert; es war so hart, daß ein Glasstäbchen hierzu nicht ausreichte; vielmehr mußte die Substanz in einen Achatmörser gebracht werden. Nach dem Pulvern, welches von nun an jedesmal wiederholt wurde, stieg der Arsengehalt rasch an und erreichte nach 8 Wochen das Verhältnis Ni:As

Tabelle 3.

Arsenaufnahme des Speiskobalts, Kobalts und Nickels bei 400°. (Angewandte Substanz etwa 0,1 g.)

Dauer	Speiskobalt		Kobalt		Nickel	
	Atom- verhältnis R : As	Diffe- renz	Atom- verhältnis Co : As	Diffe- renz	Atom- verhältnis Ni : As	Diffe- renz
a) ohne jedesmaliges Pulvern der Substanz.						
anfangs	1 : 1,05		1 : 0,00		1 : 0,00	
nach 2 Wochen	1 : 2,16	1,11	1 : 1,31	1,31	1 : 1,36	1,36
„ 3 „	1 : 2,30	0,14	1 : 1,46	0,15	1 : 1,43	0,07
„ 4 „	1 : 2,39	0,09	1 : 1,50	0,04	1 : 1,47	0,04
„ 5 „	1 : 2,46	0,07	1 : 1,56	0,06	—	—
„ 6 „	1 : 2,47	0,01	1 : 1,59	0,03	—	—
b) mit jedesmaligem Pulvern der Substanz.						
nach 5 Wochen	—	—	—	—	1 : 1,88	0,41
„ 6 „	—	—	—	—	1 : 1,92	0,04
„ 7 „	1 : 2,67	0,20	1 : 1,91	0,32	1 : 1,99	0,07
„ 8 „	1 : 2,76	0,09	1 : 2,14	0,23	1 : 2,00	0,01

= 1 : 2,00; Speiskobalt und Kobalt waren in derselben Zeit auf das Verhältnis 1 : 2,76 beziehentlich 1 : 2,14 angestiegen.

Gleichzeitig waren in einem zweiten elektrischen Ofen drei Versuchsreihen bei 450° mit Speiskobalt von der Formel $As_{1,05}R$, reinem Kobalt und Nickel angesetzt worden. Die jedesmalige Versuchsdauer betrug in allen Fällen eine Woche; erst nach 4 Wochen, aber von da an nach jeder Unterbrechung wurden die gebildeten Arseneide neu gepulvert. Die gesamten Ergebnisse enthält die Tabelle 4 (p. 55).

Auch bei 450° waren Nickel und Kobalt nach der ersten Arseneinwirkung stark zusammengesintert; als nach 4 Wochen die Substanzen gepulvert werden sollten, erwies sich das Nickelarsenid als so hart, daß es nicht aus dem Röhrchen entfernt werden konnte, ohne dasselbe zu zertrümmern. Hieraus muß geschlossen werden, daß die Reaktion zwischen Nickel und Arsen energischer

Tabelle 4.

Arsenaufnahme des Speiskobalts, Kobalts und Nickels bei 450°. (Angewandte Substanz 0,2 g.)

Dauer	Speiskobalt		Kobalt		Nickel	
	Atom- verhältnis R : As	Diffe- renz	Atom- verhältnis Co : As	Diffe- renz	Atom- verhältnis Ni : As	Diffe- renz
a) ohne jedesmaliges Pulvern der Substanz.						
anfangs	1 : 1,05		1 : 0,00		1 : 0,00	
nach 1 Woche	1 : 1,91	0,86	1 : 1,53	1,53	1 : 1,34	1,34
„ 2 Wochen	1 : 2,10	0,19	1 : 1,67	0,14	1 : 1,45	0,11
„ 3 „	1 : 2,17	0,07	1 : 1,73	0,06	1 : 1,48	0,03
„ 4 „	1 : 2,28	0,11	1 : 1,78	0,05	1 : 1,55	0,07
b) mit jedesmaligem Pulvern der Substanz.						
nach 5 Wochen	1 : 2,34	0,06	1 : 1,87	0,09	1 : 2,01	0,46
„ 6 „	1 : 2,42	0,08	1 : 1,99	0,12	1 : 2,04	0,03

verläuft als zwischen Kobalt und Arsen. Wenn aber trotzdem die Arsenaufnahme, wie das Resultat nach 4 Wochen (Tabelle 4) beweist, beim Nickel viel geringer ist als beim Kobalt, so kann sich dies nur dadurch erklären, daß infolge stärkerer Sinterung die Arsenierung beim Nickel nicht nach dem Innern fortschreiten kann. Daß dies tatsächlich die Ursache des scheinbar widerspruchsvollen Ergebnisses ist, beweist das nach 5 Wochen erzielte Resultat. Nachdem nämlich die Arsenide gepulvert worden waren, erfährt die Arsenaufnahme beim Kobalt nur eine geringe Beschleunigung, während das Nickelarsenid einen Sprung von $As_{1,55}Ni$ bis auf $As_{2,01}Ni$ macht. Der nach Abschluß der vierten Versuchswoche vorhandene, ziemlich beträchtliche Vorsprung des Kobaltarsenids hat sich infolge des Pulvers mit einem Schlage ins Gegenteil verwandelt, wie seine Zusammensetzung $As_{1,87}Co$ dartut. Die Vermutung, daß die Affinität zwischen Nickel und Arsen stärker ist als zwischen Kobalt und Arsen, wird hierdurch zur Gewißheit.

Leider verunglückte nach 6 Wochen die Versuchsreihe durch Springen des Vakuumrohres, bevor mit Sicherheit festgestellt war,

ob die Einwirkung des Arsens auf Nickel mit der Formel As_2Ni ihr Ende erreicht hatte. Um hierüber Klarheit zu erlangen, wurden die Versuche von 400° , die in Tabelle 3 zusammengestellt sind, zunächst bei 450° und schließlich bei 500° fortgesetzt. Hierbei wurde bei Speiskobalt die Formel As_3R und für das Kobaltarsenid die Formel $As_{2,61}Co$ erreicht. Die Arsenierung des Nickels jedoch, welche schon bei 400° (Tabelle 3) genau auf das Biarsenid As_2Ni geführt hatte, schritt weder durch 14 Tage langes Erhitzen bei 450° , noch durch 7tägiges bei 500° weiter fort. Es wurde in den letzten 3 Wochen keine Spur Arsen aufgenommen: As_2Ni ist das höchste darstellbare Nickelarsenid. Das Nickel gleicht in dieser Beziehung dem Eisen, dessen höchstes Arsenid nach unseren früheren Untersuchungen (dies. Centralbl. 1911. p. 316) ebenfalls das Biarsenid As_2Fe ist.

Von der Fortführung der Kobaltversuche bis zur völligen Sättigung wurde Abstand genommen, da die Bildung des Triarsenids As_3Co bereits nachgewiesen war (a. a. O.).

Ergebnisse.

1. Das höchste Arsenid, welches bei der Einwirkung von Arsen-
dampf auf Nickel entsteht, ist das Biarsenid As_2Ni .
2. Bei 400° zeigt die Arsenierung von Kobalt und Nickel keinen
nennenswerten Unterschied.
3. Bei 450° tritt beim Nickel eine stärkere Sinterung auf als
beim Kobalt.
4. Wegen der starken Sinterung kommt bei 450° die Arsenie-
rung des Nickels zum Stillstand, während sie beim Kobalt
bis zur Sättigung fortschreitet.

Breslau, Mineral. Institut der Universität, Oktober 1915.

Meine Antwort in der Planifrons-Frage.

I. Die Herkunft des *Elephas antiquus*.

Von G. Schlesinger, Wien.

Mit 4 Textfiguren.

(Schluß.)

Ad B. Wie verhalten sich nun die gewonnenen Gesichts-
punkte zur Frage der „intermediären Molaren“? Sind wir be-
rechtigt:

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1916

Band/Volume: [1916](#)

Autor(en)/Author(s): Beutell A.

Artikel/Article: [Synthese der Nickelarsenide. 49-56](#)